



universität  
wien

## MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

**„Messung der diffusen Streuung an binären Legierungen“**

verfasst von / submitted by

Robert Bernhard Verclas, B.Sc.

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

**Master of Science (MSc)**

Wien, 2021 / Vienna, 2021

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

UA 066 876

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

Masterstudium Physik

Betreut von / Supervisor:

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



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>                                                                                      | <b>1</b>  |
| 1.1. Entwicklung des Forschungsgebietes der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen . . . . . | 1         |
| 1.2. Forschungsfrage . . . . .                                                                            | 2         |
| 1.3. Aufbau der Arbeit . . . . .                                                                          | 3         |
| <b>2. Theoretische Grundlagen</b>                                                                         | <b>5</b>  |
| 2.1. Aufbau eines Kristalls . . . . .                                                                     | 5         |
| 2.2. Bragg-Streuung . . . . .                                                                             | 5         |
| 2.3. Ewald-Kugel . . . . .                                                                                | 6         |
| 2.4. Inelastische Streuprozesse . . . . .                                                                 | 8         |
| 2.4.1. Thermisch-diffuse Streuung . . . . .                                                               | 8         |
| 2.4.2. Compton-Streuung . . . . .                                                                         | 9         |
| 2.4.3. Fluoreszenz . . . . .                                                                              | 10        |
| 2.5. Elastische Streuung am Kristall . . . . .                                                            | 11        |
| 2.6. Size-Effekt . . . . .                                                                                | 17        |
| 2.7. Separationsansätze für die Intensitätskomponenten . . . . .                                          | 19        |
| 2.7.1. Borie-Sparks-Methode . . . . .                                                                     | 19        |
| 2.7.2. Georgopoulos-Cohen-Methode . . . . .                                                               | 20        |
| 2.8. Monte-Carlo-Simulation . . . . .                                                                     | 20        |
| 2.8.1. Metropolis-Algorithmus . . . . .                                                                   | 21        |
| <b>3. Aufbau des Experiments</b>                                                                          | <b>25</b> |
| <b>4. Versuchsdurchführung</b>                                                                            | <b>29</b> |
| 4.1. $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ . . . . .                                                             | 32        |
| 4.2. $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ . . . . .                                                             | 34        |
| 4.3. $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . . . . .                                                             | 35        |
| 4.4. $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ . . . . .                                                             | 36        |
| <b>5. Evaluation der experimentellen Messdaten</b>                                                        | <b>37</b> |
| 5.1. Bestimmung der Kristallorientierung . . . . .                                                        | 37        |
| 5.2. Bragg-Reflexion . . . . .                                                                            | 37        |
| 5.3. Ermittlung der diffusen Intensität . . . . .                                                         | 39        |

|                                                                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.4. Intensitätskorrektur . . . . .                                                                                                                         | 43        |
| 5.5. Darstellung der Messung der diffusen Intensität . . . . .                                                                                              | 44        |
| 5.6. Polarprojektion des diffusen Streubilds von der $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe anhand<br>bekannter Warren-Cowley Nahordnungsparameter . . . . . | 46        |
| <b>6. Auswertung</b>                                                                                                                                        | <b>49</b> |
| 6.1. Diffuses Streubild von $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ mit den Nahordnungsparametern von<br>Schönfeld . . . . .                                         | 49        |
| 6.2. Fluoreszenz . . . . .                                                                                                                                  | 51        |
| 6.3. Intensitätskorrektur . . . . .                                                                                                                         | 53        |
| 6.4. $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ . . . . .                                                                                                               | 54        |
| 6.5. $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ . . . . .                                                                                                               | 59        |
| 6.6. $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . . . . .                                                                                                               | 65        |
| <b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                                                                                      | <b>67</b> |
| <b>A. WAXS-Messung mit der Röntgenspeicherfolie</b>                                                                                                         | <b>69</b> |
| <b>Abstract</b>                                                                                                                                             | <b>73</b> |
| <b>Zusammenfassung</b>                                                                                                                                      | <b>75</b> |
| <b>Literatur</b>                                                                                                                                            | <b>77</b> |

# 1. Einleitung

Innerhalb des Einleitungskapitels wird es einen historischen Hintergrund der diffusen Streuung von Röntgenstrahlung an Kristallen geben, die Forschungsfrage erläutert und der Aufbau dieser Masterarbeit beschrieben.

## 1.1. Entwicklung des Forschungsgebietes der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Durch die Entdeckung der Röntgenstrahlung 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen wurde unter anderem eine Grundlage für die heutige Kristallforschung gelegt. Zudem bewies 1912 Max von Laue durch die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen, dass die Atome in einem Kristall periodisch angeordnet sind. Somit war es möglich geworden anhand von Beugung von Photonen Informationen über den Aufbau des zu untersuchenden Kristalls zu erlangen. Heutzutage wissen wir auch, dass durch eine Materiewelle von Elektronen oder Neutronen, welche eine Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstante besitzen, an einem Kristall gestreut werden können. Durch diese Methode wird mittels Untersuchungen an Kristallen und Legierungen ein tieferes Verständnis über die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften gewonnen. Neben dem bildgebenden Verfahren der Elektronenmikroskopie eignet sich die direkte Untersuchung der Streuung von Röntgenstrahlung oder Neutronen zur Strukturbestimmung für Kristalle. Dabei kann zum Beispiel die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS) verwendet werden.

In einem Kristall kann es zu Störungen innerhalb einzelner Einheitszellen kommen, welche man als Punktdefekte bezeichnet. Darunter fällt eine Leerstelle, welche dann auftritt wenn ein Atom an einem Gitterplatz fehlt oder ein Zwischengitteratom, das sich zwischen den Atomen auf ihren jeweiligen Gitterplätzen befindet. In einem Binärkristall kann es außerdem vorkommen, dass ein Anion mit einem Kation den Platz tauscht. Dieser Effekt wird Anti-Struktur-Defekt genannt und ist der Grund für die Unordnung im Kristall. Durch diesen Defekt werden Röntgenstrahlung diffus am Kristall gestreut.

Bereits 1950 wurden erste Untersuchungen der diffus gestreuten Photonen an Einkristallen von Cowley [vgl. 1, S. 24–30] und später von Moss [vgl. 2, S. 3547–3553] durchgeführt. Innerhalb der nächsten Jahrzehnte gab es verschiedene Methoden um die gemessene diffuse Intensität der Proben auszuwerten. Zudem wurden diese immer

weiter verbessert. Anfangs hat Cowley keine Korrektur der diffusen Intensität für die statischen Verzerrungen in den Legierungen vorgenommen.

Die statische Verzerrung taucht durch Defekte oder unterschiedliche Atomgrößen innerhalb der Legierung auf. Moss hingegen betrachtete nur den Mittelwert der Size-Effekt-Korrektur, welche die Intensität auf Grund der statische Verzerrung der ersten Nachbaratome beschreibt. Die Entwicklung der Borie-Sparks Methode im Jahre 1971 machte es möglich mit 10 Fourierserien die Intensität bezüglich des Warren-Cowley Nahordnungsparameters und des Size-Effekts genauer zu beschreiben. Eine Verbesserung dieser Methode wurde von Georgopoulos und Cohen durchgeführt, wobei hier die Intensität in 25 Komponenten separiert wird [vgl. 3, S. 2214–2219]. Dies bedeutet einerseits, dass mehr Zeit für die Auswertung benötigt wird, und auch andererseits, dass diese Methode wesentlich genauere Ergebnisse liefert. Diese Georgopoulos-Cohen-Methode wird heutzutage vorwiegend für die Bestimmung der diffusen Intensität verwendet. Auch Schönfeld ETH-Zürich machte sich dies zunutze als er eine  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  Legierung untersuchte [vgl. 4, S. 1413–1416]. Neben der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe von Schönfeld wird auch in dieser Masterarbeit eine  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -,  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ - und  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe untersucht.

## 1.2. Forschungsfrage

Die Arbeitsgruppe „Dynamik kondensierter Materie“ an der Universität Wien forscht an der Diffusion in Kristallen und amorphen Festkörpern mittels Röntgen-Photonen-Korrelationsspektroskopie (X-Ray photon correlation spectroscopy, XPCS). Mit dieser Methode ist es möglich, die Bewegung der Einzelatome zu verfolgen. Dazu werden Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Im eigenen Labor wird mit Kleinwinkel- (small angle X-ray scattering, SAXS) und Weitwinkel-Röntgenstreuung (wide angle X-ray scattering, WAXS) Informationen über die lokale Struktur auf atomarer Ebene von Proben gewonnen.

Die Paarwechselwirkung der Atome innerhalb in einem Kristall kann näherungsweise durch das Lennard-Jones Potential beschrieben werden. Dabei werden nur die nächsten Nachbarn der Atome betrachtet. Es existiert die Embedded-Atom-Methode, um eine weitreichende Wechselwirkung beispielsweise bis zum zehnten nächsten Nachbarn zu beschreiben.

Diese basiert auf grob 30 verschiedenen Parametern. Die Embedded-Atom-Methode (EAM) versucht die Potentiale bestmöglichst an makroskopischen Messungen, wie zum Beispiel für die Gitterkonstante, E-Modul oder Schubmodul anzupassen.

Die phänomenologischen Warren-Cowley Nahordnungsparameter, können somit durch eine Monte-Carlo Simulation errechnet werden bei der die Potentiale von der Embedded-Atom-Methode verwendet werden.

Die diffuse Streuung lässt sich aufgrund der Warren-Cowley Nahordnungsparameter beschreiben. In dieser Masterarbeit werden die beiden folgenden Fragen beantwortet,

um eine experimentelle Grundlage für eine computergesteuerte Simulation, für den Erkenntnisgewinn über den Warren-Cowley Nahordungsparameter der untersuchten Legierungen, zu erhalten.

Wie ist das diffuse Streubild der intermetallischen Phasen von  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ ? Und wie wird diese gemessene diffuse Streuung vergleichbar dargestellt?

Die  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe, welche im letzten Jahrhundert auch von Schönfeld untersucht wurde, wird als Referenzprobe innerhalb dieser Masterarbeit verwendet. Sie gilt als Referenzprobe zur Überprüfung der angewendeten Techniken zur Bestimmung der diffusen Intensität.

### 1.3. Aufbau der Arbeit

Nach dem einleitenden Teil mit der zusammengefassten historischen Entwicklung des Forschungsgebietes der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen, der definierten Forschungsfrage und dem strukturellen Aufbau dieser Masterarbeit folgt im zweiten Kapitel die Beschreibung der physikalisch-theoretischen Grundlagen bezüglich der Streuung von Röntgenstrahlung an einem Kristall und der Monte-Carlo-Simulation. Darunter fallen die Beschreibung der Braggbedingung, der Ewald-Kugel und die Einführung des Warren-Cowley Nahordungsparameters. Zudem wird eine kurze Beschreibung zur Methodik von der Berechnung des Nahordungsparameters skizziert. Im darauf folgenden Kapitel wird der Versuchsaufbau des Experiments mit Hilfe von schematischen Abbildungen näher erläutert. Danach wird im vierten Kapitel die Versuchsdurchführung beschrieben. Hierbei wird zuerst ein allgemeines Versuchsprotokoll vorgestellt und hinterher wird auf jede Versuchsprobe  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$  einzeln eingegangen. Darauf wird die Evaluation der experimentellen Messdaten beschrieben. Im Anschluss folgt die Auswertung und die geeignete Darstellung der gemessenen Daten. Im letzten Kapitel wird es einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse und ein Ausblick über Verbesserungsmöglichkeiten bei der Messung von der diffusen Streuung geben.



## 2. Theoretische Grundlagen

Zur vereinfachten Darstellung werden in dieser Arbeit Vektoren in fett gedruckten Buchstaben, wie zum Beispiel  $\vec{k} = \mathbf{k}$ , dargestellt. Deren Beträge werden in normaler Schrift dargestellt, dafür ist exemplarisch  $|\mathbf{k}| = k$ .

### 2.1. Aufbau eines Kristalls

Zur Beschreibung der Kristallstruktur wird ein sogenanntes Bravais-Gitter verwendet, welches auf Auguste Bravais (1811-1863) zurückgeht. Ein Kristall besteht aus vielen einzelnen, periodisch angeordneten Atomen. Es folgt eine mathematische Beschreibung für ein Bravais-Gitter. Der ganze Raum wird durch ein unendliches Gitter von Raumpunkten festgelegt. Ein Vektor  $\mathbf{R}$ , welcher sich innerhalb des dreidimensionalen Bravais-Gitters auf einem Gitterpunkt befindet, ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3. \quad (2.1)$$

Die Koeffizienten  $l_1, l_2$  und  $l_3$  sind ganzzahlig und die Vektoren  $\mathbf{a}_i$  werden als Basis-Gittervektoren bezeichnet. Ihre Längen  $a_i$  entsprechen den jeweiligen Gitterkonstanten. Zwischen den Gittervektoren liegen die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Dies beschreibt das Konzept des Bravais-Gitters. Wird nun eine Basis definiert, welche aus einem oder mehreren Atomen besteht, und diese auf jeden der Raumpunkte gelegt, so ergibt dies durch Translationen das gesamte Kristallgitter. Somit ist es möglich, 14 verschiedene Bravais-Gitter im dreidimensionalen Raum zu konstruieren, welches Auguste Bravais 1845 als Erster definierte. Eine Raumgruppe wird durch verschiedene Kombinationen aus Symmetrioperationen definiert, wie zum Beispiel Translations-, Rotations- oder Spiegeloperation, unter denen das jeweilige Bravais-Gitter invariant bleibt. Ausgehend von 14 Bravais-Gittern ist es maximal möglich, 230 Raumgruppen zu bilden. 1891 bestimmten Arthur Schoenflies (1853-1928) und Jewgraf Fjodorow (1853-1919) dies unabhängig voneinander [vgl. 5, S. 3–20].

