



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Nahordnung und Wechselwirkungen
in der Legierung $\text{Ni}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}$**

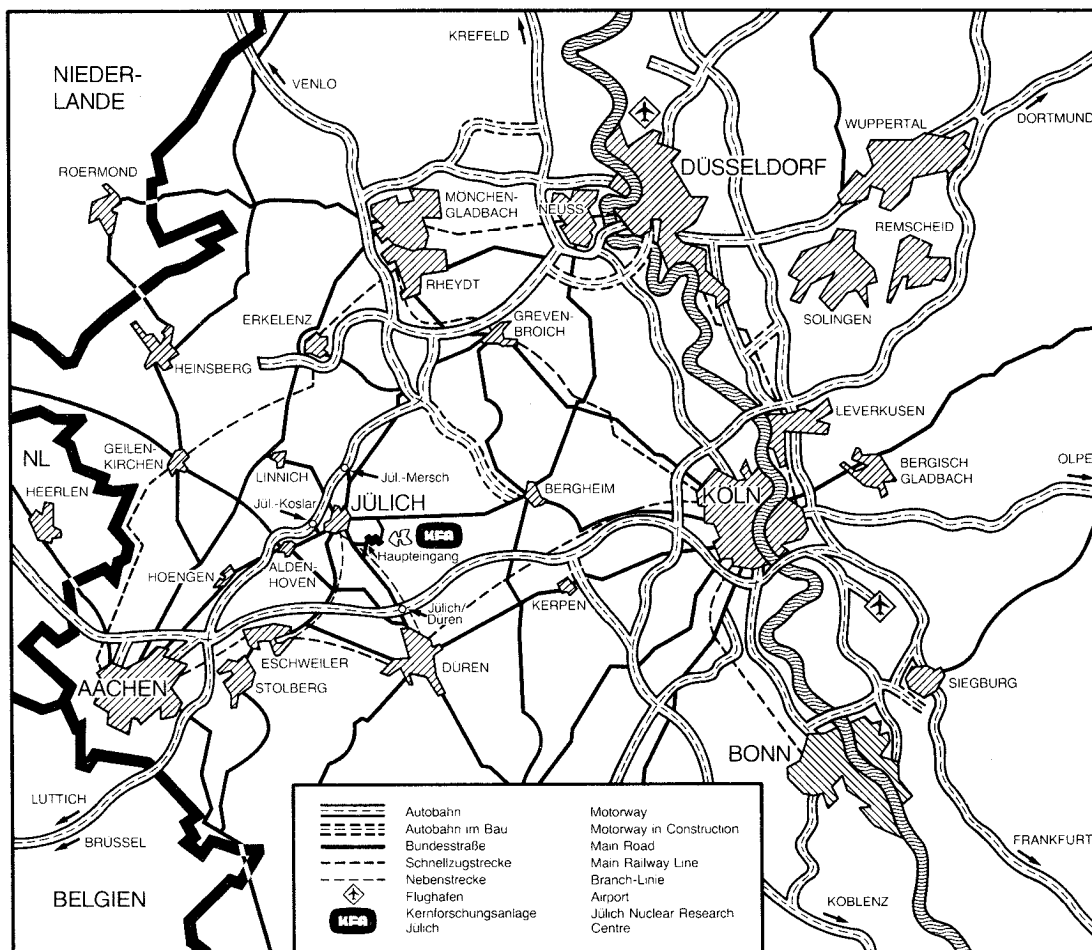
von

W. Schweika

Jül – 2004

Juli 1985

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2004

Institut für Festkörperforschung Jül – 2004

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Nahordnung und Wechselwirkungen in der Legierung $\text{Ni}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}$

von

W. Schweika

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Abstract

The aim of this work has been to measure the short-range order of the alloy $\text{Ni}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}$ in a state of thermal equilibrium in order to obtain information about the atomic interaction energies. The existence of the coherently ordered phases that should appear at lower temperatures are derived from these interaction energies.

The method of diffuse neutron scattering has been used to determine the short-range order. A new spectrometer with a multidetector and energy-analysis (separation of the inelastic background) was built, where most of the measurements were performed. The sample was a single crystal. Monoisotopic ^{58}Ni was used in order to improve the relation between signal and incoherent background.

The short-range order produces a broad peak at the scattering vector $(1\frac{1}{2} 0)$. Its intensity is about 1.6 times higher than the Laue scattering of a totally disordered alloy. In spite of the low degree of short-range order and lattice distortions 35 short-range order parameters and 15 distortion parameters have been determined. The short-range order parameters have a typical accuracy of 0.1 % for different atomic distances. The observed distortions of the lattice are very small, less than 1/1000 of the lattice parameter.

From the measured short-range order absolute values of the effective pair interactions have been calculated in two different ways. The new Inverse Monte Carlo Method (Kern), which is free of approximations, leads to nearly identical results as those found by the commonly used high-temperature approximation (Krivoglaz, Clapp, Moss). This demonstrates for the first time that reliable results can be expected from the high-temperature approximation in its region of applicability if statistical errors are taken into account by a weighted linear least squares analysis. The pair interactions between Ni and Cr are of long range and oscillating, which indicates that their origin is due to conduction electrons. The spatial dependence of the pair interaction can be well described by an anisotropic Friedel-potential. The Fermi surface of $\text{NiCr}_{0.11}$ is also imaged in the diffuse scattering pattern and is similar to the known Fermi surface of ferromagnetic nickel. Since the Inverse Monte Carlo Method makes it possible to include many-body interactions,

for the first time reliable statements on many-body interactions in an alloy can be made from experimental data. Only three-body interactions are found to exist between nearest neighbors, in agreement with predictions from theoretical calculations (Bieber and Gautier). The existence of four-body interactions could not be proved.

With the knowledge of the interactions the equilibrium states of the fcc NiCr alloy can be determined as a function of temperature and concentration by means of statistical thermodynamics. For this purpose the Monte Carlo Method has been used. The amount of CPU-time required for this has been decreased by a new parallel algorithm. For the first time a larger number of experimentally determined interactions have been included in the calculation of the coherent phase diagram. The results reproduce the known Ni_2Cr phase and predict an additional ordered structure Ni_3Cr (DO_{22}). The small difference between the calculated and observed values of the transition temperature of Ni_2Cr must have a physical meaning. Factors that could contribute to this disagreement are changes in the interaction energies caused by lattice contraction accompanying the ordering process, the dependence of interactions on concentration, or the role of the disregarded long range part of the pair-interaction.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1 Nahordnung	5
2.2 Wirkungsquerschnitt für elastisch, diffuse Neutronenstreuung	7
2.3 Wechselwirkungsmodelle	13
3. EXPERIMENT	18
3.1 <u>Probe</u>	18
3.1.1 Herstellung der Probe	18
3.1.2 Charakterisierung der Probe	19
3.1.3 Thermische Behandlung der Probe	20
3.2 <u>Experimentelle Bestimmung des elastisch, diffusen Wirkungs-</u> <u>querschnitts für die Legierung Ni-Cr_{0.11}</u>	22
3.2.1 Das Spektrometer für elastische diffuse Neutronenstreuung DNS 2	22
3.2.2 Durchführung der Messungen und Meßergebnisse	27
3.3 <u>Messung des transversalen, akustischen Phononenzweiges ω_{T1}</u> <u>in [110] Richtung</u>	35
4. AUSWERTUNG DER GEMESSENEN ELASTISCH, DIFFUSEN WIRKUNGSQUER- SCHNITTE	37
4.1 Anpassung der Nahordnungs- und Gitterverzerrungsparameter	37
4.2 Diskussion der Nahordnungsparameter	42
4.3 Diskussion der Gitterverzerrungsparameter	49
4.4 Häufigkeitsanalyse der Nahordnungskonfigurationen	52
5. BESTIMMUNG DER WECHSELWIRKUNGEN AUS DEN GEMESSENEN NAHORDNUNGSKOEFFIZIENTEN	57
5.1 Hochtemperaturnäherung	57
5.2 Inverse Monte-Carlo-Methode	60
5.3 <u>Diskussion der Wechselwirkungen</u>	64
5.3.1 Paarwechselwirkungen	64
5.3.2 Dreikörperwechselwirkungen	68
5.3.3 Vierkörperwechselwirkungen	70
6. BERECHNUNG DER GLEICHGEWICHTSZUSTÄNDE FÜR kfz-NiCr AUS DEN EXPERIMENTELL BESTIMMTEN WECHSELWIRKUNGEN	71
6.1 Monte-Carlo-Methode	71
6.2 Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation	74
7. ZUSAMMENFASSUNG	84
LITERATUR	86

1. EINLEITUNG

Phasendiagramme von Legierungen sind für die moderne Materialforschung so etwas wie Landkarten, die die Wege vorzeichnen, auf denen sich neue Legierungen mit verbesserten Eigenschaften finden lassen. In diesen Phasendiagrammen werden als Funktion der Temperatur und der Konzentration die Existenzbereiche der in einem System auftretenden, verschiedenen Atomanordnungen (bzw. Phasen) eingetragen, z.B. flüssige Phasen, geordnete Phasen mit verschiedener Gitterstruktur, Mischkristalle mit mehr oder weniger regelloser Verteilung der Atomsorten auf den Gitterplätzen usw. Welche Atomanordnung (Konfiguration) bei vorgegebener Temperatur und Konzentration auftritt, wird letztlich durch die atomare Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Atomsorten der Legierung bestimmt. Diese Wechselwirkung beruht auf den Unterschieden in der Elektronenverteilung um die verschiedenen Legierungsatome.

Quantitative Informationen über diese Wechselwirkung erhält man, wenn man die Atomverteilung in einem nahgeordneten Zustand untersucht. Mit dem Ausdruck "Nahordnung" sind die Abweichungen von einer völlig regellosen Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen gemeint. Diese Größe läßt sich durch die Mittelung über alle Nachbarschaftsverhältnisse charakterisieren. Im Gegensatz zu einer geordneten Legierung, die strenge Symmetrieeigenschaften besitzt, ist der nahgeordnete Zustand ohne diese Einschränkungen von den zwischenatomaren Wechselwirkungen geprägt und spiegelt sie unmittelbar wieder.

Eine Präzisionsmessung der Nahordnung ist mit der Methode der elastischen, diffusen Neutronenstreuung möglich.

In dieser Arbeit werden die Nahordnung und die Wechselwirkungen in der technisch wichtigen Legierung NiCr untersucht. NiCr wird für Thermoelemente verwendet und dient als Basis der Superlegierungen, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Das Phasendiagramm der Legierung NiCr, Abb. 1, zeigt eine kubisch-flächenzentrierte nickelreiche Mischphase, in der sich bei hohen Temperaturen etwa bis zu 40 at% Chrom lösen lassen. Der Existenzbereich einer ferngeordneten Ni_2Cr -Phase wurde durch Messungen des elektrischen Widerstandes und durch Röntgenstreuung (Baer, 1958) nachgewiesen. Die maximale Übergangstemperatur liegt bei 580 °C, jedoch setzt der Ordnungsprozeß erst bei einer Unterkühlung von etwa 80 °C ein.

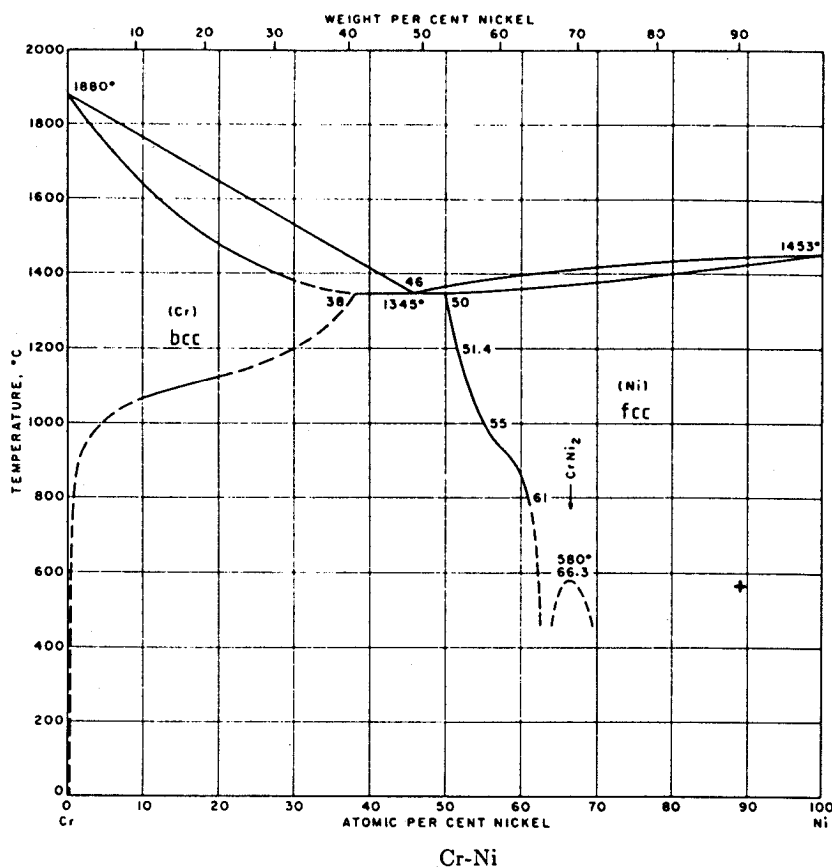


Abb. 1. Phasendiagramm (nach Shunk)

In der Frage nach einer weiteren geordneten Phase, Ni_3Cr , widersprechen die Ergebnisse der Neutronenstreuung (Vintaykin, 1969; Roberts, 1957) denen der Röntgenstreuung (Taylor, Hinton, 1952) und der Widerstandsmessung (Yano, 1941), aus denen auf die mögliche Existenz einer solchen Phase geschlossen wurde. Es ist möglich, daß bei den tiefen Temperaturen die erwartete, ferngeordnete Phase Ni_3Cr auf Grund der langsamen Diffusion experimentell kaum noch beobachtbar ist, denn die Aktivierungsenergie für Diffusion von Chrom in Nickel beträgt etwa 2,7 eV (Heidsiek, 1979).

Für Legierungen der nickelreichen Mischphase wurde beobachtet, daß sich der Restwiderstand durch hinreichend längeres Auslagern bei höheren Temperaturen verändert (Baer, 1958; Heidsiek, 1979). Es wird vermutet, daß Nahordnungsänderungen zu diesem Widerstandsverhalten führen. Die Nahordnung in einer Ni_2Cr -Legierung wurde bereits experimentell untersucht (Vintaykin, 1967), allerdings für einen metastabilen Zustand, bei der die Probe über längere Zeit unterhalb der Phasengrenze ausgelagert wurde. Nahordnungsmessungen für niedrige Chrom-Konzentrationen und für Gleichgewichtszustände lagen bisher nicht vor.

Für eine quantitative Erfassung der Nahordnung besitzt die Methode der diffusen Neutronenstreuung gegenüber der üblichen Röntgenstreuung besondere Vorteile.

Im Gegensatz zur Röntgenstreuung ermöglicht sie eine Trennung zwischen elastischer und unelastischer Streuung, so daß bei geringerem Untergrund der schwache Meßeffect genauer bestimmt werden kann, und außerdem ist die Differenz der Streuamplituden für Nickel und Chrom im Fall der Neutronenstreuung größer und unabhängig vom Streuwinkel.

Die Methode der Neutronenstreuung wurde daher gewählt, um an einem Einkristall aus $^{58}\text{NiCr}_{0,11}$ eine genaue Messung der Nahordnung durchzuführen. Das Isotop ^{58}Ni wurde verwendet, um die inkohärente Untergrundstreuung des Nickels zu vermeiden und zusätzlich das Streusignal zu verstärken. Probendetails sind in Kapitel 3.1 beschrieben.

Für die Untersuchung der diffusen Streuung wurde ein neues spezielles Neutronenspektrometer aufgebaut, an dem auch ein wesentlicher Teil der Streuexperimente an dem $^{58}\text{NiCr}_{0,11}$ Einkristall durchgeführt wurde. Das Spektrometer und die Auswerteverfahren sind in Kap. 3.2 erläutert.

Die diffuse Streuung enthält Beiträge nicht nur von den Besetzungsfluktuationen (Nahordnung), sondern auch von den Gitterverzerrungen. Die zur Separation der Streubeiträge erforderlichen theoretischen Grundlagen werden in Kap. 2 behandelt. Die Durchführung der Separation und die Diskussion der Nahordnung und der Gitterverzerrungen ist in Kap. 4 dargestellt.

Ein folgender, wesentlicher Teil der Arbeit betrifft die Berechnung der zwischenatomaren Wechselwirkungen aus der gemessenen Nahordnungskonfiguration und deren Anwendung zur Vorhersage der Ordnungsstrukturen, die in dem nickelreichen Teil des Phasendiagramms von NiCr bei tieferen Temperaturen auftreten sollten. Bisher war es üblich, aus der Nahordnungsstreuung nur Paarwechselwirkungen in der Näherung zu berechnen, daß die Energie der Wechselwirkungen klein gegenüber der thermischen Energie ist. Wie eine neue Arbeit (Kern, 1983) zeigte, können die Wechselwirkungen aus der gemessenen Nahordnung auch ohne Näherungen mit einer inversen Monte-Carlo-Methode berechnet werden. Im Rahmen eines a priori gewählten Wechselwirkungsmodells ist auch der Ansatz von Mehrkörperwechselwirkungen möglich.

Grundlagen zur Wahl des Wechselwirkungsmodells sind in Kap. 2.3 beschrieben, die Berechnung und Diskussion der Wechselwirkungen ist in Kapitel 5 dargelegt.

Aus den experimentell bestimmten Wechselwirkungen läßt sich das kohärente Phasendiagramm für die kubisch-flächenzentrierten NiCr-Legierungen berechnen. Damit können die Ordnungs-Unordnungsumwandlungen, aber auch die Vorläufer inkohärenter Ausscheidungen charakterisiert werden. Anhand des Vergleichs mit dem experimentell bekannten Zustandsdiagramm läßt sich der Modellansatz für die Wechselwirkungen überprüfen und es können mögliche Ordnungsstrukturen in dem experimentell schwer zugänglichen Bereich des Zustandsdiagramms bei tieferen Temperaturen vorhergesagt werden.

Das kohärente NiCr-Phasendiagramm wurde mit der Monte-Carlo-Methode berechnet. Die Monte-Carlo-Simulation erlaubt es, die Gleichgewichtszustände ohne die sonst üblichen Näherungen zu bestimmen. Ihre Ergebnisse werden in Kap. 6 erläutert.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Nahordnung

Auch im Fall einer homogenen Lösung ist die Verteilung der verschiedenen Atome einer Legierung auf den Plätzen des Kristallgitters im allgemeinen nicht völlig regellos, sondern es existieren Korrelationen in der Besetzung der Gitterplätze. Zur Beschreibung dieser Korrelationen ist es zweckmäßig, für die durch die Ortsvektoren $\underline{R}^m$ charakterisierten Plätze eines idealen Gitters ohne Verzerrungen Besetzungszahlen σ_i^m mit

$$\sigma_i^m = \begin{cases} 1 & \text{falls ein Atom der Sorte } i \text{ am Ort } \underline{R}^m \text{ ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.1.1)$$

einzuführen. Hierbei stellt der obere Index m eine Abkürzung für die (kartesischen) Koordinaten (m_1, m_2, m_3) dar und der untere Index $i = 0, 1, 2, \dots, n$ bezeichnet die $n+1$ verschiedenen Atomsorten. Für binäre A-B Legierungen ist $i = 0 = A$ für die Matrixatome (in unserem Fall Ni) oder $i = 1 = B$ für die Fremdatome (hier Cr). Die Konzentration c_i der Atome der Sorte i ist gegeben durch:

$$c_i = \langle \sigma_i^m \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_m \sigma_i^m, \quad (2.1.2)$$

wobei N gleich der Gesamtzahl der Atome des Kristalls ist.

Ferner gilt

$$\sum_{i=0}^n c_i = \sum_{i=0}^n \sigma_i^m = 1 \quad (2.1.2a)$$

falls keine Leerstellen oder Zwischengitteratome vorliegen. Die Abweichungen von den mittleren Besetzungen des Gitterplatzes m sind definiert als

$$\gamma_i^m \equiv \sigma_i^m - \langle \sigma_i^m \rangle = \begin{cases} 1 - c_i & \text{falls Atom der Sorte } i \text{ am Ort } \underline{R}^m \\ -c_i & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.1.3)$$

mit
$$\sum_{i=0}^n \gamma_i^m = \sum_m \gamma_i^m = 0$$

Mit Hilfe der Besetzungszahlen können die Wahrscheinlichkeiten, bestimmte Paare der Atomsorten i und j im Abstand $\underline{R}^\ell$ voneinander zu finden, ausgedrückt werden als $\langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle_m$. Die Abweichungen dieser Paarhäufigkeiten von der Zufallsverteilung werden als Paarkorrelationsfunktionen bezeichnet:

$$q_{ij}^{\ell} \equiv \langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle - c_i c_j = \langle \gamma_i^m \gamma_j^{m+\ell} \rangle \quad (2.1.4)$$

Die Selbstkorrelationsfunktion q_{ij}^0 ist definiert als der Wert für q_{ij}^{ℓ} für $|\underline{R}^{\ell}| = 0$, d.h.

$$q_{ij}^0 = c_i (\delta_{ij} - c_j) \text{ mit } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (2.1.5)$$

Normiert man die Paarkorrelationsfunktionen auf die Selbstkorrelationsfunktion, so erhält man die in der Streutheorie üblichen Warren-Cowley'schen Nahordnungsparameter α (Warren 1969):

$$\alpha_{ij}^{\ell} \equiv \frac{q_{ij}^{\ell}}{q_{ij}^0} \quad (2.1.6)$$

Eine weitere häufig verwendete Größe ist die bedingte Wahrscheinlichkeit p_{ij}^{ℓ} , ein Teilchen des Typs j im Abstand $\underline{R}^{\ell}$ zu finden, falls sich ein Teilchen des Typs i am Ort $|\underline{R}^{\ell}| = 0$ befindet.

$$p_{ij}^{\ell} \equiv \langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle / \langle \sigma_i^m \rangle = \alpha_{ij}^{\ell} (\delta_{ij} - c_j) + c_j \quad (2.1.7)$$

Stets gilt für $|\underline{R}^{\ell}| = 0$:

$$\alpha_{ij}^0 = 1 \quad \text{und} \quad p_{ij}^0 = \delta_{ij} \quad (2.1.8)$$

Für $|\underline{R}^{\ell}| > 0$ existieren in einer $(n+1)$ komponentigen Legierung $\frac{1}{2} n(n+1)$ unabhängige q_{ij}^{ℓ} , α_{ij}^{ℓ} bzw. p_{ij}^{ℓ} . Für eine binäre Legierung reicht somit die Angabe einer Paarhäufigkeit, eines Nahordnungsparameters bzw. einer bedingten Paarwahrscheinlichkeit für jeden Abstand $\underline{R}^{\ell}$ aus. Zum Beispiel gilt für die binäre Legierung wegen $\sigma_A^m + \sigma_B^m = 1$ und $\langle \sigma_A^m \sigma_B^{m+\ell} \rangle = \langle \sigma_B^m \sigma_A^{m+\ell} \rangle$:

$$\alpha^{\ell} \equiv \alpha_{AA}^{\ell} = \alpha_{BB}^{\ell} = \alpha_{AB}^{\ell} = \alpha_{BA}^{\ell} \quad (2.1.9)$$

Ferner gilt:

$$q_{AA}^{\ell} = q_{BB}^{\ell} = -q_{AB}^{\ell} = -q_{BA}^{\ell} = \alpha^{\ell} c_A c_B$$

und

$$\alpha^{\ell} = 1 - \frac{p_{AB}^{\ell}}{c_B} = 1 - \frac{p_{BA}^{\ell}}{c_A} = \frac{p_{AA}^{\ell} - c_A}{c_B} = \frac{p_{BB}^{\ell} - c_B}{c_A}$$

Für regellose Verteilung sind für $|\underline{R}^\ell| > 0$ alle $\alpha^\ell = 0$. Positive Werte von α^ℓ bedeuten $p_{AA}^\ell > c_A$, das heißt eine Bevorzugung gleicher Atomsorten im Abstand $\underline{R}^\ell$. Für negative α^ℓ treten dagegen ungleiche Atome i im Abstand $\underline{R}^\ell$ häufiger als in der regellosen Anordnung auf. Für die nächsten Nachbaratome im fcc-Gitter, dies ist für $\ell = 1$ die $\langle 110 \rangle$ Schale, bedeutet positives α^{110} somit anziehende Wechselwirkung zwischen gleichen Atomsorten und damit Ausscheidungstendenz, während negatives α^{110} abstoßende Wechselwirkung zwischen gleichen und anziehende Wechselwirkung zwischen ungleichen Atomsorten und somit Ordnungstendenz signalisiert.

2.2 Wirkungsquerschnitt für elastisch, diffuse Neutronenstreuung

Zur Untersuchung der strukturellen Unordnung in einem Festkörper eignet sich die Methode der elastisch, diffusen Neutronenstreuung. Die Wellenlängen der verwendeten (sub)thermischen Neutronen sind groß gegenüber den Reichweiten der streuenden Kernpotentiale, die daher durch streuwinkelunabhängige Streulängen f_i charakterisiert werden können. Die schwache Wechselwirkung der Neutronen mit den Kernpotentialen, die für diffuse Streuung im allgemeinen immer gegeben ist, begründet die kinematische Näherung, die besagt, daß sich die totale Streuamplitude aus der Summe der einzelnen Streulängen zusammensetzt. Der differentielle Wirkungsquerschnitt der elastischen Streuung läßt sich dann pro Atom wie folgt schreiben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q})_{\text{elastisch}} = \frac{1}{N} \sum_{mm'} f^m f^{m'} e^{-2\bar{W}} e^{i\underline{Q}(\underline{r}^m - \underline{r}^{m'})} \quad (2.2.1)$$

Der Debye-Waller-Faktor $e^{-2\bar{W}} = e^{-\frac{1}{3} Q^2 \langle u \rangle^2}$ beschreibt die Schwächung der elastischen Streuintensität durch die thermischen Auslenkungen der Kerne von den mittleren Gitterplätzen. Führt man ferner die Besetzungszahlen σ_i^m ein, so läßt sich die Streulänge f^m am Ort $\underline{r}^m$ schreiben als

$$f^m = \sum_i \sigma_i^m f_i \quad (2.2.2)$$

Mit f_i ist die kohärente, das ist die mittlere, Streulänge eines Elementes i gemeint. Verschiedene Streulängen für ein Element rühren daher, daß die Streulänge von dem Gesamtspin des Neutrons und des Streukerns abhängt, und/oder daß das Element aus verschiedenen Isotopen mit verschiedenen

Streulängen besteht. Die zufällige Verteilung verschiedener Isotope eines Elements oder der Orientierungen der Gesamtspins führen zu einer von dem Streuvektor $\underline{Q}$ unabhängigen, inkohärenten Streuung, die der elastisch, diffusen Streuung überlagert ist.

Die Ortsvektoren $\underline{r}^m$ beschreiben die Schwerpunktslagen der Atome. In einem Mischkristall werden sich nun die Atome im allgemeinen nicht mehr exakt auf den Plätzen eines idealen translationsinvarianten Gitters befinden. Um die auftretenden Gitterverzerrungen zu verstehen, kann man folgendes Gedankenexperiment durchführen. Ausgehend von einem reinen Kristall aus A-Atomen ersetzt man eine Anzahl von A durch B-Atome bei festgehaltenen Gitterplätzen. Damit ändert sich lokal die Ladungsdichteverteilung, und die daraus resultierenden elektrischen Felder führen zu abstoßenden und anziehenden Kräften zwischen den einzelnen B-Atomen und ihren umgebenden Atomen. Das Kraftfeld hat den gleichen Ursprung und damit auch die gleiche Reichweite von einigen Gitterkonstanten wie die Wechselwirkungen, die zu Korrelationen in der Atomverteilung des Mischkristalls führen (vgl. Kap. 2.3 und 5). Läßt man das Gitter in seine Gleichgewichtslagen relaxieren, führt das zu lokalen Verschiebungen der Atome, die auf Grund der elastischen Kopplung der Atome untereinander weit (wie $1/(\text{Abstand})^2$) in den Kristall ausstrahlen. Bei einer homogenen Anordnung der B-Atome erfährt der Kristall dadurch im Mittel eine homogene Dilatation, die sich durch die Gitterparameteränderung $\frac{\Delta a}{a}$ charakterisieren läßt.

Ausgehend von dem Ortsvektor $\underline{R}^m$ des mittleren, translationsinvarianten Gitters können die tatsächlichen Atomlagen $\underline{r}^m$ durch die Verschiebungen $\underline{u}^m$ beschrieben werden:

$$\underline{r}^m = \underline{R}^m + \underline{u}^m \quad (2.2.3)$$

Die Verschiebungen $\underline{u}^m$ heben sich im Mittel über alle Gitterplätze gegenseitig auf:

$$\langle \underline{u}^m \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \sigma_i^m \underline{u}^m \rangle = 0 \quad (2.2.4)$$

Für kleine Verschiebungen, d.h. für $\underline{Q} \cdot \underline{u}^m \ll 1$, gilt in linearer Entwicklung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{el.}}(\underline{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{m,m'} \sum_{ij} f_i f_j \sigma_i^m \sigma_j^{m'} e^{-2\bar{W}} (1 + i\underline{Q}(\underline{u}_i^m - \underline{u}_j^{m'}) e^{i\underline{Q} \cdot (\underline{R}^m - \underline{R}^{m'})}) \quad (2.2.5)$$

Durch Einführen des Konfigurationsmittelwertes erhält man:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{el.}}(\underline{Q}) = \sum_{\ell} \sum_{ij} f_i f_j e^{-2\bar{W}} \langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle (1 + i\underline{Q} \cdot \underline{u}_{ij}^{\ell}) e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} \quad (2.2.6)$$

Hierbei bedeutet

$$\underline{u}_{ij}^{\ell} = \underline{u}_{ji}^{\ell} = \frac{\langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} (\underline{u}_i^m - \underline{u}_j^{m+\ell}) \rangle}{\langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle} \quad (2.2.7)$$

die mittlere gegenseitige Verschiebung zwischen Atomen der Sorten i und j , die sich im Abstand $\underline{R}^{\ell}$ voneinander befinden. Wegen der Erhaltung des mittleren Gitters gilt:

$$\sum_{ij} \langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle \underline{u}_{ij}^{\ell} = 0 \quad (2.2.8)$$

Falls in der Entwicklung nach den Fluktuationen der Besetzungszahlen γ_i^m und der Atompositionen $\underline{u}^m$ Terme der Ordnung $(\gamma_i^m \gamma_j^{m+\ell} \cdot \underline{u}^{m+\ell})$ in den $\underline{u}_{ij}^{\ell}$ vernachlässigt werden können, folgt aus (2.2.7)

$$c_i c_j \underline{u}_{ij}^{\ell} = - \langle (c_i \gamma_j^m + c_j \gamma_i^m) \underline{u}^{m+\ell} \rangle \quad (2.2.9)$$

Mit Hilfe von Gl. (2.1.4) kann der elastische Wirkungsquerschnitt in die Bragg-Streuung und die diffuse Streuung, die von der Nahordnung und den Gitterverzerrungen herrührt, zerlegt werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{el.}}(\underline{Q}) = \sum_{\ell} \sum_{ij} f_i f_j e^{-2\bar{W}} \{ c_i c_j + q_{ij}^{\ell} + \langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle i\underline{Q} \cdot \underline{u}_{ij}^{\ell} \} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} \quad (2.2.10)$$

Der erste Term in der Klammer führt zur Bragg-Streuung, der zweite zur Nahordnungsstreuung, und der dritte beschreibt die Verzerrungsstreuung in linearer Näherung. Die Bragg-Streuung ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q})_{\text{Bragg}} = N e^{-2\bar{W}} \bar{f}^2 \delta(\underline{Q} - \underline{G}_{\text{hkl}}) \quad \text{mit} \quad (2.2.11)$$

$\bar{f} = \sum_i c_i f_i$ und den reziproken Gittervektoren $\underline{G}_{\text{hkl}}$. Für eine binäre Legierung aus den Atomsorten A und B kann man mit Hilfe von Gl. (2.1.6) den elastisch, diffusen Wirkungsquerschnitt schreiben als:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = c_A c_B |f_B - f_A|^2 e^{-2\bar{W}} \left\{ \sum_{\ell} \alpha^{\ell} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} + \sum_{\ell} i \underline{Q} \cdot \underline{\Delta}^{\ell} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} \right\} \quad (2.2.12)$$

elastisch, diffus

wobei $\underline{\Delta}^{\ell}$ mit Hilfe von Gl. (2.2.8) wie folgt definiert ist:

$$\underline{\Delta}^{\ell} \equiv \frac{1}{f_B - f_A} \left\{ 2(1-\alpha) f_{A-BA} u_{BA}^{\ell} + \left(\frac{c_B}{c_A} + \alpha^{\ell} \right) (f_B + f_A) u_{BB}^{\ell} \right\} \quad (2.2.13)$$

Mit der Näherung $\alpha \ll 1$ ergibt sich aus (2.2.9) ferner

$$\underline{\Delta}^{\ell} \approx \frac{2(c_A f_A + c_B f_B)}{(f_B - f_A)(c_A - c_B)} u_{BA}^{\ell} \quad (2.2.14)$$

Unter Einführung der Fouriertransformierten $\tilde{\Gamma}_B$ und $\tilde{u}$ der Konzentrationsfluktuationen δ_B^m und der Gitterverzerrungen $\underline{u}^m$ und dem reduzierten Streuvektor $\underline{q}$

$$\tilde{\Gamma}_B(\underline{q}) \equiv \sum_m \gamma_B^m e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^m} \quad (2.2.15)$$

$$\tilde{u}(\underline{q}) \equiv i \sum_m \underline{u}^m e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^m}$$

$$\underline{q} = \underline{Q} - \underline{G}_{hkl}$$

läßt sich unter Beachtung von (2.2.9) Gleichung (2.2.12) umformen in:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = \frac{1}{N} e^{-2\bar{W}} |(f_B - f_A) \tilde{\Gamma}_B(\underline{q}) + \bar{f} \underline{Q} \cdot \tilde{u}(\underline{q})|^2 \quad (2.2.16)$$

wobei jetzt quadratische Terme in den Verschiebungen mit einbezogen sind.