### 2.2. Bragg-Streuung

Die Bragg-Bedingung beschreibt Beugungsreflexe von Röntgenlicht an einem Kristallgitter. Dabei ist die Annahme, dass eine Welle von Röntgenstrahlung auf ein Kristallgitter

fällt. Diese wird an jeder Gitterebene des Kristallgitters gestreut, wie an einem teilweise durchlässigen Spiegel. Dies ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Gitterebenen befinden sich in einem Abstand  $d_{hkl}$  zueinander. Die Parameter  $h, k$  und  $l$  sind die miller'schen Indizes. Diese werden wie folgt bestimmt: Es werden die Schnittpunkte der Gitterebene in Bezug auf die Kristallachsen  $a, b$  und  $c$  mit den Achsen bestimmt. Zu diesen Schnittpunkten  $m_1a, m_2b$  und  $m_3c$  werden die reziproken Werte  $\frac{1}{m_1}, \frac{1}{m_2}$  und  $\frac{1}{m_3}$  gebildet. Darauf wird mit dem kleinsten gemeinsamen Nenner  $p$  multipliziert, sodass wie in Gleichung 2.2 zu sehen, das Tupel  $(hkl)$  die miller'schen Indizes ergibt [vgl. 6, S. 412–413]

$$h = \frac{p}{m_1}, k = \frac{p}{m_2}, l = \frac{p}{m_3}. \quad (2.2)$$

Dadurch kann die exakte Gitterebene bestimmt werden an welcher die Welle gebeugt wird. Nach der Beugung interferieren unter bestimmten Winkeln die Röntgenstrahlen konstruktiv miteinander. Hierbei ist der Gangunterschied von zwei Wellen ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  von der Wellenlänge  $\lambda$ . Daraus folgt die Bragg-Bedingung Gleichung 2.3, sprich der Zusammenhang aus dem Glanzwinkel  $\Theta$  und der Wellenlänge des einfallenden Röntgenlichtes [vgl. 5, S. 66–67]

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}. \quad (2.3)$$

## 2.3. Ewald-Kugel

Mit Hilfe der Konstruktion einer Ewald-Kugel (siehe Abbildung 2.2) können alle möglichen Gitterreflexe bildlich dargestellt werden. Dabei wird der Vektor  $-\mathbf{k}$  auf einem beliebigen Punkt im reziproken Gitter aufgetragen. Daraufhin wird eine Kugel mit dem Radius  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  um den Endpunkt des Vektors  $-\mathbf{k}$  konstruiert. Die entstandene Kugel wird Ewald-Kugel genannt. Berührt die Ewald-Kugel einen weiteren reziproken Gitterpunkt, so ist ein Beugungsreflex möglich und der reziproke Vektor  $\mathbf{G}$  kann eingezeichnet werden. In Gleichung 2.4 ist der Zusammenhang für den einfallenden Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , gestreuten Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  und reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  zu sehen

$$\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \quad (2.4)$$

Aus Abbildung 2.3 ist zu entnehmen, dass der Betrag des reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}$  wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$|\mathbf{G}| = 2k \sin(\theta). \quad (2.5)$$

Zu jedem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  existiert eine senkrecht dazu stehende Ebenenschar, für welche ein minimaler reziproker Gittervektor  $\mathbf{G}_{\min}$  mit der Bedingung  $|\mathbf{G}_{\min}| = \frac{2\pi}{d}$

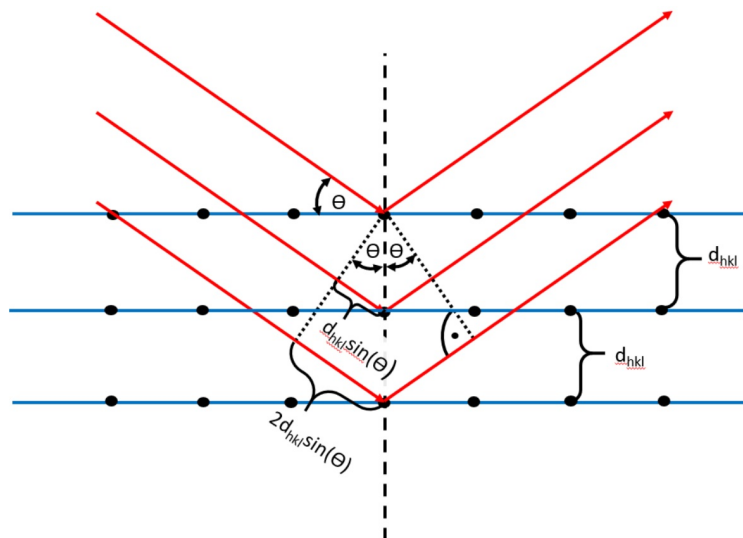


Abbildung 2.1.: Schematische Abbildung von gebeugten Röntgenstrahlen (Ausbreitungsrichtung hier in rot angedeutet) an den Gitterebenen eines Kristalls, welche horizontal in der Abbildung verlaufen. Die Atome des Kristalls sind als schwarze Punkte gekennzeichnet. Hierbei bezeichnet  $\Theta$  den halben Streuwinkel und  $d_{hkl}$  den Abstand der Gitterebenen.

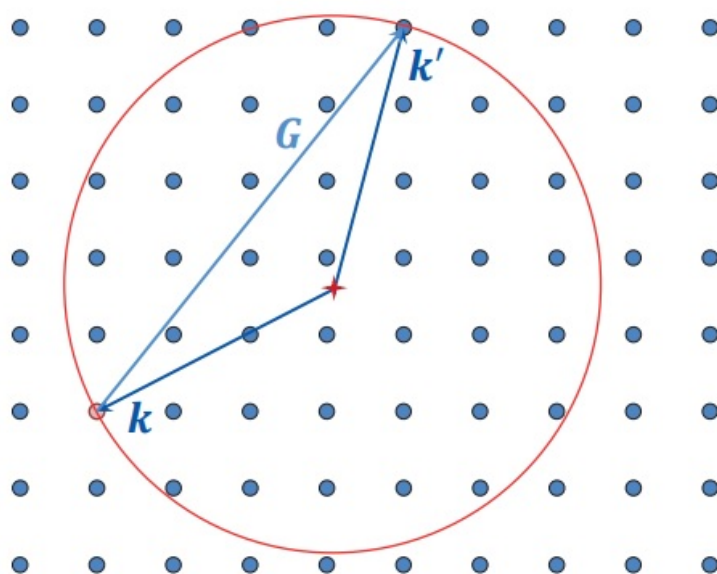


Abbildung 2.2.: [aus 5, S. 70] Konstruktion der Ewald-Kugel im zweidimensionalen reziproken Raum. Dabei ist  $\mathbf{k}$  der einfallende und  $\mathbf{k}'$  der gestreute Wellenvektor. Für den reziproken Vektor  $\mathbf{G}$  gilt  $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ .

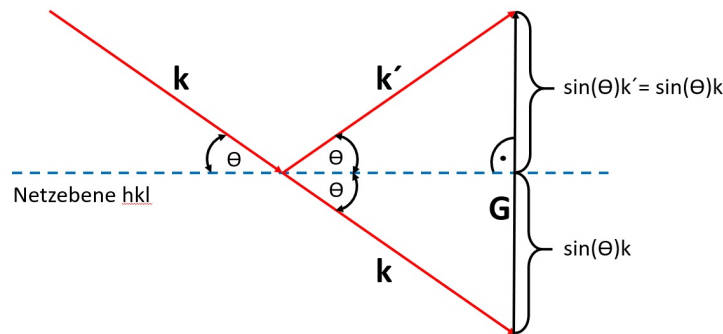


Abbildung 2.3.: Schematische Abbildung eines Röntgenstrahls, welcher an einer Netzebene  $hkl$  gestreut wird. Die Netzebene steht senkrecht zum reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$ . Der Wellenvektor des einfallenden und gestreuten Strahls ist  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$ . Der Glanzwinkel wird mittels  $\Theta$  bezeichnet.

existiert. Somit kann der minimale reziproke Gittervektor in das Verhältnis mit dem Abstand der Netzebenen  $g$  gesetzt werden. Zudem ist der reziproke Vektor  $\mathbf{G}$  ein Vielfaches des minimalen reziproken Vektors, sodass die Gleichung 2.6 gilt:

$$|\mathbf{G}| = n|\mathbf{G}_{\min}| = n\frac{2\pi}{d}. \quad (2.6)$$

Durch das Gleichsetzen von Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 folgt [vgl. 5, S. 69–70]

$$n\frac{2\pi}{d} = 2k\sin(\Theta). \quad (2.7)$$

## 2.4. Inelastische Streuprozesse

Im folgenden Kapitel wird zuerst die inelastische Streuung thematisiert. Dabei wird die thermisch-diffuse Streuung, Compton-Streuung und die Fluoreszenz vorgestellt.

### 2.4.1. Thermisch-diffuse Streuung

Bei thermisch-diffuser Streuung (TDS) werden Schwingungsquanten, auch Phononen genannt, im Kristall durch einfallende Photonen angeregt. Bei diesem Streuprozess ist der Energieverlust des Photons sehr gering und wird deswegen als quasi-elastisch bezeichnet. Da der Energieübertrag so gering ist, kann der Effekt der quasi-elastischen Streuung durch gängige Röntgenmessungen nicht energetisch aufgelöst werden. Dazu müsste man Streuexperimente mit thermischen Neutronen oder Mössbauerspektroskopie

durchführen. Sehr ausgeprägt ist die erste Ordnung der TDS, welche nahe beim Bragg-Peak liegt. Hierbei wird ein Phonon im Kristall erzeugt oder vernichtet [vgl. 7, S. 10].

Um den Effekt der TDS und somit auch deren Intensitätsbeiträge zu verringern, ist eine Kühlung der Probe notwendig, wodurch die Phononendichte im Kristall sinkt [vgl. 8, S. 19].

## 2.4.2. Compton-Streuung

Beim Compton-Effekt trifft ein Photon mit seiner Energie  $E_{\gamma,i} = \hbar\omega_i$  auf ein ruhendes Elektron. In diesem Grundzustand besitzt das Elektron die Ruheenergie  $E_{e,i} = mc^2$ . Dabei wird das Photon inelastisch am Elektron gestreut und verliert an Impuls. Die daraus resultierende Energiedifferenz wird dadurch kompensiert, dass das Elektron einen Impuls erhält. Der Viererimpuls des einfallenden Photons ist vor dem Streuprozess  $k_i = \hbar\omega_i \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{n}_i \end{pmatrix}$  und danach  $k_f = \hbar\omega_f \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{n}_f \end{pmatrix}$ . Entsprechend gilt für das Elektron gilt davor  $p_i = m_e c^2 \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}$  und  $p_f$  nachher. Somit lässt sich die Gleichung 2.8 aufstellen, welche die Energie-Impuls-Beziehung der beiden Streupartner im Compton-Prozess beschreibt:

$$k_i + p_i = k_f + p_f. \quad (2.8)$$

Subtrahieren von  $k_f$  und quadrieren der Gleichung ergibt Gleichung 2.9:

$$\begin{aligned} (k_i + p_i - k_f)^2 &= p_f^2 \\ k_i^2 + p_i^2 + k_f^2 + 2k_i p_i - 2k_i k_f - 2p_i k_f &= p_f^2. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Betrachtet man das Quadrat des Viererimpulses des Photons, so erhält man  $k_i^2 = \hbar\omega(1 \cdot 1 - \mathbf{n}_i \mathbf{n}_i) = 0$ . Der Winkel  $\phi$  zwischen dem einfallenden und ausgehenden Photon erscheint im Vektorprodukt  $\mathbf{n}_i \mathbf{n}_f = \cos(\phi)$ . Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned} 0 + m_e^2 c^4 + 0 + 2m_e c^2 \hbar\omega_i - 2m_e c^2 \hbar\omega_f - 2\hbar^2 \omega_i \omega_f (1 - \mathbf{n}_i \mathbf{n}_f) &= m_e^2 c^4 \\ 2m_e c^2 \hbar(\omega_i - \omega_f) - 2\hbar^2 \omega_i \omega_f (1 - \cos(\phi)) &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{\hbar\omega_f} - \frac{1}{\hbar\omega_i} = \frac{1 - \cos(\phi)}{m_e c^2}.$$

Es wird die Relation  $\hbar\omega = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = h \frac{c}{\lambda}$  zwischen der Kreisfrequenz  $\omega$  zur Wellenlänge  $\lambda$  verwendet, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit

und  $\nu$  die Frequenz ist. Somit ergibt sich:

$$\frac{\lambda_f}{hc} - \frac{\lambda_i}{hc} = \frac{1 - \cos(\phi)}{m_e c^2}. \quad (2.11)$$

Schlussendlich ergibt sich die Gleichung 2.12, wobei  $\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i$  die Wellenlängendifferenz des ein- und ausfallenden Photons und  $\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$  die Compton-Wellenlänge beschreibt

$$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos(\phi)). \quad (2.12)$$

Die Compton-Streuung ist stark vom gestreuten Winkel abhängig und unabhängig von der Energie des einfallenden Photons.

### 2.4.3. Fluoreszenz

Trifft ein Photon auf eine Atomhülle, so kann dieses von einem Elektron, welches sich in der Atomhülle befindet absorbiert werden. Dabei wird die gesamte Energie des Photons vom Elektron aufgenommen. Durch die Energieaufnahme wird das Elektron in eine höhere Schale versetzt. Die entstehende Lücke wird durch Übergänge von Elektronen einer höheren Schale mit der Energie  $E_p$  wieder befüllt, wobei dieses Elektron die Energiedifferenz  $\Delta E$  in Form eines Photons emittiert:

$$\Delta E = E_p - E_s = h\nu. \quad (2.13)$$

Hierbei entspricht  $h$  dem Plancksche Wirkungsquantum und  $E_s$  der Energie des Elektrons nach der Emission eines Photons, welches die Frequenz  $\nu$  besitzt. Diese emittierte elektromagnetische Strahlung wird Fluoreszenz genannt. Da die Elektronen sich in diskreten Zuständen befinden, ist das Spektrum charakteristisch für dieses Atom [vgl. 7, S. 11]. Übergänge von verschiedenen Schalen sind durch Auswahlregeln von Quantenzahlen bestimmt. Damit ein Übergang mit der Hauptquantenzahl  $n_1$ , welche die Schale kennzeichnet in der sich das Elektron befindet, zu  $n_2$  möglich ist, muss für die Differenz des Bahndrehimpulses  $\Delta l = 0$  gelten. Zudem muss die Differenz des Gesamtdrehimpuls  $\Delta j = 0$  oder  $\Delta j = 1$  sein. Der Gesamtdrehimpuls  $j$  ist die vektorielle Summe des Bahndrehimpulses und des Spins. Wird als Teilchen ein Elektron betrachtet, so gilt für den Gesamtdrehimpuls  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Um die Übergänge eindeutig zu beschreiben wird im Folgenden die Nomenklatur von Siegbahn verwendet. Dabei wird die Hauptquantenzahl  $n$  zu Grunde gelegt und die Indizes werden aufsteigend mit K, L, M etc. bezeichnet. Übergänge zwischen den Schalen werden abhängig von der Differenz der Hauptquantenzahl durch griechische Buchstaben in alphabetischer Reihenfolge gekennzeichnet. Ist zum Beispiel  $\Delta n = 1$  wird dies durch  $\alpha$  notiert und bei  $\Delta n = 2$  wird dies durch  $\beta$  ausgedrückt. Die Feinstruktur ergibt wiederum mehrere Energieniveaus, die auch auf Grund des Bahndrehimpulses entartet sein können. Deshalb werden diese durch einen

weiteren Index unterhalb des griechischen Buchstabens gekennzeichnet. Eine Verdeutlichung der verschiedenen Übergänge und deren Bezeichnung ist aus Abbildung 2.4 zu entnehmen [vgl. 9, S. 47–48].

Als Beispiel wird ein Übergang der L- zur K-Schale vom p-Orbital ( $l = 1$ ) zum s-Orbital ( $l = 0$ ) betrachtet. Dies wird durch ein Duplett  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ausgedrückt, die den jeweiligen Gesamtdrehimpuls  $j = \frac{3}{2}$  und  $j = \frac{1}{2}$  haben [vgl. 9, S. 47–48]. Nach dem Bohr'schen Atommodell wird durch die Ordnungszahl  $Z$ , die Hauptquantenzahl  $n$  und die Rydbergkonstante  $R_y = 13,6$  eV den Elektronen eine negative Energie durch folgende Gleichung zugeordnet:

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}. \quad (2.14)$$

Aus Gleichung 2.13 und Gleichung 2.14 ergibt sich somit für die Frequenz  $\nu$  des freigesetzten Photons der Ausdruck in Gleichung 2.15 [vgl. 6, S. 106–111]

$$\nu = \frac{R_y}{h} Z^2 \left( \frac{1}{n_s^2} - \frac{1}{n_p^2} \right). \quad (2.15)$$

Die Intensität, welche aufgrund der Fluoreszenz entsteht, ist abhängig von der Anzahl an möglichen Übergängen. Die Besetzungszahl  $N = 2j + 1$  ist abhängig von dem Gesamtdrehimpuls. Für  $j = \frac{3}{2}$  gibt es deshalb vier und  $j = \frac{1}{2}$  entsprechend zwei Zustände. Deshalb ist aus Gleichung 2.16 erkenntlich, dass die Intensität für  $K_{\alpha_1}$  doppelt so stark ist wie für  $K_{\alpha_2}$  [vgl. 9, S. 47–48]

$$\frac{K_{\alpha_1}}{K_{\alpha_2}} = 2. \quad (2.16)$$

## 2.5. Elastische Streuung am Kristall

Im Folgenden wird ein Binärkristall mit den Atomsorten  $A$  und  $B$  betrachtet. Die Gesamtanzahl an Atomen innerhalb des Kristalls wird durch  $N$  bezeichnet. Die Konzentration von der Atomsorte  $A$  wird durch  $m_A$  und entsprechend für die Atomsorte  $B$  mit  $m_B$  bezeichnet. Somit ergibt sich für die Summe der beiden Konzentrationen Gleichung 2.17:

$$m_A + m_B = 1. \quad (2.17)$$

Die Anzahl der Atome der Atomsorte  $A$  gegeben durch  $N_A$  lässt sich deshalb durch  $N_A = N \cdot m_A$  bestimmen. Äquivalent gilt für die Gesamtanzahl der Atomsorte  $B$  die Gleichung  $N_B = N \cdot m_B$ . Die Position eines Atoms innerhalb eines hauptsächlich ungeordneten

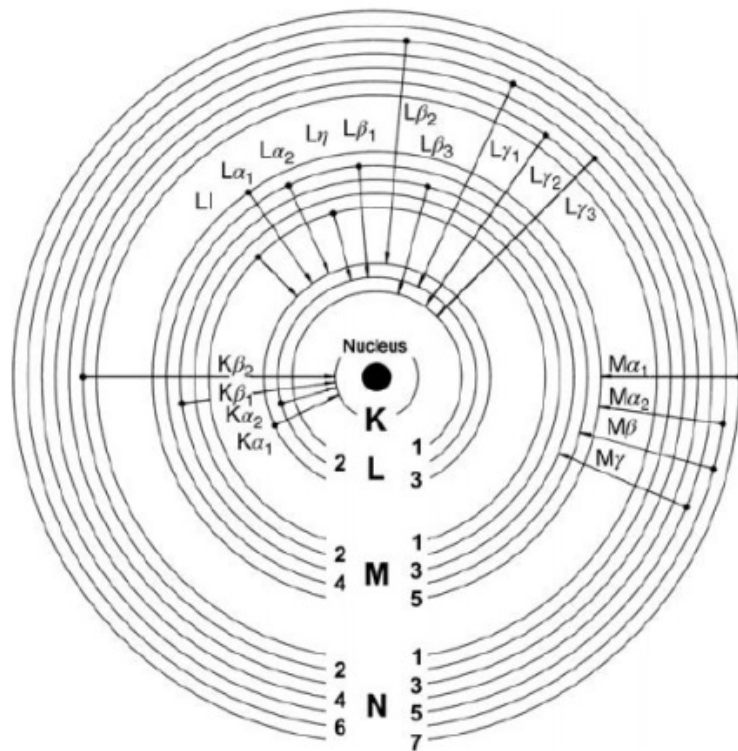


Abbildung 2.4.: Schematische Abbildung der möglichen Übergänge von der L,M und N Schale unter Verwendung der Nomenklatur von Siegbahn aus [10, S. 20]. Die dabei freiwerdende elektromagnetische Strahlung wird Fluoreszenz genannt.

Kristalls wird durch den Vektor  $\mathbf{R}$  beschrieben, wie oben in Gleichung 2.1 erwähnt. Der interatomare Abstand zwischen einem Atom  $l$  zu  $l'$  entspricht Gleichung 2.18:

$$|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}| = |\mathbf{r}_i|. \quad (2.18)$$

Hierbei gibt  $i$  die  $i$ -te Koordinationssphäre an, welches bedeutet, dass der Vektor  $r_1$  die Strecke zur ersten Koordinationssphäre oder zum nächsten Nachbarn beschreibt. Ist  $i = 2$ , so wird der Abstand zu den übernächsten Nachbarn betrachtet. Die Koordinationszahl  $c_i$  gibt die Anzahl an Atomen wieder, welche den selben Abstand  $r_i$  in der  $i$ -ten Koordinationssphäre besitzen. Zum Beispiel gilt in einem kubisch flächenzentrierten Kristall  $c_1 = 12$ ,  $c_2 = 6$ ,  $c_3 = 24$ . Mit den oben aufgeführten Definitionen lässt sich somit die Intensität der gebeugten Photonen an einem Kristall durch Gleichung 2.19 ausdrücken:

$$I_{ge} = \sum_l \sum_{l'} f_l f_{l'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}_i} = \sum_l f_l^2 + \sum_l \sum_{\substack{l' \\ i=1}}^p f_l f_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_l \sum_{\substack{l' \\ i>p}}^{\infty} f_l f_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (2.19)$$

Wobei  $\lambda$  die Wellenlänge bestimmt und  $f_l$  und  $f_{l'}$  die Atomformfaktoren der einzelnen Atome sind. Zudem ist  $\mathbf{S}_0$  der Einheitsvektor des einfallenden und  $\mathbf{S}$  der Einheitsvektor des ausfallenden Strahls. Unter Verwendung von Gleichung 2.4 und  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  wird der Wellenvektor  $\mathbf{q}$  eingeführt. Der erste Summand gibt die Selbstinteraktion des Atoms im Ursprung wieder. Der restliche Teil der Summe wird in zwei Summanden aufgeteilt. Der erste Teil trägt Beiträge nur von Atomen, welche sich innerhalb bis zur  $p$ -ten Koordinationssphäre befinden. Alle Intensitätsbeiträge von Atomen, die sich außerhalb der  $p$ -ten Koordinationssphäre befinden, sind im letzten Summanden aufgeführt.

Um die Nahordnung zu beschreiben wird die Annahme getroffen, dass alle Atome, welche sich innerhalb der  $p$ -ten Koordinationssphäre befinden, sprich  $i \leq p$ , nahgeordnet sind. Somit umrunden  $n_i$  Atome der Atomsorte  $A$  ein  $B$  Atom mit einem Abstand  $r_i$  in der  $i$ -ten Koordinationssphäre. Dasselbe gilt für den anderen Fall, wenn sich im Ursprung ein  $A$  Atom befindet. In der  $i$ -ten Koordinationssphäre liegen  $n'_i$  Atome von der Atomsorte  $B$  im Abstand  $r_i$ . Das bedeutet, es existieren gleich viele Bindungen von der Atomsorte  $A$  zu  $B$  wie auch umgekehrt. Damit lässt sich die folgende Gleichung aufstellen:

$$n_i m_B = n'_i m_A. \quad (2.20)$$

Im Folgenden werden die einzelnen Summanden aus Gleichung 2.19 betrachtet und expliziter durch die zwei Atomsorten im Kristall beschrieben. In Gleichung 2.21 wird die Summe über den ersten Summanden ausgeführt:

$$\sum_l f_l^2 = N_A f_A^2 + N_B f_B^2 = N(m_A f_A^2 + m_B f_B^2). \quad (2.21)$$

Im zweiten Summanden aus Gleichung 2.19 wird mit Hilfe der Summe über  $l'$  die Atome iteriert, welche zur Nahordnung beitragen. Diese Summe über  $l'$  wird durch die Summe über  $j$  ersetzt, welche die nächsten Nachbaratome in der  $i$ -ten Koordinationssphäre betrachtet. Die nächsten Nachbaratome besitzen den selben Abstand  $r_i$  und deren Anzahl wird durch  $c_i$  parametrisiert. Es gibt vier verschiedene Möglichkeiten von Atomsortenpaare, nämlich AA, AB, BA und BB. Damit kann der zweite Summand wie folgt umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
\sum_l \sum_{\substack{l' \\ i=1}}^p f_l f_{l'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} &= \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j \left[ m_A f_A \left( \frac{c_i - n'_i}{c_i} f_A \right) + m_A f_A \left( \frac{n'_i}{c_i} f_B \right) \right. \\
&\quad \left. + m_B f_B \left( \frac{n'_i}{c_i} f_A \right) + m_B f_B \left( \frac{c_i - n_i}{c_i} f_B \right) \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\
&= \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j \left[ m_B f_B \left( \frac{n_i}{c_i} f_A + \frac{c_i - n_i}{c_i} f_B \right) \right. \\
&\quad \left. + m_A f_A \left( \frac{n'_i}{c_i} f_B + \frac{c_i - n'_i}{c_i} f_A \right) \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}.
\end{aligned} \tag{2.22}$$

Im ersten Schritt werden die vier oben genannten Möglichkeiten in der eckigen Klammer einzeln dargestellt. Im zweiten Schritt folgt die Vereinfachung, dass im ersten Term in der eckigen Klammer ein Atom  $B$  im Ursprung sitzt und entsprechend im zweiten Term ein Atom der Sorte  $A$ .