Aus Gl. (2.2.12) oder Gl. (2.2.16) erhält man für die zufallsverteilte Legierung ohne Gitterverzerrung die Laue-Streuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{Laue}}(\underline{Q}) = c_A c_B |f_B - f_A|^2 \cdot e^{-2\bar{W}} \quad (2.2.17)$$

Um die Anzahl der an die Streufunktion anzupassenden Parameter möglichst klein zu halten, wurden in dieser Arbeit die Verschiebungen als radial angesetzt.

$$\underline{u}_{ij}^{\ell} \approx \varepsilon_{ij}^{\ell} \underline{R}^{\ell} \quad (2.2.18)$$

Auf Grund der kubischen Symmetrie ist diese Annahme für die Hauptsymmetrie-richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ immer erfüllt. Für die anderen Richtungen ist diese Näherung zum Teil fraglich.

Für kleine Verschiebungsfelder substitutioneller Defekte ist jedoch der hieraus entstehende systematische Fehler in der Separation der Nahordnungsstreuung zu vernachlässigen (Ohshima, 1976; Lefebvre, 1980). Die Gitterverzerrungen der hier untersuchten NiCr-Legierung sind sehr klein, vgl. Kap. 4.3.

Die Gleichung für den Wirkungsquerschnitt der Nahordnungs- und Verzerrungsstreuung, die in dieser Arbeit zur Auswertung verwendet wurde, lautet unter Ausnützung der Inversionssymmetrie der $\underline{\Delta}^{\ell}$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{diffus, elastisch}}(Q) = c_A c_B e^{-2\bar{W}} |\underline{f}_B - \underline{f}_A|^2 \left\{ \sum_{\ell} \alpha^{\ell} \cos \underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell} + \sum_{\ell} \delta^{\ell} \underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell} \sin \underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell} \right\} \quad (2.2.19)$$

mit den Verzerrungsparametern

$$\delta^{\ell} = \frac{-1}{\underline{f}_B - \underline{f}_A} \left\{ 2(1 - \alpha^{\ell}) \underline{f}_A \varepsilon_{BA}^{\ell} + \left(\frac{c_B}{c_A} + \alpha^{\ell} \right) (\underline{f}_B + \underline{f}_A) \varepsilon_{BB}^{\ell} \right\} \quad (2.2.20)$$

Für $\alpha \ll 1$ erhält man mit Hilfe von Gl. (2.2.9)

$$\delta^{\ell} \approx - \frac{2\bar{f}}{(\underline{f}_B - \underline{f}_A)(c_A - c_B)} \varepsilon_{BA}^{\ell} \quad (2.2.21)$$

Für größere Verschiebungen, aber auch für die Röntgenstreuung, die keine experimentelle Separation der elastischen und inelastischen Streuung erlaubt, ist die lineare Entwicklung Gl. (2.2.5) nicht mehr gerechtfertigt. Die Verschiebungsterme in quadratischer Entwicklung können jedoch ohne weiteres mitberücksichtigt werden (Borie, Sparks, 1971).

Es ist ferner zu beachten, daß zwar die erste Summe in (2.2.12) und (2.2.19) die α^{ℓ} enthält, wegen der Kurzreichweitigkeit der Korrelationen der Nahordnung nach endlich vielen Gliedern abgebrochen werden darf, die zwei-

te Summe mit den $\delta^{\underline{\ell}}$ (bzw. $\underline{\Delta}^{\underline{\ell}}$) jedoch muß auf Grund der Langreichweitigkeit der Verschiebungsfelder im Prinzip über alle Atomabstände $\underline{R}^{\underline{\ell}}$ durchgeführt werden. Für den Grenzfall $\underline{Q} \rightarrow \underline{G}_{\text{hkl}}$ divergiert diese Summe.

Um eine Abschätzung der Verzerrungsstreuung unter Berücksichtigung der quadratischen Verschiebungsterme für kleine reduzierte Streuvektoren machen zu können, wird der Ausdruck für die Einzeldefektnäherung (Krivoglaз, 1969) benutzt. Hierbei wurden Korrelationen in den Besetzungen vernachlässigt, was in unserem Fall für große Abstände sowieso zutrifft, und die lineare Superponierbarkeit der Verschiebungsfelder, die von den einzelnen B-Atomen ausgehen, vorausgesetzt.

Die Verschiebungsfelder können im betrachteten Grenzfall durch die defektbedingte Gitterparameteränderung und durch die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} (c_{44}) des Gitters beschrieben werden (Bauer, 1975). In der Hauptsymmetrierichtung $[100]$ z.B. lautet der Wirkungsquerschnitt für den allgemeinen Grenzfall $|\underline{q}| \rightarrow 0$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = c_A c_B e^{-2\bar{W}} |f_B - f_A| - \bar{f} \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11}} \frac{\Delta a}{a c_B} \frac{|\underline{Q}|}{|\underline{q}|}^2$$

Wählt man f_A und f_B gleich den Streulängen f_{Cr} und für f_{Ni} aus Tab. und für die elastischen Konstanten die Werte von reinem Nickel, so erhält man aus vorgegebener Gitterparameteränderung $\frac{\Delta a}{a} = 0.01 \cdot c_{\text{Cr}}$ bzw. für den Fall $\frac{\Delta a}{a} = 0.001 \cdot c_{\text{Cr}}$ die in Abb. 2 eingezeichneten Kurven der Verzerrungsstreuung.

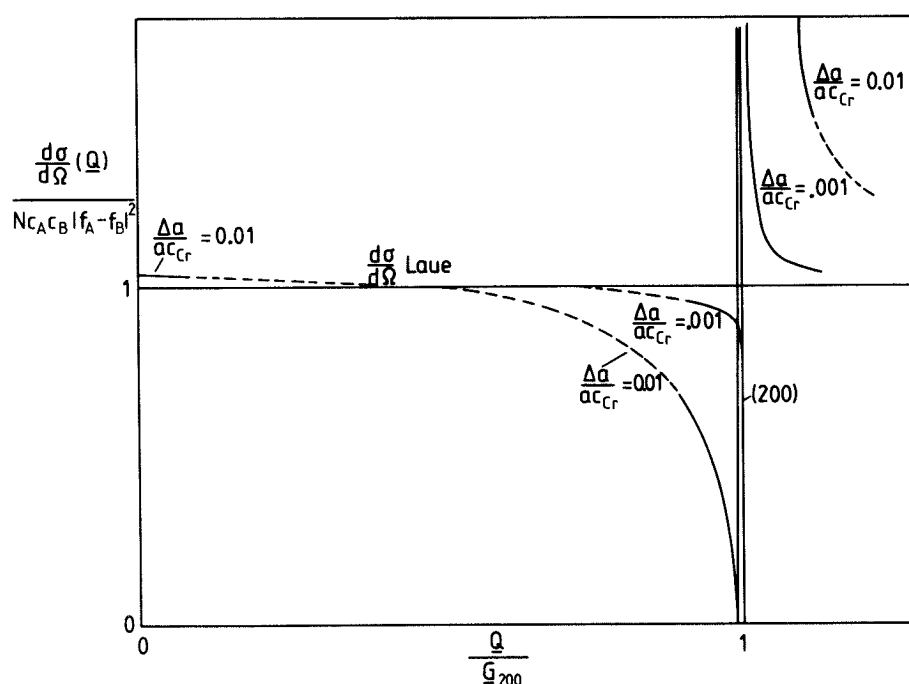


Abb. 2.
Verzerrungs-
streuung im
Grenzfall
 $|\underline{q}| \rightarrow 0$ für
Chrom in Nickel

Für Vorwärtsstreuung $\underline{Q} \rightarrow 0$ erhält man auf Grund der Aufweitung des Nickelgitters durch die Chromdefekte eine geringfügige Zunahme der Streuung gegenüber dem Laue-Wert. Für den Grenzfall $\underline{Q} \rightarrow \underline{G}_{hkl}$ jedoch beobachtet man eine stark asymmetrische, divergierende Streuung um den Bragg-Reflex ($\underline{G}_{200}$). Die Absenkung der Streuung auf den Wert Null dicht vor dem Bragg-Reflex definiert den Streuvektor $\underline{Q}$, für den die Streuamplitude der Verzerrungsstreuung in Gl. (2.2.22) die Laue-Streuamplitude gerade kompensiert. Das bedeutet auch, daß für diesen Streuvektor die in der linearen Entwicklung berücksichtigten Terme (Gl. (2.2.19) den quadratischen Streubeitrag der Verschiebungen (Huang-Streuung) gerade ausgleichen.

2.3 Wechselwirkungsmodelle

Die folgende Betrachtung der inneren Energie einer binären Legierung ist beschränkt auf kohärente Zustände, d.h. Zustände mit gleicher zugrundeliegender Gitterstruktur (z.B. fcc). Die einzelnen Energiebeiträge zur inneren Energie einer binären A-B-Legierung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung veranschaulicht Abb. 3.

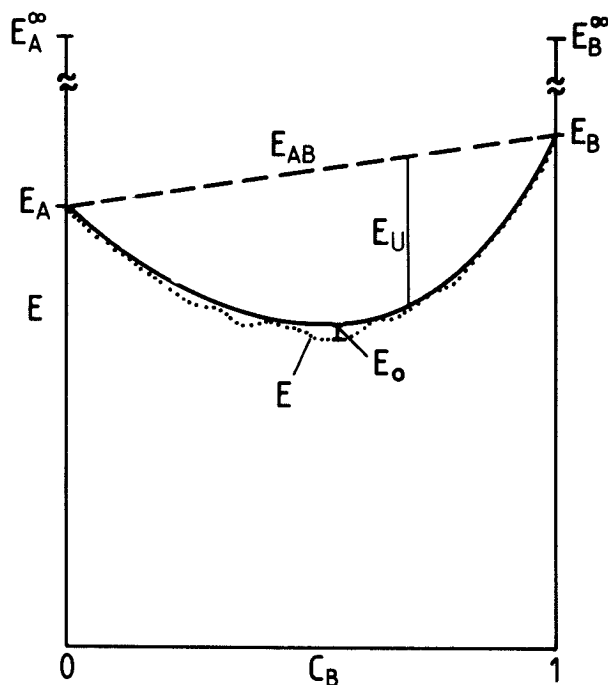


Abb. 3.

Beiträge zur inneren Energie einer Legierung.

Dazu ist es zweckmäßig, folgende Energien zu definieren:

1. Der Unterschied zwischen der Energie $E_{A(B)}^\infty$ der einzelnen isolierten Atome A (bzw. B) zur Energie $E_{A(B)}$ eines Kristalls aus der reinen Komponente A(B) ist die Bindungsenergie des reinen, einatomaren Kristalls, gegeben durch das chemische Potential $\mu_{A(B)}$.

$$E_{A(B)} = N_{A(B)} \mu_{A(B)} \quad (2.3.1)$$

Es ist zu beachten, daß im Fall der fcc NiCr-Legierung wegen der Beschränkung auf kohärente Zustände die Bindungsenergie E_{Cr} für die hypothetische fcc-Struktur des Chrms berechnet werden muß.

2. Die Linearkombination der Bindungsenergien E_A und E_B für die Legierung der Zusammensetzung c_A, c_B ist

$$E_{AB} = c_A E_A + c_B E_B. \quad (2.3.2)$$

Diese Energie E_{AB} entspricht somit der Energie der Legierung im völlig entmischten Zustand.

3. Die ideale Mischungsenergie E_u bezeichnet den Unterschied zwischen der Energie E_{AB} und der Energie einer ideal ungeordneten Legierung. Ist E_u positiv, zeigt die Legierung Entmischungstendenz.
4. Die Ordnungsenergie E_O beschreibt die zusätzliche Energieabsenkung, welche durch die Ausbildung geordneter bzw. auch nahgeordneter Zustände bewirkt wird.
5. Die experimentell beobachtete Mischungsenergie E_M , oder auch Konfigurationsenergie E_K , der Legierung ist der Unterschied zwischen E_{AB} und der inneren Energie E der Legierung, d.h.

$$E_M = E_{AB} - E = E_u + E_O = E_K \quad (2.3.3)$$

Allgemein kann man sagen, daß die Ordnungsenergie E_O zumeist klein ist gegenüber der Mischungsenergie E_M , und diese wiederum ist klein gegenüber der Bindungsenergie E_{AB} , $E_O \ll E_M \ll E_{AB}$

Die innere Energie E einer binären Legierung im Gleichgewicht mit den Gasphasen (Großkanonische Gesamtheit) ist durch den Erwartungswert der Hamiltonfunktion H des Systems gegeben. Diese lautet in der allgemeinen Entwicklung nach Vielteilchenwechselwirkungen:

$$H = \sum_m \sum_{i=0}^1 \mu_i \sigma_i^m + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \sum_{i,j}^1 V_{ij}^{mm'} \sigma_i^m \sigma_j^{m'} + \frac{1}{3!} \sum_{m \neq m' \neq m''}^N \sum_{i,j,k}^1 V_{ijk}^{mm'm''} \sigma_i^m \sigma_j^{m'} \sigma_k^{m''} + \dots \quad (2.3.4)$$

Der erste Term beschreibt die Energie der entmischten Legierung E_{AB} .
Der zweite Term charakterisiert die Konfigurationsenergie E_k , die durch die Paarwechselwirkungen $V_{ij}^{mm'}$ verursacht wird.

$$\begin{aligned} E_k &\equiv \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \sum_{ij} V_{ij}^{mm'} \sigma_i^m \sigma_j^{m'} \\ &= N \sum_{\ell} \sum_{i,j} V_{ij}^{\ell} \langle \sigma_i^m \sigma_j^{m+\ell} \rangle \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

Mit Gl. (2.1.4) erhält man:

$$E_k = N \sum_{\ell} \sum_{ij} V_{ij}^{\ell} (c_i c_j + q_{ij}^{\ell}) \quad (2.3.6)$$

Mit Gl. (2.1.6) und Gl. (2.1.9) gilt für die binäre AB-Legierung:

$$E_k = E_u + E_O = N \sum_{\ell} (c_A^2 V_{AA}^{\ell} + 2c_A c_B V_{AB}^{\ell} + c_B^2 V_{BB}^{\ell}) + N \sum_{\ell} (V_{AA}^{\ell} + V_{BB}^{\ell} - 2V_{AB}^{\ell}) c_A c_B \alpha^{\ell} \quad (2.3.7)$$

Daraus folgt, daß die Ordnungsenergie E_O nur von der Linearkombination

$$V^{\ell} = \frac{1}{2} (V_{AA}^{\ell} + V_{BB}^{\ell} - 2 V_{AB}^{\ell}) \quad (2.3.8)$$

der einzelnen Paarwechselwirkungen abhängt.

Ist die effektive Paarwechselwirkung V^{ℓ} zwischen nächsten Nachbarn positiv, werden ungleiche - andernfalls gleiche Nachbarn bevorzugt.

Die höheren Wechselwirkungsterme lassen sich analog in Beiträge zu E_u und E_O zerlegen.

Beschränkt man die Betrachtung auf Paarwechselwirkungen m , so ist die Hamiltonfunktion einer binären Legierung äquivalent zu der des Isingmodells.

Mit der Schreibweise der z-Komponente des Spins s^m am Ort $\underline{R}_m$ können die Freiheitsgrade $\sigma_i^m = \{1,0\}$ auf $s^m = \pm 1$ umgeschrieben werden mit:

$$s^m = 2 \sigma_B^m - 1 = \begin{cases} +1 & \text{falls ein Atom B am Ort } \underline{R}_m \\ -1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.3.9)$$

$$\text{und } \langle s^m s^{m+\ell} \rangle = \langle \sigma_{AA}^m \sigma_{AA}^{m+\ell} \rangle + \langle \sigma_{BB}^m \sigma_{BB}^{m+\ell} \rangle - 2 \langle \sigma_{AB}^m \sigma_{AB}^{m+\ell} \rangle. \quad (2.3.10)$$

Somit wird:

$$H_{\text{Ising}} = \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\ell} V^{\ell} s^m s^{m+\ell} + \mu \sum_m s^m + (N \frac{\mu_A + \mu_B}{2}) \quad (2.3.11)$$

Die hier eingeführte chemische Potentialdifferenz der Legierung

$$\mu = \sum_{\ell} (V_{AA}^{\ell} - V_{BB}^{\ell}) + \frac{1}{2} (\mu_A - \mu_B), \quad (2.3.12)$$

ist so gewählt, daß sie zusammen mit dem konstanten, im folgenden nicht mehr berücksichtigten Energieterm gleich Null für die Legierung $c_A = c_B = \frac{1}{2}$ ist.

Die freien Energien der Grundzustände bei $T = 0K$ bekannter ferngeordneter Strukturen können exakt berechnet werden. Mit Gl. (2.3.10), (2.1.4) und (2.1.6) erhält man die Grundzustandsenergie als Funktion der Nahordnungsparameter α^{ℓ} :

$$\langle H \rangle_{T=0} = - \frac{1}{2} N \sum_{\ell} V^{\ell} \left[(1 - \alpha^{\ell}) 4c(1-c) - 1 \right] + \mu(2c-1) \quad (2.3.13)$$

Für endliche Temperaturen können die Gleichgewichtszustände bei vorgegebenen Wechselwirkungen mit der Monte-Carlo-Methode näherungsfrei bestimmt werden, siehe Kap. 6. Umgekehrt können auch Wechselwirkungen aus einer vorgegebenen Gleichgewichtskonfiguration bei endlichen Temperaturen auch unter Einbeziehung von Mehrkörperwechselwirkungen ohne Näherung berechnet werden, siehe Kap. 5.

Über die Herkunft der Wechselwirkungen wurden bisher keine weiteren Annahmen getroffen. Die Wechselwirkungen enthalten elektronische Anteile, magnetische Wechselwirkungen und auch elastische Wechselwirkungen, soweit sie die Konfiguration des Zustandes beeinflussen.

Inwieweit die Beschränkung auf das Isingmodell, das nur Paarwechselwirkungen erfaßt, eine sinnvolle Näherung für tatsächlich auftretende Wechselwirkungen in Legierung ist, läßt sich anhand der Arbeiten von Bieber und Gautier (1984, 1984a) beurteilen. Aus ihren ab-initio Berechnungen der Wechselwirkungen mit der TB-CPA-Methode (tight binding - coherent potential approximation) können sie für Übergangsmetallsysteme eine Hierarchie für

die Wechselwirkungen aufstellen, wobei die Paarwechselwirkungen den entscheidenden Anteil zur Konfigurationsenergie beitragen. Ihren Rechnungen nach ist das Ordnungs-Unordnungsverhalten nur dann von den Dreikörperwechselwirkungen (self retraced paths) mitbestimmt, wenn die Paarwechselwirkungen zur ersten und zweiten Schale in der betrachteten Legierung sehr klein sein sollten. Die höheren Vielteilchenwechselwirkungen sind dagegen stets vernachlässigbar klein. Die (Paar)wechselwirkungen sind im allgemeinen jedoch konzentrations- und in geringerem Maße auch temperaturabhängig. Diese Eigenschaft äußert sich in der häufig zu beobachtenden Asymmetrie der Zustandsdiagramme binärer Legierungen. Mit konzentrationsunabhängigen Paarwechselwirkungen ist die Hamiltonfunktion (2.4.6) und somit auch das damit berechnete Phasendiagramm symmetrisch für die Vertauschung A mit B.

Formal führen auch Mehrkörperwechselwirkungen zu einer Asymmetrie der Hamiltonfunktion. So konnten Kikuchi und de Fontaine (1978) eine gute Parametrisierung des CuAu-Zustandsdiagrammes mit nur drei freien Parametern unter der Annahme von Vierkörperwechselwirkungen erzielen. Da aber die von ihnen verwendete Clustervariationsnäherung nur für stöchiometrische Zusammensetzungen wirklich verlässliche Resultate liefert (de Fontaine, Binder, 1981) und die für das CuAu-System aus Messungen berechneten Paarwechselwirkungen (Wilkins, 1970; Kern, 1983) nicht berücksichtigt wurden, bleibt damit die Bedeutung der Vierkörperwechselwirkung für das CuAu-System unklar.

Neben der Konzentrationsabhängigkeit der Paarwechselwirkungen ist die Reichweite des Paarpotentials ein weiterer, wesentlicher Gesichtspunkt. Wie die Monte-Carlo-Simulation des Zustandsdiagrammes mit Wechselwirkungen nur zu nächsten Nachbarn auf dem fcc-Gitter zeigt (Binder, 1984), ist der dritte Hauptsatz der Thermodynamik in diesem Fall mit der Existenz entarteter Grundzustände verletzt.

Systematische Grundzustandsbetrachtungen (Kanamori, 1977) zeigen, daß für die nichtentartete Existenz der im Phasendiagramm (Abb. 1) beobachteten Ni_2Cr -Struktur als Grundzustand, z.B. Paarwechselwirkungen, über die vierte Nachbarschaftsschale hinaus erforderlich sind.

3 EXPERIMENT

3.1 Probe

3.1.1 Herstellung der Probe

Die einkristalline Probe wurde im Kristalllabor des IFF hergestellt. Ausgangsmaterial für die Kristallzucht war Chrom der chemischen Reinheit 99.999 at%, und isotonenreines Nickel-58, dessen chemische Verunreinigungen in ihrer Summe kleiner als 0.05 at% waren. Die genaue Isotopenzusammensetzung des verwendeten Nickelmaterials zeigt Tabelle 1. Das Material wurde in einem kalten Tiegel aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Zusammensetzung der Legierung war 11 at% Cr, 89 at% Ni-58.

Tabelle 1
Isotopenzusammensetzung des verwendeten Nickelmaterials

Ni-Isotop	58	60	61	62	64
Anteil in at%	99.8	0.2	0.05	0.04	0.19

Der Einkristall wurde im Czochalski-Verfahren von Herrn Beyss gezogen. Zu diesem Zweck wurde ein Korn aus dem ^{58}Ni -Polykristall präpariert, das als Impfling für die Einkristallzucht in der Zielrichtung $\langle 110 \rangle$ orientiert wurde. Aus dem zur Verfügung stehenden Material konnte ein Einkristall gezogen werden, dessen Durchmesser 5 mm und dessen Länge etwa 6 cm betrug.

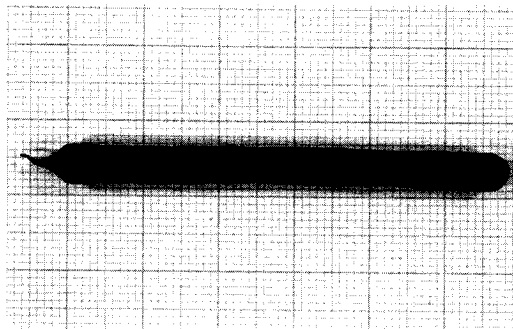


Abb. 4. Einkristall $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$

3.1.2 Charakterisierung der Probe

Um die Homogenität der Probe zu prüfen, wurden vier kleine Stücke funken-erosiv aus dem Einkristall herausgetrennt und chemisch analysiert. Innerhalb der Fehlergrenzen in der Analyse weist die chemische Zusammensetzung längs der Stabachse Z keinen Gradienten auf und entspricht der mittleren Zusammensetzung der Ausgangslegierung (vgl. Tab. 2). Die Probe kann somit als homogen betrachtet werden.

Tabelle 2
Konzentrationsverteilung des Einkristalls
längs der Stabachse Z

Z/mm	Ni-/at%	Cr-/at%
0	88.5	11.3
15	89.2	10.8
35	89.0	11.0
55	89.5	10.5

Die Analyse nach chemischen Verunreinigungen ergab, daß von 48 Elementen nur zwei oberhalb der Nachweisgrenze lagen, nämlich Cu mit einem Gehalt von 0,15 at% und Al mit einem Gehalt von 0.08 at%. Die Summe aller untersuchten Verunreinigungen ist geringer als 0.5 at%. Der Cu-Gehalt in den Probenstücken ist vermutlich auf das funkenerosive Abtrennen mit einem Cu-Draht zurückzuführen. Vor den zeitaufwendigen Messungen der diffusen Streuung wurde der Kleinwinkelstreubereich zwischen $10^{-4} \text{ \AA}^{-1} \leq |Q| \leq 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ mit Neutronen untersucht. Die Probe zeigte keine winkelabhängigen Streubeiträge, die auf Ausscheidungen schließen lassen könnten. Damit kann in Ergänzung zu dem Ergebnis der chemischen Analyse auch die mikroskopische Homogenität der Probe bestätigt werden.

Weiterhin wurde geprüft, ob die Qualität des Einkristalls für die Messung der diffusen Streuung hinreichend gut ist. Dazu wurden für die zwei Orientierungen der Probe, die auch für die Messungen der diffusen Streuung gewählt wurden, Rockingkurven des (002)-Reflexes auf den Dreiachsen-spektrometer SV4 (Jülich) aufgenommen. Die durch Variation des Probenwinkels bestimmte Mosaikbreite des Kristalls war $\Delta\theta_1 \approx 3.5^\circ$ für die $[110]$ -Orientierung und $\Delta\theta_2 = 1.6^\circ$ für die $[010]$ -Orientierung. Die Verkip-pung der $[110]$ -Kristallrichtung gegenüber der Zylinderachse betrug etwa 4° .

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Einkristall $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ für die Messungen der diffusen Streuung eine hinreichend gute Qualität besitzt.

3.1.3 Thermische Behandlung der Probe

Für die Neutronenstreuexperimente wurde die Probe in einer Abschreckapparatur (Lengeler 1976) mehrere Stunden in Heliumatmosphäre bei 560°C ausgelagert und anschließend in einem Bad aus Salzsäure auf -50°C abgeschreckt, wobei die anfängliche Abkühlrate im Inneren der Probe ungefähr 50°C in 0.1 sec betrug. Anhand einer Serie von Widerstandsmessungen nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen wurden vorher die Bedingungen festgelegt, die gewährleisten, daß bei dem gewählten Abschreckprozess in der Probe ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand eingefroren wurde.

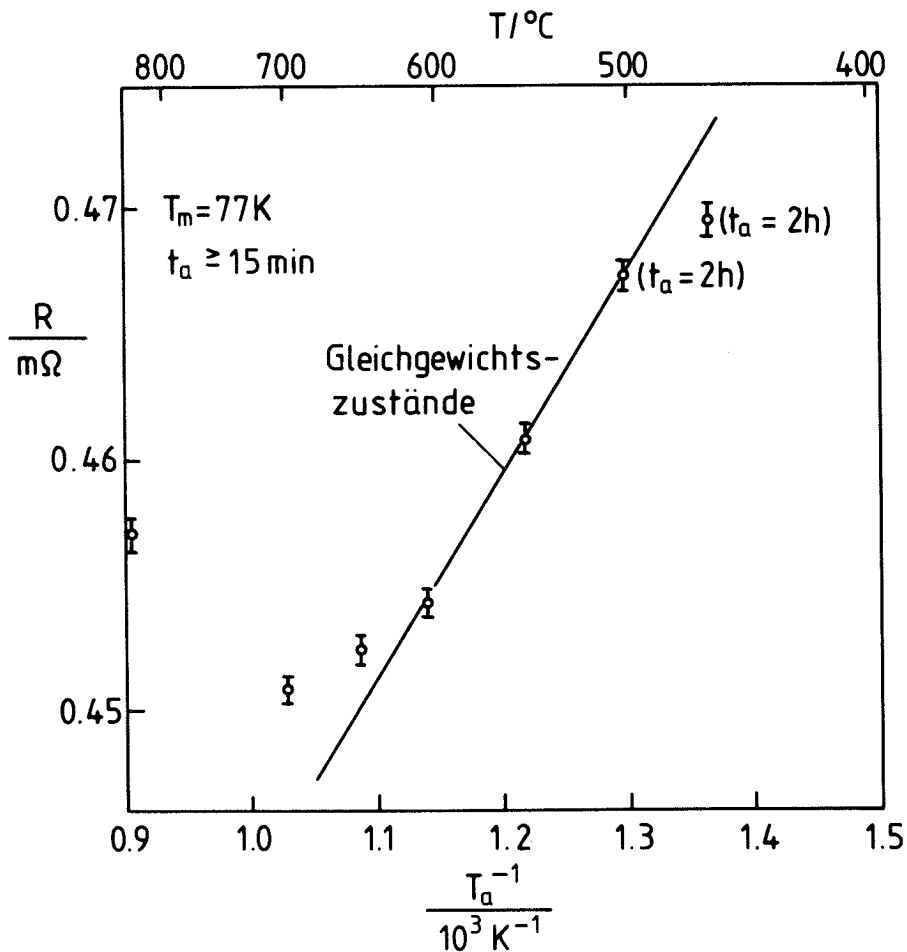


Abb. 5. Widerstand des NiCr-Einkristalls in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur T_a .

In Abb. 5 ist der bei 77K gemessene (Rest)widerstand der Probe über dem Kehrwert der Auslagerungstemperatur aufgetragen. In dem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 600 °C sind die gemessenen Widerstandswerte für Anlaßzeiten $t_a \geq 15$ min unabhängig von der Anlaßzeit und liegen auf einer Geraden. Dies zeigt, daß in diesem Temperaturintervall Gleichgewichtszustände erzeugt und eingeschreckt werden. Für niedrigere Temperaturen gelangte die Legierung auf Grund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit auch bei Anlassen über mehrere Stunden nicht mehr ins Gleichgewicht. Für Temperaturen oberhalb 600 °C kann die Probe ($d = 5$ mm) nicht so schnell abgeschreckt werden, daß der Nahordnungszustand erhalten bliebe. Die mit eingeschreckten Leerstellen ermöglichen beim Abkühlen eine Umverteilung der Atome in Richtung höherer Nahordnung, was den Wiederanstieg des elektrischen Widerstandes für hohe Abschrecktemperaturen erklärt.

Das gefundene Widerstandsverhalten bestätigt qualitativ die ausführlichen Messungen von R. Heidsiek (1979) zur Anlaß- und Erholungskinetik von Ni11.4at%Cr. Auf Grund dieser Messungen beträgt die Zeitkonstante für die Einstellung des Nahordnungsgleichgewichts bei der gewählten Abschrecktemperatur von 560 °C ca. 3 min und ist somit kurz gegenüber der gewählten Anlaßzeit und lang gegenüber der Abschreckzeit. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, daß die Atomanordnung der Meßprobe tatsächlich dem Gleichgewichtszustand bei 560 °C entsprach.

3.2 Experimentelle Bestimmung des elastisch, diffusen Wirkungsquerschnitts für die Legierung Ni-Cr_{0.11}

3.2.1 Das Spektrometer für elastische diffuse Neutronenstreuung DNS 2

Die Streufunktionen, die man mit der elastisch, diffusen Streuung mißt, sind im allgemeinen nur schwach von dem Streuvektor Q abhängig. Entsprechend benötigt ein Spektrometer für diffuse Streuung nur eine mäßige Q -Auflösung. Das Energieauflösungsvermögen sollte ausreichen, die elastische Streuung und Phononenstreuung zu trennen. Die vergleichsweise geringen Anforderungen an das Auflösungsvermögen kommen der Tatsache entgegen, daß die diffuse Streuung intensitätsschwach ist, und daß insbesondere bei Messungen an Einkristallen oft sehr viele Meßpunkte aufzunehmen sind. Zur Energieanalyse der gestreuten Neutronen kommen zwei Methoden in Betracht, nämlich die Messung der Flugzeit der Neutronen oder die Analyse durch Bragg-Reflektion an einem Kristall. Das neue Spektrometer für diffuse Neutronenstreuung DNS 2, das im Rahmen dieser Arbeit am Reaktor FRJ1 aufgebaut wurde, vereinigt beide Methoden zur Energieanalyse. Es ersetzt das Flugzeitspektrometer DNS (Bauer, 1975) und wird nun nach erfolgreichem Aufbau und Test in das neue Labor für Neutronenstreuung (Projekt ELLA) am FRJ2 transferiert. Damit wird sich das Signal-Untergrundsverhältnis wesentlich verbessern, denn die am FRJ2 installierte "Kalte Quelle", ein Neutronenmoderator aus flüssigem Wasserstoff, bietet einen Flußgewinn für die benutzten langwelligen Neutronen. Zusätzlich vermindert sich der Untergrund an schnellen Neutronen auf Grund der größeren Entfernung zum Reaktor. Einen schematischen Horizontalschnitt des Instruments DNS 2 am FRJ1 zeigt die Abb. 6, die Innenansicht des Spektrometers mit Scheibenchopper, evakuierbarem Probenbehälter im Zentrum und Detektorbank die Abb. 7.