Schließlich wird der dritte Summand betrachtet. Hier befindet man sich im Bereich von  $i > p$ , in dem es keine Ordnung gibt, weil die Atome randomisiert verteilt sind. Deswegen gilt für die Häufigkeit der folgenden vier auftretenden Fälle:  $m_A^2$  - mal sind beide Atome der Sorte  $A$ ,  $m_B^2$  - mal sind beide Atome der Sorte  $B$  und  $2m_A m_B$  - mal tritt der Fall auf, dass es sich um zwei unterschiedliche Atomsorten handelt. Dies lässt sich durch Gleichung 2.23 ausdrücken:

$$\sum_l \sum_{\substack{l' \\ i>p}}^{\infty} f_l f_{l'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} = \sum_l \sum_{\substack{l' \\ i>p}}^{\infty} (m_A f_A + m_B f_B)^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}. \tag{2.23}$$

Nun werden die beiden Terme  $N(m_A f_A + m_B f_B)^2$  und  $\sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j (m_A f_A + m_B f_B)^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}$  zum ursprünglichen Intensitätsterm Gleichung 2.19 jeweils addiert und subtrahiert. Sprich, der Intensitätsterm Gleichung 2.19 wird zweimal durch eine künstliche Null

erweitert. Es werden im Folgenden die einzelnen Terme zusammengefasst. Die Differenz des ersten Summanden in Gleichung 2.21 und  $N(m_A f_A + m_B f_B)^2$  wird in Gleichung 2.24 berechnet:

$$\begin{aligned}
& N(m_A f_A^2 + m_B f_B^2) - N(m_A f_A + m_B f_B)^2 \\
&= N(m_A f_A^2(1 - m_A) + m_B f_B^2(1 - m_B) - 2m_A m_B f_A f_B) \\
&= N m_A m_B (f_A^2 + f_B^2 - 2f_A f_B) \\
&= N m_A m_B (f_A - f_B)^2.
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Dieser Ausdruck entspricht der monotonen Laue-Streuung, welche eine kontinuierliche diffus gestreute Intensität beschreibt. Dieser Intensitätsbeitrag ist jedoch sehr gering und kann daher nicht von der Hintergrundstrahlung unterschieden werden.

Betrachtet man die Gleichung 2.22 und subtrahiert von dieser den Summenterm der künstlich hinzugefügten Null, so kann dies wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
& \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j \left[ m_B f_B \left( \frac{n_i}{c_i} f_A + \frac{c_i - n_i}{c_i} f_B \right) + m_A f_A \left( \frac{n'_i}{c_i} f_B + \frac{c_i - n'_i}{c_i} f_A \right) \right. \\
& \quad \left. - (m_A f_A + m_B f_B)^2 \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\
&= \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j \left[ \frac{m_B n_i f_A f_B + m_B f_B^2 c_i - m_B n_i f_B^2 + m_B n_i f_A f_B + m_A f_A^2 c_i - m_B f_A^2 n_i}{c_i} \right. \\
& \quad \left. + \frac{-m_A^2 f_A^2 c_i - m_B^2 f_B^2 c_i - 2m_A m_B f_A f_B c_i}{c_i} \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\
&= \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j \frac{m_A m_B c_i - m_B n_i}{c_i} (f_A - f_B)^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\
&= m_A m_B (f_A - f_B)^2 \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j \left( 1 - \frac{n_i}{m_A c_i} \right) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\
&= m_A m_B N (f_A - f_B)^2 \sum_{i=1}^p \sum_j \alpha_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}.
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Im ersten Schritt werden alle Terme auf einen Nenner gebracht und mit Hilfe von Gleichung 2.20 alle  $n'$  Parameter ersetzt. Die Terme lassen sich somit weiter vereinfachen und mit Hilfe des quadratischen Terms  $(f_A - f_B)^2$  ausdrücken. Darauf werden die summenunabhängigen Faktoren aus der Summe herausgenommen. Die Summe über  $l$  wird  $N$ -mal wiederholt und kann somit durch eine Multiplikation mit  $N$  ersetzt werden. Danach wird der Warren-Cowley Nahordungsparameter  $\alpha_i$  eingeführt. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\alpha_i := 1 - \frac{n_i}{m_A c_i}. \quad (2.26)$$

Addiert man die letzten Terme der hinzugefügten künstlichen Nullen mit Gleichung 2.23, ergibt dies den Ausdruck der Intensität  $[KR]$  für einen Braggreflex eines idealen Kristallgitters mit einer Atomsorte und dem mittleren Atomformfaktor  $\bar{f} = (m_A f_A + m_B f_B)$

$$\begin{aligned} & N(m_A f_A + m_B f_B)^2 + \sum_l \sum_{i=1}^p \sum_j (m_A f_A + m_B f_B)^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\ & + \sum_l \sum_{\substack{l' \\ i > p}}^{\infty} (m_A f_A + m_B f_B)^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\ & = N(m_A f_A + m_B f_B)^2 + \sum_l \sum_{l'} (m_A f_A + m_B f_B)^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \\ & := [KR]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Schließlich kann die totale gestreute Intensität wie in Gleichung 2.28 ausgedrückt werden:

$$I_{ge} = I_{diffus} + [KR]. \quad (2.28)$$

Hierbei beschreibt  $I_{diffus}$  den diffus gestreuten Anteil der Intensität und ist in Gleichung 2.29 definiert [vgl. 11, S. 265–269]

$$I_{diffus} = m_A m_B N (f_A - f_B)^2 \left( 1 + \sum_{i=1}^p \sum_j \alpha_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \right). \quad (2.29)$$

Durch die Summation über  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}$  ergibt sich durch die Gittersymmetrie ein cos-Term. Zudem wird die Summe über  $i$  bei 0 gestartet. Für jeden Summanden über  $i > p$  ist

$\alpha_i = 0$ , und daher wird die Summe über  $i$  bis auf unendlich erweitert. Dies ergibt den Ausdruck für den diffus gestreuten Anteil der Intensität

$$I_{diffus} = m_A m_B N (f_A - f_B)^2 \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (2.30)$$

Per Definition ist  $\alpha_0 = 1$ . Dieser Beitrag liefert eine fast konstante Intensität, welcher nur durch größere Werte des Streuvektors  $\mathbf{q}$  wegen der Abhängigkeit der Atomformfaktoren  $f_A$  und  $f_B$  vom Impulsübertrag abnimmt. Dies wird als monotone Laue-Streuung bezeichnet.

Liegt eine Nahordnung vor, so nehmen die Werte des Warren-Cowley Nahordnungsparameters  $\alpha_i$  für  $i > 0$  von Null unterschiedliche Werte an. Werden im Kristall Atome der selben Spezies bevorzugt, so nimmt  $\alpha_i$  positive Werte an und das Kristallsystem neigt zu einer Clusterbildung. Diese Beiträge der diffusen Intensität treten im Streubild in der Nähe der Braggreflexe des gemittelten Gitters auf. Als Beispiel wird ein  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Kristall betrachtet mit einer Kupfer-Konzentration von 60%,  $m_A = m_{\text{Cu}} = 0,6$  und Gold-Konzentration von 40%,  $m_B = m_{\text{Au}} = 0,4$ . Des Weiteren wird die Annahme getroffen, dass sich im Ursprung ein Kupferatom befindet und zehn von den zwölf nächsten Nachbaratomen ( $c_1 = 12$ ) sind Kupferatome, da  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur besitzt. Mit diesen Angaben wird der Warren-Cowley Nahordnungsparameter für die nächsten Nachbarn  $\alpha_1$  berechnet. Es ist  $n'_1 = 2$ , weil 2 Goldatome in der ersten Koordinationssphäre ein Kupferatom umrunden. Mit Gleichung 2.20 folgt für  $n_1 = \frac{m_{\text{Cu}} n'_1}{m_{\text{Au}}} = 3$ . Dieses Ergebnis wird nun für die Berechnung von Warren-Cowley Nahordnungsparameter  $\alpha_1 = 1 - \frac{n_1}{m_{\text{Cu}} c_1} = 1 - \frac{3}{0,6 \cdot 12} = \frac{14}{24} > 0$  benutzt.

Umrunden jedoch vorwiegend Atome der anderen Spezies das im Ursprung sitzende Atom, so liefert der Nahordnungsparameter einen negativen Beitrag  $\alpha_1 < 0$ . Das Kristallsystem zeigt eine kurzreichweitige Ordnung, und die diffusen Intensitätsbeiträge zeigen sich zwischen den Braggreflexen. Ist diese Ordnung über mehrere Koordinationssphären oder über das gesamte System der Fall bildet sich eine langreichweitige Ordnung und es kommt zu sogenannten Überstruktureffekten. [vgl. 7, S. 12–14].

## 2.6. Size-Effekt

Im Folgenden wird der Warren-Size-Effekt vorgestellt, welcher auf der Tatsache beruht, dass es lokale Verzerrungen innerhalb des idealen Gitters gibt. Diese werden durch Leerstellen, Fremdatome oder unterschiedliche Atomgrößen hervorgerufen. Befindet sich zum Beispiel ein größeres Atom in einem Gitter, welches aus kleineren Atomen besteht, so werden die benachbarten Atome aus ihrer idealen Gitterposition verdrängt. Auch für den umgekehrten Fall, falls sich ein kleineres Atom in einem Gitter mit größeren Atomen befindet, verschieben sich die nächsten Nachbaratome aus ihrer idealen mittleren

Gitterposition. Somit treten statische Verzerrungen in einem binären Kristallgitter auf, da die Atomradien unterschiedlich groß sind. Die Kräfte der Verzerrungen sind langreichweitig und es ist komplex, diese im Realraum zu beschreiben. 1951 kreierten Warren, Averbach und Roberts erstmals ein Modell zur Beschreibung der diffusen gestreuten Intensität aufgrund der Verzerrungen im Gitter. Dabei wird angenommen, dass die hervorgerufenen Verzerrungen aufgrund der unterschiedlichen Atomgrößen paarwechselwirken. Somit wird eine Mehrkörper-Wechselwirkung vernachlässigt. Eine weitere Annahme ist, dass die Verschiebungen aus der idealen mittleren Gitterposition so klein sind, dass die Richtung des Differenzvektors  $\mathbf{r}_i$  zum jeweiligen Aufatom in der  $i$ -ten Koordinationssphäre vernachlässigt werden kann [vgl. 7, S. 14–15]. Damit ergeben sich in einem binären Kristallgitter drei verschiedene Abstände  $\mathbf{r}_i^{\mu\nu}$  zum nächsten Nachbarn abhängig von der Atomspezies

$$\mathbf{r}_i^{AA} = \mathbf{r}_i(1 + \Delta_i^{AA}) \quad (2.31)$$

$$\mathbf{r}_i^{AB} = \mathbf{r}_i(1 + \Delta_i^{AB}) \quad (2.32)$$

$$\mathbf{r}_i^{BB} = \mathbf{r}_i(1 + \Delta_i^{BB}). \quad (2.33)$$

Hierbei gibt  $\mu$  und  $\nu$  die Atomsorte  $A$  oder  $B$  wieder und  $\Delta_i^{\mu\nu}$  ist der Abweichungsvektor von der idealen mittleren Gitterposition.

Setzt man die drei verschiedenen Abstände in Gleichung 2.19 ein, so erhält man einen Ausdruck für die diffus gestreute Intensität auf Grund des Warren-Size-Effekts. Hierbei können die Exponentialterme reihenentwickelt und nach dem dem linearen Term abgebrochen werden, da die nach der obigen Annahme die Auslenkung der Atome aus der idealen mittleren Gitterposition klein ist. Desweiteren kann analog zum Nahordnungsparameter  $\alpha_i$  der Size-Effekt-Parameter  $\beta_i$  eingeführt werden, um eine Übersichtlichkeit des diffusen Intensitätsbeitrags zu geben:

$$\beta_i = \left( \frac{1}{\eta - 1} \right) \left[ - \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_i \right) \Delta_i^{AA} + \left( \frac{c_B}{c_A} + \alpha_i \right) \eta \Delta_i^{BB} \right]. \quad (2.34)$$

Wobei  $\eta$  das Verhältnis der beiden Atomformfaktoren  $\frac{f_A}{f_B}$  angibt. Durch die Summation über dem exponentialen Faktor  $i\mathbf{qr}_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}$  ergibt sich durch die Gittersymmetrie eine ungerade Sinus Funktion  $\sin(\mathbf{qr}_i)$ . Somit erhält man den Ausdruck für die diffuse Intensität aufgrund der Nahordnung und des Warren-Size-Effekts [vgl. 7, S. 14–16]:

$$I_{diffus} = m_A m_B N (f_A - f_B)^2 \left( \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \cos(\mathbf{qr}_i) + \sum_{i \neq 0} \beta_i \mathbf{qr}_i \sin(\mathbf{qr}_i) \right). \quad (2.35)$$

## 2.7. Separationsansätze für die Intensitätskomponenten

Es werden nun zwei Separationsansätze skizziert, welche den Zweck haben, die Intensitätskomponenten geschickt voneinander zu separieren um somit den Nahordnungsparameter  $\alpha_i$  berechnen zu können.

### 2.7.1. Borie-Sparks-Methode

Der Ansatz von Borie-Sparks [vgl. 12, S. 198–201] im Jahre 1971 beruht auf einer Reihenentwicklung des Intensitätsausdruckes in Gleichung 2.19:

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{q}) &= \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m + \mathbf{u}_m - \mathbf{R}_n - \mathbf{u}_n)} \\
 &\approx \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \left( 1 + i\mathbf{q}(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n) - \frac{1}{2}[\mathbf{q}(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)]^2 \right. \\
 &\quad \left. - \frac{i}{6}[\mathbf{q}(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)]^3 + \dots \right). \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

Die Abweichungen von der idealen Gitterposition  $\mathbf{R}_m$  sind als  $\mathbf{u}_m$  gekennzeichnet. Dieser Intensitätsterm kann in eine Summe ausgedrückt werden, bei der der eine Summand durch die Intensität  $I_{Bragg}$ , welche von der Bragg-Streuung herrührt, und der andere durch die diffuse Intensität  $I_{diffus}$  beschrieben wird:

$$I(\mathbf{q}) = I_{Bragg} + I_{diffus}. \quad (2.37)$$

Der Ausdruck für die diffuse Intensität  $I_{diffus}$  wird erhalten, wenn der Bragganteil von der Gesamtintensität subtrahiert wird:

$$\begin{aligned}
 I_{diffus} &= I(\mathbf{q}) - I_{Bragg} \\
 &= I_0 + I_1(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n) + I_2((\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)^2) + I_3((\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)^3) + \dots . \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

In der Gleichung 2.38 beschreibt  $I_0$  die Laue-Streuung wegen der Unordnung im Kristall. Dieser Term ist vollständig unabhängig von den Verzerrungen  $\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n$ . Der diffuse Intensitätsbeitrag von  $I_1$  ist auf den Size-Effekt zurückzuführen und besitzt eine lineare Abhängigkeit der Auslenkung der Atome von den idealen Gitterpositionen. Aufgrund der quadratischen Auslenkung der Atome von den idealen Gitterpositionen entsteht diffuse Intensität, welche durch  $I_2$  beschrieben wird.  $I_2$  beinhaltet statische

Beiträge, diese werden als Huang-Streuung bezeichnet, sowie dynamische, welche von der ersten Ordnung der thermisch-diffusen Streuung auftauchen.  $I_3$  oder höhere Terme haben teilweise ihren Ursprung in der thermisch-diffusen Streuung und werden meistens versucht zu minimieren oder abzuschätzen [vgl. 7, S. 16–18].

Die Terme  $I_0$  und  $I_2$  sind achsensymmetrisch, weil sie durch Cosinusterme beschrieben werden.  $I_1$  und  $I_3$  zeigen durch ihre Sinusabhängigkeit eine Punktsymmetrie auf. Durch diese Symmetrien schafften es Borie und Sparks die Anzahl der Terme so zu reduzieren, dass es 10 Parameter gibt, um die diffuse Intensität zu beschreiben.

Innerhalb dieses Ansatzes wurde die Annahme getroffen, dass die Atomvorfaktoren  $f_A$  und  $f_B$  der beiden Atomspezies sich kaum oder nur sehr gering voneinander unterscheiden. Die beiden Atomvorfaktoren besitzen nicht die selbe Abhängigkeit von dem reziproken Streuvektor. Daher kann sich das Verhältnis von  $f_A$  und  $f_B$  leicht verändern. Jedoch wurde dies vernachlässigt und das Verhältnis wird in der Annahme als konstant angesehen. Zudem geht mittels dieses Ansatzes Information über die Verzerrung und der diffusen Streuung der einzelnen Atomsorte verloren.

### 2.7.2. Georgopoulos-Cohen-Methode

Eine Verbesserung dieses Separationsansatzes wurde 1977 von Georgopoulos und Cohen [vgl. 13, S. C7–191] durchgeführt. Das dadurch entstandene Vorgehen wird Georgopoulos-Cohen-Methode genannt. Hierbei wird keine gewichtete Summation vorgenommen. Die Abhängigkeit der Streuung vom Atomvorfaktor wird für die Trennung der Komponenten explizit genutzt, sodass es 25 Parameter gibt. Jedoch sind die Terme streng periodisch im reziproken Raum. Das sind wesentlich mehr Parameter als beim Ansatz von Borie-Sparks. Das bedeutet, dass mehr Messpunkte mit dieser Methode benötigt werden. Zudem wird mehr Zeit für die Auswertung gebraucht.

## 2.8. Monte-Carlo-Simulation

Innerhalb der statistischen Mechanik kann ein Mikrozustand aus  $3N$  Parametern für die kanonischen Koordinaten  $q = (q_1, \dots, q_{3N})$  und die kanonischen Impulse  $p = (p_1, \dots, p_N)$  vollständig beschrieben werden. Hierbei gibt  $N$  die Anzahl an Teilchen innerhalb des Mikrozustandes an. Dadurch kann die Gesamtenergie des Systems berechnet werden.

Betrachtet man ein Mikrosystem mit sehr vielen Teilchen, zum Beispiel  $N = 10^{23}$ , so ist es unmöglich, alle Mikrozustände anzugeben und deren zeitliche Entwicklung zu betrachten. Deswegen wird der Begriff des Makrozustandes eingeführt. Befindet sich ein System in einem Makrozustand, so ist dieser zusammengesetzt aus mehreren Mikrozuständen. Hierbei befindet sich das System von  $N$  Teilchen in einem bestimmten Volumen  $V$  und innerhalb eines Energieintervalls  $E$  und  $E + \Delta E$ , wobei die Energiedifferenz  $\Delta E$  sehr klein gegenüber der Energie  $E$  ist, sprich es gilt  $\Delta E \ll E$ .

Ist das System isoliert, so durchläuft das System innerhalb eines makroskopischen Zeitintervalls eine adäquate Anzahl von Mikrozuständen. Dabei bleibt das System innerhalb des Energieintervalls  $E$  und  $E + \Delta E$ . Befindet sich das System in einem Gleichgewicht, so ist jener Makrozustand derjenige, welcher am verträglichsten mit allen Mikrozuständen ist [vgl. 14, S. 23–30]. Die Monte-Carlo-Simulation greift die Idee des Makrosystems auf. Hierbei wird ein abgeschlossenes System zeitlich begrenzt entwickelt. Dabei werden eine bestimmte Anzahl an Zuständen durchlaufen, welche jedoch klein gegenüber der Gesamtanzahl an möglichen Zuständen  $N$  ist. Es gibt Zustände, welche eine höhere Wahrscheinlichkeit haben eingenommen zu werden. Darüber hinaus besitzt die Mehrzahl der möglichen Zustände eine vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit besetzt zu werden. Daher stellt die Evaluation der durchgeführten Zustände eine gute Genauigkeit der Resultate des ganzen System dar.

Die Monte-Carlo-Simulation muss den Anforderungen des physikalischen Problems gerecht werden. Deshalb gibt es zwei Bedingungen, welche erfüllt sein müssen. Wenn das System den Zustand des Gleichgewichtes erreicht, darf es diesen Zustand nicht mehr verlassen. Daher ist die Randbedingung für die Übergangswahrscheinlichkeiten, dass das Produkt von der Wahrscheinlichkeit  $p_\mu$  den Zustand  $\mu$  im Gleichgewicht vorzufinden und der Übergangswahrscheinlichkeit  $P(\mu \rightarrow \nu)$  von dem Zustand  $\mu$  nach  $\nu$  zu gelangen gleich dem umgekehrten Fall ist. Anders ausgedrückt ist die mittlere Wahrscheinlichkeit den Gleichgewichtszustand zu verlassen dieselbe als diesen zu betreten. Somit gilt die Bedingung

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.39)$$

Zudem gilt das Prinzip der Ergodizität, welches besagt, dass jeder Zustand die Möglichkeit hat erreicht werden zu können. Ein möglicher Zustand kann auch durch mehrere Serien von Übergangszuständen erlangt werden. Bei der Monte-Carlo-Simulation wird die Verteilungsfunktion von einem einzelnen Zustand durch die Boltzmann-Verteilung  $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta U(i)}$  ausgedrückt. Dieser  $i$ -te Zustand ist abhängig von dessen Energie  $U(i)$  [vgl. 15, S. 7–9].

### 2.8.1. Metropolis-Algorithmus

Im Folgenden wird der Metropolis-Algorithmus vorgestellt, welches eine Variante der Monte-Carlo-Simulation ist. Zunächst wird hierbei die Übergangswahrscheinlichkeit  $P(\mu \rightarrow \nu)$  als ein Produkt aufgefasst, welches von der Wahrscheinlichkeit abhängig ist einen bestimmten Zustand  $\alpha(i \rightarrow j)$  einzunehmen und der Akzeptanz  $acc(\mu \rightarrow \nu)$  diesen Zustand einzunehmen. Mit diesem Produkt kann Gleichung 2.39 wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{p_\mu}{p_\nu} = \frac{P(\nu \rightarrow \mu)}{P(\mu \rightarrow \nu)} = \frac{\alpha(\nu \rightarrow \mu) \cdot acc(\nu \rightarrow \mu)}{\alpha(\mu \rightarrow \nu) \cdot acc(\mu \rightarrow \nu)}. \quad (2.40)$$

Im Metropolis-Schema ist die Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Zustand einzunehmen, symmetrisch und kürzt sich daher in Gleichung 2.40 aus. Setzt man die Boltzmann-Verteilung für die Wahrscheinlichkeit  $p_i$  ein, so ergibt sich

$$\frac{acc(\mu \rightarrow \nu)}{acc(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = \frac{Ze^{-\beta U(\nu)}}{Ze^{-\beta U(\mu)}} = e^{-\beta(U(\nu)-U(\mu))}. \quad (2.41)$$

In Gleichung 2.41 bietet sich eine freie Wahl der Akzeptanz. Im Metropolis-Schema wird die Akzeptanz  $acc(\mu \rightarrow \nu)$  wie folgt definiert. Ist die Wahrscheinlichkeit  $p_\nu$  größer oder gleich  $p_\mu$  so wird der neue Zustand zu 100 Prozent akzeptiert. Ist dies jedoch nicht der Fall, ist die Akzeptanz der Quotient zwischen den beiden Wahrscheinlichkeiten  $p_\nu$  und  $p_\mu$

$$acc(\mu \rightarrow \nu) := \begin{cases} \frac{p_\nu}{p_\mu} & ,\text{falls } p_\nu < p_\mu \\ 1 & ,\text{falls } p_\nu \geq p_\mu \end{cases}. \quad (2.42)$$

Setzt man nun diese Gleichung in den Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit  $P(\mu \rightarrow \nu) = \alpha(\mu \rightarrow \nu) \cdot acc(\mu \rightarrow \nu)$  ein, so folgt

$$P(\mu \rightarrow \nu) := \begin{cases} \alpha(\mu \rightarrow \nu) \cdot \frac{p_\nu}{p_\mu} & ,\text{falls } p_\nu < p_\mu \\ \alpha(\mu \rightarrow \nu) & ,\text{falls } p_\nu \geq p_\mu \end{cases}. \quad (2.43)$$

Damit erhält man einen Ausdruck für die Bedingung, ob eine Änderung eines Zustands akzeptiert oder abgelehnt wird. Testet man diese Bedingung so wird die Energie des Systems im alten mit dem neuen Zustand verglichen. Dabei gilt

$$p_\nu \geq p_\mu \Leftrightarrow U(\nu) \leq U(\mu) \text{ und } p_\nu < p_\mu \Leftrightarrow U(\nu) > U(\mu). \quad (2.44)$$

Die Akzeptanz lässt sich durch die Energie ausdrücken, wenn die Gleichung 2.41 in Gleichung 2.42 eingesetzt wird

$$acc(\mu \rightarrow \nu) := \begin{cases} e^{-\beta(U(\nu)-U(\mu))} & ,\text{falls } U(\nu) > U(\mu) \\ 1 & ,\text{falls } U(\nu) \leq U(\mu) \end{cases}. \quad (2.45)$$

Multipliziert man Gleichung 2.45 mit der Wahrscheinlichkeit  $\alpha(\mu \rightarrow \nu)$  einen Zustand einzunehmen, so erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung 2.44 die folgende Übergangswahrscheinlichkeit

$$P(\mu \rightarrow \nu) := \begin{cases} \alpha(\mu \rightarrow \nu) \cdot \frac{p_\nu}{p_\mu} & ,\text{falls } p_\nu < p_\mu \\ \alpha(\mu \rightarrow \nu) & ,\text{falls } p_\nu \geq p_\mu \end{cases} \quad (2.46)$$

welcher der Gleichung 2.43 entspricht.