In einem radialen Strahlrohreinschub ist ein Doppelmonochromator aus Graphitkristallen integriert, der aus dem angebotenen thermischen Neutronenspektrum des Reaktors durch Braggstreuung an den Reflexen (002) und (004) die Wellenlängen $\lambda_1 = 3.3 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 1.65 \text{ \AA}$ selektiert. Die Mosaikbreite der Graphitkristalle beträgt 2° und führt zu einer Wellenlängenunschärfe $\Delta\lambda/\lambda = 0.06$. Mittels Goldfolienaktivierung wurde der Neutronenfluß am Ort der Probe zu $\phi \approx \phi(\lambda_1) + \phi(\lambda_2) \approx 1.1 \cdot 10^6 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ bestimmt. Um einen restlichen, nicht im Strahlrohreinschub absorbierten

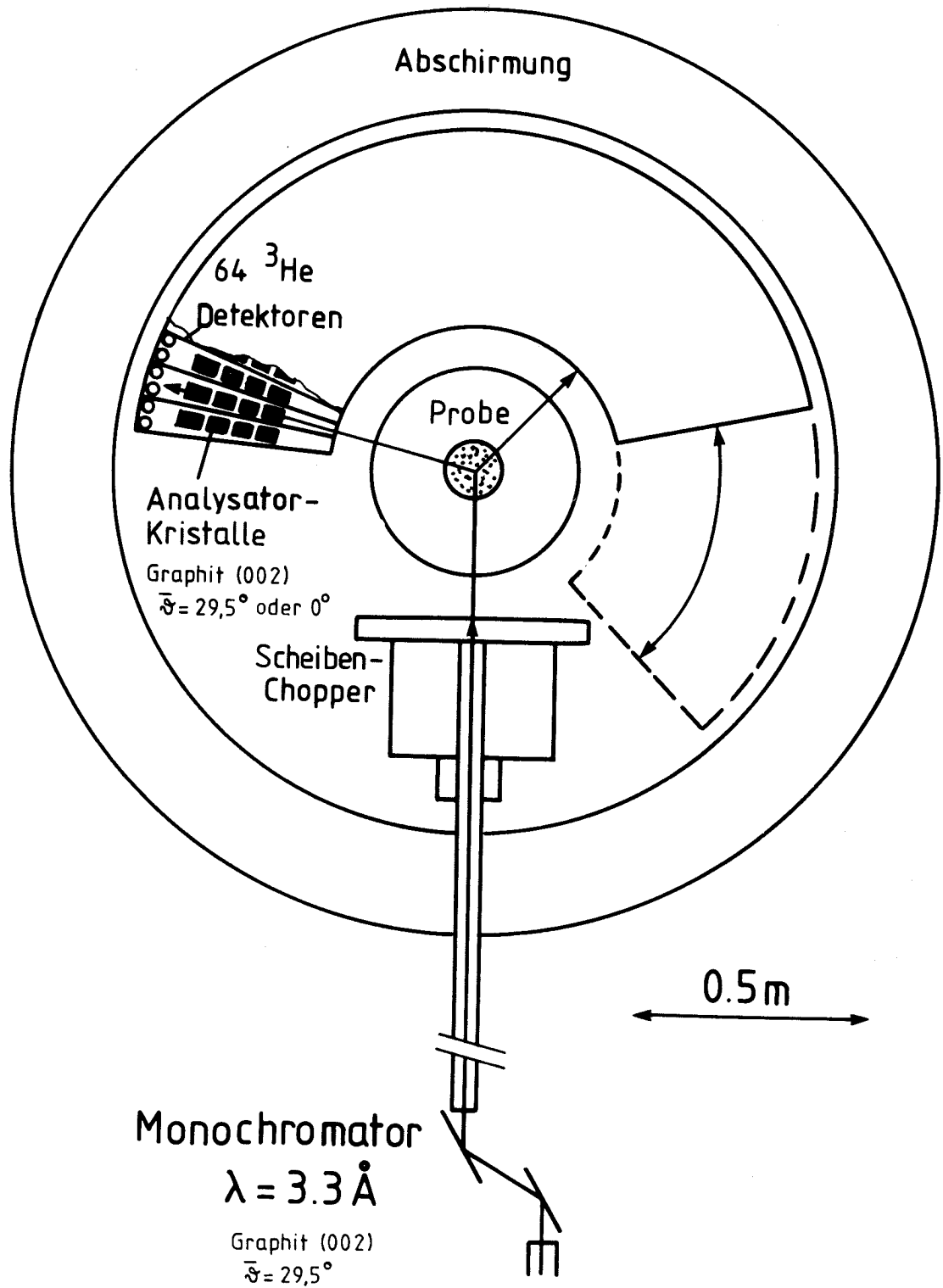


Abb. 6. Schematischer Horizontalschnitt des Spektrometers für diffuse Neutronenstreuung DNS-2.

Anteil an γ -Strahlung und der schnellen Neutronen aus dem Strahl zu filtern, wurde ein 10 cm langer Wismuteinkristall in $[111]$ Orientierung zur Strahlrichtung vor der Spektrometerabschirmung in den Strahl gesetzt. Der am Probenort nutzbare Strahl ist 6 cm hoch und 3 cm breit. Die Divergenz des Strahl beträgt horizontal 0.6° und vertikal 1.9° .

Zur Flugzeitanalyse wird der Neutronenstrahl vor der Probe mit einem Scheibenchopper zerhackt.

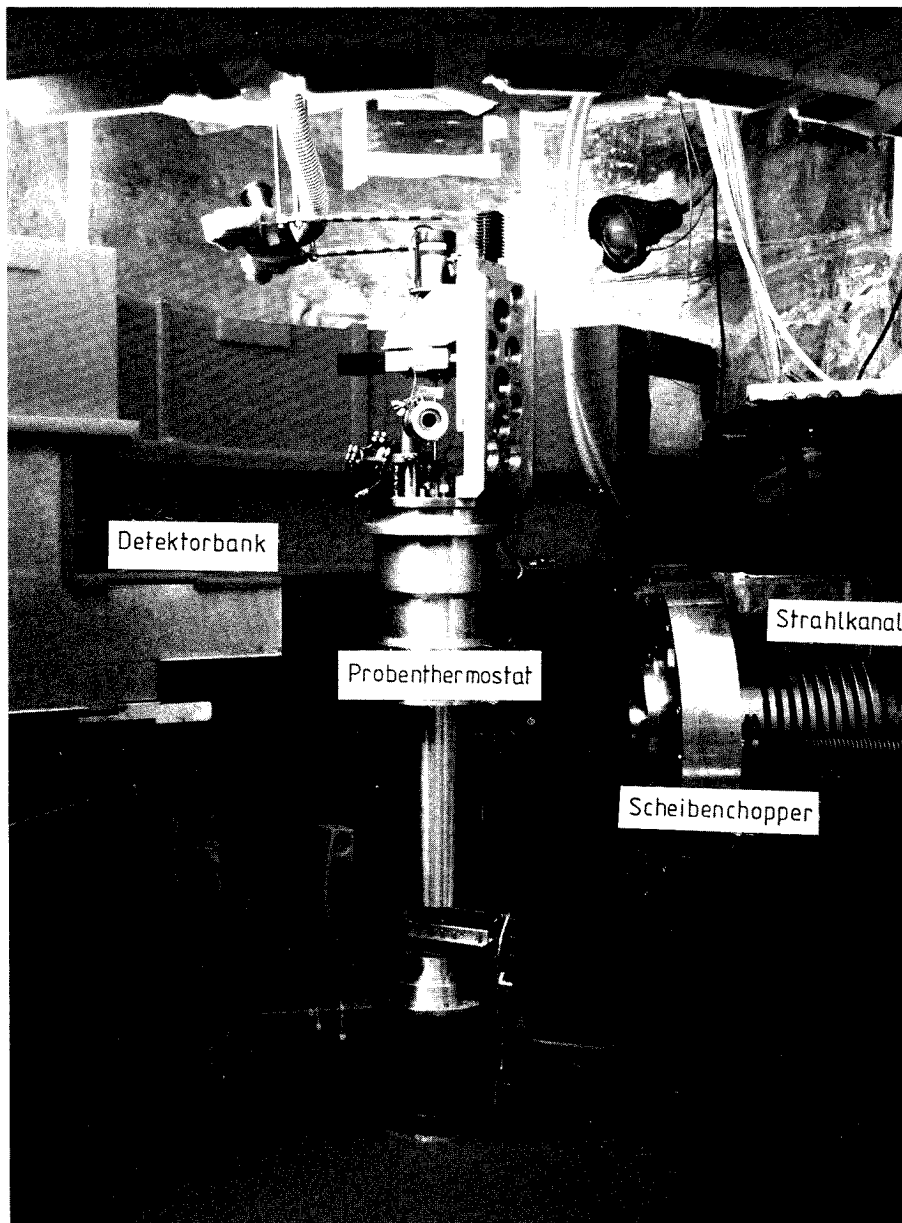


Abb. 7. Innenansicht des Spektrometers mit Scheibenchopper, Probenbehälter im Zentrum und Detektorbank.

Der Scheibenchopper ist von dem gleichen Typ, wie er auch am Flugzeitspektrometer D7 des ILL (Grenoble) verwendet wird. Mit zwei gegeneinander verstellbaren Scheiben können wahlweise vier oder acht Schlitze variabler Breite geöffnet werden. Bei üblicherweise acht Öffnungen mit je 10 mm Breite beträgt die maximale Pulsfrequenz der Neutronen 1200 Hz, und es können $1/15$ des kontinuierlichen Neutronenstrahls genutzt werden. Der Abstand zwischen Chopperscheibe und Probe beträgt 35 cm, der zwischen Probe und den Detektoren 80 cm, so daß die Flugzeit für elastisch an der Probe gestreute Neutronen mit der Wellenlänge $3.3 \text{ \AA}$ zwischen Chopper und Detektor 1 ms beträgt.

Nach der Streuung an der Probe werden die Neutronen in 64 Detektoren nachgewiesen, die paarweise in den Abschirmflächen der fahrbaren Detektorbank angeordnet sind. Sie erfassen einen Winkelbereich von 160° . Die Zählrohre haben jeweils einen Durchmesser von 2.5 cm, eine aktive Länge von 15 cm und sind mit 4 atm ^3He gefüllt. Die Vorverstärker sind direkt auf die Zählrohre montiert und enthalten einen Diskriminator zur Unterdrückung der niedrigen, durch elektronisches Rauschen und γ -Strahlung verursachten Spannungspulse. Die radial angeordneten Abschirmfächer aus cadmiumbelegtem PVC bilden eine Kollimationsstrecke zwischen Probe und Detektoren. In jedem der Abschirmfächer sind zwei Zählrohre und vier Analysatorkristalle aus Graphite auf einem beweglichen Arm angebracht. Mittels einer Hubvorrichtung können diese Arme gemeinsam bewegt werden, so daß die Analysatorkristalle in die Streuebene einschwanken und die von der Probe kommenden Neutronen unter dem elastischen Streuwinkel fokussiert auf die Detektoren reflektieren. Die Analysatorkristalle besitzen eine Mosaikbreite von 3° . Um die elastische Streuung der beiden Wellenlängen $\lambda_1 = 3.3 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 1.65 \text{ \AA}$ voneinander zu trennen, bleibt im FRJ-1 eine Flugzeitmessung mit dem Einsatz eines Choppers erforderlich.

Die Energieanalyse durch Bragg-Streuung kann daher alternativ erst nach dem Transfer des Instruments in das neue Meßhaus mit Gewinn eingesetzt werden, da das dort angebotene Neutronenspektrum der kalten Quelle nur noch wenige Neutronen der Wellenlänge $\lambda_2 = 1.65$ enthält.

In dem konventionellen Flugzeitmodus wird zum Öffnungszeitpunkt des Choppers ein magnetischer Puls induziert. Dieses Signal wird der Elektronik zugeleitet, und die im Zählrohr registrierten Ereignisse ihrer zeitlichen Reihenfolge gemäß in 128 Zeitkanäle abgespeichert. Die Datenerfassung und Experimentsteuerung ist in einem Blockdiagramm, Abb. 8 schematisch,

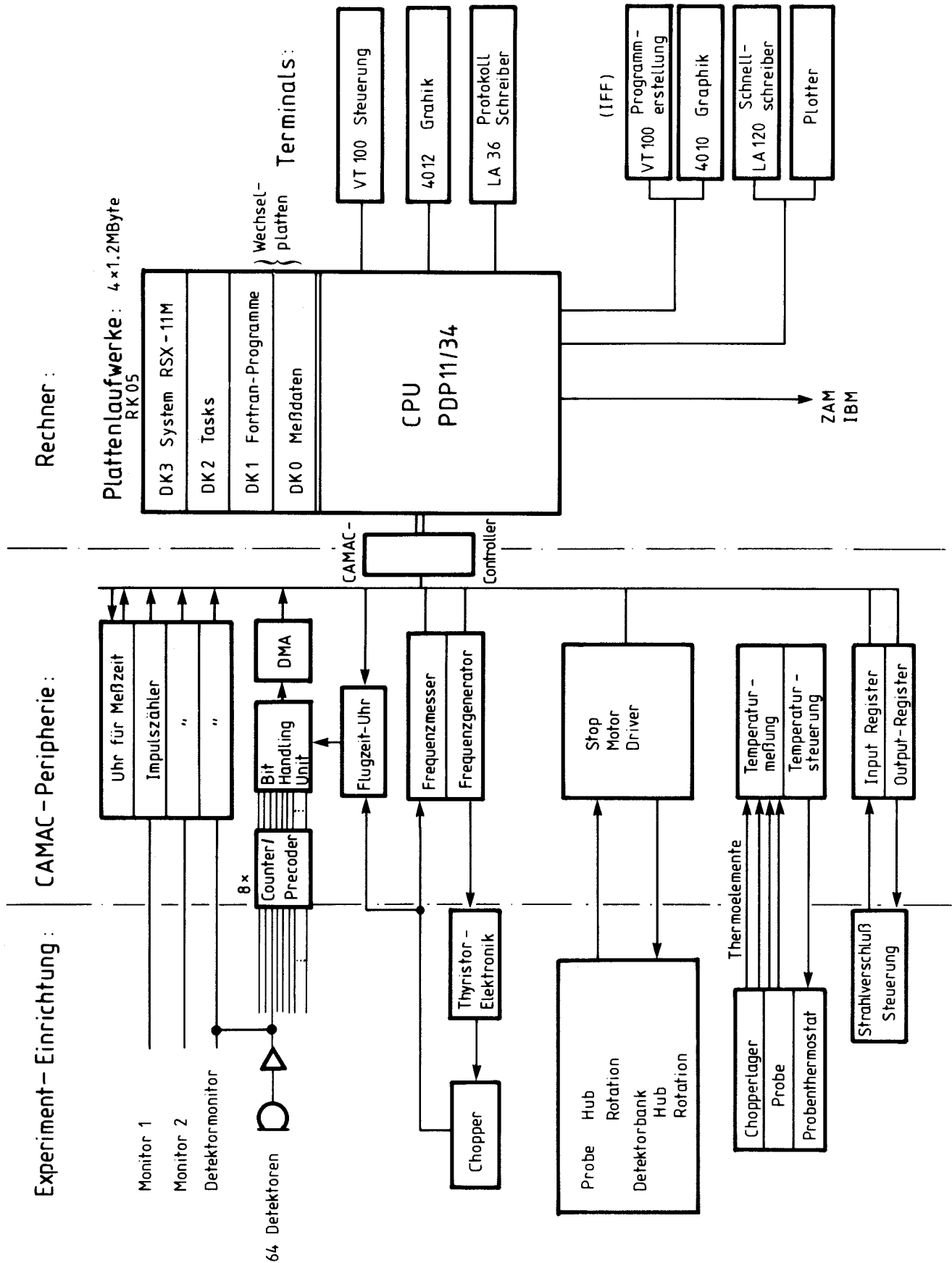


Abb. 8. Blockdiagramm der Datenerfassung und Experimentsteuerung.

dargestellt. Die Experimentsteuerung erfolgt mit Hilfe eines Rechners PDP11-34, der über Camac-Interfaces mit den Experimentiereinrichtungen verbunden ist.

Ein Meßprogramm koordiniert die Steuerung und Meldungen der Bauteile des Experiments. Damit können die oft sehr zeitintensiven Messungen der diffusen Streuung an Einkristallen mit vielen verschiedenen Probenwinkeln-einstellung und/oder Probentemperaturen usw. vollautomatisiert durchgeführt werden. Dabei wird die zeitliche Konstanz des Neutronenflusses durch Monitore vor dem Chopper und hinter der Probe überwacht und bei zu großer Schwankung die Messung unterbrochen.

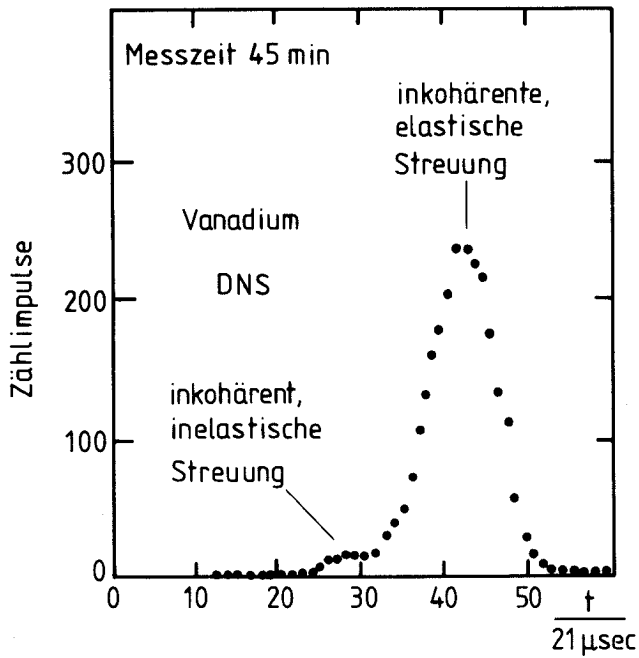
Die Flugzeitspektren der laufenden wie auch der abgeschlossenen Messungen können auf einem Bildschirm graphisch dargestellt werden.

Zur weiteren Auswertung der Flugzeitspektren werden die Daten zu den Großrechnern des Zentralinstituts für Angewandte Mathematik (ZAM) transferiert.

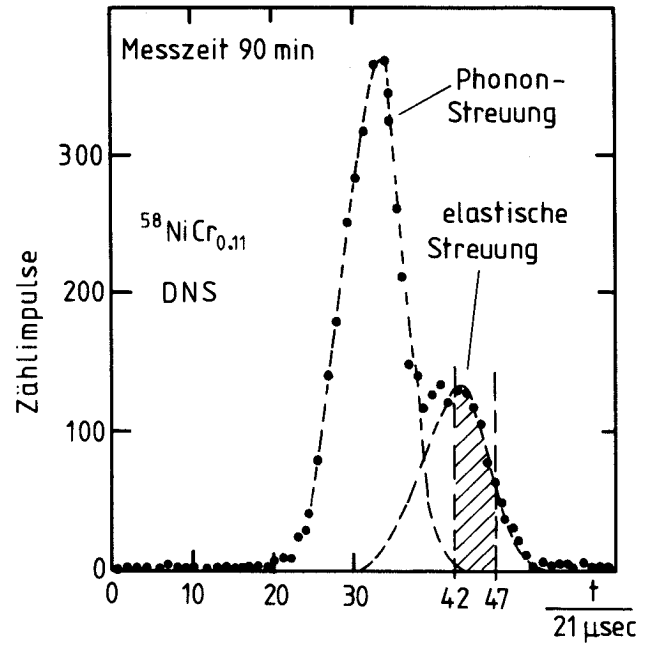
3.2.2 Durchführung der Messungen und Meßergebnisse

Die elastische diffuse Streuung des $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ -Einkristalls wurde mit den Flugzeitspektrometern DNS in der Streuebene (110) und DNS 2 in der Streuebene (001) gemessen. Zur Messung der Streuebene (110) wurde die Probe in 5° -Schritten um insgesamt 360° gegen den Primärstrahl um ihre Stabachse gedreht. Die Wellenlänge von $(3.1 \pm 0.4) \text{ \AA}$ und der maximale Streuwinkel der 32 ortsfesten BF_3 -Detektoren erlaubten einen Meßbereich von $0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq |Q| \leq 3.9 \text{ \AA}^{-1}$.

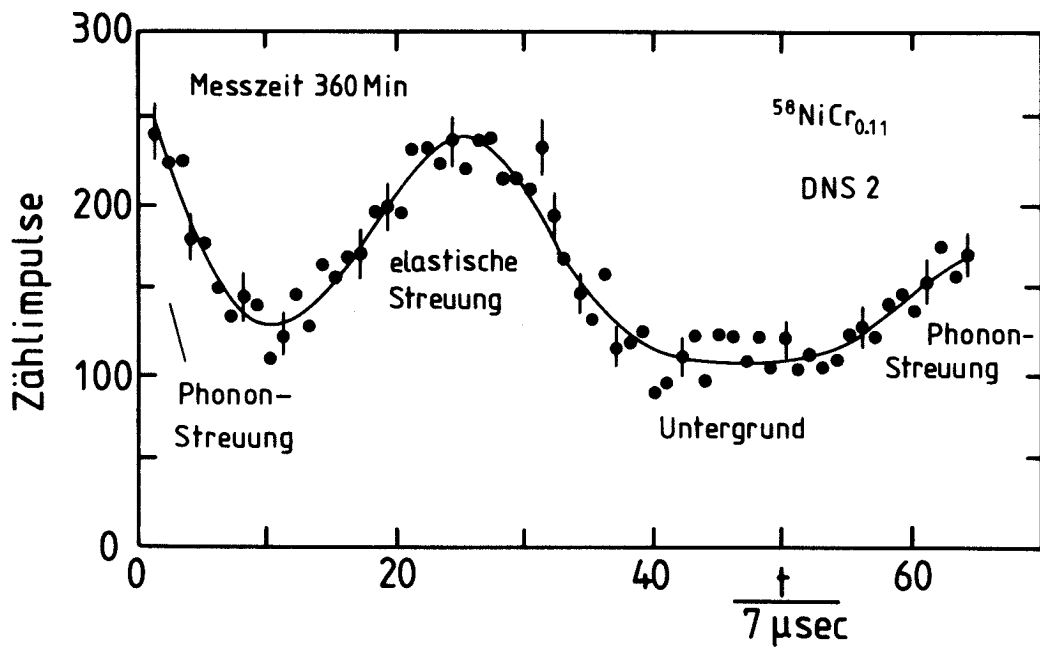
Zur Eichung der Streuintensität wurde das inkohärent streuende Vanadium gewählt. Die Transmissionseigenschaften des Vanadiums sind bei gleichem Volumen denen des $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ -Einkristalls sehr ähnlich, so daß sich zusätzliche streuwinkelabhängige Absorptionskorrekturen erübrigten. Abbildung 9a zeigt ein Flugzeitspektrum für Vanadium und eines für $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ in Abbildung 9b. Diese Spektren zeigen einen sehr geringen permanenten Untergrund im Vergleich zur elastischen Streuintensität.



a)



b)



c)

Abb. 9. Flugzeitspektren a) Vanadium (DNS)
 b) $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ (DNS)
 c) $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ (DNS2, $[t = t' + 825 \mu\text{sec}]$)

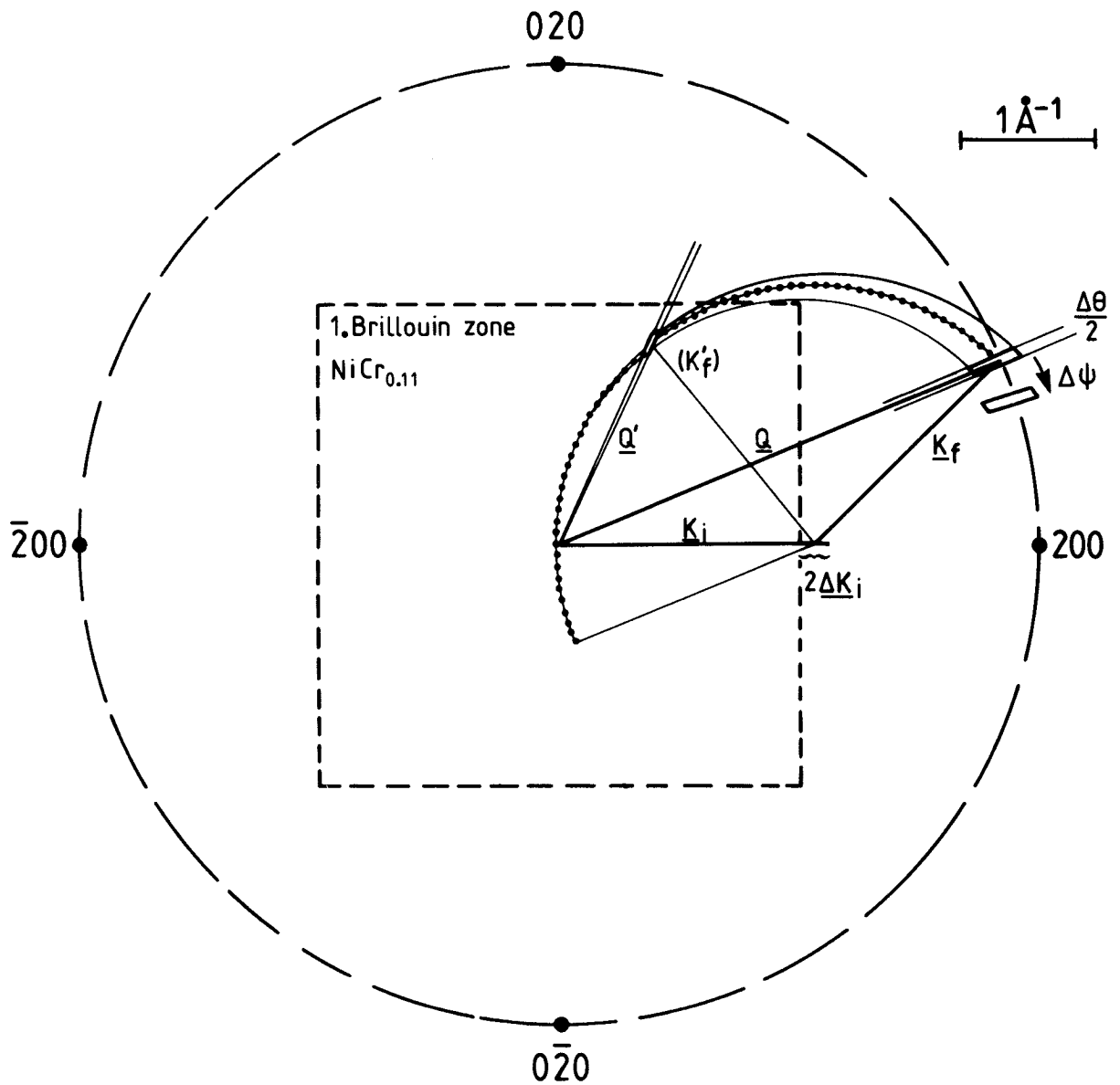


Abb. 10. Die (100) -Ebene des reziproken Gitters für den $\text{NiCr}_{0.11}$ -Einkristall mit Meßpunkten für eine Probenstellung ψ und Auflösungselementen für einen mittleren Streuvektor $\underline{Q}'$ und für den maximalen Streuvektor $\underline{Q}$.

Da in manchen Spektren die Phononenstreuung und die elastische Streuung teilweise überlappten - Abb. 9b zeigt einen solchen ungünstigen Fall -, wurde die elastische Streurrate durch Summation über das Zeitintervall von Kanal 42 bis 47 berechnet, das von der Einphononenstreuung unbeeinflusst blieb.

Die elastische diffuse Streuung in der (001) Ebene wurde mit dem neuerrichteten Spektrometer DNS2 am FRJ1 gemessen. Dazu wurde die Stabachse der Probe um 45° gegenüber der vertikalen Drehachse gekippt und gleichfalls in 5° Schritten um 360° gedreht. Da sich mit der Probenrotation die Streugeometrie änderte, wurde die Eichmessung mit Vanadium zu jeder der 72 verschiedenen Probeneinstellungen durchgeführt.

Abbildung 10 zeigt die Bedeckung der (001) Ebene mit Meßpunkten und den entsprechenden Auflösungselementen, die wesentlich durch die Wellenlängenverteilung $\Delta\lambda/\lambda = 0.06$ und die von den Detektoren akzeptierte Divergenz $\Delta\theta = 2^\circ$ bestimmt sind.

In jeder der insgesamt 72 Probenstellungen wurden jeweils 64 Meßpunkte auf einem Ewald-Kreis gemessen. Der größte Streuwinkel betrug $\Delta\theta_{\max} = 135^\circ$. Damit konnte die diffuse Streuung bis zum Bragg-Reflex (200) gemessen werden. Das in Abb. 9c gezeigte Flugzeitspektrum zeigt einen hohen zeitunabhängigen Untergrund, der von schnellen Neutronen herrührte, die von außen durch die Abschirmung des Instrumentes eindringen. Es ist zu erwarten, daß mit dem Umzug aus der Reaktorhalle des FRJ-1 in das neue externe Labor für Neutronenstreuung am Reaktor FRJ2 ein ähnlich niedriger Untergrund wie der des DNS-Instrumentes erreicht werden kann. Zur Abseparation der elastischen Streuung wurde an jedes Flugzeitspektrum eine Funktion angepaßt, die sich aus bis zu drei Gaußverteilungen und einem konstanten Untergrund zusammensetzte, um mögliche Beiträge der Einphononenstreuung zu berücksichtigen. Die elastische Streuung enthält außer der durch Gleichung (2.3.15) beschriebenen Fehlordnungsstreuung noch die inkohärente, elastische Streuung des Chroms und der Nickelisotopenverunreinigungen und die paramagnetische Streuung des NiCr. Die Nahordnungs- und Verzerungsstreuung erhält man aus der gemessenen elastischen Streurrate wie folgt:

Tabelle 3

Physikalische Größen, die für die Auswertung benutzt wurden.

Symbol	Bedeutung	Wert	resultierender Fehler für I	Zitat
$f(^{58}\text{Ni})$		$1.44 \cdot 10^{-12}$ cm		
$f(\text{Ni})$	Kohärente Streulängen	$1.03 \cdot 10^{-12}$ cm		a
$f(\text{Cr})$		$0.3635 \cdot 10^{-12}$ cm		
$f(\text{V})$		$-0.0382 \cdot 10^{-12}$ cm		
$\mu(\text{V})$	Linearer Absorptionskoeffizient	0.77 cm^{-1}		
$\mu(^{58}\text{NiCr}_{0.11})$	für $\lambda = 3.3 \text{ \AA}$	0.66 cm^{-1}		a
$\langle u^2 \rangle(\text{Ni})$	Thermische Auslenkungsquadrate	$0.0204 \text{ \AA}^2$		
$\langle u^2 \rangle(\text{V})$	$2 W = \frac{1}{3} Q^2 \langle u^2 \rangle$	$0.010 \text{ \AA}^2$		b
$ f_{\text{Cr}} - f_{\text{Ni}} ^2$	Laue-Streuung	$1.159 \pm 0.02 \text{ b/sr}$	2 %	
c_{Ni}	Nickelkonzentration	0.891 ± 0.001	1 %	
c_{Cr}	Chromkonzentration	0.109 ± 0.001	1 %	
$Z(\text{NiCr})$	Elastische Zählrate für $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$	1500 bis 3000	2.6% bis 1.8%	
$Z(\text{V})$	Elastische Zählrate für V	ca. 5000	1.4%	
$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{inc,V}}$	Inkohärenter Wirkungsquerschnitt für V	$392,7 \pm 1 \text{ mb/sr}$	1.5%	a
$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{paramagn.}}$	Paramagnetische Streuung von Ni und Cr	$0.2 \pm 8.0 \text{ mb/sr}$	0.5%	c
$\text{DWF}_V / \text{DWF}_{\text{NiCr}}$	Debye-Waller-Faktoren ($T = 25^\circ\text{C}$) Q-abhängig Verhältnis		max. 2%	
n_V / n_{NiCr}	Verhältnis der Teilchenzahl-dichten	1.26	0.2%	
V_V / V_{NiCr}	Verhältnis der Volumina	1.02	0.6%	
T_V / T_{NiCr}	Verhältnis der Transmissionen T	$0.77 / 0.73 \pm 0.03$	3%	
$\int \phi dt$	Fluenzverh. überwacht durch Monitore und Zeit		<2%	
$c_{\text{Ni}} \frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{inc}}$	Inkohärenter Beitrag der Nickel-isotopen(rest)verunreinigungen	$3 \pm 1 \text{ mb/sr}$	0.9%	

a) L. Koester, W.B. Yelon, 1982

b) H. Schober, 1981

c) J.W. Cable, R.A. Medina, 1976

$$I \equiv \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{elast diff.}}}{N c_{\text{Cr}} c_{\text{Ni}} |f_{\text{Ni}} - f_{\text{Cr}}|^2} = \frac{1}{c_{\text{Cr}} c_{\text{Ni}} |f_{\text{Ni}} - f_{\text{Cr}}|^2} \left[\frac{Z(\text{NiCr})}{Z(\text{V})} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inc,V}} \right. \\ \left. \frac{\text{DWF}_V}{\text{DWF}_{\text{NiCr}}} \frac{n_V}{n_{\text{NiCr}}} \frac{V_V}{V} \frac{\int \phi_V dt}{\int \phi_{\text{NiCr}} dt} \frac{T_V}{T_{\text{NiCr}}} - \frac{d\Omega}{d\Omega}_{\text{paramagn.}} - c_{\text{Cr}} \frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{incCr}} + c_{\text{Ni}} \frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{inc}} \right]$$

Die Bedeutung der einzelnen Größen sowie die für die Auswertung verwendeten Zahlenwerte sind mit dem relativen Fehler, der aus ihnen für den Wirkungsquerschnitt resultiert, in der Tabelle eingetragen.

Die Debye-Waller-Faktoren ($\text{DWF} = e^{-\frac{1}{3} Q^2 \langle u^2 \rangle}$) beschreiben die Schwächung der elastischen Streuung durch die thermischen Bewegungen des Kristallgitters. Für die Legierung $\text{NiCr}_{0.11}$ wurde der Debye-Waller-Faktor des reinen Nickels benutzt. Diese Annahme ist gerechtfertigt insoweit, als die Massen des Cr und Ni sich nur wenig unterscheiden, und die im folgenden vorgestellte Phononenmessung an $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ zeigt, daß auch die Kopplungskonstanten des Nickels sich durch den Chromgehalt praktisch nicht ändern.

Bei den Messungen am Instrument DNS bildete die geringfügige Exzentrizität der Rotationsachse der Probe in dem inhomogenen Strahlprofil eine zu beachtende Fehlerquelle. Unter der Annahme einer schwachen sinusförmigen Variation der Streuung war eine Korrektur erfolgreich möglich. Diese Annahme konnte an der Vorwärtsstreuung experimentell überprüft werden. Die Meßzeit für jeweils eine Probenstellung betrug am Instrument DNS etwa 90 min und am neuen DNS2 360 min. Die genaue Meßzeit am DNS wurde durch eine feste vorgegebene Zahl der Neutronen begrenzt, die in einem Monitor vor dem Chopper gezählt wurden. Damit wurden zeitliche Schwankungen des Primärflusses ausgeglichen. Bei verschiedenen Messungen allerdings blieben Schwankungen erkennbar an den Werten der Vorwärtsstreuung, die nicht korrigiert werden konnten. Diese Daten wurden verworfen und neu gemessen.

Die zu messende Streufunktion ist nur schwach vom Streuvektor abhängig. Die Auflösung im reziproken Gitter ist maßgeblich durch die Wellenlängenschärfe $\Delta\lambda/\lambda$ und den Öffnungswinkel $\Delta\theta$ der Zählprobe bestimmt:

$$\frac{|\Delta Q|}{|Q|} \approx \sqrt{(\Delta\theta)^2 \left(\frac{1}{2} \cot \frac{\theta}{2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right)^2}$$

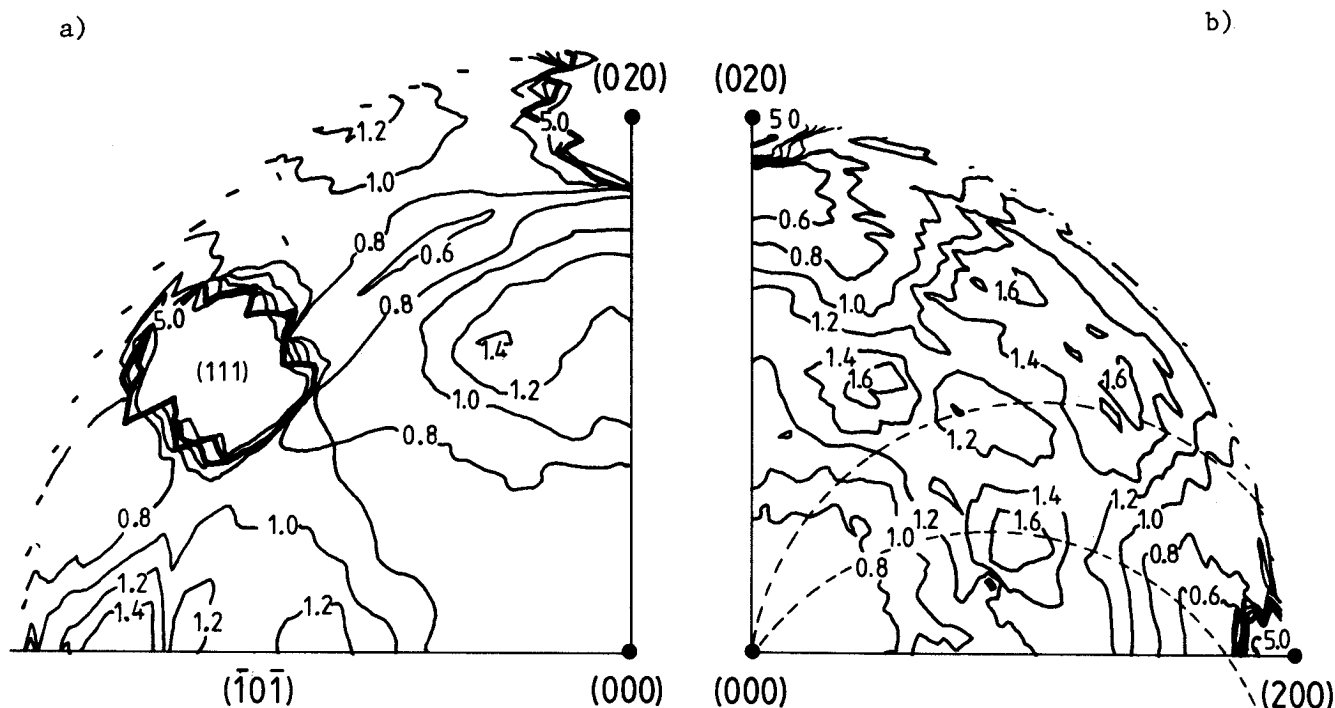


Abb. 11. Höhenliniendiagramm der gemessenen, elastisch, diffusen Streuintensität normiert auf die Laue-Streuung.

a) (110)-Ebene (DNS)

b) (100)-Ebene (DNS2)

gestrichelte Kreisbögen in b) markieren die Ewald-Kreise für Abb. 12.

Bis auf die unmittelbare Umgebung der Bragg-Reflexe, vergleiche Abb. 11, kann der daraus entstehende Faktor für die gemessenen Wirkungsquerschnitte vernachlässigt werden.

Die für die (110)- und (001) Ebenen gemessenen Daten wurden hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften überprüft, und konnten dann entsprechend ihrer Symmetrie zusammengefaßt werden, um den statistischen Fehler der einzelnen Meßpunkte zu verringern. Die so bestimmte elastisch, diffuse Streuung ist in den Höhenliniendiagrammen, Abb. 11a,b, und exemplarisch für zwei Ewald-Kreise, Abb. 12a,b, dargestellt. Die Streuvektoren für die Ewald-Kreise in dem Höhenliniendiagramm, Abb. 11b sind jeweils mit einem gestrichelten Kreisbogen gekennzeichnet. Die Streuungsintensität längs des unteren Ewaldkreises in Abb. 12b erfaßt das Maximum der elastisch, diffusen Streuung bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ und das Minimum dicht vor dem Übergang in die Bragg-Streuung des (200) Reflexes, Abb. 12a. Die Fehler der Meßdaten wurden bei der Bestimmung der elastischen Streuintensität in den Flugzeitspektren berechnet. Die Symmetrie des Höhenliniendiagramms der (001)-Ebene bezüglich der 110 Richtung ist ein Merkmal für die Güte der Messung und zeigt, daß die systematischen Schwankungen während der Probenrotation sehr gering waren.

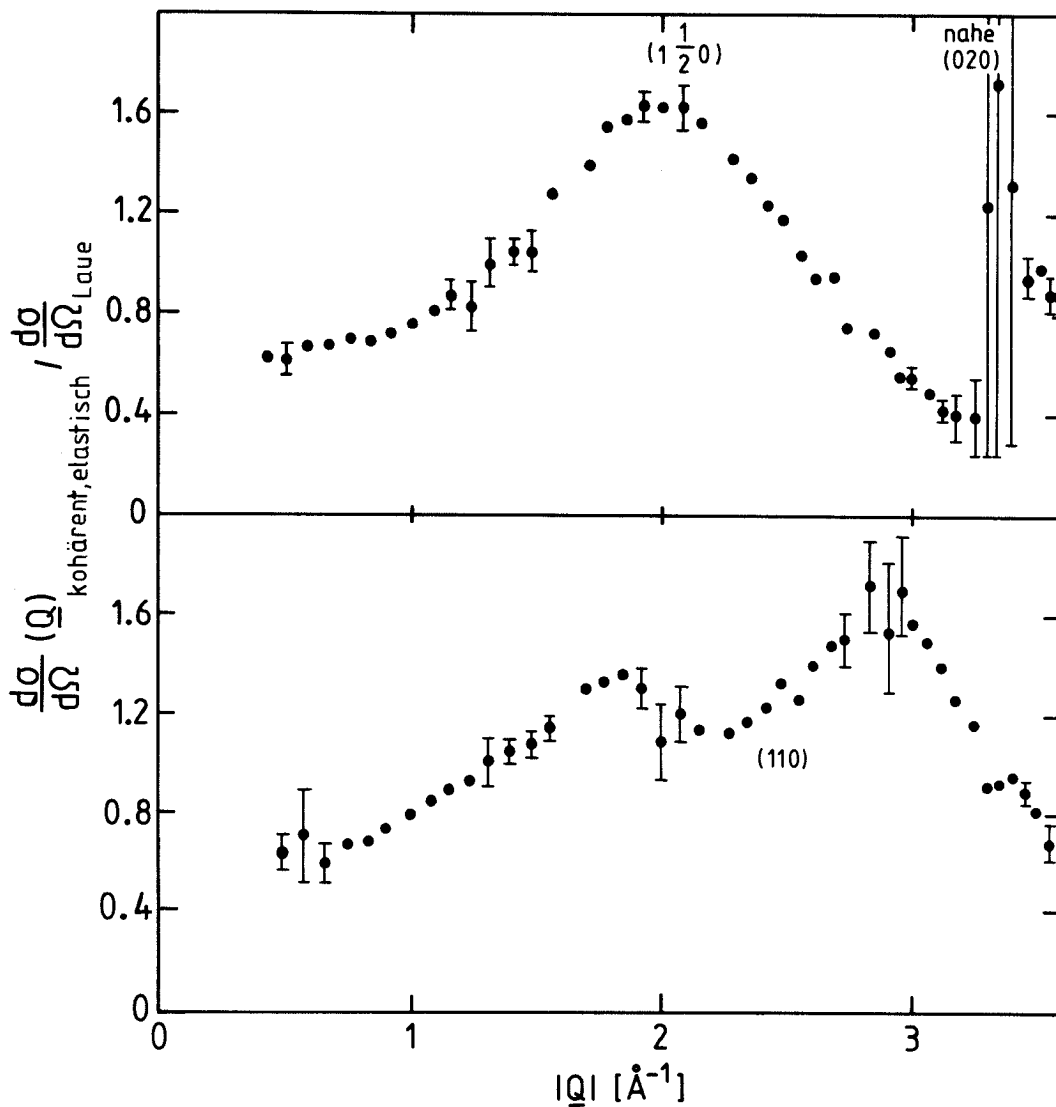


Abb. 12. Gemessene, elastisch, diffuse Streuung normiert auf die Laue-Streuung für zwei Probenstellungen a) und b) mit Streuvektoren Q auf Ewald-Kreisen (vgl. Abb. 11).

Bei der Betrachtung der (110) Ebene kann man Maxima der diffusen Streuintensität ungefähr an den reziproken Gitterpunkten $(\frac{2}{3} 0 \frac{2}{3})$, $(\frac{4}{3} 0 \frac{4}{3})$ und $(\frac{1}{3} 1 \frac{1}{3})$ feststellen. Bei Betrachtung der (001) Ebene stellt man jedoch fest, daß das absolute Maximum der diffusen Streuung an der Stelle $(1 \frac{1}{2} 0)$ im reziproken Gitter liegt. Demnach befinden sich an den reziproken Gitterpunkten $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$, $(\frac{4}{3} \frac{4}{3} 0)$ und $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 1)$ Sattelpunkte der diffusen Streuintensität. Die Streuintensität wurde normiert auf den Wert der Laue-Streuung. Das absolute Maximum der gemessenen, diffusen Streuintensität bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ beträgt das 1.6-fache des Wertes für die Laue-Streuung und ist damit erst schwach ausgeprägt, im Vergleich zu anderen Streuexperimenten zur Bestimmung eines Nahordnungszustandes (z.B. S. Lefebvre (et al.))

1980, Ohshima (et al.), 1976, Bardhan, 1976), bei denen das Intensitätsverhältnis des diffusen Maximums zur Laue-Streuung etwa um eine Größenordnung größer als bei der vorliegenden Messung war.

Bei reiner Nahordnungsstreuung sollte die Streuintensität an symmetrisch äquivalenten Gitterpunkten gleich groß sein. Die Unterschiede in der Streuintensität für äquivalente Gitterpunkte, z.B. $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ und $(\frac{4}{3} \frac{4}{3} 0)$ resultieren aus den unterschiedlichen Beiträgen der Verzerrungsstreuung, deren Amplitude proportional zum Streuvektor zunimmt. Das Höhenliniendiagramm der (001) Ebene zeigt vor Erreichen des (200) Bragg-Reflexes ein absolutes Minimum der elastisch, diffusen Streuung. Dieser Verlauf der Streuung entspricht dem erwarteten Beitrag des langreichwertigen Verschiebungsfeldes des Chroms in Nickel, das zu einer Aufweitung des Gitters führt.

3.3 Messung des transversalen, akustischen Phononenzweiges ω_{T1} in $[110]$ Richtung

Zusätzlich zur elastisch, diffusen Streuung wurde an dem Einkristall $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ auf dem Dreiachsenspektrometer SV4 am Reaktor FRJ2 (Jülich) der transversale, akustische Phononenzweig ω_{T1} in Richtung $[110]$ gemessen. Diese Messung liefert Informationen über den Einfluß des Chromzusatzes auf die Kopplungsparameter. Der Doppelmonochromator aus Graphit war auf die Wellenlänge $\lambda_1 = 2.36 \text{ \AA}$ eingestellt. Der Mosaik ($\Delta\theta$) des Graphit betrug am Monochromator und Analysator 0.4° , die horizontale Kollimation $45'$.

Die Meßpunkte zwischen den reziproken Gittervektoren (310) und (220) wurden bei jeweils festgehaltenem Streuvektor und variierender Energieanalyse aufgenommen. Die Phononenstreuung des energetisch niedrigsten Dispersionszweiges ω_{T1} ist experimentell leichter zu messen als die anderen Schwingungsmoden.

Der Energiegewinn der Neutronen wurde mit dem Reflex (004) analysiert. Der Analysatorstreuwinkel ist dann etwa gleich dem Monochromatorwinkel, so daß die Auflösung angepaßt bleibt. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 13 dargestellt. Zusätzlich zum Vergleich sind die gemessenen Phononenfrequenzen ω_{T1} für reines Nickel (De Wit, Brockhouse, 1968) abgebildet.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man keine Unterschiede zwischen den beiden Messungen feststellen.

Wegen der ähnlichen Masse der beiden Atome Ni und Cr folgt daraus auch, daß die Kopplungskonstanten des Nickelgitters kaum beeinflußt werden. Damit ist auch die Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren für Nickel und Chrom in $\text{NiCr}_{0.11}$ gerechtfertigt.

Eine Kohnanomalie für den Streuvektor $\underline{Q} \approx 2\underline{K}_{\text{Fermi}} \approx 0.75 [1,1,0]$ konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden.

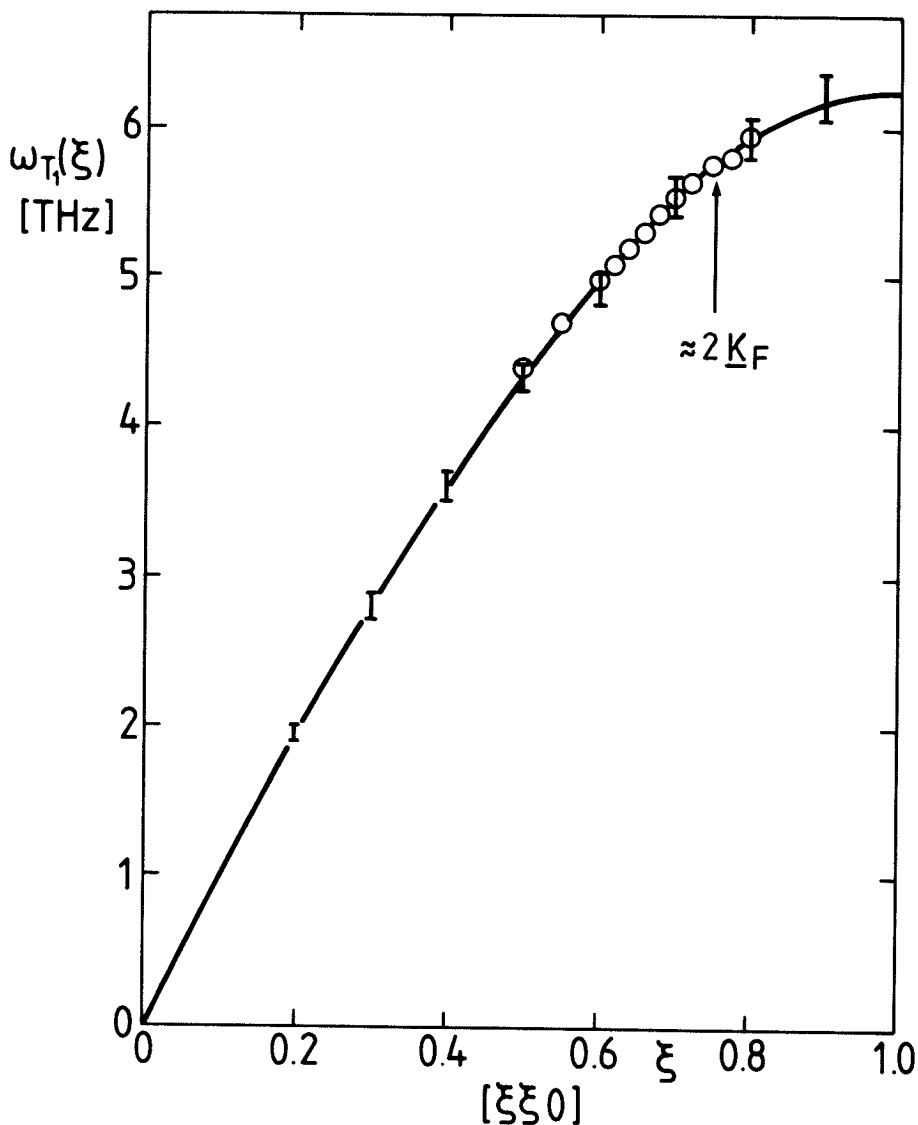


Abb. 13. Phononendispersionszweig ω_{T1} $\underline{Q} \parallel [110]$

O: $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ (Fehler ist mit Kreisfläche gegeben)

I: Ni (De Wit, Brockhouse, 1968)

4 AUSWERTUNG DER GEMESSENEN ELASTISCH, DIFFUSEN WIRKUNGS- QUERSCHNITTE

4.1 Anpassung der Nahordnungs- und Gitterverzerrungsparameter

Die diffuse Streuintensität ist linear von den Nahordnungs- und Gitterverzerrungsparametern α^l und δ^l abhängig, wie Gl. (2.3.19) zeigt. Sei $\underline{X}$ der Lösungsvektor, der die Parameter α^l und δ^l , mit

$$\underline{X} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \delta_1, \delta_2, \dots, \delta_{n'}) \equiv (x_1, \dots, x_k, \dots, x_{n+n'}) \quad (4.1.1)$$

enthält. Zu jedem X_k -Wert gehören sinus- und cosinus-Funktionen aus Gleichung (2.2.19), deren Werte für die einzelnen Meßpunkte bei $\underline{Q} = \underline{Q}_k$, sich zur Koeffizientenmatrix $\underline{A}$ des Vektors $\underline{X}$ zusammenfassen lassen.

Die normierte Streuintensität für die Streuvektoren $\underline{Q}_k$, ist dann gegeben durch

$$Y_{k'} \approx A_{k',k} X_k, \quad (4.1.3)$$

mit der üblichen Summenkonvention über gleiche Indizes.

Eine eindeutige Lösung für $\underline{x}$ bei vorgegebener Parameterzahl $n+n'$ erhält man durch die Bedingung der kleinsten Fehlerquadratsumme.

Im allgemeinen sind jedoch die Meßpunkte $Y_{k'}$, mit unterschiedlichen relativem statistischen Fehler $\rho_{k'}$, gemessen worden. Daher sollte die Lösung x_k durch das Minimum der gewichteten Fehlerquadratsumme bestimmt werden.

$$\text{Min} \left\| \rho_{k'}^2 (Y_{k'} - A_{k',k} x_k)^2 \right\| = \text{Min} \left\| \hat{Y}_{k'} - \hat{A}_{k',k} x_k \right\|^2 \quad (4.1.4)$$

Mit $\hat{Y}_{k'} = \rho_{k'} Y_{k'}$, und $\hat{A}_{k',k} = \rho_{k'} A_{k',k}$ gilt dann wieder

$$\hat{Y}_{k'} \approx \hat{A}_{k',k} x_k.$$

Löst man Gl. (4.1.5) durch Inversion der Koeffizientenmatrix $\hat{A}_{k',k}$, können kleine Werte einzelner Matrixelemente $\hat{A}_{kk}$, im Produkt $\hat{A}_{k',k}^{-1} \hat{Y}_{k'}$, zu großen Fehlern führen. Deshalb ist es zweckmäßig, vor der Inversion die Koeffi-

zientenmatrix auf Diagonalgestalt zu transformieren und die Hauptdiagonalelemente ihrer Größe nach zu sortieren. Diejenigen Hauptdiagonalelemente, die nicht mehr signifikant von Null verschieden sind, werden gleich Null gesetzt und der Rang der Matrix vor der Inversion erniedrigt. Die Algorithmen der Programme für dieses Verfahren wurden von (Lawson und Hanson, 1974) beschrieben. Abhängig vom Rang der transformierten Koeffizientenmatrix können mehrere Lösungen berechnet werden.

Geeignet ist eine Lösung x_k , falls die Norm $||\hat{Y}_k - \hat{A}_{k,k} x_k||$ möglichst klein und gleichzeitig die Norm $||x_k||$ ungefähr gleich eins ist. Die letzte Forderung ergibt sich aus der Tatsache, daß $\alpha^0 = 1$ und die Parameter α^l und δ^l klein gegen eins sind. Die Anzahl $(n+n')$ der Parameter α^l und δ^l ist entsprechend dem Informationsgehalt der Meßpunkte Y_k , zu wählen. Wird n oder n' zu groß gewählt, kommt es zu unsinnigen Lösungen, die die Norm $||\hat{Y}_k - \hat{A}_{k,k} x_k||$ nur geringfügig weiter vermindern, aber die Norm $||x_k||$ drastisch erhöhen.

Sind die Gewichte ρ_k^2 , richtig angesetzt, sollte gelten

$$\chi^2 = \frac{||\hat{Y}_k - \hat{A}_{k,k} x_k||^2}{z - (n+n')} \approx 1, \quad \text{wobei } z \text{ die Zahl der verwendeten Meßpunkte bedeutet.}$$

Ist χ^2 deutlich größer als eins, so deutet dies auf systematische Fehler hin. Gegebenenfalls sollte der Modellansatz, die Anzahl der Parameter oder auch die Fehler ρ_k , überprüft werden.

Die Fehlerquadrate Δx_k^2 für die angepaßten Parameter x_k können aus der Spur der Kovarianzmatrix $\underline{C} = (\hat{A}_{k,k}^T \hat{A}_{k,k})^{-1}$ angegeben werden. Durch die Normierung auf die Fehlerquadrate Δx_k^2 erhält man aus der Matrix $\underline{C}$ die Korrelationsmatrix $\underline{Cor}$ mit $Cor_{kj} = c_{kj} / \sqrt{c_{kk} c_{jj}}$, mit deren Hilfe man bei großem Fehler Δx_k lineare Abhängigkeiten der Parameter x_k auffinden und den Modellansatz gegebenenfalls modifizieren kann.

Für die Auswertung der diffusen Streuung des $^{58}\text{NiCr}_{0.11}$ wurden 1737 hinsichtlich ihrer Symmetrie zusammengefaßte Meßdaten aus der (110) und der (001)-Ebene verwendet. In dieser Zahl sind die von der Bragg-Streuung beeinflussten Daten nicht mehr enthalten (siehe Abb. 11). Aus den Meßdaten wurden 35 Nahordnungsparameter α^l und 15 Verzerrungsparameter δ^l bei einem recht guten Wert für $\chi^2 = 2.06$ ermittelt. Eine Variation der Parameteranzahl veränder-

Tabelle 4
 Nahordnungsparameter α^{ℓ} und Gitterverzerrungsparameter δ^{ℓ}

ℓ	ℓmn	α^{ℓ}	$\Delta\alpha^{\ell}$	δ^{ℓ}	$\Delta\delta^{\ell}$
0	000	0.998	$\pm$ 0.008	0	0
1	110	-0.0543	0.0012	-0.00011	$\pm$ 0.00015
2	200	0.0394	0.0014	-0.00077	0.00007
3	211	0.00880	0.00096	0.00047	0.00007
4	220	-0.01135	0.00073	-0.00015	0.00004
5	310	-0.00431	0.00067	0.00185	0.00004
6	222	-0.00681	0.00058	-0.00011	0.00003
7	321	0.00292	0.00039	0.00050	0.00005
8	400	0.00024	0.00128	-0.00009	0.00002
9	330	0.00700	0.00068	0.00005	0.00002
10	411	0.00140	0.00064	-0.00025	0.00004
11	420	-0.00240	0.00094	-0.00017	0.00002
12	332	0.00229	0.00023	-0.00009	0.00002
13	422	-0.00205	0.00037	-0.00001	0.00001
14	431	-0.00062	0.00037	0.00047	0.00003
15	510	-0.00085	0.00065	0.00001	0.00001
16	521	0.00225	0.00061		
17	440	0.00401	0.00074		
18	433	0.00042	0.00021		
19	530	-0.00057	0.00023		
20	600	0.00128	0.00131		
21	442	0.00166	0.00066		
22	532	-0.00221	0.00035		
23	611	-0.00176	0.00038		
24	620	0.00069	0.00035		
25	541	-0.00049	0.00034		
26	622	0.00063	0.00027		
27	631	0.00060	0.00037		
28	444	0.00028	0.00094		
29	550	0.00285	0.00066		
30	543	-0.00004	0.00034		
31	710	-0.00076	0.00019		
32	640	-0.00062	0.00040		
33	633	-0.00102	0.00034		
34	552	0.00002	0.00033		

te die Werte für α^{ℓ} und δ^{ℓ} innerhalb ihrer Fehlergrenzen nicht. Eine größere Anzahl an Parametern konnte den Wert für χ^2 praktisch jedoch nicht mehr verbessern, eine geringere Anzahl, z.B. mit 25 α^{ℓ} und 5 δ^{ℓ} , hingegen verschlechterte den Wert für χ^2 auf 2.59. Der Wert für χ^2 weist auf geringe systematische Fehler hin, die mit den Gewichten ρ_k , des statistischen Fehlers nicht berücksichtigt sind.

Der systematische Fehler der absoluten Eichung der Streudaten betrug etwa 5% (siehe Tab. 4). Innerhalb dieser 5% muß dann auch der Wert des mit an die Streudaten angepaßten, ersten Nahordnungsparameters α^0 mit dem theoretischen Wert $\alpha_0 = 1$ übereinstimmen. Der gefundene Wert $\alpha^0 = 0.998 \pm 0.008$ erfüllt diese Forderung und bestätigte damit die Korrektheit der absoluten Eichung.

Im Vergleich zu anderen Untersuchungen ist zu sagen, daß diese Übereinstimmung für α^0 innerhalb eines Fehlers von 5% selten gefunden wird. Hier zeigt sich die Überlegenheit der Neutronenstreuung gegenüber der Röntgenstreuung mit der Möglichkeit der Separation zwischen elastischer und inelastischer Streuung. Die üblichen Werte für $\alpha^0 \approx 1.5$ für Röntgenstreuungsergebnisse deuten auf nicht separierte Streubeiträge hin.

Die bezeichneten Fehler Δx_k ($\Delta \alpha^{\ell}$, $\Delta \delta^{\ell}$) für die Parameter α^{ℓ} und δ^{ℓ} sind sehr klein, $\Delta x_k \lesssim 0.001$, so daß mit den Parametern α^{ℓ} die Abweichungen von der Zufallsverteilung im Abstand $\underline{R}^{\ell}$ mit dieser Genauigkeit von etwa 1/100 angegeben werden können.

Mit den bestimmten Werten für α^{ℓ} und δ^{ℓ} wurde die elastisch, diffuse Streuintensität berechnet, um sie mit der gemessenen zu vergleichen. Das Ergebnis ist für die Ebenen (110) und (001) in Höhenliniendiagrammen, Abb. 15a,b und wiederum repräsentativ für jeweils zwei Ewald-Kreise in Abb. 14, dargestellt. Der Vergleich mit der gemessenen Streuintensität an Hand der Höhenliniendiagramme zeigt, daß sowohl die Lage der Maxima, Sattelpunkte und Minima als auch die einzelnen Streuintensitäten mit den angepaßten Parametern α^{ℓ} und δ^{ℓ} richtig wiedergegeben werden.

Die Streuintensität, die allein von der Nahordnung herrührt, wurde aus den α^{ℓ} getrennt berechnet und, wie Abb. 16a,b zeigt, rührt das gemessene Maximum bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ von der Nahordnung her. Wie die Abb. 15a,b der Streu-

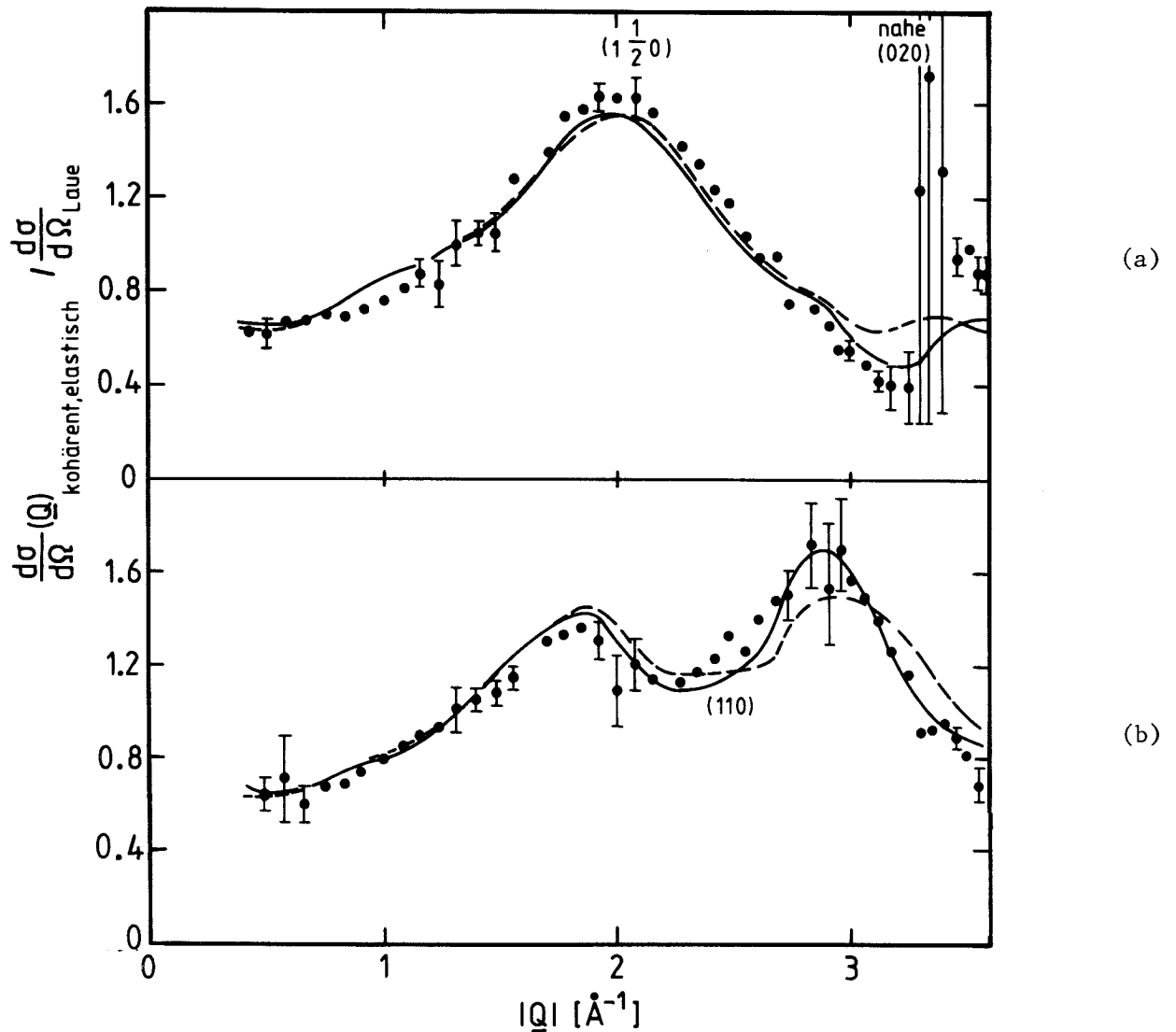


Abb. 14. Streubeiträge der Nahordnung und Gitterverzerrung (—) und der Nahordnung allein (---) im Vergleich zu der gemessenen Streuung (normiert auf Laue-Streuung) für jeweils zwei Probenstellungen (a und b) mit Streuvektoren $\underline{Q}$ auf Ewald-Kreisen (vgl. Abb. 11).

intensitäten für die beiden Ewald-Kreise zeigt, ist der Streubeitrag der Nahordnung dominant gegenüber dem der Gitterverzerrungen. Insbesondere zeigt die obere Abb. 15a, daß der Streubeitrag der Nahordnung für kleine reduzierte Streuvektoren $\underline{q}$ um den Ursprung mit geringerem Fehler als um einen Bragg-Reflex bestimmt werden kann. Das erfordert jedoch eine Messung der Streuung bei Transmission durch die Probe, die im Gegensatz zur Röntgenstreuung für die Neutronenstreuung unproblematisch ist. Damit konnte die Umgebung der Bragg-Reflexe in diesem Fall ohne Informationsverlust für die α^{ℓ} aus der Anpassungsprozedur ausgeklammert werden.