Der Metropolis-Algorithmus startet mit einer Ausgangsposition der Atome, welche sich in einem Gitter oder in einer randomisierten Verteilung befindet. Daraufhin wird zufällig ein Atom ausgewählt eine Bewegung im Raum auszuführen, um an eine neue Position zu gelangen. Dabei ändert sich der Zustand des Systems. Das System ist dabei von einem alten in einen neuen Zustand übergegangen. Als Beispiel verändern sich die räumlichen Koordinaten dieses Atoms in einen willkürlichen Wert, welcher innerhalb des simulierten Volumens liegt. Ist der Positionswechsel durchgeführt, wird die Energie des Systems im neuen Zustand berechnet. Diese Energie wird mit der Energie des Systems im alten Zustand verglichen. Mit dem Abgleich wird überprüft, ob die Bewegung des Atoms akzeptiert oder abgelehnt wird. Wird die Bewegung abgelehnt, so wird ein anderes randomisiertes Atom ausgewählt, und es erfolgt eine erneute Überprüfung der Konfiguration. Dieser Prozess wird  $N$ -mal wiederholt, wobei  $N$  die Anzahl der Atome im Teilchensystem ist. Abhängig zur Anforderung und der Berechnungszeit wird eine adäquate Auswahl an Durchgängen durchgeführt. Damit kann versichert werden, dass eine statistische Unabhängigkeit der Systemkonfiguration vorliegt [vgl. 15, S. 7–9].



### 3. Aufbau des Experiments

Beim Nanostar, welcher eine Röntgenkleinwinkelanlage von Bruker AXS ist, wird ein Hochspannungsgenerator mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 50 mA betrieben. Ein Elektronenstrahl wird erzeugt, welcher auf eine Kupferanode trifft. Es wird die charakteristische Strahlung von Kupfer emittiert, welches als Röntgenquelle dient. Der Photonenstrahl wird mittels Montel-Optik parallel zur optischen Achse ausgerichtet. Dies gelingt durch zwei sphärische gekrümmte Spiegel, welche senkrecht zueinander angeordnet sind. Dabei wird der einfallende Photonenstrahl zweimal auf je einem Spiegel reflektiert [vgl. 16, S. 177–185]. Die ausgehende Strahlform ist gaußförmig bei einem leicht elliptischen Querschnitt mit einer  $1\text{-}\sigma$ -Umgebung entlang der X-Achse von 0,353 mm und von 0,332 mm entlang der Y-Achse. Dies wurde durch eine Fit-basierte Kalkulation von Maximilian Penz innerhalb seiner Masterarbeit bestimmt [vgl. 9, S. 20–21].

Die Ausgehende Strahl ist gaußförmig mit leicht elliptischen Querschnitt mit  $2\sigma$  entlang der horizontalen X-Achse von 353  $\mu\text{m}$  und ...

In Abbildung 3.1 ist zu sehen, dass nach den optischen Elementen eine Vakuumkammer aufgebaut ist, welche mittels einer Vakuumpumpe betrieben wird. Hierbei kann ein Druck von einigen  $10^{-2}$  mbar zu erzeugt werden. Innerhalb der Vakuumkammer befindet sich vor dem Detektor ein Beamstop. Damit wird gewährleistet, dass der Primärstrahl nicht auf den Detektor trifft, weil durch die hohe Intensität dieser durch Hitze beschädigt werden könnte.

Der vom Sepiol entworfene Präparathalter ist innerhalb der Vakuumkammer installiert. Dies ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Daran ist ein Si-PIN Röntgendetektor von der Firma AMPTEK befestigt, welcher auch als XR-100CR bezeichnet wird. Dieser besitzt eine Fläche von  $6\text{ mm}^2$  [17]. Vor dem Detektor ist ein Kollimator aus Tantalum einbaut. Dieser besitzt eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von 3 mm und ist 64 mm hinter dem Probenslot angebracht. Der Röntgendetektor XR-100CR lässt sich horizontal und vertikal drehen. Dieser wird somit auf einem Kugelbereich um die Probe herum bewegt. Der horizontale Winkel wird durch  $\varphi$  und der vertikale Winkel durch  $\beta$  ausgedrückt. Die Drehung ist durch zwei Kabel umgesetzt, die an je einem Schneckengetriebe befestigt sind. Das jeweilige andere Ende des Kabels lässt sich außerhalb der Vakuumkammer bedienen. Somit lässt sich der Röntgendetektor XR-100CR horizontal und vertikal bewegen, ohne dass das Fenster zur Vakuumkammer geöffnet werden muss. Die Skala der horizontalen Drehung ist durch zwei Grad Schritte und die der vertikalen Drehung durch ein Grad-Schritte markiert. In Abbildung 3.3 ist eine schematische Übersicht über

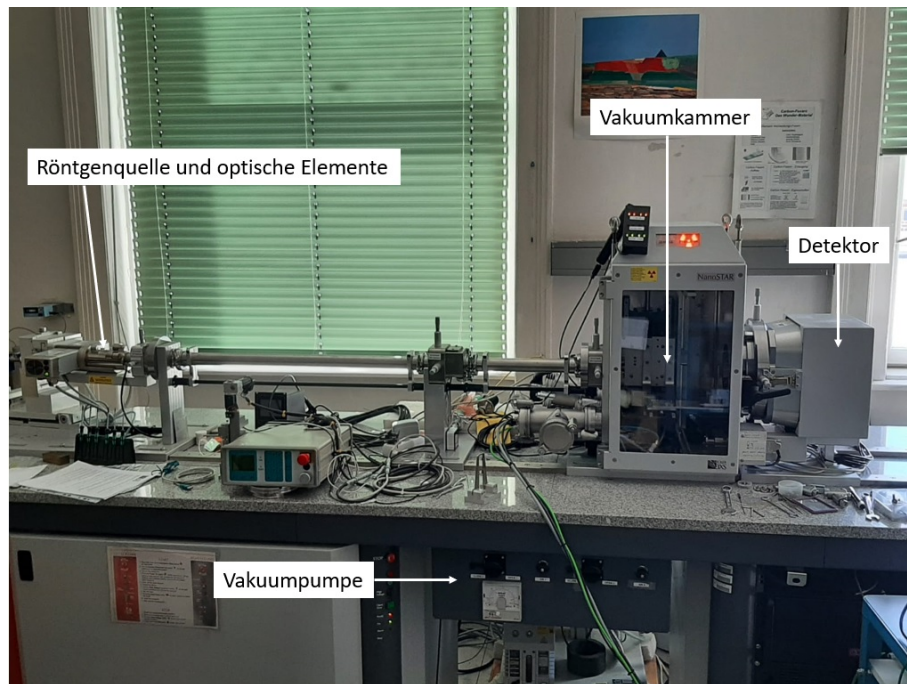


Abbildung 3.1.: Versuchsaufbau am Nanostar.

den Strahlenverlauf zu sehen. Die Quelle emittiert Kupfer  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  Fluoreszenz-Strahlung, welche auf die Probe trifft. Die gestreuten Photonen werden dahinter im Röntgendetektor XR-100CR detektiert. Die Vakuumkammer im Nanostar ist endlich begrenzt. Dadurch kann nur eine begrenzte Anzahl von horizontalen und vertikalen Drehungen durchgeführt werden.

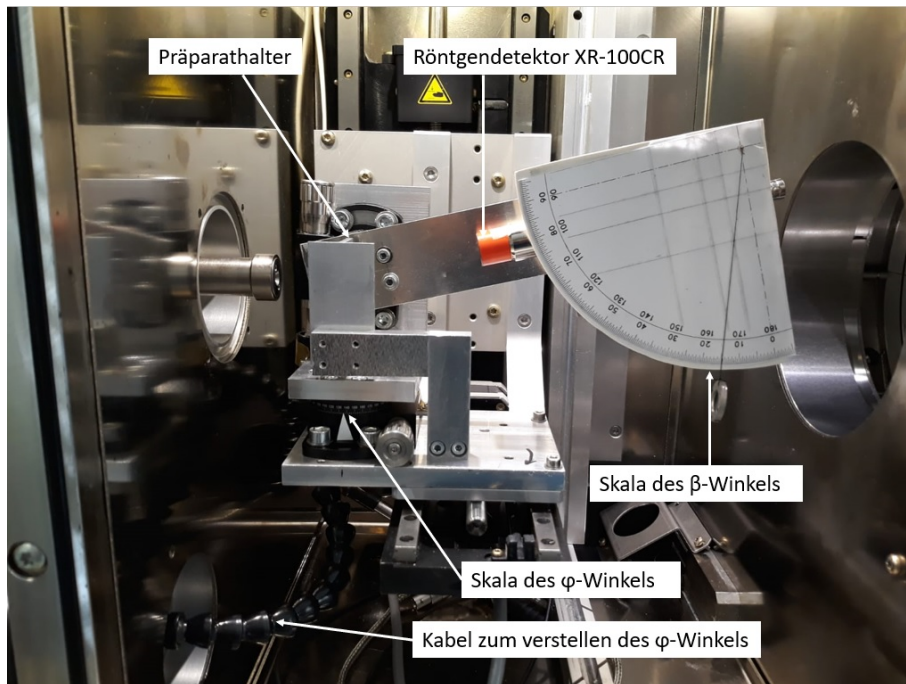


Abbildung 3.2.: Versuchsaufbau in der Vakuumkammer.

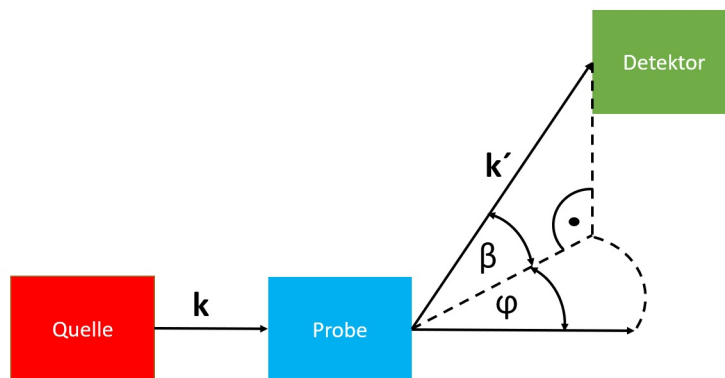


Abbildung 3.3.: Schematische Abbildung des Strahlengangs. Der eingehende Strahl mit dem Wellenvektor  $k$ , welcher aus der Quelle, der Kupferanode, entsteht, wird an der Probe gestreut. Der gestreute Wellenvektor  $k'$  zeigt Richtung Detektor. Dort wird das Photon detektiert. Der Detektor lässt sich sowohl horizontal mit dem Winkel  $\varphi$  als auch vertikal durch  $\beta$  verstellen.



## 4. Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird Schritt für Schritt die Versuchsdurchführung der Messung von der Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung als auch der diffusen Streuung anhand dreier Proben beschrieben. Die untersuchten Binärkristallproben waren  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  und  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ , welche auf einem Probenhalter mit einer Breite von 9 mm und Länge von 30 mm justiert wurden, siehe Abbildung 4.1, Abbildung 4.2) und Abbildung 4.3. Zudem wird kurz umrissen, wie eine  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe nur per Weitwinkel-Röntgenstreuung untersucht wurde.

Alle Versuchsabläufe an den Binärkristallen wurden in der nachfolgenden Reihenfolge durchgeführt.

- Binärkristallprobe und Silberbehenat-Probe für notwendige Justierungen auf dem Multiprobenhalter montieren
- Einschalten der Röntgenquelle
- Vakuum erzeugen (cirka  $10^{-2}$  mbar)
- Kalibrationsmessung anhand der Silberbehenat-Probe
- Horizontales und vertikales Scannen der Binärkristallprobe, um eine optimal dünne Stelle zu finden
- Intensitätsmessung an einer optimalen dünnen Stelle
- Leermessung
- Feststellung der Orientierung des Binärkristalls durch eine SAXS-Messung und vorheriger Kalibrationsmessung anhand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe mittels der Röntgenspeicherfolie
- Messung der diffusen Intensität des Binärkristalls unter unterschiedlichen  $\varphi$ - und  $\beta$ -Winkeln

Alle mit dem Nanostar gemessenen Daten wurden in einem gesonderten Ordner auf dem Computer gespeichert. Die Messdaten des Detektors XR-100CR wurden auf einem gesonderten Laptop gespeichert, weil der Detektor XR-100CR und der Nanostar an unterschiedlichen Computern angeschlossen sind.

Dabei wurde für jede gespeicherte Datei die Binärkristallprobe und die entsprechende  $\varphi$  und  $\beta$  Position im Namen der Datei aufgeführt. Alle Intensitätsmessungen wurden bei Zimmertemperatur und bei einem einstelligen Druck von wenigen  $10^{-2}$  mbar durchgeführt. Durch den niedrigen Druck wird erreicht, dass die Röntgenstrahlen nur an sehr wenigen Partikeln in der Umgebungsluft der Vakuumkammer streuen können, wodurch die Hintergrundstrahlung mit dem eingestellten Vakuum verringert und die Messgenauigkeit erhöht wird.