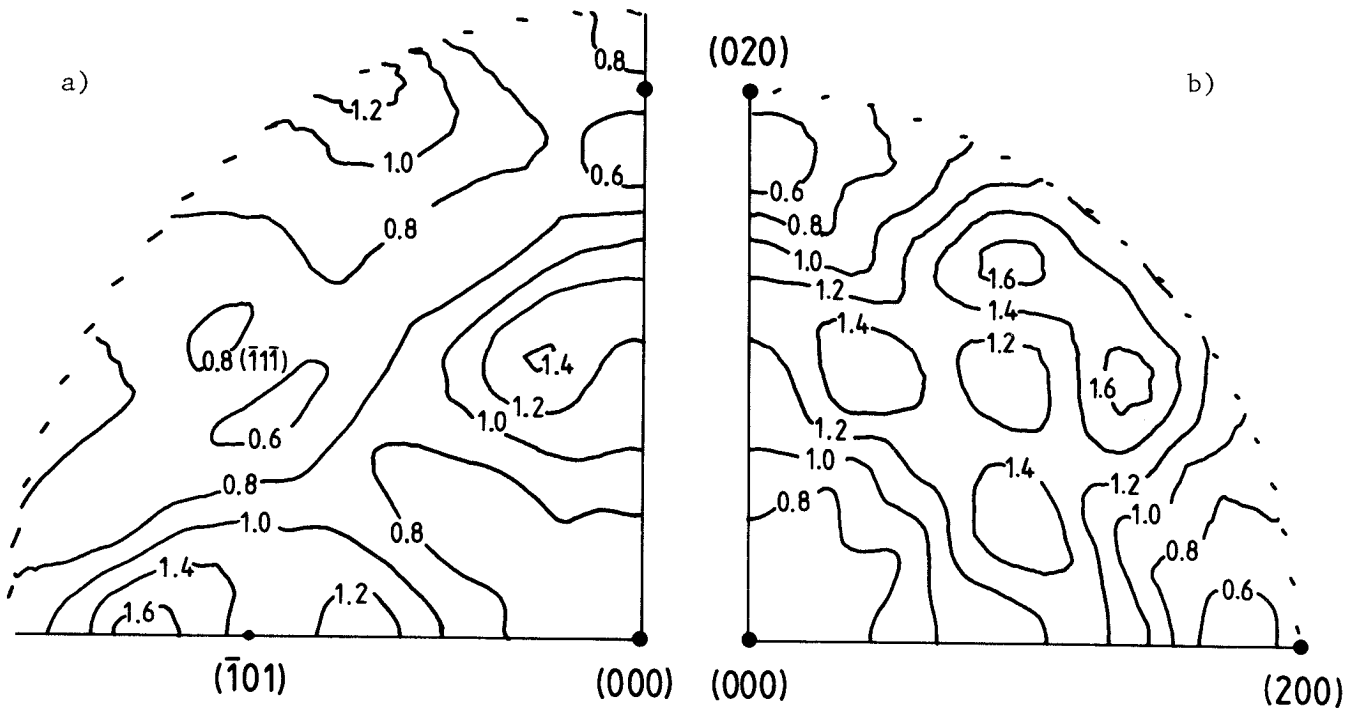


Abb. 15. Höhenliniendiagramm der berechneten Streubeiträge der Nahordnung und Gitterverzerrungen normiert auf die Laue-Streuung.
a) (110)-Ebene, b) (100)-Ebene

4.2 Diskussion der Nahordnungsparameter

Die einzelnen Ergebnisse für die Nahordnungsparameter α^{ℓ} sind in Tab. 4 aufgelistet. Der Wert eines Nahordnungsparameters als Maß für die Abweichung von der Zufallsverteilung bedeutet z.B. für $\alpha^1 = -0.054$, daß gemäß den Definitionen für die bedingten Wahrscheinlichkeiten p_{ij}^{ℓ} die Häufigkeit der Nickelatome um ein Chromatom in der nächsten Nachbarschaft auf 94 at% gegenüber den 89 at% in der regellosen Verteilung gestiegen ist. Die Häufigkeit der Chromatome um ein Chromatom nimmt im Vergleich zur Zufallsverteilung von 11 at% auf 6,2 at% ab. Aus dem positiven Vorzeichen des Wertes für $\alpha^2 = 0.039$ folgt für übernächste Nachbarn die Bevorzugung gleichartiger Paare. So ist $p_{CrCr}^2 = 0.145$ gegenüber $c_{Cr} = 0.11$ und $p_{NiNi}^2 = 0.894$ gegenüber 0.89 bei regelloser Verteilung. Wie die Fehler in Tab. 4 und Abb. 17 zeigen, konnten demnach Abweichungen von der Zufallsverteilung mit einer hohen relativen Genauigkeit von 1 ‰ bestimmt werden, und folglich auch noch bis zur 29. Schale (550) signifikant von Null verschiedene Werte für α^{ℓ} gefunden werden. Das heißt, daß in dem gemessenen Nahordnungszustand noch Korrelationen mit einer Reichweite bis zu 12 Å nachgewiesen werden konnten.

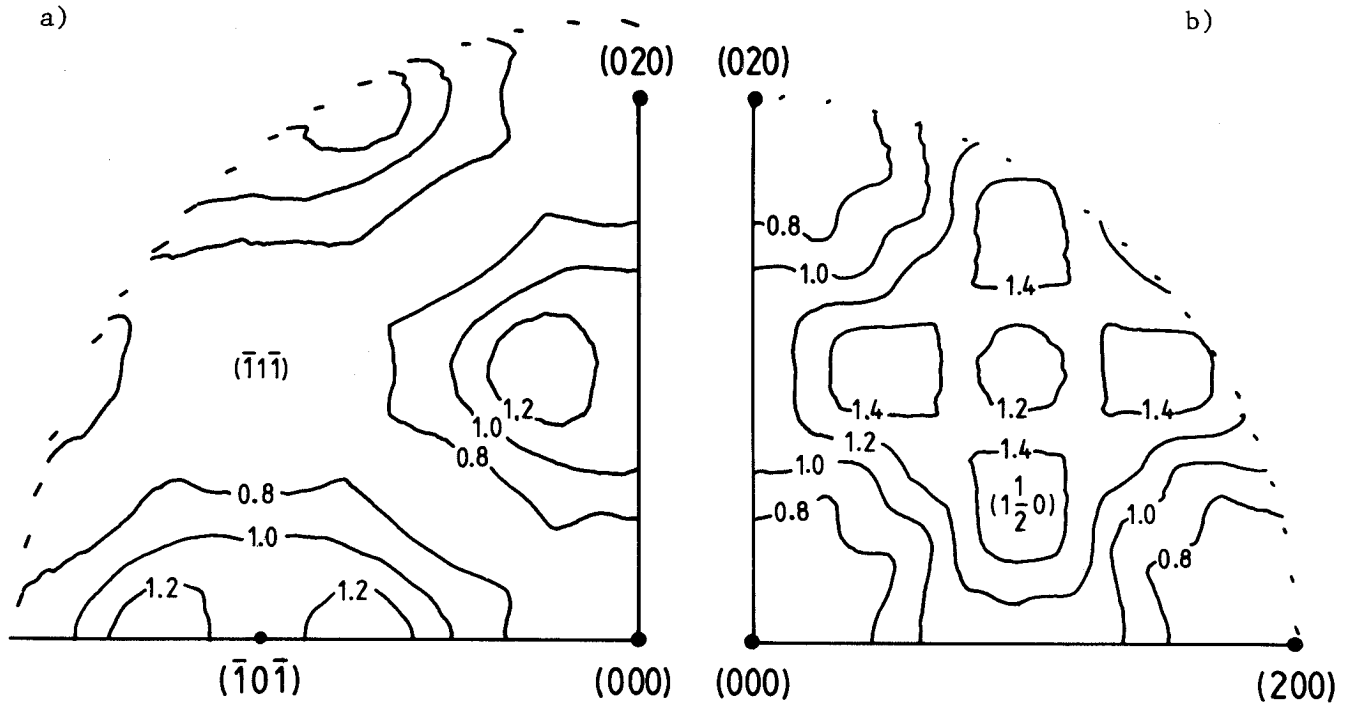


Abb. 16. Höhenliniendiagramm der separierten Streubeiträge der Nahordnung
normiert auf die Laue-Streuung
a) (110)-Ebene, b) (100)-Ebene

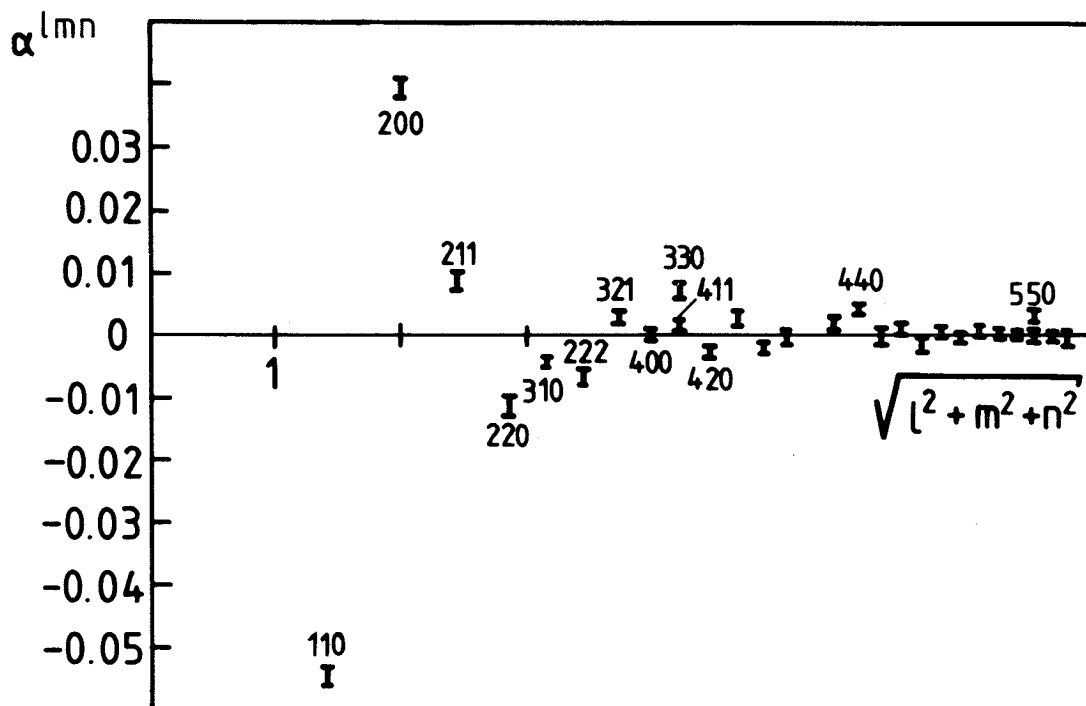


Abb. 17. Nahordnungsparameter $\alpha^{\ell mn}$

Die Nahordnungsparameter sind relativ klein im Vergleich zu anderen veröffentlichten Untersuchungen, z.B. an $\text{CuAl}_{0.16}$ (Borie, 1964), $\text{NiW}_{0.1}$ (Ammens, 1968), Ni_4Mo (Chakravarti, 1974), Ni_3Fe (Lefebvre, 1980). Das liegt daran, daß der hier untersuchte Gleichgewichtszustand des $\text{NiCr}_{0.11}$ bei $T = 560^\circ\text{C}$ noch weit von der Phasengrenzlinie geordneter Strukturen entfernt liegt.

Ein besonders wichtiges Ergebnis ist, daß die Nahordnungsparameter α^l ein Maximum in der Streuung bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ beschreiben (Abb. 16b). Bisher wurde schon ein anderer Nahordnungszustand der NiCr -Legierung mit der Methode der Neutronenstreuung untersucht (Vintaykin, 1967). Ihre einkristalline Probe Ni_2Cr wurde 100 Stunden bei 500°C ausgelagert, also bei einer Unterkühlung von etwa 80°C gegenüber der Ordnungs-Unordnungsübergangstemperatur beim Aufheizen. Das von Ihnen veröffentlichte Streubild in $[110]$ Richtung zeigt diffuse Maxima bei $(2/3 \ 2/3 \ 0)$ und $(4/3 \ 4/3 \ 0)$, das ist die Lage der Überstrukturreflexe der ferngeordneten Ni_2Cr -Struktur. Die aus der Messung bestimmten acht Nahordnungsparameter zeigen jedoch mit denen der ferngeordneten Ni_2Cr -Struktur nur wenig Gemeinsamkeiten, wie Tabelle 5 zeigt. Leider machen die Autoren keine Angaben über die diffuse Streuintensität an der Stelle $(1 \frac{1}{2} 0)$. Vergleicht man nämlich diese Nahordnungsparameter mit den hier bestimmten für $\text{NiCr}_{0.11}$, so stimmen die Vorzeichen bis auf einen Wert überein, so daß man auch ein ähnliches Streubild erwarten würde.

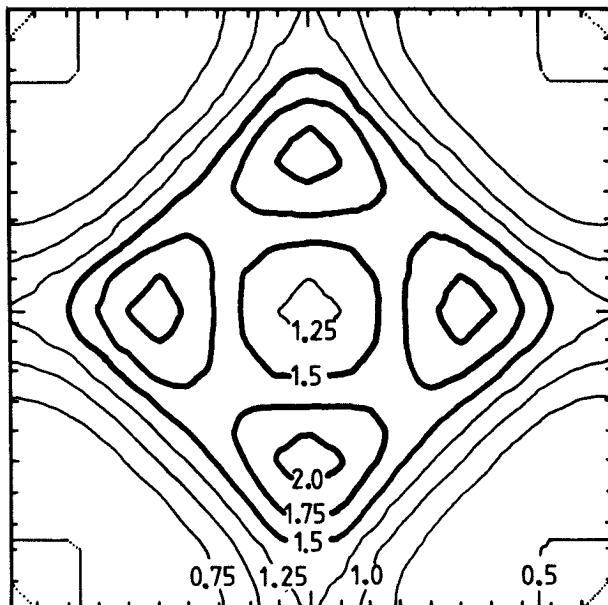


Abb. 18. Berechnetes Höhenliniendiagramm für Ni_2Cr bei 500°C aus den (von Vintaykin, 1967) veröffentlichten Nahordnungsparametern, Intensität normiert auf die Laue-Streuung.

Das Ergebnis eigener Berechnungen der diffusen Streuintensität aus den veröffentlichten Nahordnungsparametern, dargestellt im Höhenliniendiagramm, Abb. 18, zeigt dann auch, daß das eigentliche Nahordnungsmaximum der nahgeordneten Ni_2Cr -Legierung ebenso wie das der hier untersuchten $\text{NiCr}_{0.11}$ -Legierung bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ zu finden ist. Anscheinend haben die Autoren in der Erwartung, daß dicht bei dem Phasenübergangspunkt zur ferngeordneten Ni_2Cr -Struktur die Fluktuationen mit dem Wellenvektor der ferngeordneten Phase $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ dominant werden, das Gebiet des reziproken Gitters um den Punkt $(1 \frac{1}{2} 0)$ nicht beachtet.

Für die Auswertung der Ni_2Cr -Messung wurden die Beiträge der Gitterverzerrung als gering abgeschätzt und vernachlässigt. Fehler der erhaltenen Parameter α wurden nicht angegeben.

Es wurden auch bereits Nahordnungszustände der chemisch ähnlichen Legierungen $\text{NiW}_{0.1}$ (Ammons, 1968) und Ni_4Mo (Chakravati, 1974) untersucht. Für beide Legierungen wurde auch das Nahordnungsmaximum in der Streuung bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ gefunden. Die Nahordnungsparameter sind zum Vergleich in Tab. 5 aufgelistet, beschreiben jedoch im Gegensatz zu den hier gemessenen Nichtgleichgewichtszustände. Demnach sind die Nahordnungsparameter für $\text{NiW}_{0.1}$ den hier gemessenen für $\text{NiCr}_{0.11}$ ähnlicher als es die der Ni_4Mo -Legierung sind. So stimmen die Vorzeichen der ersten zehn Nahordnungsparameter für $\text{NiCr}_{0.11}$ und $\text{NiW}_{0.1}$ bis auf einen im Vorzeichen überein.

Kürzlich wurden die Paarkorrelationen in einer ternären Legierung $\text{Fe}_{0.56}\text{Ni}_{0.21}\text{Cr}_{0.7}$ experimentell untersucht (Bley, 1982). Wie Tab. 5 zeigt, sind interessanterweise die Verhältnisse der ersten drei Nahordnungsparameter α^{ℓ} (NiCr) für die NiCr -Paarkorrelationen in der ternären Legierung den Verhältnissen in der hier gemessenen binären Legierung sehr ähnlich. Dennoch sind im allgemeinen Fall keine Rückschlüsse von den Paarkorrelationen in einer binären Legierung auf die der ternären Legierungen oder auch umgekehrt möglich. Für die FeNi -Paarkorrelationen findet man in der binären Legierung eine Ordnungstendenz (Lefebvre, 1980), in der ternären Legierung jedoch die Andeutung der Entmischung (Bley, 1982).

Die Bedeutung der Lage des Nahordnungsmaximums bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ liegt darin, daß sich hiermit die Tendenz zur Überstrukturbildung mit dem Reflex $(1 \frac{1}{2} 0)$ offenbart.

Die Ordnungsstruktur mit einem Überstruktureflex bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ ist, wie Abb. 19 zeigt, Ni_2Cr_2 , die durch die paarweise Folge von (210)-Ebenen mit gleichen Besetzungen (NiNiCrCr) gebildet wird. Sie ist eher mit den gemessenen Nahordnungsfluktuationen vergleichbar als die Ni_3Cr -Struktur, da Ni_3Cr zusätzlich zum $(1 \frac{1}{2} 0)$ -Reflex noch einen Überstruktureflex bei (100) und einen an der symmetrisch äquivalenten Stelle (110) besitzt.

Der Vergleich der gemessenen Nahordnungsparameter mit den theoretischen Werten für die denkbaren Fernordnungsstrukturen Ni_2Cr_2 , Ni_3Cr und der experimentell bekannten Struktur Ni_2Cr in Tab. 5 zeigt, daß keine eindeutige Zuordnung der gemessenen Nahordnung zu einer der Fernordnungsstrukturen möglich ist.

Im Gegensatz zu dem Modell einer homogenen Nahordnung wird auch gelegentlich das Modell einer dispersen Nahordnung (Aubauer, 1977) diskutiert, bei dem man sich vorstellt, daß die Nahordnung aus kleinen Keimen mit einer fast perfekten Fernordnungsstruktur und einem insgesamt geringen Volumenanteil in der Nickelmatrix gebildet wird. Dieses Modell einer dispersen Nahordnung kann jedoch für $\text{NiCr}_{0.11}$ ausgeschlossen werden. Eine lokale Chromanreicherung, in unserem Fall Ni_2Cr_2 , würde zu einer Änderung der Streulängendichte mit einem Wiederanstieg der Streuung für kleine Winkel führen, der jedoch nicht beobachtet wurde. Auch die Breite des Nahordnungsmaximums von ca. $1 \text{ \AA}^{-1}$ führt auf eine Kohärenzlänge von etwa $6 \text{ \AA}$, die kleiner ist als die Länge der Ni_2Cr_2 -Elementarzelle. Deshalb ist diese Beschreibung in diesem Fall nicht zutreffend.

In dem üblichen Modell einer homogenen Nahordnung geht man von der Vorstellung aus, daß die Nahordnung durch lokale Fluktuation der Gitterplatzbesetzung in zusammenhängenden bzw. sich durchdringenden Bereichen beschrieben werden kann. Die Wellenvektoren der häufigsten Fluktuationen, die man auch als Konzentrationswellen interpretieren kann, sind durch den Streuvektor des Nahordnungsmaximums festgelegt.

Diese Fluktuationen sind Ausdruck der zwischenatomaren Wechselwirkungen. Wie die Krivoglaz-Clapp-Moss-Gleichung zeigt (Gl. (5.1.1)), bestimmt das Minimum der Fouriertransformierten des Paarwechselwirkungspotentials die Lage des Nahordnungsmaximums bei $(1 \frac{1}{2} 0)$.

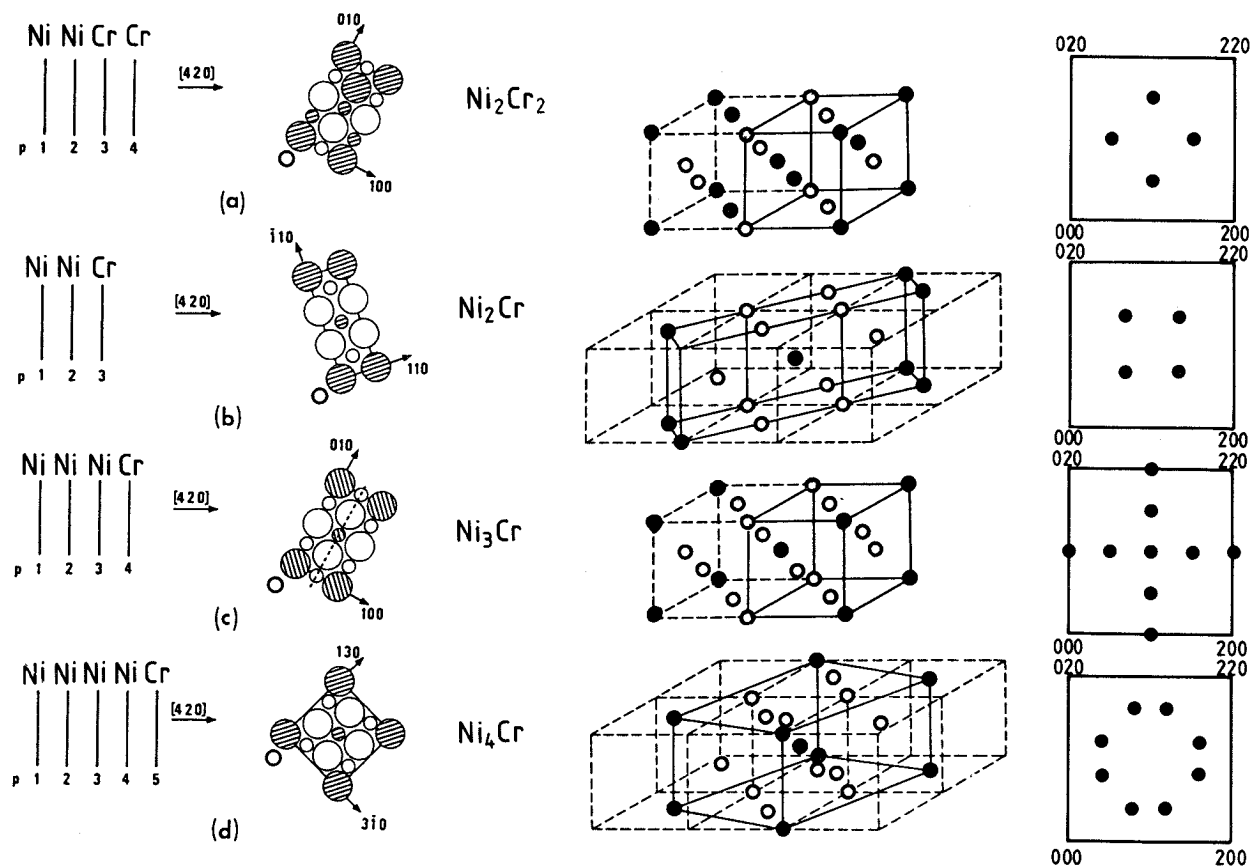


Fig. 19. Ordnungsstrukturen für das NiCr-System, charakterisiert durch aufeinanderfolgende und verschieden besetzte (420) Ebenen (1. Spalte), Aufsicht auf (001)-Ebenen (2. Spalte), große Kreise sind in der Ebene, kleine unmittelbar darüber oder darunter, offene Kreise für Ni, schraffierte Kreise für Cr, kohärent im kfz-Gitter liegende Elementarzellen (3. Spalte), (001)-Ebene des reziproken Gitters mit Überstrukturreflexen (4. Spalte).

Tabelle 5

Vergleich der gemessenen Nahordnungsparameter α^{ℓ} für $\text{NiCr}_{0.11}$ mit denen anderer Messungen
bzw. geordneter Phasen

			Vintaykin, 1967		Ammons, 1968		Chakravarti, 1974		α^{ℓ} (NiCr)		α^{ℓ} für Fernordnung in		
ℓ	ℓ_{mn}	NiCr _{0.11}	Ni ₂ Cr	$T_a = 500^{\circ}\text{C}$	NiW _{0.1}	Ni ₄ Mo	Fe _{0.56} Cr _{0.21} Ni _{0.23}			Ni ₂ Cr ₂	Ni ₂ Cr	Ni ₃ Cr	
0	000	0.998			1.598	1.587	0.9375	1	1	1	1	1	
1	110	-0.0543	-0.107		-0.082	-0.204	-0.1476	-0.3		-0.25	-0.3	-0.3	
2	200	0.0394	+0.064		0.024	-0.010	0.1193	0.3		0.0	0.5	0.5	
3	211	0.0088	+0.042		0.019	0.114	0.0116	0.3		0.25	0.1	0.1	
4	220	-0.0114	-0.037		-0.048	-0.072	0.0022	-0.3		-0.25	0.1	0.1	
5	310	-0.0043	-0.007		-0.021	-0.064	-0.0061	-0.3		0.0	-0.3	-0.3	
6	222	-0.0068	-0.009		-0.028	-0.123	0.0011	-1.0		0.25	-0.3	-0.3	
7	321	0.0029	-0.008		-0.002	0.034	-0.0044	0.3		-0.25	0.1	0.1	
8	400	0.0002	+0.017		0.001	0.110	0.0131	1.0		0.0	1.0	1.0	
9	330	0.0070			0.010	0.005	0.0049	-0.3		1.0	-0.3	-0.3	
10	411	0.0014			0.004	-0.046	-0.0133	-0.3		0.25	-0.3	-0.3	

4.3 Diskussion der Gitterverzerrungsparameter

Die in Kap. 4.1 berechneten Gitterverzerrungsparameter δ^ℓ sind in Tab. 4 aufgelistet und in Abb. 20 dargestellt. Die Werte für die Parameter δ^ℓ sind insgesamt klein gegenüber den Werten für die Nahordnungsparameter α^ℓ . Insbesondere der Parameter $\delta^1 = -0.00011 \pm 0.00015$ weist auf sehr geringe Gitterverzerrungen zwischen nächsten Nachbarn hin. Der Wert für Verzerrungen zwischen übernächsten Nachbarn $\delta^2 = -0.00077 \pm 0.00007$ ist betragsmäßig dagegen deutlich größer.

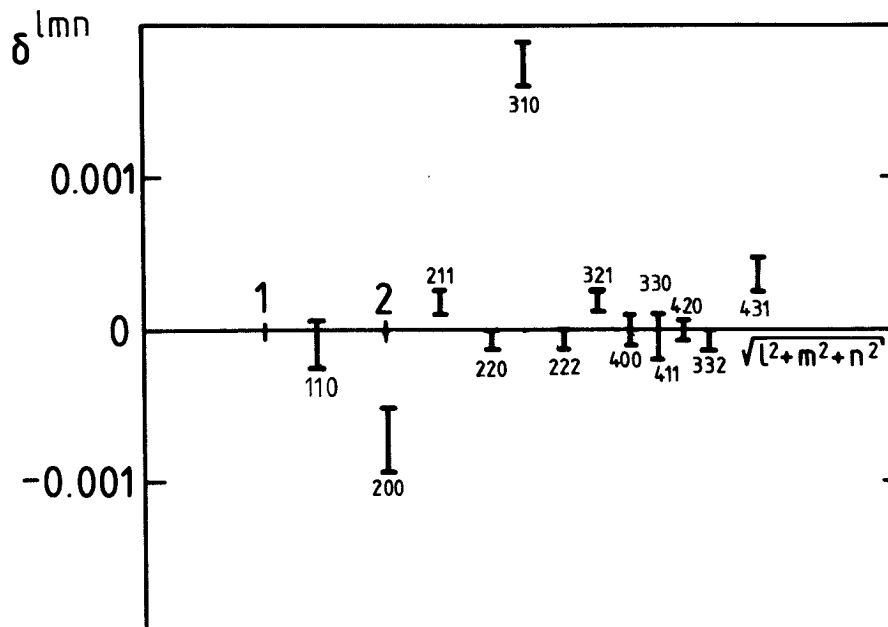


Abb. 20. Gitterverzerrungsparameter $\delta^{\ell mn}$

Zur Diskussion der Verschiebungen $\underline{u}_{ij}^\ell$, die aus den Verzerrungsparametern δ^ℓ resultieren, sei daran erinnert, daß die δ^ℓ in der Näherung radialer Verschiebungen bestimmt wurden. Diese Näherung ist in den Hauptsymmetrie-richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ exakt erfüllt. Für die anderen Richtungen, z.B. $\langle 211 \rangle$, $\langle 310 \rangle$ usw. ist die Näherung unter Umständen jedoch nicht mehr gerechtfertigt (Lefebvre, 1980; Ohshima, 1976).

Unter der in unserem Fall zutreffenden Annahme $\alpha^\ell \ll 1$ erhält man mit Gl. (2.2.8) und den Streulängen f_{Ni} und f_{Cr} (Tab. 5) aus Gl. (2.2.16)

$$\underline{u}_{CrNi}^\ell \approx 0.32 \underline{R}^\ell \delta^\ell$$

Aus dieser Beziehung zwischen den Verschiebungen u_{NiCr}^{ℓ} und den Verzerrungsparametern δ^{ℓ} folgt, daß die mittlere Verschiebung zwischen nächsten Nickel-Chrom-Nachbarn

$$|u_{\text{NiCr}}^1| = (-1.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$$

und zwischen übernächsten

$$|u_{\text{NiCr}}^2| = (-9.0 \pm 1.1) \cdot 10^{-4} \text{ \AA} \quad \text{beträgt.}$$

Die anderen Werte sind mit ihren Fehlern in der Tab. 6 aufgeführt. Eine experimentelle Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter in NiCr (Karmazin, 1979) ergab für $\text{NiCr}_{0,11}$ gegenüber dem reinen Ni-Gitter eine geringfügige Aufweitung von $\frac{\Delta a}{a} = 1.1 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 6

Verschiebungen zwischen Chrom und Nickel
gegenüber dem mittleren Gitterabstand für $\alpha \ll 1$

ℓ	hmn	$\frac{u_{\text{CrNi}}^{\ell}}{10^{-4} \text{ \AA}}$	$\frac{\Delta u_{\text{CrNi}}^{\ell}}{10^{-4} \text{ \AA}}$
1	110	- 1.0	1.2
2	200	- 9.0	1.1
3	211	+ 6.6	1.0
4	220	- 2.4	0.7
5	310	+ 33.3	0.8
6	222	- 2.2	0.6
7	321	+ 10.6	1.1
8	400	- 2.1	0.5
9	330	+ 1.2	0.5
10	411	- 6.0	1.0
11	420	+ 4.3	0.5
12	332	- 2.4	0.5
13	422	- 0.3	0.3
14	431	+ 13.6	0.9
15	510	+ 0.3	0.3

Das negative Vorzeichen in den u_{CrNi}^1 und u_{CrNi}^2 bedeutet demgegenüber, daß sich der Abstand zwischen nahen Ni und Cr-Nachbarn verringert, obwohl die makroskopische Gitteraufweitung positiv ist.

Eine Zunahme des Abstandes zwischen Ni-Cr-Paaren findet man hauptsächlich für die Abstandvektoren $\langle 211 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 321 \rangle$, $\langle 420 \rangle$, $\langle 431 \rangle$. Die größte Verschiebung tritt zwischen $\langle 310 \rangle$ Ni-Cr Nachbarn auf. Sie ist positiv und beträgt etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Å. Es fällt auf, daß das Verschiebungsfeld anisotrop ist. Die Verschiebungen zwischen Ni-Cr-Atomen sind für etwa gleiche Abstände in den Hauptsymmetrierichtungen kleiner und zumeist negativ im Vergleich zu den Verschiebungen in den anderen Richtungen. Bei diesem Vergleich ist jedoch zu beachten, daß die experimentellen Werte der δ^{ℓ} außerhalb der Hauptsymmetrierichtungen durch die radiale Näherung mit einem zusätzlichen, systematischen Fehler behaftet sind.

Insgesamt führen die bestimmten Gitterverzerrungsparameter, und damit auch die Verschiebungen, zu einem Verlauf der Verzerrungsstreuung, vgl. Abb. 12, der die aus der positiven Gitterparameteränderung erwartete Absenkung des Wirkungsquerschnittes von den Bragg-Reflexen, vgl. Abb. 2, qualitativ richtig beschreibt.

Auf Grund der geringen Verschiebungen kann die lineare Entwicklung in den Verschiebungstermen für die Verzerrungsstreuung Gl. (2.2.19) gerechtfertigt werden. Eine einfache Abschätzung, für welche Streuvektoren die quadratischen Streuterme relevant werden, ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Für die Absenkung des Wirkungsquerschnitts auf den Wert Null ist der quadratische Streuterm gerade so groß wie der in der linearen Entwicklung berücksichtigte Wirkungsquerschnitt. Für Streuvektoren, die dichter am Bragg-Reflex liegen, dominiert die hier vernachlässigte Huang-Streuung. In der vorliegenden Messung ist die Huang-Streuung durch die experimentelle Q -Auflösung bereits von der Bragg-Streuung überdeckt. Wie der Vergleich zwischen der in Abb. 2 dargestellten, berechneten Verzerrungsstreuung und der in dem Höhenliniendiagramm, Abb. 11, gezeigten gemessenen Streuintensität zeigt, ist der von der Bragg-Streuung beeinflusste und daher für die Anpassung der Parameter α^{ℓ} und δ^{ℓ} ausgesparte Bereich deutlich größer als der Streubereich, in dem die Huang-Streuung signifikant wird.

4.4 Häufigkeitsanalyse der Nahordnungskonfigurationen

Die Häufigkeitsanalyse der Nahordnungskonfigurationen ist eine Methode, mit deren Hilfe man möglicherweise eine detailliertere Einsicht in die Nahordnungsstruktur gewinnt, als durch die bloße Kenntnis der Nahordnungsparameter. In diesem Verfahren (Gehlen, 1965) werden zunächst die gemessenen Nahordnungsparameter in einem Modellkristall simuliert. Durch eine statistische Analyse der so erhaltenen Konfigurationen des Modellkristalls (Clapp, 1971) lassen sich zusätzlich zu den in den Nahordnungsparametern enthaltenen Paarkorrelationen auch Aussagen über Vielteilchenkorrelationen gewinnen. Physikalische Grundlage dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß die höheren Korrelationsfunktionen bereits sehr stark durch die Paarkorrelation festgelegt bzw. eingeschränkt sind (Gragg, 1971). In dieser Arbeit wurde ein Modellkristall bestehend aus 13824 Atomen mit der Zusammensetzung $c_{Cr} = 0.11$ und $c_{Ni} = 0.89$ erzeugt. Bei dieser Größe des Modellkristalls ist die notwendige Voraussetzung gut erfüllt, daß seine linearen Abmessungen groß gegenüber der Korrelationslänge der Nahordnung sind.

Ausgehend von der Zufallsverteilung wurde die Nahordnung durch Platzwechsel von statistisch herausgegriffenen NiCr-Paaren simuliert, d.h. die Platzwechsel wurden jeweils nur dann durchgeführt, wenn sie eine Änderung der Nahordnungsparameter von den Werten der Zufallsverteilung zu der gemessenen hin bewirkten.

Auf diese Weise wurden die ersten 22 Nahordnungsparameter sukzessiv innerhalb ihrer gemessenen Fehlergrenzen in dem Modellkristall reproduziert. Damit wurde die in üblichen Programmen gemachte Beschränkung auf eine Simulation der α^L Parameter nur der 6 ersten Schalen vermieden. Die in der Literatur häufig zu findende Behauptung (Gehlen, Cohen, 1965), daß durch die Vorgabe der Nahordnungsparameter der ersten Schalen auch die restlichen festgelegt sind, ist nach eigenen Erfahrungen unzutreffend.

Im nächsten Schritt wurde an Hand dieses Modellkristalls die Häufigkeitsverteilung der Konfigurationen um die Chromatome untersucht. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, die zu diesem Zweck nur die nächste Nachbarschaftsschale $\langle 110 \rangle$ betrachteten, wurde im vorliegenden Fall erstmals eine

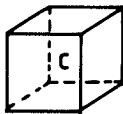
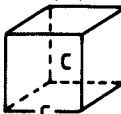
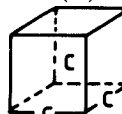
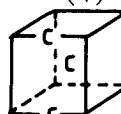
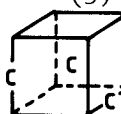
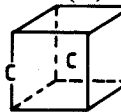
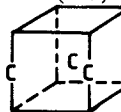
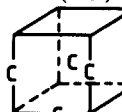
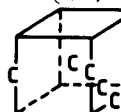
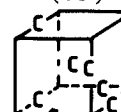
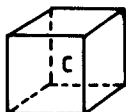
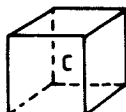
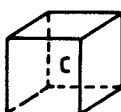
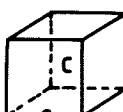
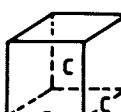
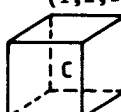
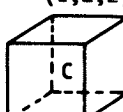
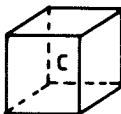
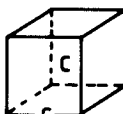
$\langle 110 \rangle$		(1) 46%(24.7%) (2) 13%(13.8%) (3) 7.6%(9.1%) (4) 0.7%(2.0%) (5) 1.6%(2.6%) (6) 3.7%(3.4%) (14) 3.3%(3.0%) (25) 3.2%(4.5%) (41) 3.0%(3.7%) (65) 3.6%(3.6%)				
$\langle 110 \rangle$ 	$\langle 200 \rangle$ (1,1) 15.3%(14.0%) (1,2) 11.3%(4.5%) (1,3) 8.8%(3.9%) (1,6) 6.3%(1.4%) (2,1) 4.8%(6.8%) (2,2) 3.0%(3.0%)					
$\langle 110 \rangle$ 	$\langle 200 \rangle$   		$\langle 220 \rangle$ (1,1,1) 4.5%(3.0%) (1,1,2) 1.8%(2.0%) (1,1,3) 1.2%(0.9%) (1,2,1) 3.0%(1%) (1,2,2) 2%(1%) (1,3,1) 1.4%(0.6%) (1,3,2) 2.4%(1%)			

Abb. 21. Relative Häufigkeiten der Konfigurationstypen [obere Beschriftung] für Nahordnung (Unordnung) [untere Beschriftung] mit einem Chromatom hier mit C abgekürzt in der Mitte [Nickelatome sind nicht abgebildet] Kantenmitten der Würfel bezeichnen die 12 Plätze der $\langle 110 \rangle$ bzw. $\langle 220 \rangle$ Umgebung Ecken der Rhomboeder bezeichnen die 6 Plätze der $\langle 200 \rangle$ Umgebung

systematische Konfigurationsanalyse der drei Nachbarschaftsschalen $\langle 110 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ durchgeführt. Im kubisch-flächenzentrierten Gitter gibt es in der nächsten Nachbarschaftsumgebung $\langle 110 \rangle$ $2^{12} = 4096$ Konfigurationsmöglichkeiten für Chrom- und Nickelatome. Mit Hilfe der 48 Symmetrioperationen für das kfz-Gitter können die 4096 Konfigurationen auf 144 symmetrisch unterscheidbare zurückgeführt werden, die in der Literatur auch Clappsche Konfigurationen genannt werden (Clapp, 1971). Mit Hilfe einer Tabelle können die 4096 Konfigurationen der $\langle 110 \rangle$ Umgebung hinsichtlich ihrer Symmetrie klassifiziert und die Häufigkeiten der 144 symmetrisch äquivalenten Konfigurationen schnell und einfach ausgezählt werden.

Da die Länge der Tabelle mit der Zahl der betrachteten Plätze exponentiell wächst, können weitere Schalen nur schwerlich in die Betrachtung einbezogen werden.

In dieser Arbeit wurden dennoch die zweiten $\langle 200 \rangle$ und vierten $\langle 220 \rangle$ Nachbarschalen mit untersucht. Zur Vereinfachung wurde die Symmetriebetrachtung der Konfigurationen jedoch in den verschiedenen Schalen um ein herausgegriffenes Atom unabhängig voneinander durchgeführt. Die Einbeziehung auch der dritten Schale der $\langle 211 \rangle$ Nachbarn führt jedoch zu $2^{24} (>10^7)$ Konfigurationsmöglichkeiten. Sie ist damit der Analyse nicht mehr zugänglich.

Insgesamt lassen sich in der Analyse der $\{110\}$, $\{200\}$ und $\{220\}$ Umgebungen $144 \times 10 \times 144 = 207360$ Konfigurationen unterscheiden. Die Häufigkeiten der wichtigsten Konfigurationen sind mit der Häufigkeitsverteilung eines Kristalls mit regelloser Verteilung der Cr-Atome verglichen worden und in der Abb. 21 gezeigt. Gegenüber der Zufallsverteilung läßt die Betrachtung der ersten Schale allein für die Nahordnung eine deutliche Zunahme des Konfigurationstypes (1) erkennen. Das ist eine Konfiguration, bei der ein Chromatom keinen direkten Chromnachbarn mehr besitzt. Das ist ein direkter Ausdruck der durch das negative α^1 bewirkten Nahordnungstendenz. Die Häufigkeit der Konfiguration mit nur einem Cr-Atom in der $\langle 110 \rangle$ Schale um ein Cr-Atom bleibt dagegen durch die Nahordnung in etwa unverändert. Betrachtet man die vier Konfigurationen mit zwei Cr-Atomen in der $\langle 110 \rangle$ Schale, findet man die Tendenz, daß die gestreckte Konfiguration, Typ (6), den anderen gegenüber geringfügig bevorzugt vorkommt. Die Häufigkeiten der anderen Typen nehmen relativ zu denen der Zufalls-

verteilung ab oder bleiben etwa unverändert. Die totale Häufigkeit der im Diagramm gezeigten Konfigurationstypen beträgt für den nahgeordneten Modellkristall 85.7%.

Unter Einbeziehung der zweiten Schale $\langle 200 \rangle$ zeigte sich, daß von den möglichen Konfigurationen, die in der ersten Schale $\langle 110 \rangle$ kein Cr-Atom besitzen, die Typen (1,1), (1,2), (1,3) und (1,6) deutlich dominieren. Sie repräsentieren 91% aller Konfigurationen mit nur Nickelatomen in der $\langle 110 \rangle$ Schale. Gegenüber der Zufallsverteilung ändert sich die Häufigkeit für den Typ (1,1) mit nur Ni-Atomen in der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 200 \rangle$ Schale um ein Cr-Atom kaum. Dagegen ist ein deutlicher Anstieg für die Häufigkeit der anderen Konfigurationen zu beobachten, bei denen ein bis vier Atome auf den sechs Plätzen der $\langle 200 \rangle$ Schale sitzen, wozu auch noch die Typen (1,4) und (1,5) gehören, die in der Abb. 20 nicht dargestellt sind. Die Häufigkeit des Typs (1,4) beträgt ca. 1% für Nahordnung und weniger als 1% bei Unordnung, die des Typs (1,5) beträgt ca. 2% für Nahordnung und weniger als 1% bei Unordnung. Diese Abweichung der Ni-Atome und Bevorzugung der Cr-Atome in der $\langle 200 \rangle$ Schale um ein Cr-Atom entspricht dem positiven Wert des zweiten Nahordnungsparameters. Aus den Typen (1,2) bis (1,6) können $\langle 100 \rangle$ Reihen aus Chromatomen gebildet werden. Solche $\langle 100 \rangle$ Reihen der Minoritätsatome sind für Ni_4Mo (Chakravarti, 1974), $\text{CuAl}_{0.145}$ (Houska, 1959) und $\text{NiW}_{0.1}$ (Gragg, 1971) als charakteristische Struktur gefunden worden. Die Konfigurationen (2,1) und (2,2) besitzen in der $\langle 110 \rangle$ Schale ein Cr-Atom. Die Häufigkeit des Typs (2,1) nimmt im nahgeordneten Zustand ab, die des Typs (2,2) bleibt unverändert.

Die Einbeziehung der $\langle 220 \rangle$ Schale zeigt eine relative Zunahme für die Typen (1,2,1), (1,2,2), (1,3,1), (1,3,2). Das heißt, daß die häufigen und charakteristischen Konfigurationstypen (1,2) und (1,3) mit der Chromanreicherung in der zweiten Schale in der $\langle 220 \rangle$ Schale dann bevorzugt von Nickelatomen umlagert sind.

Eine unvoreingenommene Interpretation der so ermittelten Konfigurationshäufigkeiten ist schwierig, denn die Abweichungen von der regellosen Verteilung sind zum großen Teil noch gering. Ein weiterer, wichtiger Gesichtspunkt ist, daß die $\langle 211 \rangle$ Schale nicht in die Diskussion einbezogen werden konnte, da, wie das Nahordnungsmaximum bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ erwarten läßt, gerade in den $\langle 200 \rangle$ und $\langle 211 \rangle$ Richtungen der (210) Ebenen ausgeprägtere Korrelationen auftreten sollten. Der Vergleich mit möglichen Ordnungs-

strukturen, z.B. Ni_3Cr oder Ni_2Cr , wird zusätzlich durch die Größe der Elementarzellen dieser Strukturen erschwert. Die offensichtliche und einfach zu erhaltende Information aus der oben beschriebenen Analyse, nämlich die Bevorzugung ungleicher nächster und gleicher übernächster Nachbarn, war dagegen bereits aus der Kenntnis des Vorzeichens der ersten zwei Nahordnungskoeffizienten α^1 und α^2 bekannt.

Im Gegensatz zu der hier vorliegenden Nahordnung dürften die Ergebnisse einer solchen erweiterten Konfigurationsanalyse, wie sie hier durchgeführt wurde, im Falle einfacherer Ordnungslegierungen mit kleineren Elementarzellen der Fernordnung, z.B. Cu_3Au , insbesondere im Fall der Entmischungssysteme, leichter zu interpretieren sein.

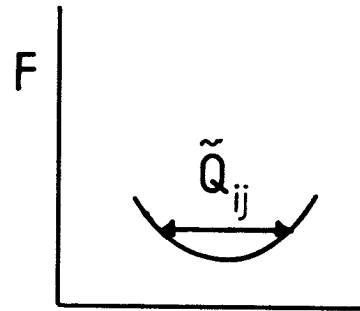
5 BESTIMMUNG DER WECHSELWIRKUNGEN AUS DEN GEMESSENEN NAHORDNUNGSKOEFFIZIENTEN

5.1 Hochtemperaturnäherung

Für das übliche Verfahren, die Paarwechselwirkungen aus der gemessenen Nahordnung zu bestimmen, wird eine Formel benutzt, die unabhängig voneinander von Krivoglaz (1969) und Clapp und Moss (1966) hergeleitet wurde. Um die dafür getroffenen Näherungen verständlich zu machen, werden die Ideen der Herleitung kurz skizziert.

Für endliche Temperaturen ist für einen Gleichgewichtszustand einer Legierung der Erwartungswert der Amplituden der Konzentrationsfluktuationen, das ist die Fouriertransformierte $\tilde{Q}_{ij}$ der Paarkorrelationsfunktion q_{ij} , proportional zum Kehrwert der Krümmung der

Freien Energie an ihrem Minimum, siehe Skizze. Diese harmonische Näherung ist für kleine Fluktuationen immer zutreffend, es sei denn, der quadratische Term der Freien Energie wäre exakt Null. Um jedoch die zweite Ableitung der Freien Energie nach den Amplituden der Besetzungsfluktuationen bilden zu können, ist zuvor die Freie Energie für endliche Temperaturen zu bestimmen. Das



führt auf das Problem, daß der Erwartungswert für die Konfigurationsenergie (siehe Gl. (2.3.6)) a priori nicht bekannt ist. Für hohe Temperaturen sind jedoch die Korrelationen klein, so daß der Beitrag der Ordnungsenergie E_0 gegenüber der idealen Mischungsenergie E_u vernachlässigt werden kann. In dieser Näherung kann die Differentiation nach den Konzentrationen durchgeführt werden, und man erhält bei der Beschränkung auf Paarwechselwirkungen (Krivoglaz, 1969; Clapp, Moss, 1966):

$$\tilde{\alpha}(\underline{q}) = (1 + 2 c_A c_B \tilde{V}(\underline{q})/K_B T)^{-1} \quad (5.1.1)$$

mit der Fouriertransformierten der Nahordnungsparameter

$$\tilde{\alpha}(\underline{q}) = \sum_{\ell} \alpha^{\ell} e^{i \underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} \quad (5.1.1.a)$$

und der Fouriertransformierten der Paarwechselwirkungen

$$\tilde{V}(\underline{q}) = \sum_{\ell} V^{\ell} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} \quad (5.1.1.b)$$

Obwohl also alle Korrelationen in den Besetzungen für die Herleitung vernachlässigt wurden, können umgekehrt aus der Kenntnis dieser Korrelationen die Wechselwirkungen V^{ℓ} doch berechnet werden. Neben der Näherung, daß die Paarkorrelationen für hohe Temperaturen verschwinden, kann auch ein Zusammenhang zwischen $\tilde{\alpha}(\underline{q})$ und $\tilde{V}(\underline{q})$ für die Näherung hergeleitet werden, daß die Paarkorrelationen für kleine Konzentrationen c_B verschwinden (Krivoglaz, 1969), mit dem gleichen Ausdruck (5.1.1) im Grenzfall

$$e^{-V^{\ell}/K_B T} \approx 1 - V^{\ell}/K_B T \quad (5.1.2)$$

Durch Auflösen der Gl. (5.1.1) nach $\tilde{V}(\underline{q})$ kann man die Paarwechselwirkungen V^{ℓ} durch Fouriertransformation aus den Meßdaten berechnen

$$\sum_{\ell} V^{\ell} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}^{\ell}} = \frac{K_B T}{2c_A c_B} \frac{1 - I_{SRO}(\underline{q})}{I_{SRO}(\underline{q})} = \tilde{V}(\underline{q}) \quad (5.1.3)$$

Hierbei ist die auf den Wert der Laue-Streuung normierte Nahordnungsstreuung intensität $I_{SRO} \equiv \tilde{\alpha}(\underline{q})$.

Ein Problem stellen die statistischen Fehler der Meßpunkte dar, die bei der Ausführung der Fourierinversion nicht berücksichtigt werden können. Der wichtigste Beitrag für V^{ℓ} stammt von dem Minimum des Wechselwirkungspotentials $V(\underline{q})$. Da das Minimum von $V(\underline{q})$ an der Stelle des Maximums der Nahordnungsstreuung liegt, ist der statistische Fehler $\rho(\tilde{V}(\underline{q}))$ für $\tilde{V}(\underline{q})$ hier klein.

In dieser Arbeit wurden die Paarwechselwirkungen mit der in Kap. 4.1 für die Bestimmung der α^{ℓ} und δ^{ℓ} beschriebenen Auswertemethode bestimmt. Mit der Nomenklatur von Kap. 4.1 entspricht x_K der Paarwechselwirkung V^{ℓ} , die Koeffizienten Matrix A_{KK} , den Funktionen $\cos \underline{Q}_K \cdot \underline{R}_K^{\ell}$, und die I_K , den aus der Nahordnungsstreuung berechneten Wert für $\tilde{V}(\underline{q}_K)$. Für die Nahordnungsstreuung wurden nicht die Werte gewählt, die sich aus der Fouriertransformation der experimentellen Nahordnungsparameter unmittelbar ergeben, vielmehr wurde $I_{SRO}(\underline{Q}_K)$ durch die Differenz aus gemessener diffuser Streuung und dem Streubeitrag der Gitterverzerrungen bestimmt, um

die Streuung der Werte zu erhalten. Die Fehlerquadratsumme wurde entsprechend dem relativen, statistischen Fehler $\rho(\tilde{V}(Q_K))$ gewichtet:

$$\rho(V(Q_K)) = I_{SRO}(Q_K)^2 \rho(I_{SRO}(Q_K)) \frac{2c_A c_B}{K_B T}$$

Auf diese Weise wurden 35 Paarwechselwirkungsenergien bestimmt. Die Werte für V^ℓ und deren Fehler sind in Tabelle 7 aufgeführt und in Abb. 22 dargestellt.

Tabelle 7
Paarwechselwirkungen

ℓ	ℓ_{mn}	Hochtemperatur- näherung		Inverse Monte-Carlo-Methode Platzwechsel		Austausch		μ meV
		$\frac{V^\ell}{\text{meV}}$	$\frac{\Delta V^\ell}{\text{meV}}$	$\frac{V^\ell}{\text{meV}}$	$\frac{\Delta V^\ell}{\text{meV}}$	$\frac{V^\ell}{\text{meV}}$	$\frac{\Delta V^\ell}{\text{meV}}$	
0	000	0.017	0.005					342±40
1	110	22.5	±0.45	25.9	±0.3	26.8	±1.0	
2	200	-11.24	0.49	-10.94	0.15	-10.4	1.3	
3	211	- 1.43	0.32	- 1.52	0.3	- 1.4	0.7	
4	220	5.02	0.27	5.0	0.3	5.0	1.0	
5	310	0.10	0.22	0.22	0.25	0.3	0.4	
6	222	- 0.29	0.17	- 0.18	0.11	0.0	1.0	
7	321	- 0.86	0.13	- 0.97	0.12	- 1.0	0.2	
8	400	1.11	0.43	0.79	0.29	1.3	0.9	
9	330	- 2.46	0.25	- 2.44	0.18	- 2.6	1.0	
10	411	- 0.33	0.21					
11	420	- 0.17	0.34					
12	332	- 1.07	0.09					
13	422	0.50	0.13					
14	431	- 0.31	0.11					
15	510	0.15	0.22					
16	521	- 0.64	0.22					
17	440	- 1.52	0.24					
18	433	- 0.38	0.08					
19	530	- 0.13	0.07					
20	600	0.61	0.45					
21	442	- 0.36	0.23					
22	532	0.85	0.13					
23	611	0.52	0.12					
24	620	- 0.31	0.12					
25	541	- 0.05	0.13					
26	622	- 0.14	0.08					
27	631	- 0.22	0.12					
28	444	- 0.10	0.34					
29	550	- 0.90	0.23					
30	543	0.10	0.12					
31	710	0.40	0.08					
32	640	0.10	0.13					
33	633	0.41	0.14					
34	552	- 0.08	0.13					

K_BT = 71.78 meV

$$K_B T = 71.78 \text{ meV}$$

Der Wert für $\chi^2 = 2.1$ als Maß für die Güte der Anpassung ist ähnlich gut wie bei der Anpassung der α^l und δ^l an die Streudaten. Der Wert für V^0 ist definitionsgemäß identisch Null, wurde aber zur Kontrolle des Auswerteverfahrens mit an die Daten angepaßt. Der gefundene Wert $V^0 = (0.017 \pm 0.005)$ meV zeigt im Vergleich zu den Beträgen der anderen Paarwechselwirkungen V^l nur eine sehr geringe Abweichung von dem erwarteten Wert $V^0 = 0$. In dem bisher von anderen Autoren angewandten Verfahren der Fourierinversion mit der Vernachlässigung der statistischen Fehler führt der Ansatz Gl. (5.1.1) zu drastischen Abweichungen für V^0 von dem Wert Null (Bley, 1984). Das liegt vor allem daran, daß die hier (Bley) vorliegende Nahordnung, wesentlich stärker ausgeprägt war, so daß zum einen die Voraussetzungen für (5.1.1) weniger gut erfüllt sind, zum anderen in diesem Fall auch die Berücksichtigung des statistischen Fehlers immer wichtiger wird. Die weiteren gefundenen Paarwechselwirkungen werden in Kap. 5.3 diskutiert.

5.2 Inverse Monte-Carlo-Methode

Von J. Kern (1983) wurde kürzlich ein statistisches Verfahren vorgestellt, das von ihm als eine Inverse Monte-Carlo-Methode formuliert wurde. Mit dieser Methode können aus der gemessenen Nahordnung in einer Legierung die zwischenatomaren Wechselwirkungen ohne Näherungen berechnet werden, und zwar einschließlich möglicher Mehrkörperwechselwirkungen. Dazu geht man von dem in Kap. 4.4 besprochenen Modellkristall aus, der mit Hilfe der gemessenen Nahordnungskoeffizienten erzeugt wurde. Wesentlich für das Verfahren ist, daß der Modellkristall eine Konfiguration des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes repräsentiert. Dann gilt die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts:

$$P(\underline{X}_1) W(\underline{X}_1 \rightarrow \underline{X}_2) = P(\underline{X}_2) W(\underline{X}_2 \rightarrow \underline{X}_1)$$

Hierbei beschreibt $\underline{X} = (\sigma_B^1, \sigma_B^2, \dots, \sigma_B^N)$ den durch die Besetzungszahlen σ_B^m ($\sigma_A^m = 1 - \sigma_B^m$) charakterisierten mikroskopischen Zustand. Ferner ist $P(\underline{X})$ die Wahrscheinlichkeit, den Zustand $\underline{X}$ im Gleichgewicht vorzufinden, d.h.

$$P(\underline{X}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-H(\underline{X}) / k_B T \right] \quad (5.2.2)$$

mit der Zustandssumme $Z = \sum_{\underline{X}} \exp \left[-H(\underline{X}) / k_B T \right]$ über 2^N Konfigurationen,

wobei $H(\underline{X})$ die Hamiltonfunktion des Zustandes $\underline{X}$ ist.

Für die gegebene Gleichgewichtskonfiguration beschreiben die Übergangswahrscheinlichkeiten $W(\underline{X}_1 \rightarrow \underline{X}_2)$ die Häufigkeiten von Fluktuationen aus dem Zustand $\underline{X}_1$ in den Zustand $\underline{X}_2$.

$$W(\underline{X}_1 \rightarrow \underline{X}_2) = \frac{\exp \left[- (H(\underline{X}_2) - H(\underline{X}_1)) / K_B T \right]}{1 + \exp \left[- (H(\underline{X}_2) - H(\underline{X}_1)) / K_B T \right]} \quad (5.2.3)$$

Die gewählte Übergangswahrscheinlichkeit $W(\underline{X}_1 \rightarrow \underline{X}_2)$ erfüllt die Bedingung (5.2.1).

Im folgenden Schritt wird die Gesamtanordnung der Atome im Zustand $\underline{X}$ zerlegt in Klassen von Konfigurationen mit gleicher Bindungsenergie (oder gleichem Beitrag zur Mischungsenergie), z.B. A-A, A-B bzw. B-B-Paare auf nächsten Nachbarplätzen, auf übernächsten Nachbarplätzen usw., oder auch als Dreierkonfigurationen usw.

Mit der Anzahl P^ℓ der Konfigurationen des Typs ℓ im Modellkristall läßt sich die Hamiltonfunktion schreiben als:

$$H(\underline{X}) = \sum_{\ell} P^\ell H^\ell \quad (5.2.4)$$

Für jede dieser Konfigurationen gilt die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts, das heißt im Mittel über viele Fluktuationen m einer Gleichgewichtskonfiguration gilt für alle ℓ :

$$\sum_m \delta P_m^\ell \frac{\exp \left[- \sum_{\ell} \delta P_m^\ell H^\ell / K_B T \right]}{1 + \exp \left[- \sum_{\ell} \delta P_m^\ell H^\ell / K_B T \right]} = 0 \quad (5.2.5)$$

δP_m^ℓ ist die Änderung der Anzahl der Konfigurationen ℓ bei einer Fluktuation m .

Ein Beispiel solcher im Modellkristall durchgeführten Fluktuationen ist z.B. der Austausch eines oder mehrerer B-Atome durch A-Atome (oder umgekehrt), das sind Zustandsänderungen in der großkanonischen Gesamtheit, oder die Vertauschung von Atomen, das sind Zustandsänderungen in der kanonischen Gesamtheit. Der Unterschied der beiden möglichen Verfahren liegt darin, daß im ersten Fall die Übergangswahrscheinlichkeit von der chemischen Potentialdifferenz μ mitbestimmt ist, im zweiten Fall dagegen nicht.

Für beide Verfahren wurden Rechnerprogramme geschrieben, mit denen für einen nahgeordneten Modellkristall die Änderungen der Konfigurationen δP_m^ℓ für viele Platzwechsel m bzw. Austausch m ermittelt wurden. Dabei wurden aber die Konfigurationsänderungen nicht wirklich ausgeführt, um die Gleichgewichtskonfiguration nicht zu zerstören. Anschließend wurde das gekoppelte, nichtlineare Gleichungssystem (5.2.5), das ℓ Bedingungen für ℓ unbekannte Bindungsenergien H^ℓ liefert, mit einem numerischen Verfahren gelöst. Anstelle der von J. Kern benutzten IMSL-Routine ZSCNT (IMSL, 1975) wurde hier eine Harwell-Routine VA05AD (Harwell, 1984) verwendet, um anschließend mit einer IFF-Routine Kova (L. Schätzler, K. Mika, IFF-KFA Jülich) die Kovarianz- und Korrelationsmatrix für die berechneten Energien H^ℓ angeben zu können.

Der zugrundeliegende Modellkristall enthielt 219600 Atome, so daß die Korrelationslängen der Nahordnung wie auch der Wechselwirkungen gegenüber den Lineardimensionen klein waren. Die gemessene Nahordnungskonfiguration wurde in dem Modellkristall durch Simulation der ersten 22 Nahordnungsparameter erzeugt, siehe auch Kap. 4.4.

Mit der inversen Monte-Carlo-Methode wurden nun die effektiven Paarwechselwirkungen V^ℓ für die ersten neun Nachbarschaftsschalen berechnet, und zwar zum einen durch jeweils 36600 beliebige Platzwechsel zwischen Ni-Cr-Paaren, zum anderen durch 36600 Austauschoperationen, wobei die Gitterplätze des Modellkristalls der Reihe nach angesprochen wurden.

Die Ergebnisse für die Mittelwerte über jeweils sechs verschiedene Auswertungen der Gl. (5.2.5) sind in Tabelle 7 eingetragen. Der Vergleich der aus den zwei Verfahren erhaltenen Paarwechselwirkungen zeigt eine gute Übereinstimmung, jedoch ist zu bemerken, daß der Fehler der V^ℓ im Platzwechselverfahren deutlich kleiner ist als für das Austauschverfahren. Die Berechnung der Korrelationsmatrizen Cor zeigte, daß die linearen Abhängigkeiten zwischen den V^ℓ für Platzwechsel sehr klein

($0.004 \leq |\text{Cor}_{ij}| \leq 0.356$), im anderen Fall dagegen deutlich größer waren ($0.958 \leq |\text{Cor}_{ij}| \leq 0.999$). Die Ursache hierfür liegt darin, daß bei dem Austauschverfahren, das Fluktuationen in der Großkanonischen Gesamtheit simuliert, auch die chemische Potentialdifferenz der Legierung mitbestimmt wird. Ihr Wert, $\mu = (340 \pm 40)$ meV, ist deutlich größer als die der Paarwechselwirkungen. Die Diskussion der Paarwechselwirkungen V^ℓ folgt in Kap. 5.3.1, die Berechnung und Diskussion der Dreikörperwechselwirkungen in Kap. 5.3.2.

Methodischer Test. Um die Genauigkeit der inversen Monte-Carlo-Methode zu testen, wurden ferner mit fünf (bzw. neun) vorgegebenen Paarwechselwirkungsenergien (siehe Tab. 8, Spalte 1) in einer Monte-Carlo-Simulation (siehe Kap. 6) verschiedene Gleichgewichtszustände in einem Modellkristall mit 219600 Atomen erzeugt, und anschließend aus diesen Gleichgewichtszuständen mit der Inversen Monte-Carlo-Methode die Paarwechselwirkungen wieder berechnet. Wie Ergebnis A in Tab. 8 zeigt, stimmen die berechneten Paarwechselwirkungen mit den ursprünglichen gut überein.

Tabelle 8
Ergebnisse der methodischen Tests

ℓ	ℓmn	Eingabe	Ergebnis A		Ergebnis B	
		V^ℓ/meV	V^ℓ/meV	$\Delta V^\ell/\text{meV}$	V^ℓ/meV	$\Delta V^\ell/\text{meV}$
1	110	25.90	26.1	0.46	25.97	0.42
2	200	-10.96	-11.0	0.44	-10.80	0.66
3	211	- 1.50	- 1.55	0.15	- 1.50	0.30
4	220	5.00	5.18	0.43	5.03	0.29
5	310	0	- 0.17	0.23	0.01	0.22
6	222	0	0.04	0.26	0.04	0.23
7	321	0	0.05	0.16	- 0.02	0.16
8	400	0	- 0.075	0.26	0.09	0.41
9	330	- 2.43	- 2.44	0.25	- 2.51	0.21

Im nächsten Test wurden nach der Monte-Carlo-Simulation der Nahordnung zuerst die Nahordnungskoeffizienten α des Modellkristalls bestimmt und dann ein neuer Modellkristall mit diesen Nahordnungskoeffizienten generiert. Mit der Inversen Monte-Carlo-Methode wurden nun wieder die Paarwechselwirkungen berechnet (Ergebnis B in Tab. 8). Die Reproduzierbarkeit der vorgegebenen Wechselwirkungen demonstriert die Zuverlässigkeit der drei Verfahren, nämlich

- 1) der Modellkristallerzeugung bei vorgegebenen Nahordnungskoeffizienten,
- 2) der Inversen Monte-Carlo-Methode und
- 3) der Monte-Carlo-Methode mit einem parallelen Algorithmus.

5.3 Diskussion der Wechselwirkungen

5.3.1 Paarwechselwirkungen

Das Ergebnis der Hochtemperaturnäherung stimmt sehr gut mit dem exakten Resultat der Inversen Monte-Carlo-Methode überein. Nur der Wert für V^1 der Paarwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ist in der Hochtemperaturnäherung etwas zu gering. Die Näherung (5.1.2) verlangt aber auch, daß die einzelnen Paarwechselwirkungen gegenüber der thermischen Energie klein sind. Dies ist für V^1 mit $V^1/k_B T = 0.36$ kaum noch erfüllt.

Vergleicht man die Ergebnisse der Hochtemperaturnäherung mit denen der Inversen Monte-Carlo-Methode für die folgenden, vom Betrage her kleinen Paarwechselwirkungen, so findet man keine Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen. Damit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß bei richtiger Auswertung, die die statistischen Fehler entsprechend berücksichtigt, die Krivoglaz-Clapp-Moss-Gleichung (5.1.1) zu verlässlichen Werten für die Paarwechselwirkung führen kann.

Der Wert für die effektive Paarwechselwirkungsenergie V^1 zwischen nächsten Nachbarn beträgt $(+25.9 \pm 0.3)$ meV, das heißt, es existiert eine anziehende Wechselwirkung zwischen Ni und Cr auf nächsten Nachbarplätzen. Dagegen bedeutet der negative Wert für $V^2 = (-11.0 \pm 0.2)$ meV, daß gleiche Atompaare Ni-Ni und Cr-Cr gegenüber Ni-Cr-Paaren auf übernächsten Nachbarplätzen bevorzugt werden. Auch für die dritte (211)-Schale um ein Atom werden gleiche Atompaare bevorzugt, doch ist der Betrag von $V^3 = (-1.5 \pm 0.3)$ meV deutlich kleiner als $|V^2|$.

Für die viertnächsten Nachbarn ist $V^4 = (5.0 \pm 0.3)$ meV und damit deutlich größer als $|V^3|$. Allgemein kann man sagen, daß die Paarwechselwirkungen mit zunehmendem Abstand häufig ihre Vorzeichen wechseln und ihre Beträge dabei langsam abnehmen. So konnten noch für die 29. Nachbarschaftsschale (550) eine Paarwechselwirkungsenergie bestimmt werden, die signifikant von Null verschieden ist, nämlich $V^{550} = (-0.9 \pm 0.2)$ meV. Es fällt auf, daß die Paarwechselwirkungen in den Hauptsymmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ besonders langsam abnehmen. Die große Reichweite der Paarwechselwirkungen steht im Einklang mit dem Ergebnis der Grundzustandsbetrachtungen, die für die Existenz der bei höheren Cr-Konzentrationen beobachteten

ferngeordneten Ni_2Cr -Struktur Paarwechselwirkungen bis über die vierte Nachbarschaftsschale hinaus fordern.