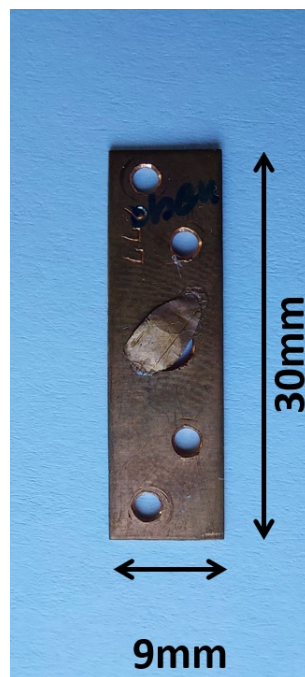


Abbildung 4.1.:  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe montiert auf einem Probenhalter.



Abbildung 4.2.:  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe montiert auf einem Probenhalter.

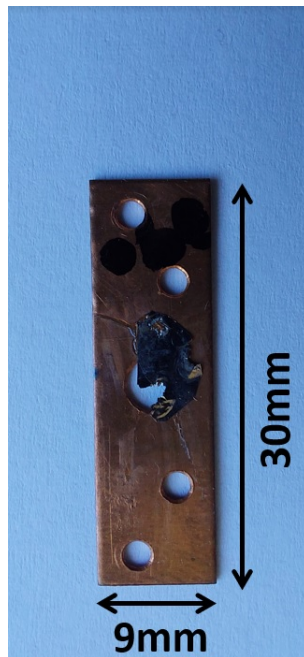


Abbildung 4.3.:  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe montiert auf einem Probenhalter.

## 4.1. $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$

Auf einem Multi-Probenhalter wurden jeweils zwei Proben, die Kalibrierprobe Silberbehenat und die zu untersuchende  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe, montiert. Daraufhin wurde der Multi-Probenhalter innerhalb der Vakuumkammer im Nanostar eingebaut, das Fenster der Vakuumkammer geschlossen und die Vakuumpumpe eingeschaltet. Nach dem Einschalten der Röntgenquelle und sobald ein konstanter Druck herrscht, ist eine Messung möglich. Durch die Steuerung mittels eines Softwareprogramms von Brucker auf dem angeschlossenen Computer am Nanostar lässt sich der Multi-Probenhalter vertikal und horizontal verschieben und jeweils in die gewünschte Lage bringen.

Für die erste Messung wurde der Multi-Probenhalter so ausgerichtet, dass die Silberbehenat-Probe zur Kalibration im Strahlengang lag. Diese war bei der Position  $X=24$  mm und  $Y=120$  mm. Silberbehenat streut sehr stark, daher ist nur eine Messung von wenigen Sekunden nötig, um eine sehr hohe Anzahl an Counts zu erhalten.

Es wurde eine Intensitätsmessung in vertikaler (Y-Achse) und horizontaler (X-Achse) Richtung durchgeführt, um eine optimale dünne Probenstelle der Binärkristallprobe zu finden, welche in Abbildung (4.4) und (4.5) zu sehen ist. Diese Probenstelle sollte nicht zu nah am Rand liegen und das Intensitätsprofil an dieser Position für die Transmission sollte sich auf einem Maximalplateaubereich befinden. Je dünner die Probenstelle ist, umso mehr Intensität wird am Detektor gemessen. Da die Röntgenstrahlen weniger Distanz innerhalb der Probe zurücklegen und somit weniger Röntgenstrahlung absorbiert wird. Die Transmission an einer dünnen Probenstelle ist höher als an einer dickeren Stelle. Es wurde eine Intensitätsmessreihe in 0,5 mm Schritten von der X-Achsenposition von 20 bis 28 mm durchgeführt bei der konstant gehaltenen Y-Position von  $Y=100$  mm. Schrittweise wurde die Intensität für eine Sekunde gemessen, bevor die nächste Position erreicht wurde. Bei der X-Achsenposition  $X=25,5$  mm liegt der Intensitätswert in einem Maximalplateaubereich.

Daher ist diese horizontale Position eine geeignete Stelle für eine optimale dünne Probenstelle. Daraufhin wurden im vertikalen Bereich von 95 bis 105 mm Intensitätsmessungen in 0,5 mm Schritten durchgeführt mit jeweils einer Dauer von wiederum einer Sekunde. Auf der Y-Achsenposition von  $Y=100,5$  mm ist auch die Intensität in einem Maximalplateaubereich. Somit ist die Position für eine optimal dünne Stelle gefunden, nämlich für die X-Achse auf  $X=25,5$  mm und bei der Y-Achse auf  $Y=100,5$  mm.

An dieser Position erfolgte eine Intensitätsmessung mit einer Dauer von 100 s. Diese Intensitätsmessung dient dafür, die Absorption der Probe zu bestimmen. Daraufhin wurde der Multi-Probenhalter so positioniert, dass sich keine Probe oder Probenhalter im Strahlengang befinden.

Damit anschließend eine SAXS-Messung mit der Röntgenspeicherfolie durchgeführt werden kann, fand zunächst eine Kalibrationsmessung anhand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe statt. Darauf wurde eine längere Messung vorgenommen, um die Orientierung des Binärkristalls

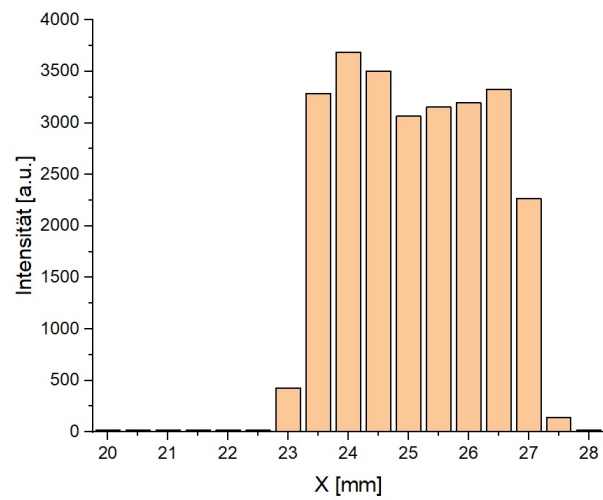


Abbildung 4.4.: Intensitätsmessung der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe in der horizontalen X-Achse von der Position von 20 bis 28 mm in konstanter senkrechter Position bei  $Y=100$  mm.

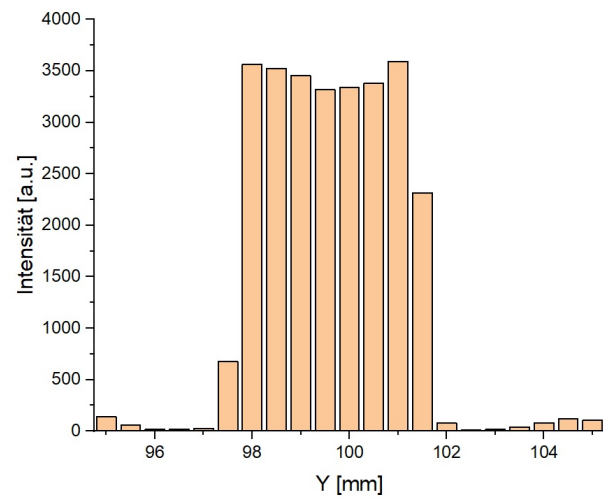


Abbildung 4.5.: Intensitätsmessung der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe in der senkrechten Y-Achse von der Position von 95 bis 105 mm in konstanter X-Position bei  $X=24$  mm.

festzustellen. Die längere Messdauer verringert prozentual den statistischen Fehler. Diese Intensitätsmessung der Kleinwinkelstreuung der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe lag bei 1800 s.

Der Präparathalter wurde innerhalb des Nanostars in der Vakuumkammer installiert, um die Messung der diffusen Intensität an der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe durchzuführen. Dabei wurde mittels einer elektrischen Wasserwaage der vertikale Winkel auf  $0^\circ$  ausgerichtet. Das Schneckengetriebe für die horizontale Komponente wurde so ausgerichtet, dass bei der Strichmarkierung  $136^\circ$  die horizontale Ausrichtung  $\varphi = 0^\circ$  entspricht. Diese beiden Positionen bilden den Ursprungspunkt der Messung.

In dieser Ursprungsposition darf nicht gemessen werden, da durch die hohe Intensität des vorwärts gerichteten Strahls der Si-PIN Röntgendetektor beschädigt werden könnte.

Anschließend wurde die  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe durch zwei Schrauben am Präparathalter befestigt, die Vakuumkammer geschlossen und die Vakuumpumpe wieder eingeschaltet. Es folgten mehrere Messungen mit unterschiedlichen horizontalen und vertikalen Winkleinstellungen.

Für die Definition des horizontalen Winkels  $\varphi$  gilt, dass der positive Bereich in Richtung des Fensters in der Vakuumkammer und der negative zu dessen Rückwand liegt. Der vertikale Winkel  $\beta$  ist positiv in Richtung Vakuumkammerdecke und negativ zu dessen Boden.

Die Intensitätsmessungen wurden manuell über die Steuerung mittels eines speziellen Softwareprogramms gestartet und hierüber auch beendet. Um geeignet viel Intensität zu erhalten, dauerte hier eine Intensitätsmessung in etwa 100 s.

Für  $\beta$  wurden bei den Messungen Abstände von  $5^\circ$  gewählt. Für  $\varphi$  wurden  $6^\circ$  oder  $10^\circ$  Abstände verwendet. Diese gewählten Abstände haben die folgenden Hintergrundüberlegungen. Die Abstände müssen gut einstellbar sein, das heißt die Schritte müssen auf der vertikalen als auch horizontalen Skala sichtbar sein. Der Detektor XR-100CR besitzt einen Öffnungswinkel von  $2,7^\circ$  in horizontaler und vertikaler Richtung. Somit ist durch die gewählten Abstände eine Intensitätsmessung ohne Überlappung desselben Raumes möglich. Zudem würde die Messung mit noch kleineren Abständen viel mehr Zeit in Anspruch nehmen. Durch die Vakuumkammer ist auch der zu vermessende Raum endlich begrenzt.

## 4.2. $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$

Entsprechend zu 4.1  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  wurde die  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe und Silberbehenat-Probe auf dem Multi-Probenhalter installiert und in der Vakuumkammer eingebaut. Nach dem Einstellen der Röntgenquelle und der Vakuumpumpe wurde eine Kalibrationsmessung der Silberbehenat-Probe vorgenommen.

Daraufhin wurde, wie oben in Kapitel 4.1 beschrieben, eine optimal dünne Stelle der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe durch eine Intensitätsmessung in horizontaler und vertikaler Richtung gesucht. Diese lag bei der Position  $X=28,7$  mm und  $Y=94$  mm. An dieser Position

wurde wiederum eine Intensitätsmessung von 100s durchgeführt.

Danach erfolgte eine Leermessung, welche auch dazu diente, die Absorption durch die Probe zu bestimmen. Die Zeit der Leermessung entspricht derselben Zeit wie bei der Binärkristallprobe, das heißt 100 s. Bei der Leermessung wurde sowohl die Probe als auch der Probenhalter aus dem Strahlengang verschoben.

Zudem wurde auch bei der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe eine längere SAXS-Messung, auch mit 1800 s, durchgeführt, um die Orientierung des Binärkristalls festzustellen.

Nach dem Einbau des Präparatalters und der Befestigung der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe erfolgte die Messung der diffusen Intensität von circa 100 s in mehreren Winkeleinstellungen. Der Si-PIN Röntgendetektor wurde dabei in  $\beta$ -Richtung um  $5^\circ$ -Schritte und  $\varphi$ -Richtung um  $6^\circ$ -Schritte gedreht.

### 4.3. $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$

Im Gegensatz zu den beiden oben genannten Proben  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  und  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  wurde bei der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe auf die Kalibrierprobe verzichtet, da an der Meßapparatur schon zuvor zwei Kalibriermessungen durchgeführt wurden.

Wie gehabt wurde nun die  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe auf dem Multi-Probenhalter montiert, die Röntgenquelle eingeschaltet, das Vakuum eingestellt und durch einen zweidimensionalen Scan die optimal dünne Stelle gesucht. Bei diesem zweidimensionalen Scan wurde hingegen ein Rasterverfahren verwendet. Grundlage hierfür war, dass diese aufwendige Methode zwar mehr Zeit in Anspruch nahm, jedoch Transmissionmessungen über einen größeren Bereich der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe liefert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 zu sehen.

Das bedeutet, dass der Mutli-Probenhalter zuerst an die Stelle  $X=35$  mm und  $Y=91.5$  mm gefahren wurde. Daraufhin wurde nach einer einsekündigen Intensitätsmessung der X-Wert um 0,2 mm geändert bis zum Wert  $X = 39$  mm. Danach wurde der Y-Wert um 0,2 mm inkrementiert. Dies wiederholte sich solange, bis der Wert  $Y=96,5$  mm erreicht wurde. Somit wurde aus Abbildung (4.6) die optimal dünne Stelle bei  $X=37,0$  mm und  $Y=94,1$  mm ausgewählt.