Da die gemessenen Gitterverzerrungen klein sind (Kap. 4.3) und aus der gemessenen Phononendispersion auch für die Kopplungskonstanten kaum eine Änderung erwartet wird (Kap. 3.3), ist anzunehmen, daß der über die Leitungselektronen vermittelte elektronische Anteil zu den Wechselwirkungen gegenüber der kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Ionen über die d-Elektronen und gegenüber dem von den Gitterverzerrungen herrührenden Energiebeitrag dominiert. Im Falle einer im wesentlichen von den Leitungselektronen vermittelten Wechselwirkung gab Friedel (1958) eine Begründung für das gefundene langreichweitig oszillierende Verhalten der

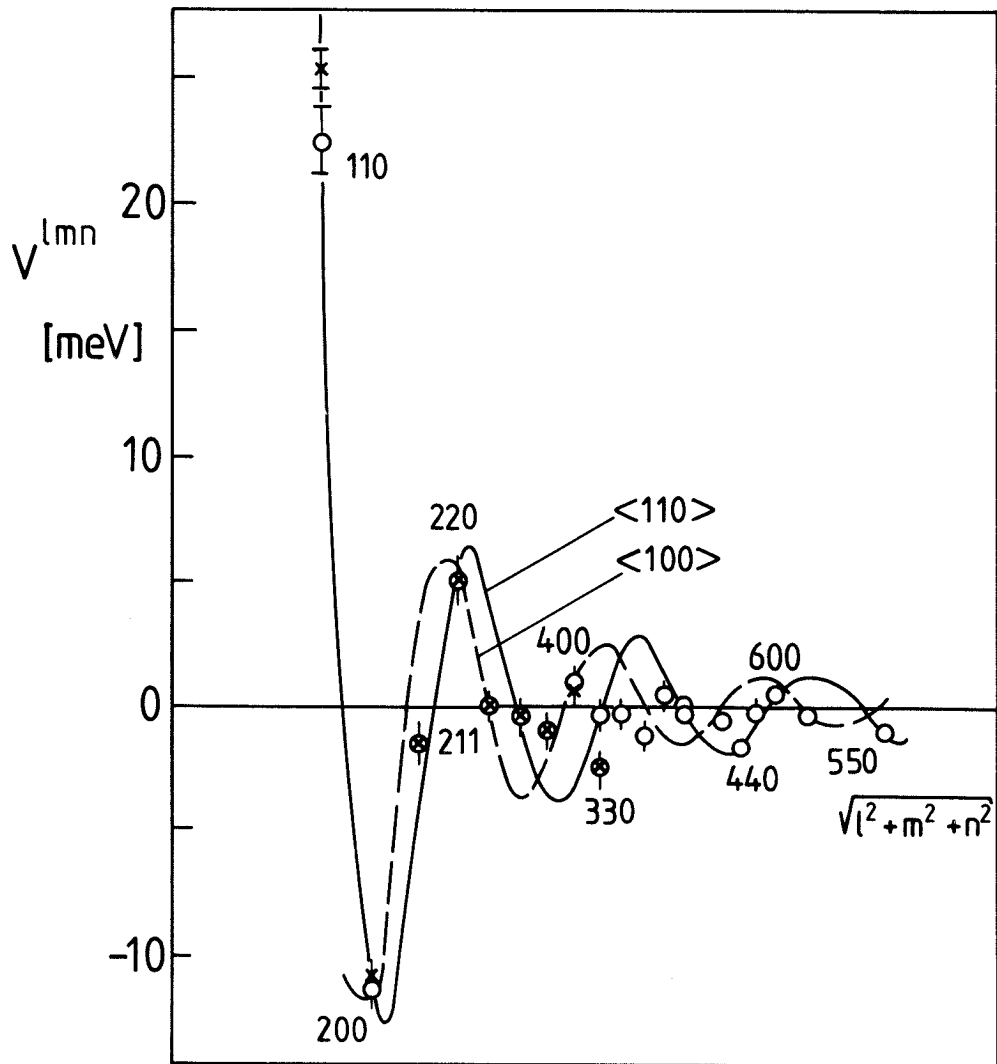


Abb. 22. Paarwechselwirkungen in $\text{NiCr}_{0.11}$

- O Ergebnis in der Hochtemperaturnäherung
- X exaktes Ergebnis der Inversen Monte-Carlo-Methode
- Friedel-Potential in $\langle 110 \rangle$
- Friedel-Potential in $\langle 100 \rangle$

Paarwechselwirkungen. Demzufolge führt die logarithmische Singularität bei $Q = 2 \underline{K}_F$ in der statischen Dielektrizitätsfunktion des Metalls zu einer oszillierenden Ladungsdichteverteilung von Störionen (hier Cr in Ni), die vom Ort der Störung mit $|\underline{r}|^{-3}$ abfällt. Das daraus resultierende Wechselwirkungspotential hat dann die Form:

$$V(|\underline{r}|) = A \frac{\cos(2|\underline{K}_F| |\underline{r}| + \phi)}{|\underline{r}|^n}$$

Die Amplitude A und die Phase ϕ hängen von der eingebrachten Differenzladung des Störatoms ab. Für sphärische Symmetrie der Fermi-Oberfläche ist der Exponent $n = 3$. Später fanden Roth et al. (1966), daß für anisotrope Fermi-Flächen in den Richtungen normal zu einer schwächer gekrümmten Oberfläche, der Abfall der Ladungsdichte auch proportional zu r^{-2} (bei zylindrischer Gestalt) und auch zu r^{-1} (bei kubischer Gestalt) sein kann. Das liegt daran, daß bei schwächerer Oberflächenkrümmung mehr Elektronen mit gleichem Streuvektor $\underline{Q} = \underline{K}_F - \underline{K}_F'$ gestreut werden können und der Einfluß der logarithmischen Singularität sich in diesen Richtungen stärker auswirkt. Für große Abstände begrenzt letztlich die von der Temperatur und der Fehlordnung abhängige mittlere freie Weglänge λ_e der Leitungselektronen die Reichweite der Ladungsdichteoszillationen und damit auch die der Wechselwirkungen mit dem Dämpfungsfaktor $\exp(-r/\lambda_e)$ (Grüner, Minier, 1977).

Da die gemessene bzw. berechnete Fermifläche des (ferromagnetischen) Nickels (Stark bzw. Wang, Callaway, 1974) stark anisotrop ist, war es naheliegend, für die $[110]$ - und die $[100]$ -Richtungen verschiedene Oszillatorpotentiale an die Paarwechselwirkungen anzupassen. Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 22 eingezeichnet. Die Beträge der Wellenvektoren $|\underline{K}_F^{110}| = 0.91 \text{ \AA}^{-1}$ und $|\underline{K}_F^{100}| = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ wurden dabei den Fermiflächen des Nickels entnommen. Die Anpassung der Amplitude A und der Phase ϕ führte für die $[100]$ - und die $[110]$ -Richtung zu ungefähr dem gleichen Wert $A = 5.7 \text{ meV \AA}^{-3}$ und $\phi \approx 1.6 \text{ rad}$. Das Abklingen der Oszillationen kann mit einem Exponenten $n = 2$ gut beschrieben werden. In den anderen Richtungen dagegen klingt $V(|\underline{r}|)$ stärker ab, und zwar mit $n > 3$, d.h. in diesen Richtungen ist die Fermi-Oberfläche stärker als die mittlere Kugeloberfläche gekrümmt.

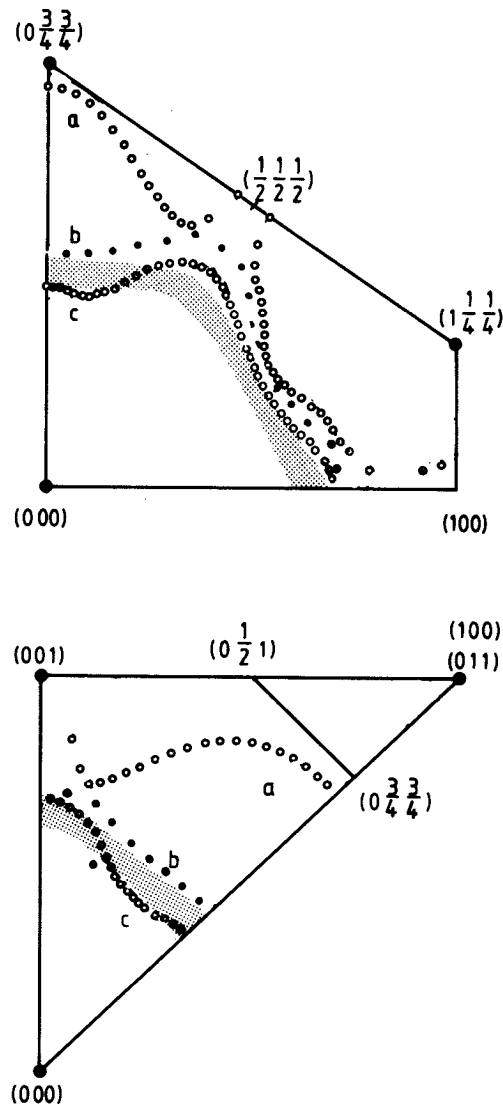


Abb. 23. Fermi-Flächen des ferromagnetischen Nickels
 nach Stark (Wang, Callaway, 1974) (a(d $\uparrow$), b(sp $\uparrow$), c(sp $\uparrow$))
 a) für die (110)-Ebene und
 b) für die (100)-Ebene
 im Vergleich mit der Nahordnungsstreuung
 in NiCr_{0.11} für den reduzierte Streuvektor $\frac{1}{2} \underline{Q}$

Ganz allgemein gilt, daß immer dann, wenn die Fermi-Fläche die Brillouin-Zonengrenze berührt, dies zu einer Energieabsenkung der Leitungselektronen führt. Qualitativ können demgemäß die Nahordnungsfluktuationen als ein Bestreben des Systems interpretiert werden, eine Ordnungsstruktur so aufzubauen, daß die daraus resultierende (natürlich nicht streng ausgebildete) Brillouinzone auf der vorgegebenen Fermi-Fläche des Metalls zu liegen kommt. Qualitativ würde man also Maxima der diffusen Streuung erwarten, wenn die Bedingung $\frac{1}{2} \underline{G}_{\text{Nahordnung}} = \underline{K}_F$ erfüllt ist. Solange nur Nahordnung

und keine Fernordnung existiert, gilt diese Bedingung unabhängig für die verschiedenen $\underline{Q}$ -Richtungen der Nahordnungsfluktuationen.

Um dies zu testen, wurden in den Höhenliniendiagrammen, die die gemessene diffuse Streuintensität zeigen, Abb. 11, die Intensitätsmaxima verbunden, die man jeweils in den vom Ursprung ausgehenden Richtungen findet. Die erhaltene (Höhenrücken-)Linie ist für $\frac{1}{2} \underline{Q}$ in den (110)- und (100)-Schnitten der Brillouin-Zone in Abb. 23 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb. 23 auch die bekannte Fermi-Fläche des reinen, ferromagnetischen Nickels dargestellt. Die Übereinstimmung der aus der Nahordnung in obiger Annahme konstruierten Linie mit der den s- und p-Elektronen zuzuordnenden Bereichen der Fermi-Fläche ist relativ gut. Für eine weitergehende Diskussion über den Zusammenhang zwischen dem elastisch diffusen Streubild und den Fermi-Flächen wären jedoch Berechnungen der Fermi-Fläche der paramagnetischen $\text{NiCr}_{0.11}$ -Legierung oder auch deren experimentelle Bestimmung mittels Comptonstreuung oder Positronenvernichtung erforderlich.

5.3.2 Dreikörperwechselwirkungen

Zusätzlich zu den Paarwechselwirkungen wurden mit der inversen Monte-Carlo-Methode die Dreikörperwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbaratomen der Legierungsminorität Chrom berechnet. Diese vier möglichen CrCrCr-Konfigurationen sind in Abb. 24a dargestellt. Sie unterscheiden sich durch den Winkel, der zwischen den drei Atomen aufgespannt wird. Der Versuch, die Dreikörperwechselwirkungen gleichzeitig mit den Paarwechselwirkungen zu bestimmen, scheiterte, da die Paarwechselwirkung V^1 zwischen nächsten Nachbarn mit den vier Parametern der Dreikörperwechselwirkungen stark korreliert ist. Daher wurde ein sukzessives Lösungsverfahren gewählt, bei dem zuerst für 36600 Platzwechsel m die Zahl der Konfigurationsänderungen δP_m^ℓ für jetzt insgesamt ℓ Paar- und Dreierbindungen ermittelt wurden. Das Gleichungssystem (5.2.5) wurde dann zuerst für die Paarwechselwirkungen V^ℓ gelöst und anschließend die Dreikörperwechselwirkungen bei festgehaltenen Werten für V^ℓ berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 24b dargestellt. Der Wert für $V_{\text{CrCrCr}}(\pi/3) = (2.2 \pm 0.5) \text{ meV}$ ist positiv. Das bedeutet, daß diese Konfiguration, bei der jedes Chromatom ein nächster Nachbar des anderen ist, energetisch ungünstig ist. Mit zunehmendem Öff-

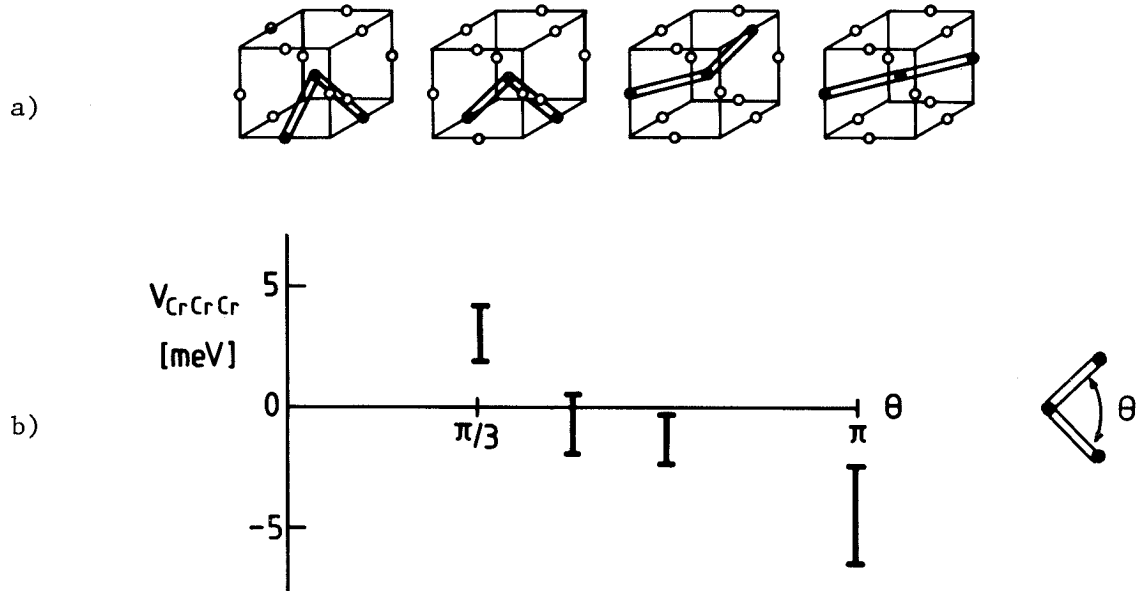


Abb. 24. Dreikörperwechselwirkungen zwischen Chromatomen (Minorität)
 a) Konfigurationen (Kantenmitten bezeichnen die 12 Plätze der $\langle 110 \rangle$ Umgebung)
 b) Wechselwirkungsenergien

nungswinkel der Tripplettkonfigurationen werden die Konfigurationen stabiler:

$$\begin{aligned} V_{CrCrCr}(\pi/2) &= (-0.3 \pm 0.9) \text{ meV} \\ V_{CrCrCr}(2\pi/3) &= (-0.9 \pm 0.6) \text{ meV} \\ V_{CrCrCr}(\pi) &= (-4.8 \pm 2.1) \text{ meV} \end{aligned}$$

Der Wechselwirkungsbeitrag der Dreierkonfigurationen ist maßgeblich von den d-Elektronen bestimmt (Bieber, Gautier, 1984, 1984a). Nach ihren CPA-Rechnungen erwarten sie für Übergangsmetallsysteme nur geringe Energiebeiträge der Dreikörperwechselwirkungen im Vergleich zu den Paarwechselwirkungen. Diese Aussage kann hiermit bestätigt werden, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß die Paarbindungen wesentlich häufiger als die Dreierbindungen zwischen Chromatomen vorkommen. Da die d-Elektronen stärker lokalisiert sind, ist ein rascher Abfall dieser Mehrkörperwechselwirkung mit zunehmendem Abstand zu erwarten. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden im nächsten Schritt zusätzlich zu den bisher bestimmten Wechselwirkungen die Dreikörperwechselwirkung zwischen übernächsten Chromnachbarn berechnet. Das Ergebnis für die rechtwinklige Konfiguration $V_{CrCrCr}^2(\pi/2) = (0.1 \pm 0.7) \text{ meV}$

und die gestreckte Konfiguration $V_{\text{CrCrCr}}^2(\pi) = (0.0 \pm 2.9) \text{ meV}$ zeigte keine nachweisbaren Energiebeiträge mehr.

5.3.3 Vierkörperwechselwirkungen

Von Kikuchi und de Fontaine (1977) wurde ein Ansatz mit Tetraederwechselwirkungen vorgeschlagen, bei denen nach den fünf verschiedenen Besetzungsmöglichkeiten des von Nächstnachbaratomen im fcc-Gitter aufgespannten Tetraeders unterschieden wird. Die Tetraederwechselwirkungen setzen sich dabei aus einem Paarbindungsanteil V^1 und einem zusätzlichen durch ϵ_{AAAB} und ϵ_{ABBB} charakterisierten Vierkörperwechselwirkungsbeitrag zusammen:

$$\begin{aligned} V_{\text{AAAA}} &= V_{\text{BBBB}} = 0 \\ V_{\text{AABB}} &= 2 V^1 \\ V_{\text{ABBB}} &= 1.5 V^1 (1 + \epsilon_{\text{ABBB}}) \\ V_{\text{AAAB}} &= 1.5 V^1 (1 + \epsilon_{\text{AAAB}}) \end{aligned}$$

Kern (1983) hat versucht, diese Mehrkörperwechselwirkungen für das System CuAu mit der inversen Monte-Carlo-Methode zu berechnen. Sein Ergebnis stimmte nicht mit den von Kikuchi und de Fontaine zur Beschreibung des Zustandsdiagrammes benutzten Parametern überein. Eigene Berechnungen mit dem Ansatz der Tetraederwechselwirkungen lieferten für CuAu und für die hieruntersuchte $\text{NiCr}_{0.11}$ -Legierung keine eindeutigen Resultate. Die im vorliegenden Fall mitberechnete Korrelationsmatrix zeigte nämlich, daß die Parameter untereinander praktisch vollständig korreliert waren und ihre Fehler beliebig groß wurden. Ein weiterer Versuch bei vorgegebenem Wert des chemischen Potentials μ und vorgegebenen Wert für die Tetraederwechselwirkung in CrCr NiNi, die aus Symmetriegründen nur die Paarwechselwirkungsenergie $2 V^1$ enthalten kann, führte für NiCrCrCr und NiNiNiCr zu keinen signifikanten Mehrkörperwechselwirkungsbeiträgen.

6. BERECHNUNG DER GLEICHGEWICHTSZUSTÄNDE FÜR KFZ-NiCr AUS DEN EXPERIMENTELL BESTIMMTEN WECHSELWIRKUNGEN

6.1 Monte-Carlo-Methode

Das Ordnungs-Unordnungsverhalten in einer binären Legierung kann mit dem Wechselwirkungsansatz des dreidimensionalen Ising-Modells behandelt werden, vgl. Kap. 2.3. Die Berechnung der Freien Energie ist in diesem Modell analytisch nicht mehr durchführbar. Neben analytischen Näherungen (Bragg, Williams) gewinnen numerische Lösungsverfahren, wie z.B. die Clustervariationsmethode (Kikuchi, de Fontaine, 1977) und die Monte-Carlo-Methode (z.B. Binder, 1984) zunehmend an Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurde die Monte-Carlo-Methode gewählt, da sie im Gegensatz zur Clustervariationsmethode keine Näherungen erfordert und insbesondere für nichtstöchiometrische Zusammensetzungen zuverlässigere Resultate liefert, vgl. (Binder, 1984a, Sanchez, 1982).

Für die folgende Monte-Carlo-Rechnung wurde vorausgesetzt, daß sich die kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur und der Gitterparameter nicht verändern, das heißt, es wurde das kohärente Zustandsdiagramm berechnet. Dennoch sind indirekt Gitterverzerrungen berücksichtigt, da sie in den aus den Experimenten extrahierten Wechselwirkungen (Kap. 5) mit enthalten sind. Beiträge zur Mischungsenergie und Entropie, die von Änderungen der Gitterschwingungen herrühren, bleiben in der Monte-Carlo-Rechnung unberücksichtigt. Das Problem der Berechnung thermodynamischer Mittelwerte, mit deren Hilfe die Phasengrenzen festgelegt werden können, kann dann als ein Problem der numerischen Integration betrachtet werden. Eine Observable A (z.B. E , α^l ...) ist der thermodynamische Mittelwert über die Vielfalt der mikroskopischen Zustände.

$$\langle A \rangle = \sum \underline{P}(\underline{x}) A(\underline{x}) \quad (6.1.1)$$

Der mikroskopische Zustand $\underline{x} = (\sigma_B^1, \sigma_B^2, \dots, \sigma_B^N)$ ist durch die Besetzungszahlen σ_B^m gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, den Zustand $\underline{x}$ zu finden, ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben,

$$\underline{P}(\underline{x}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-H(\underline{x}) / K_B T \right], \quad \text{mit der Zustandssumme}$$

$$Z = \sum \exp \left[-H(\underline{x}) / K_B T \right].$$

Die Summation läuft dabei über die Gesamtzahl der Zustände. Auf Grund der in einem binären System mit 2^N schnell anwachsenden Zahl möglicher Zustände können nur sehr kleine Systeme exakt gerechnet werden. Eine einfache, rein zufällige Wahl möglicher Zustände kann nicht zu dem richtigen Mittelwert führen, da entsprechend der Boltzmann-Verteilung bei endlichen Temperaturen nur ein Teil des Konfigurationsraumes, der a priori nicht bekannt ist, maßgeblich zu dem Mittelwert beiträgt.

Die in 5.2 vorgestellte Übergangswahrscheinlichkeit $W(\underline{x}_1 \rightarrow \underline{x}_2)$ der Zustandsänderungen, die der Bedingung des detaillierten Gleichgewichts genügt, hat die wichtige Eigenschaft, daß sie die Konstruktion einer sogenannten Markoff-Kette erlaubt. Sie definiert eine Punktfolge im Konfigurationsraum, die ausgehend von einem beliebigen Anfangszustand asymptotisch auf die Gleichgewichtsverteilung $P(\underline{x})$ der Zustände hinführt. Die Observable $\langle A \rangle$ erhält man dann aus dem arithmetischen Mittel solcherart erzeugter Zustände in der Umgebung des Gleichgewichts.

Die Zustandsänderungen werden bei der Monte-Carlo-Methode in einem Modellkristall durchgeführt, dessen lineare Abmessungen groß gegenüber der Reichweite der betrachteten zwischenatomaren Wechselwirkungen und der Korrelationslänge der Besetzungsfluktuationen sein müssen. Zur Simulation der thermischen Fluktuationen wurden bei der Monte-Carlo-Methode Zufallszahlen verwendet. Dabei wird innerhalb eines "Monte-Carlo-Schrittes" ein Gitterplatz zufällig angesprochen, die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W(\underline{x}_1 \rightarrow \underline{x}_2) = \frac{\exp \left[- (\mathcal{H}(\underline{x}_2) - \mathcal{H}(\underline{x}_1)) / k_B T \right]}{1 + \exp \left[- (\mathcal{H}(\underline{x}_2) - \mathcal{H}(\underline{x}_1)) / k_B T \right]} \quad (6.1.2)$$

für den Austausch des Atoms auf diesem Platz durch ein Atom der anderen Sorte berechnet und mit einer Zufallszahl z aus dem Intervall $(0,1)$ verglichen.

Falls $W(\underline{x}_1 \rightarrow \underline{x}_2) > z$ wird der Austausch durchgeführt, im anderen Falle nicht.

Um eine vorgegebene Anfangskonfiguration in die Umgebung des Gleichgewichtszustandes zu überführen, sind viele (10^2 bis 10^4) solcher Monte-Carlo-Schritte pro Gitterplatz notwendig. Die Erzeugung eines ferngeordneten Zustandes aus einer ungeordneten Ausgangskonfiguration kann in der Nähe der Phasengrenzen jedoch länger dauern. Umgekehrt läßt sich jedoch ein geordneter Zustand für hohe Temperaturen mit wenigen Konfigurations-

änderungen pro Platz in einen ungeordneten (nahgeordneten) Gleichgewichtszustand überführen.

Anstelle des hier erwähnten Austausches eines Atoms, der eine Änderung innerhalb der Großkanonischen Gesamtheit bedeutet, können auch Platzwechsel zwischen A- und B-Atomen (Kanonische Gesamtheit) bei einem Monte-Carlo-Schritt simuliert werden. In beiden Fällen können die Gleichgewichtszustände bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, daß in der Kanonischen Gesamtheit wegen der Einschränkung der Freiheitsgrade des Systems durch die festgehaltene Konzentration die Relaxation in das Gleichgewicht verlangsamt wird.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist, daß man in der Großkanonischen Gesamtheit immer nur einphasige Gleichgewichtszustände erhält, da eine energetisch ungünstigere zweite Phase durch Änderung der Teilchenzahlen in die stabilere umgewandelt werden kann. Damit ist die Bestimmung der Phasengrenzen zwischen Existenz und Koexistenzgebieten wesentlich einfacher als bei der Simulation in der kanonischen Gesamtheit (Binder, 1979, 1984).

Für die Monte-Carlo-Simulation des NiCr-Zustandsdiagrammes in der Großkanonischen Gesamtheit (s. Kap. 6.2) wurde ausgehend von einer ursprünglichen Programmversion (Binder, 1981) ein neues Programm mit parallelem Algorithmus geschrieben. Damit konnten für das Isingmodell unter Berücksichtigung von fünf Paarwechselwirkungen 10^6 Monte-Carlo-Schritte pro Sekunde auf dem Höchstleistungsvektorrechner Cray-XMP (KFA Jülich) ausgeführt werden. Bei dem hier erstmals angewendeten parallelen Algorithmus werden für Atome in festem Abstand voneinander die jeweiligen Monte-Carlo-Schritte gleichzeitig durchgeführt. Der Gitterplatz des ersten Atoms wird zufällig angewählt. Der Abstand zu den anderen Atomen, für die ein Austausch gleichzeitig überprüft wird, ist konstant, groß gegenüber der Reichweite der Wechselwirkungen und inkommensurabel zu möglichen Basisvektoren fernegeordneter Strukturen.

Die für die Vektorisierung erforderliche feste Abstandsbeziehung führt auf die notwendige Abbildung des dreidimensionalen Modellkristalls auf eine lineare Kette (Kern, 1979). Ein wichtiger Aspekt ist die geeignete Wahl periodischer Randbedingungen für den Modellkristall, da bei der Simulation fernegeordneter Strukturen die Korrelationslänge unendlich groß wird. Aus der gewählten Abbildung des dreidimensionalen

Modellkristalls auf eine lineare Kette ergeben sich helixartige Randverknüpfungen, die bei geeigneter Wahl der Kantenlängen des Modellkristalls die Periodizität ferngeordneter Strukturen erfüllen.

Das neue Monte-Carlo-Simulationsprogramm wurde gründlich getestet. Demnach führt der parallele Algorithmus bei gleicher Anzahl an Monte-Carlo-Schritten zu gleichen Ergebnissen, die ein einfacher Algorithmus liefert. Ein Testergebnis für den parallelen Algorithmus wurde im Zusammenhang mit der Inversen Monte-Carlo-Methode in Kap. 5.2 beschrieben.

6.2 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation

Die vorangegangenen Berechnungen der interatomaren Wechselwirkungen in $\text{NiCr}_{0.11}$ zeigen, daß die wichtigsten Beiträge zur Konfigurationsenergie von den fünf Paarwechselwirkungen V^{110} , V^{200} , V^{211} , V^{220} und V^{330} stammen (siehe Kap. 5, Tab. 7). Mit Hilfe von Gl. (2.3.13) können die Grundzustände bekannter, bzw. angenommener Fernordnungsstrukturen berechnet werden. Eine vollständige Diskussion aller möglichen Grundzustände für die vorgegebenen fünf Paarwechselwirkungen ist sehr aufwendig und wurde nicht durchgeführt. Das Maximum der gemessenen Nahordnungsstreuung bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ und die experimentell bekannte Fernordnungsstruktur Ni_2Cr weisen darauf hin, daß die möglichen

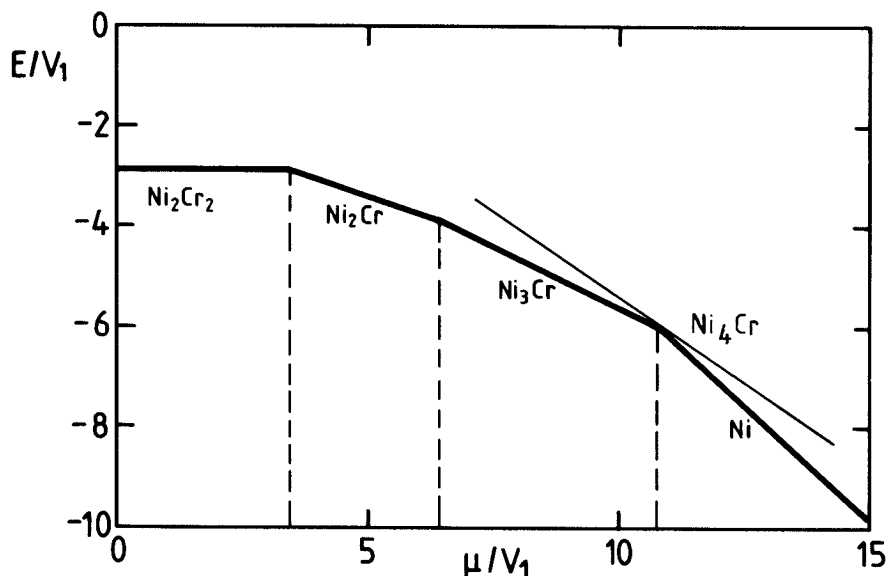


Abb. 25. Grundzustandsenergien geordneter NiCr-Strukturen in Abhängigkeit des chemischen Potentials.

Ordnungsstrukturen in kfz-NiCr zu der Ordnungsfamilie gehören, in der die Fernordnung durch die abwechselnde Folge verschieden besetzter (420)-Ebenen ausgebildet wird (vgl. Kap. 4.2, Abb. 19). Die Berechnung der Grundzustandsenergien zeigte, s. Abb. 25, stabile Existenzbereiche für die ferngeordneten Strukturen Ni_2Cr_2 , Ni_2Cr , Ni_3Cr . Für die ferngeordnete Ni_4Cr -Struktur wurde kein Existenzbereich gefunden. Für diese Zusammensetzung ist ein Gemisch aus reinem Nickel und der ferngeordneten Ni_3Cr -Phase zumindest genauso stabil. Die unterschiedliche Besetzung aufeinanderfolgender (420)-Ebenen in diesen Fernordnungsstrukturen definiert die Untergitter für gleiche Besetzung, und damit kann für eine vorgegebene Fernordnungsstruktur der Fernordnungsparameter η mit $0 \leq \eta \leq 1$ bestimmt werden.

In dem zuvor besprochenen Monte-Carlo-Programm wurden die Gleichgewichtszustände des Nickel-Chrom-Systems für diese Paarwechselwirkungen in Abhängigkeit der Temperatur T und des effektiven chemischen Potentials μ simuliert. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Paarwechselwirkungen selbst nicht von der Konzentration und der Temperatur abhängen.

Ausgehend von einem ungeordneten Modellkristall mit 13800 Atomen wurde in der Monte-Carlo-Simulation bei Variation des chemischen Potentials und der Temperatur nach anderen stabilen geordneten Strukturen gesucht, aber keine zusätzlichen gefunden. Weiterhin wurden andere bekannte Ordnungsstrukturen, wie z.B. die der CuAu-Familie, auf ihre Stabilität bei endlichen Temperaturen untersucht. Sie erwiesen sich jedoch als instabil.

Um im folgenden die Phasengrenzen der im Grundzustand stabilen Überstrukturen Ni_2Cr_2 , Ni_2Cr , Ni_3Cr in der Monte-Carlo-Simulation zu bestimmen, wurden die periodischen Randbedingungen so gewählt, daß sie für diese Strukturen gemeinsam erfüllt waren. Das kann durch eine geeignete Wahl der Kantenlängen des betrachteten dreidimensionalen Kristalls unter Berücksichtigung der anschließenden Abbildung auf die lineare Kette realisiert werden.

Für die erwähnten helixartigen Randverknüpfungen ist die periodische Fortsetzung des Kristalls an der unteren und oberen Fläche noch nicht erfüllt. Daher wurde der gleiche Kristall an der oberen und unteren Fläche angesetzt und die Monte-Carlo-Simulation im mittleren Kristall durchgeführt. Jede Änderung im mittleren Teil wurde in den äußeren Teilen an den entsprechenden Plätzen mitdurchgeführt.

Ausgehend von jeweils einer geordneten Anfangskonfiguration wurde in der Monte-Carlo-Simulation der Ordnungsparameter η bei verschiedenen Temperaturen und chemischen Potentialen bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des Fernordnungsparameters der Ni_2Cr -Phase ist als Beispiel in Abb. 26 dargestellt. Demnach ist der Phasenübergang von 1. Ordnung. Unterhalb eines Ordnungsparameters $\eta \approx 0.8$ zerfällt die Fernordnung spontan in Unordnung.

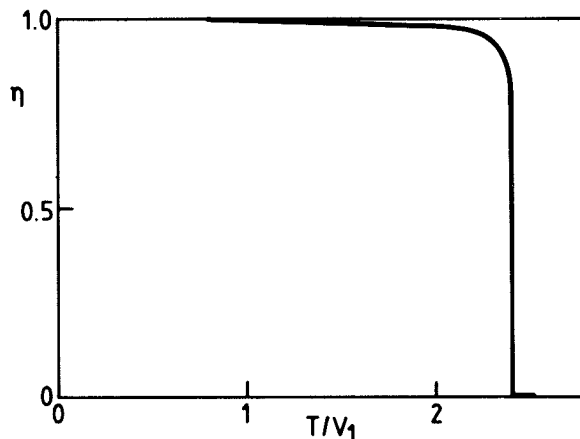


Abb. 26. Temperaturabhängigkeit des Fernordnungsparameters η für Ni_2Cr

Die Existenzgebiete der ferngeordneten Strukturen in Abhängigkeit des chemischen Potentials μ und der Temperatur T zeigt Abb. 27. Die Bestimmung der Phasengrenzen zwischen den geordneten Strukturen wurde dadurch erschwert, daß die Ordnungs-Ordnungsübergänge als Übergänge 1. Ordnung ein Hystereseverhalten zeigten, so daß aus dem Ordnungsparameter nur die Grenzen der metastabilen Phasen, dargestellt durch die punktierten Linien in Abb. 27, bestimmt werden konnten.

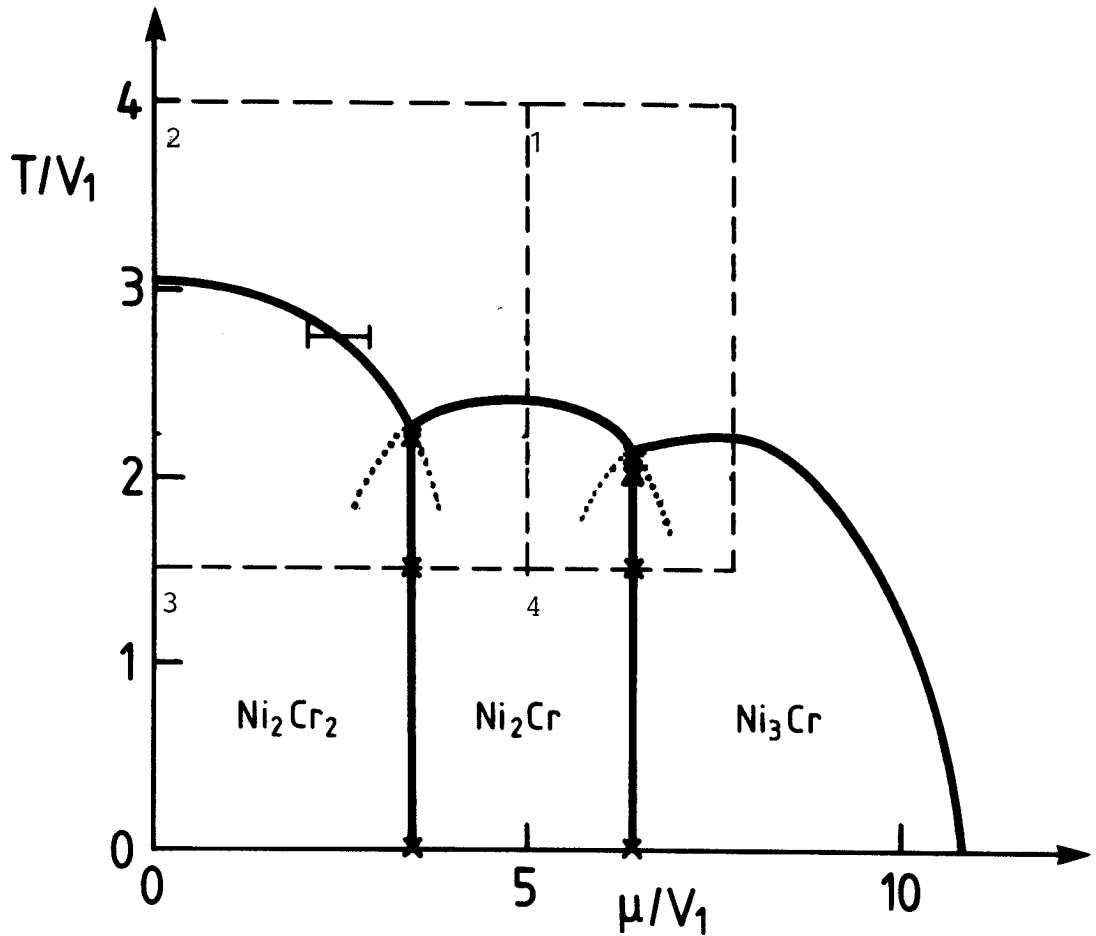


Abb. 27. Das NiCr-Zustandsdiagramm als Funktion der Temperatur und der chemischen Potentialdifferenz.

Zusätzlich zu dem Fernordnungsparameter wurden bei der Monte-Carlo-Simulation auch die Änderungen der inneren Energie U , der Zusammensetzung (Konzentrationen), der Nahordnung, und spezifischen Wärme berechnet. Mit den bestimmten inneren Energien und den Konzentrationen können die Änderungen der Freien Energie berechnet werden (s. auch Binder, 1984).

Da für die Freie Energie, falls Gleichgewichtszustände durchlaufen werden, als Zustandsgröße das Integral längs eines geschlossenen Weges Null sein muß, kann die minimale Freie Energie und damit die Phasengrenze mit Hilfe von

$$\Delta F_{(1,2)} = - \int_{\mu_1}^{\mu_2} (1-2c) d\mu \quad \text{für } T \text{ konstant}$$

und

$$\frac{\Delta F_{(1,4)}}{T} = \int_{1/T_1}^{1/T_4} U d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{für } \mu \text{ konstant}$$

bestimmt werden. Ein solcher geschlossener Integrationsweg ist in Abb. 27 gestrichelt eingezeichnet. Aus dem Vergleich der Integrale $(F_{1,2} + F_{2,3} + F_{3,4})$ und $(F_{1,4} + F_{4,3})$ können durch die Schnittpunkte der Freien Energien die Existenzbereiche der stabilen Phasen festgelegt werden. Die berechneten Freien Energien sind als Funktion des chemischen Potentials für die Fernordnungsstrukturen in Abb. 28 dargestellt. Diese Berechnung der Phasengrenzen wurde für verschiedene Temperaturen durchgeführt, wobei Abb. 28 erkennen läßt, daß die Schnittpunkte, die die Gleichheit der chemischen Potentiale an den Phasengrenzen festlegen, zu hohen Temperaturen immer unschärfer werden. Die so gefundenen Werte für μ an den Phasengrenzen stimmen bei den höheren Temperaturen mit dem Ergebnis der Grundzustandsberechnung gut überein (vgl. Abb. 25, Abb. 27).

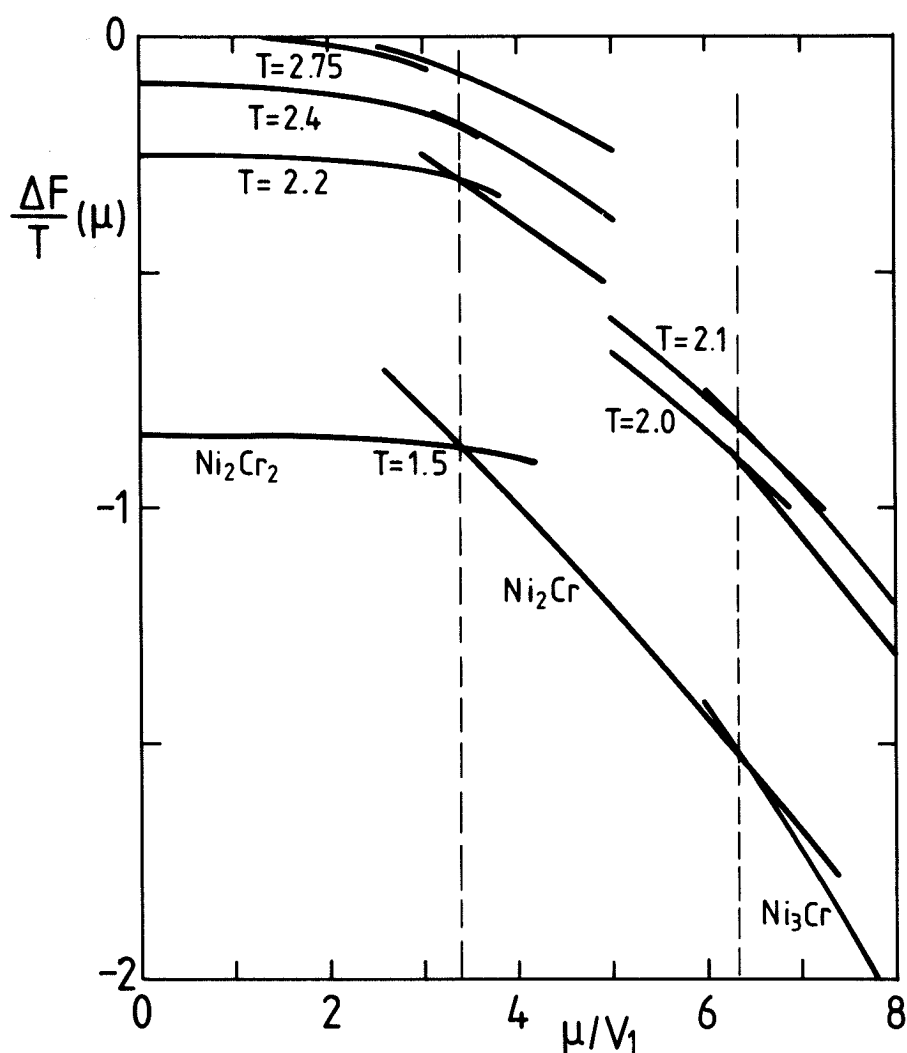


Abb. 28. Freie Energien der Ordnungsstrukturen Ni_2Cr_2 , Ni_2Cr , Ni_3Cr als Funktion der Temperatur und des chemischen Potentials.

Aus der Kenntnis des Zustandsdiagrammes als Funktion der Temperatur und des chemischen Potentials kann auch der Existenzbereich der ferngeordneten Phasen als Funktion der Konzentration angegeben werden. Das Ergebnis ist in Abb. 29 dargestellt. Da die Koexistenzgebiete bei der Simulation in der Großkanonischen Gesamtheit, wie bereits erwähnt, nicht erreicht werden, wurde ihr Existenzbereich als der Bereich zwischen den berechneten Einphasengebieten festgelegt. Die Phasengrenzen zwischen Koexistenzgebieten, die eutektoiden Linien, wurden aus den Tripelpunkten bestimmt. Das erhaltene Phasendiagramm ist symmetrisch bezüglich $c_A = c_B = 0.5$. Da bei der Berechnung der Gleichgewichtszustände nur kohärente Zustandsänderungen vorausgesetzt wurden, ist der Vergleich mit dem experimentell bekannten Zustandsdiagramm, in Abb. 29 gestrichelt eingezeichnet, nur für die kubisch-flächenzentrierte nickelreiche Seite möglich. Die in der Monte-Carlo-Simulation gefundene Phase Ni_2Cr_2 liegt bereits im experimentell bekannten Koexistenzgebiet der kubisch raumzentrierten und kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur und ist damit wahrscheinlich instabil.

Das wichtigste Ergebnis ist, daß die bekannte Ni_2Cr -Phase durch die fünf Paarwechselwirkungen tatsächlich auch in der Simulation wiedergegeben wird. Die mit der Monte-Carlo-Simulation erhaltene Übergangstemperatur liegt allerdings etwa 15 % unter dem experimentell bestimmten Wert von 580 °C.

Für diese Diskrepanz kommen mehrere Ursachen in Frage:

(1) Die Übergangstemperaturen der Ordnungs-Unordnungswandlung sollten für das berechnete kohärente Zustandsdiagramm ganz allgemein niedriger liegen. Wie aus Messungen des Gitterparameters bekannt ist, ist die Ausbildung einer ferngeordneten Phase im allgemeinen mit einer Gitterkontraktion verbunden (für Ni_2Cr z.B. 0,25 % (Baer, 1958)). Die damit verbundene Abnahme der Konfigurationsenergie (Mischungsenergie) zeigt, daß sich die zwischenatomaren Wechselwirkungen verändert haben. Da die verwendeten Paarwechselwirkungen aus einem nahgeordneten Zustand ermittelt wurden, entspricht die in der Monte-Carlo-Simulation bestimmte Phasengrenze eher der experimentell beim Abkühlen zu beobachtenden und damit tiefer liegenden Phasengrenze bei etwa 500 °C.

(2) Eine zweite Erklärung des Unterschiedes der Übergangstemperaturen ergibt sich daraus, daß die weiteren experimentell beobachteten Wechselwirkungen (s. Kap. 5) nicht für dieses Ergebnis einbezogen wurden. Zunächst war für weniger als die fünf verwendeten Paarwechselwirkungen die Ni_2Cr -Phase nicht mehr stabil. Um den Einfluß zusätzlicher Paarwechselwirkungen zu testen, wurde das Wechselwirkungsmodell bis auf zehn Paarwechselwirkungen erweitert. Mit der Zunahme der Parameter wurden Schwan-
kungen für die Übergangstemperatur von etwa 100°C festgestellt. Da die Wechselwirkungen in NiCr sehr langreichweitig sind, vgl. Tab. 7 und Abb. 22 in Kap. 5, müßten sie im Prinzip alle für die Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt werden. Nur kann damit die Unsicherheit letztlich nicht beseitigt werden, da die Paarwechselwirkungen für große Abstände mit zunehmenden relativen Fehlern behaftet sind.

(3) Eine weitere denkbare Ursache könnte in der Bedeutung der Dreikörperwechselwirkungen (Kap. 5.3.2) liegen. Um diese Annahme zu testen, wurden diese Wechselwirkungen zusätzlich zu den Paarwechselwirkungen in die Monte-Carlo-Simulation einbezogen. Sie führten jedoch zu keiner sichtbaren Änderung der Übergangstemperatur im Phasendiagramm.

(4) Die Paarwechselwirkungen selbst wurden als unabhängig von der Konzentration und der Temperatur angenommen. Wie eben bereits diskutiert, sollte der langreichwertige Anteil des NiCr-Paarpotentials den Verlauf der Koexistenzlinien im Zustandsdiagramm deutlich mitbeeinflussen. Da dieser Beitrag zur Wechselwirkung von der Abschirmung durch die Leitungselektronen herrührt, ist damit auch eine empfindliche Abhängigkeit gerade des langreichweitigen Wechselwirkungspotentials von den Änderungen der Fermi-Fläche zu erwarten, die durch höhere Chromkonzentrationen bedingt sind. Eine solche Konzentrationsabhängigkeit wurde zum Beispiel in CuPd gefunden und diskutiert (Gyorffy, Stocks, 1983). Demgegenüber ist die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungen von geringer Relevanz.

Das zweite wichtige Ergebnis, das das berechnete kohärente Zustandsdiagramm (Abb. 29) zeigt, ist, daß die bisher nicht nachgewiesene Ni_3Cr -Struktur unterhalb einer Temperatur von etwa 400°C existieren sollte. Ihre thermische Einstellung ist in diesem tiefen Temperaturbereich durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit sehr erschwert, so daß ihre experimentelle Beobachtung kaum noch möglich ist. Aus der folgenden Betrachtung der Nahordnungszustände in der Monte-Carlo-Simulation läßt sich so-

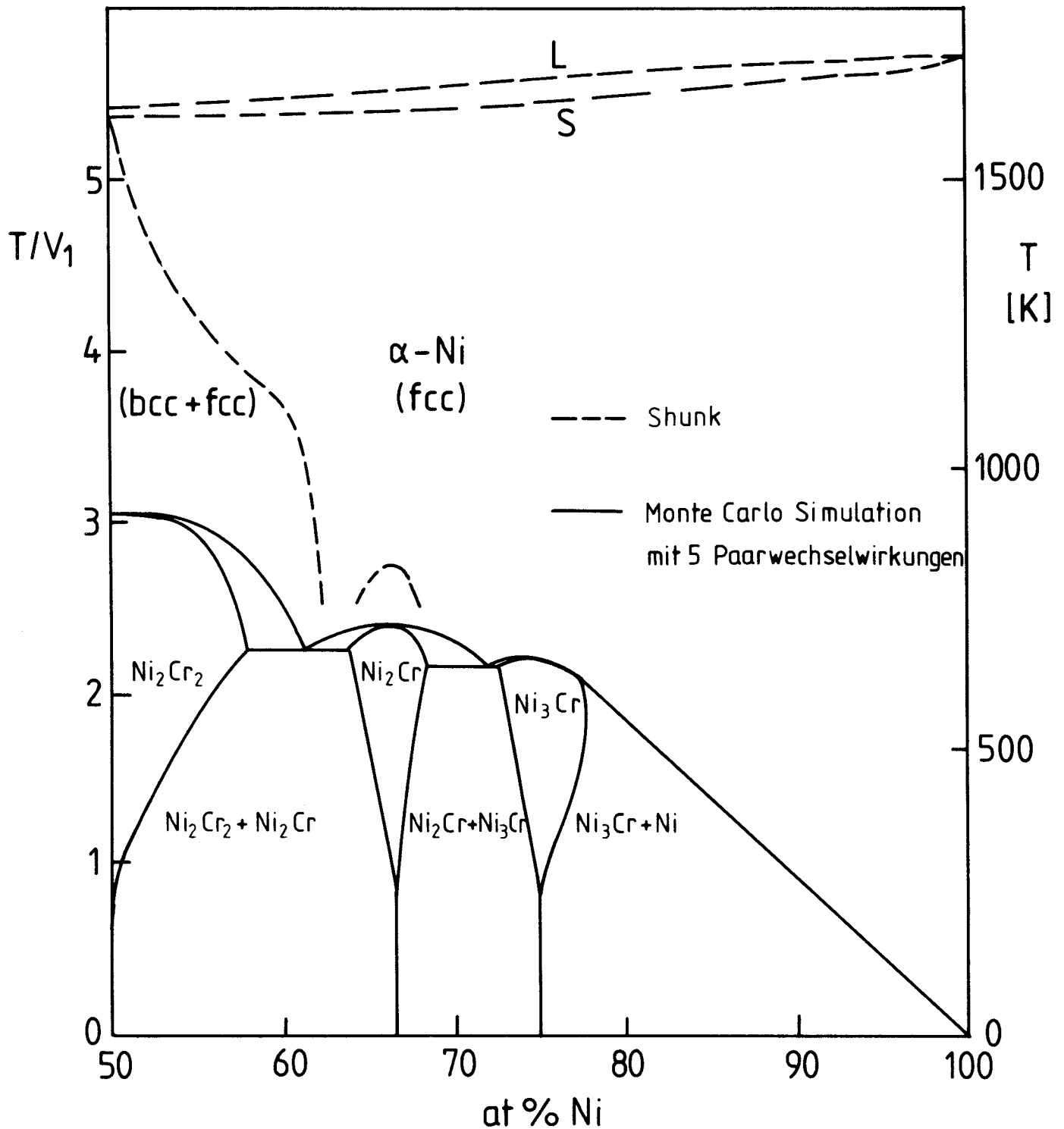


Abb. 29. Das Zustandsdiagramm für das NiCr-System als Funktion der Temperatur und der Nickelkonzentration.

— Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation mit den fünf Paarwechselwirkungen v^{110} , v^{200} , v^{211} , v^{220} , v^{330}
 ---- nach Shunk (1969)

gar noch eine niedriger liegende Übergangstemperatur als etwa 400 °C für die ferngeordnete Ni_3Cr -Phase vermuten. Es wäre jedoch denkbar, daß bei zusätzlicher Bestrahlung sich diese Fernordnung dann doch noch einstellen läßt.

Ein interessantes Resultat der Monte-Carlo-Simulation betrifft die Ordnungsfluktuationen dicht oberhalb der kritischen Temperaturen. Demnach zeigt die Nahordnung oberhalb jeder der geordneten Phasen Ni_2Cr_2 , Ni_2Cr , Ni_3Cr qualitativ das gleiche Streubild mit einem Maximum bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ und einem relativen Minimum bei (110). Diese Topologie entspricht der gemessenen Nahordnung des $\text{NiCr}_{0.11}$ und auch, s. Kap. 4.2, des Ni_2Cr (Vintaykin, 1967). Für die Ni_2Cr -Phase bedeutet dieses Ergebnis, daß der Überstrukturreflex des Ni_2Cr bei $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ beim Phasenübergang rasch zerfallen muß und die Maxima der Nahordnung sich bei $\underline{Q} = (1 \frac{1}{2} 0)$ ausbilden. Auch für die Ni_3Cr -Phase geht der (110)-Reflex der ferngeordneten Struktur beim Phasenübergang spontan in ein relatives Minimum der Nahordnung über. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde experimentell auch an Ni_4Mo (Mayer, Urban, 1985) beobachtet.

Ausgangspunkt einer Deutung ist die Überlegung, daß die Amplitude der Besetzungsfluktuationen mit dem Vektor $\underline{Q} = (1 \frac{1}{2} 0)$ in dem Grenzfall $T \rightarrow T_c$ beschränkt bleiben muß, falls die Zusammensetzung in diesem Fall keine vollständige Ordnung erlaubt. Genau dieser Fall ist für die Ni_2Cr - und Ni_3Cr -Zusammensetzung gegeben, denn, wie Abb. 19 in Kap. 4.2 zeigt, erfordert die vollständige Fernordnung mit einem Überstrukturreflex nur bei $(1 \frac{1}{2} 0)$, daß die Ni_2Cr_2 -Struktur ausgebildet wird.

Dagegen können im Fall des Ni_2Cr die Amplituden der Besetzungsfluktuationen für den Vektor $\underline{Q} = (\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ beliebig anwachsen, so daß letztlich bei Annäherung an T_c das Nahordnungsmaximum bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ von einem Überstrukturreflex bei $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ abgelöst wird. Im Fall der Ni_3Cr -Zusammensetzung liegt zwar an der Stelle (100) ein relatives Maximum des Wechselwirkungspotentials $\tilde{V}(\underline{q})$, doch ist $\tilde{V}(\underline{q})$ negativ. Daher kann sich auch in diesem Fall eine ferngeordnete Ni_3Cr -Struktur mit Reflexen bei $(1 \frac{1}{2} 0)$ und (100) ausbilden.

Die Phasenübergänge für Ni_2Cr und Ni_3Cr können daher auch nicht von 2. Ordnung sein. Das absolute Minimum der Freien Energie liegt erst dann nicht mehr bei $(1 \frac{1}{2} 0)$, falls Fluktuationen mit anderen Wellenvektoren

und mit großer Amplitude zu einer stärkeren Absenkung der Freien Energie führen. Da aber das Minimum des Wechselwirkungspotentials auch die Wellenvektoren der Fluktuationen bestimmt, verharrt das System bei Abkühlen zunächst in dem lokalen Minimum der Freien Energie, bis eine zufällige Fluktuation mit großer Amplitude und einem Wellenvektor des absoluten Minimums der Freien Energie auftritt (Keimbildung).

Neben der bereits erwähnten Gitterkontraktion ist dieser Keimbildungsprozeß dafür verantwortlich, daß sich eine ferngeordnete Struktur bei einem Phasenübergang 1. Ordnung erst nach Unterkühlung ausbildet.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der Arbeit war es, die Nahordnung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes der Legierung $\text{NiCr}_{0,11}$ zu messen, um daraus Informationen über die zwischenatomaren Wechselwirkungen zu erhalten. Auf der Basis dieser Wechselwirkungen sollten Aussagen über das Auftreten kohärenter Ordnungsstrukturen in NiCr-Legierungen für den experimentell nicht direkt zugänglichen Bereich tieferer Temperaturen gewonnen werden.

Für eine Bestimmung der Nahordnung wurde die Methode der diffusen Neutronenstreuung gewählt. Hierzu wurde ein neues Neutronenspektrometer mit einer Multidetektoranordnung und Energieanalyse (Separation des inelastischen Untergrundes) aufgebaut, auf dem ein wesentlicher Teil der Messungen durchgeführt wurde. Die untersuchte Probe war ein Einkristall, zu dessen Herstellung monoisotopisches ^{58}Ni eingesetzt wurde, um das Verhältnis zwischen Meßsignal und Untergrund zu verbessern.

Das charakteristische Merkmal der gemessenen Nahordnungsstreuung ist ein schwaches Intensitätsmaximum bei dem Streuvektor $(1 \frac{1}{2} 0)$, das etwa das 1,6-fache der Laue-Streuung der völlig ungeordneten Legierung beträgt. Trotz dieser geringen Nahordnung konnten aus den gemessenen Wirkungsquerschnitten 35 Nahordnungs- und 15 Gitterverzerrungsparameter zuverlässig bestimmt werden. Die durch die Nahordnungsparameter charakterisierten Abweichungen der mittleren Besetzungsfluktuationen von der Zufallsverteilung konnten mit einer Genauigkeit von $\lesssim 1\%$ für die verschiedenen Atomabstände angegeben werden. Die beobachteten Gitterverzerrungen sind sehr klein und betragen weniger als 1/1000 des Gitterparameters.

Aus der gemessenen Nahordnung wurden auf zwei verschiedenen Wegen Absolutwerte für die effektiven Paarwechselwirkungen berechnet. Dabei liefert die neue näherungsfreie inverse Monte-Carlo-Methode (Kern) nahezu identische Resultate wie die bislang verwendete Hochtemperaturnäherung (Krivoglaz, Clapp, Moss). Durch die Konsistenz der Ergebnisse konnte somit erstmals gezeigt werden, daß, falls der bislang unberücksichtigt gebliebene statistische Meßfehler in die Auswertung miteinbezogen wird, auch mit der Hochtemperaturnäherung in ihrem Geltungsbereich schwach ausgeprägter Nahordnung verlässliche Resultate zu erhalten sind. Die gefundenen Paarwechselwirkungen zwischen Nickel und Chrom sind langreichweitig und oszillierend, was darauf schließen läßt, daß sie über die Leitungselektro-

nen vermittelt werden. Die Ortsabhängigkeit der Paarwechselwirkungen kann mit einem anisotropen Friedel-Potential gut beschrieben werden. Die dieser Beschreibung zugrunde liegende Fermi-Fläche der $\text{NiCr}_{0.11}$ -Legierung bildet sich auch direkt im diffusen Streubild ab und ist der bekannten Fermi-Fläche des ferromagnetischen Nickels ähnlich. Da in die Auswertung mit der inversen Monte-Carlo-Methode auch Mehrkörperwechselwirkungen einbezogen werden können, gelang es erstmals, aus experimentellen Daten zuverlässige Aussagen über Mehrkörperwechselwirkungen in einem Legierungssystem zu machen. Demnach existieren nur schwache Dreikörperwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn in Übereinstimmung mit elektronentheoretischen Berechnungen für Übergangsmetallsysteme (Bieber und Gautier). Vierkörperwechselwirkungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei Kenntnis der Wechselwirkungen können mit den Verfahren der statistischen Thermodynamik die Gleichgewichtszustände der kfz-NiCr-Legierung als Funktion der Temperatur und Konzentration bestimmt werden. Hierfür wurde die näherungsfreie Monte-Carlo-Methode verwendet, wobei mit einem neuen parallelen Algorithmus der Rechenaufwand drastisch verringert werden konnte. Damit konnte zum ersten Mal eine größere Zahl experimentell ermittelter Wechselwirkungen in die Berechnung des kohärenten Zustandsdiagramms einbezogen werden. Die Ergebnisse geben die bekannte Ni_2Cr -Phase richtig wieder und sagen eine weitere geordnete Struktur (DO_{22}) für Ni_3Cr vorher. Verbleibende geringe Unterschiede in der Übergangstemperatur für Ni_2Cr lassen sich durch in der Rechnung unberücksichtigt gebliebene Beiträge erklären, die von der Gitterkontraktion bei der Ordnungseinstellung, von Paarwechselwirkungen größerer Reichweite oder von einer Abhängigkeit des Wechselwirkungspotentials von der Chromkonzentration herrühren können.

LITERATUR

- AMMONS, A.M., SPRUIELL, J.E. (1968), J. Appl. Phys. Vol. 39, No. 8, 3682.
- AUBAUER, H.P. (1977), Phys. Stat. Sol. A, 43, 261-601.
- BAER, H.G. (1958), Z. Metallkde, Bd. 49 (Heft) 12, 614-623.
- BAUER, G. (1975), Diss. Bochum.
- BIEBER, A., GAUTIER, F. (1984), J. Phys. Soc. Jap., Vol. 53, No. 6, 2061-2074.
- BIEBER, A., GAUTIER, F. (1984a), Z. Phys. B - (Cond. mat.) 57, 335-334.
- BINDER, K. (Ed.) (1979), "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", Springer, Berlin.
- BINDER, K. (Ed.) (1984), "Monte Carlo Methods in Statistical Physics II", Springer, Berlin.
- BINDER, K., LEBOWITZ, J.L., PHANI, M.K., KALOS, M.H. (1981), Acta Met., Vol. 29, 1655-1665.
- BINDER, K. (1984a), Phys. Bl. 40, Nr. 3, 53.
- BLEY, F., CENEDESE, P., LEFEBVRE, S. (1984), Acta Cryst. A, Vol. 40, 228-240.
- BORIE, B., SPARKS, C.J. (1964), Acta Cryst. A, 17, 827-835.
- BORIE, B., SPARKS, C.J. (1971), Acta Cryst. A, 27, 198.
- CABLE, J.W., MEDINA, R.A. (1976), Phys. Rev. B, Vol. 13, 11, 4868-4874.
- CHAKRAVARTI, B., STARKE, E.A., SPARKS, C.J., WILLIAMS, R.O., J. Phys. Chem. Sol., Vol. 35, 1317-1326.
- CLAPP, P.C., MOSS, S.C. (1966), Phys. Rev. Vol. 142, No. 2, 418.
- CLAPP, P.C. (1971), Phys. Rev. B, Vol. 4, 255.
- de FONTAINE, D. (1979), Sol. stat. phys., Vol. 34, 73-274, "Configurational Thermodynamics of Solid Solutions".
- de FONTAINE, D., KIKUCHI, R. (1978), NBS Publication SP-496.
- FRIEDEL, J. (1958), Nuovo Cim. (Suppl.) 2, 287.
- GEHLEN, P.C., COHEN, J.B. (1965), Phys. REv. 139 A 844.
- GRAGG, J.E., Jr., BARDHAN, P., COHEN, J.B., in "Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors" (R.E. Mills, E. Asher, R.I. Jaffee, Eds), p. 309, McGraw-Hill, New York, 1971.
- GRÜNER, G., MINIER, M. (1977), Adv. Phys. Vol. 26, No. 3, 231-284.
- GYORRFY, B.L., STOCKS, G.M. (1983), Phys. Rev. Lett., Vol. 50, No. 5, 374-377.
- HEIDSIEK, H. (1979), Diss. Aachen.
- HARWELL-LIB (1984), AERE-R9185, Oxfordshire, England, OX110RA.
- HOUSKA, C.R., AVERBACH, B.L. (1959), J. Appl. Phys. 30, 1525.
- IMSL-LIB 3-0005 (1975), ZSCNT.

- KARMAZIN, L. (1979), Czech. J. Phys. B29 (10), 1184.
- KANAMORI, J., KAKEHASHI, Y. (1977), J. Phys. 38, C7, 274.
- KERN, J. (1983), Diss. Stuttgart.
- KIKUCHI, R., de FONTAINE, D. (1978), NBS-Publication SP-496, 999.
- KOESTER, L., YELON, W.B. (1982), "Summary of Low Energy Neutron Scattering Lengths and Cross Sections", Compilation, ECN, Petten, Netherlands.
- KRIVOGLAZ, M.A. (1969), "Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals", Plenum, New York, 1969.
- KOHN, W. (1959), Phys. Rev. Lett., Vol. 2, No. 9, 393-394.
- LAWSON, C.L., HANSON, R.J. (1974), "Solving Linear-Least Squares Problem", Englewood-Cliff, New Jersey.
- LEFEBVRE, S., BLEY, F., BESSIERE, M., FAYARD (1980), Acta Cryst. A36, 1-7.
- LEFEBVRE, S., BLEY, F., FAYARD, M., ROTH, M. (1981), Acta Met. Vol. 29, 749-761.
- LENGELER, B. (1976), Phil. Mag., Vol. 34, No. 2, 259-264.
- LENGELER, B. (1984), private Mitteilung.
- OHSHIMA, K.I., WATANABE, D., HARADA, J. (1976), Acta Cryst. A32, 883.
- ROBERTS, B.M., SWALIN, R.A.J. (1957), Metals, 209, 845.
- ROTH, L.M., ZEIGER, H.J., KAPLAN, T.A. (1966), Phys. Rev. 149, 519.
- SANCHEZ, J.M., de FONTAINE, D. (1982), Phys. Rev. B, Vol. 25, No. 3, 1759-1765.
- SCHOBER, H.R., DEDERICH, P.H. (1981), in Landolt-Börnstein, HELLWEGE, K.H. (Ed.), New Series, Vol. III/13a, Springer, Berlin.
- TAYLOR, A., HINTON, K.G. (1952/53), J. Inst. Met. 81, 169.
- SHUNK, F.A. (1969), "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York.
- VINTAYKIN, Ye.Z., LOSHMANOV, A.A. (1967), Fiz. met. metalloved, 27, 7, 754.
- VINTAYKIN, Ye.Z., URUSHADZE, G.G. (1969), Fiz. met. metalloved, 27, 5, 895.
- WANG, C.S., CALLAWAY, J. (1974), Phys. Rev. B, Vol. 9, 11, 4897.
- WARREN, B.E. (1969), "X-Ray Diffraction", p. 229, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, USA.
- de WIT, G.A., BROCKHOUSE, B.N. (1968), J. Appl. Phys. 39, 451.
- YANO, Z. (1941), Jap. Nickel Rev. 9.

Danksagung

Für sein besonderes Engagement und für die sich aus kritischen Diskussionen ergebenden fruchtbaren Hinweise, unter anderem zur Diskussion der Gitterverzerrungen, bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. SCHILLING. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. T. SPRINGER für die stete Förderung dieser Arbeit und sein hilfreiches Interesse. Für die gute Zusammenarbeit und seine Betreuung dieser Arbeit möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. H.G. HAUBOLD bedanken.

Die ursprüngliche Version des Monte-Carlo-Programmes überließ mir Herr Prof. Dr. K. BINDER, dem ich auch für hilfreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet bin. Die anfänglich verwendete Programmversion von Dr. J. KERN zur inversen Monte-Carlo-Methode stellte mir freundlicherweise Dr. R. BEDDOE zur Verfügung.

Für die Hilfe beim Aufbau des Spektrometers möchte ich allen beteiligten herzlich danken. Der IFF-Elektronikgruppe und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. GLASENAPP danke ich für die geleisteten Soft- und Hardware-Arbeiten. Die meiner Arbeit vorausgegangene und zum Erfolg führende Entwicklungsarbeit hierzu sowie auch die Anregung zur vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Dr. K. WERNER. Für die geleistete technische Unterstützung möchte ich mich besonders bei Herrn A. BROCH und Herrn Ing. J. DUPPICH bedanken. Die Präparation des Einkristalls verdanke ich Herrn M. BEYSS.

Schließlich danke ich auch Herrn K.H. STANGE, Frau G. Waßenhoven und Frau CONRAD-WIENANDS für die sorgfältigen grafischen, photographischen und Schreib-Arbeiten.