Da die  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe stärker streut als  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  oder  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ , wurde eine längere Intensitätsmessung von 50 s vorgenommen.

Der Multi-Probenhalters wurde solange verschoben, bis sich nichts mehr im Strahlengang befand. Dannach erfolgte eine Leermessung. Die Dauer der Leermessung war in diesem Fall auch 50 s.

Die Binärkristallprobe  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  streut sehr stark durch die Fluoreszenz von Eisen. Daher konnte keine WAXS- und SAXS-Messung aufgenommen werden, bei welcher der Effekt der Fluoreszenz nicht die der diffusen Streuung komplett überschattet. Auch Versuche, die Abschirmung des Detektors vom Nanostar durch eine Alufolie sowie mit einer  $50\text{ }\mu\text{m}$  dicken Ta-Folie, ergaben keine wesentlichen Verbesserungen.

Anschließend folgte die Messung der diffusen Intesität der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  Probe. Es wurden

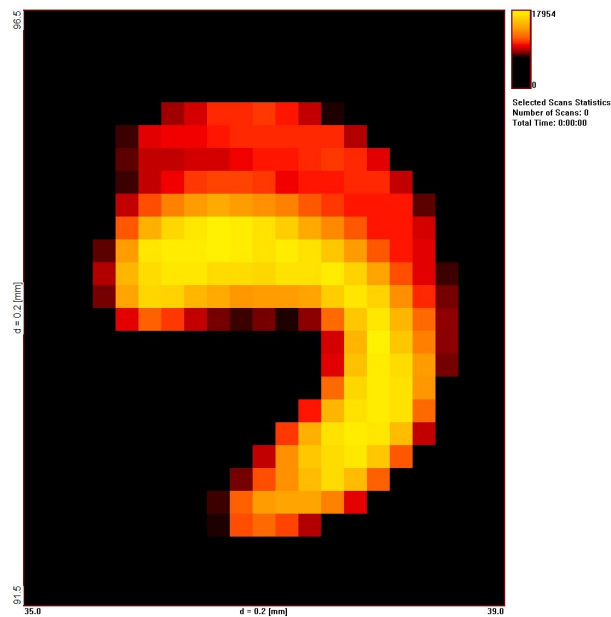


Abbildung 4.6.: Zweidimensionaler Scan der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe.

wiederum Messungen von etwa 100 s durchgeführt, bevor der Detektor an eine neue Position gedreht wurde. Für den Winkel  $\varphi$  wurden  $6^\circ$ - beziehungsweise  $10^\circ$ -Schritte gewählt und  $5^\circ$ - Schritte wurden für den Winkel  $\beta$  vorgenommen.

#### 4.4. $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$

Der zuvor beschriebenen Versuchsdurchführung folgend, wurde auch bei der  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe die optimal dünne Stelle gesucht. Daraufhin wurde an einer optimal dünnen Stelle eine WAXS-Intensitätsmessung von 2000 s durchgeführt. Jedoch konnte bei dieser Messung keine Orientierung des Kristalls festgestellt werden, da es zu wenige Counts gab. Unter der Vermutung, dass die Probe zu dick ist, wurde diese zwei Tage lang gedimpelt. Nach der erneuten Suche der optimal dünnen Stelle und einer längeren Intensitätsmessung konnte wiederum nicht die Orientierung der  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe festgestellt werden. Zudem gelang es auch nicht, durch einen Einbau einer mechanischen Positioniervorrichtung, um die Probe näher am Detektor anzubringen, eine bessere Intensitätsmessung zur Orientierungsbestimmung zu erhalten.

Somit wurde diese Probe nicht auf die diffuse Streuung hin untersucht.

## 5. Evaluation der experimentellen Messdaten

Die Kalibrierung folgt mittels der Silberbehenatprobe und liegt der Auswertung der gemessenen Daten durch die Kleinwinkel-Röntgenstreuung am Nanostar zu Grunde. Mit der Wellenlänge  $\lambda$  von 1,5418 Å wurde die Distanz zwischen der Binärkristallprobe und dem Detektor des Nanostars auf 12,35 cm und das Zentrum von der X- und Y-Achse auf  $X = 1008,5$  Pixel und  $Y = 1000,5$  Pixel kalibriert. Ein Pixel besitzt die Größe von 100  $\mu m$ .

Die Kalibriermessung mit der  $Al_2O_3$ -Probe für die Weitwinkel-Röntgenstreuung ergab die folgenden Parametereinstellungen: Eine Wellenlänge von 1,5418 Å wurde verwendet, die Probe war 51,06 mm von der Röntgenspeicherfolie entfernt und das Zentrum lag bei  $X = 992,65$  Pixel und  $Y = 999,547$  Pixel.

### 5.1. Bestimmung der Kristallorientierung

In welchem Winkel die drei Gitterebenen (111), (110) und (001) im Kristallgitter zueinander stehen, wird wie folgt beschrieben berechnet. Dazu wird die folgende Formel für die Berechnung des Winkels  $\gamma$  von zwei Vektoren  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  verwendet

$$\cos(\gamma) = \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{|\mathbf{x}| \cdot |\mathbf{y}|} \quad (5.1)$$
$$\gamma = \cos^{-1}\left(\frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{|\mathbf{x}| \cdot |\mathbf{y}|}\right).$$

Somit berechnet sich der Winkel zwischen der Gitterebene (110) und (111) zu 35,26°. Die Gitterebenen (111) und (001) liegen im Winkel von 54,74° zueinander.

### 5.2. Bragg-Reflexion

Im Folgenden wird aufgezeigt, unter welchen konkreten Winkeln eine Bragg-Reflexion an den verwendeten Proben  $Cu_{90}Au_{10}$ ,  $Ni_{58}Al_{42}$  und  $Fe_{55}Al_{45}$  stattfindet. Dazu wird unter Verwendung von Gleichung 2.3 mit  $n = 1$  und  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  der Zusammenhang

zwischen dem gestreuten Winkel  $\Theta$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und der Gitterkonstante  $a$  hergestellt

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{\lambda}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (5.2)$$

Um den Betrag des Wellenvektors  $q$  zu berechnen, wird ein Zusammenhang zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Photons und des Winkels  $2\theta$  zwischen dem einfallenden und gestreuten Photon hergestellt. Dazu wird unter Berücksichtigung der Ewald-Kugel die Gleichung 2.4 benutzt. Somit gilt für den reziproken Gittervektor  $\mathbf{q}$ :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

$$|\mathbf{q}|^2 = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2$$

$$q = \sqrt{|\mathbf{k}'|^2 + |\mathbf{k}|^2 - 2|\mathbf{k}'||\mathbf{k}|}$$

$$q = \sqrt{2(|\mathbf{k}|^2 - |\mathbf{k}|^2 \cos(2\theta))}$$

$$q = \sqrt{2 \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (1 - \cos(2\theta))} \quad (5.3)$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{2(1 - \cos(2\theta))}$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{4\sin^2(\theta)}$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta).$$

Hierbei wurde der Fakt verwendet, dass die Beträge der Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Photons gleich sind,  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ . Zudem wird die Abhängigkeit vom Betrag des Wellenvektors und der Wellenlänge benutzt, welche  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist. Auch wird die Beziehung von  $1 - \cos(2\theta) = 2\sin^2(\theta)$  verwendet.

Für die Berechnung, unter welchem Winkel ein Bragg-Reflex auftreten kann, werden noch die Gitterkonstanten für die untersuchten Legierungen benötigt. Der theoretische Wert für die Gitterkonstante von Kupfer ist  $a_{Cu} = 3,6149 \text{ \AA}$  [vgl. 19, S. 677] und von Gold ist  $a_{Au} = 4,0782 \text{ \AA}$  [vgl. 18, S. 2365]. Die Gitterkonstante von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  wird durch die Vegard'sche Regel wie folgt berechnet

| Probe                          | hkl | $2\Theta$ [°]    | $q$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ] |
|--------------------------------|-----|------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ | 111 | $42,78 \pm 0,02$ | $2,973 \pm 0,001$         |
|                                | 200 | $49,81 \pm 0,02$ | $3,432 \pm 0,001$         |
| $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ | 110 | $44,65 \pm 0,02$ | $3,096 \pm 0,001$         |
|                                | 200 | $64,99 \pm 0,02$ | $4,379 \pm 0,001$         |
| $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ | 110 | $44,23 \pm 0,02$ | $3,068 \pm 0,001$         |
|                                | 200 | $64,33 \pm 0,03$ | $4,339 \pm 0,002$         |

Tabelle 5.1.: Aufführung der ersten beiden auftretenden Bragg-Reflexe von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  und  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Dabei wurde der Winkel  $2\Theta$  und der Betrag des reziproken Gittervektors  $q$  mittels der Wellenlänge  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  berechnet.

$$a_{\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}} = 0,9a_{\text{Cu}} + 0,1a_{\text{Au}} = 3,661 \text{ \AA}. \quad (5.4)$$

Schönfeld hat den Goldanteil in der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe auf 0,2 % genau bestimmt. Somit ergibt sich der Wert für Gitterkonstante von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$   $a_{\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}} = 3,661 \pm 0,001 \text{ \AA}$

Die Gitterkonstante von  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  ist  $a_{\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}} = 2,8700 \pm 0,0005 \text{ \AA}$  [vgl. 20, S. 205] und von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  ist sie  $a_{\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}} = 2,896 \pm 0,001 \text{ \AA}$  [vgl. 21, S. 395].

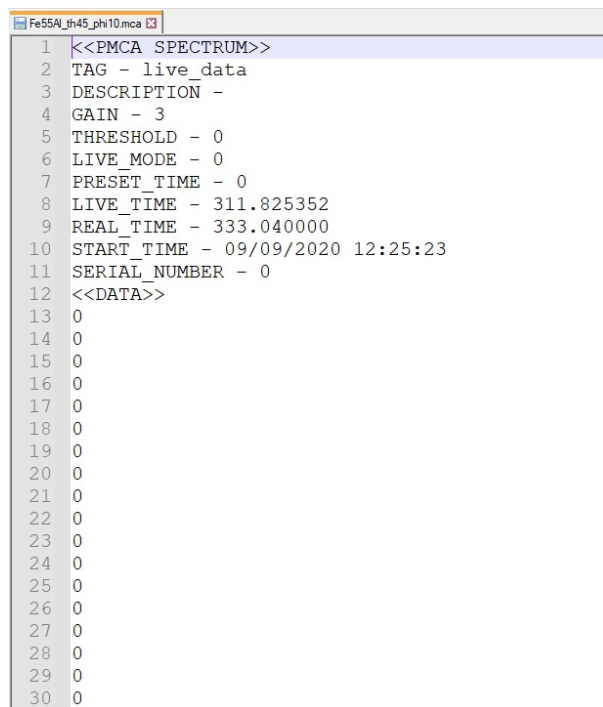
Der Kristall  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  ist kubisch flächenzentriert aufgebaut, daher treten die ersten beiden Bragg-Reflexe bei 111 und 200 auf. Die beiden Kristalle  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  und  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  besitzen einen kubisch raumzentrierten Aufbau. Daher sind die ersten beiden Reflexe auf 110 und 200 zurückzuführen. Der  $2\Theta$ -Winkel und der entsprechende reziproke Streuvektor  $q$  ist in Tabelle 5.1 für diese Reflexe ausgerechnet.

### 5.3. Ermittlung der diffusen Intensität

Die diffuse Intensität für die Binärkristallproben wurde, wie im Kapitel 4 Versuchsdurchführung erwähnt, in verschiedenen Winkelpositionen für  $\varphi$  und  $\beta$  hinter der Probe gemessen. Die Intensitätsmessungen sind in einer MCA-Datei gespeichert, welche von dem Röntgendetektor XR-100CR aufgenommen wurde.

Im Folgenden wird anhand von Abbildung 5.1 erläutert, wie die Dateibezeichnung aufgebaut ist, welche Parameter in der Dateibezeichnung enthalten sind und wie die Struktur einer MCA-Datei aufgebaut ist.

Wie beispielsweise in Abbildung 5.1 zu sehen, ist eine MCA-Datei als *Fe55Al\_th45\_phi10* benannt. Im Namen dieser gespeicherten Datei ist die zu untersuchende Probe als auch die Winkeleinstellung für  $\varphi$  und  $\beta$  vorzufinden. Hierbei gibt *Fe55Al* den Werkstoff an, welcher untersucht wurde. Die Position *th45* und *phi10* zeigt an, dass an der Winkelposition  $\beta = 45^\circ$  und  $\varphi = 10^\circ$  gemessen wurde.



```

1 <<PMCA SPECTRUM>>
2 TAG - live_data
3 DESCRIPTION -
4 GAIN - 3
5 THRESHOLD - 0
6 LIVE_MODE - 0
7 PRESET_TIME - 0
8 LIVE_TIME - 311.825352
9 REAL_TIME - 333.040000
10 START_TIME - 09/09/2020 12:25:23
11 SERIAL_NUMBER - 0
12 <<DATA>>
13 0
14 0
15 0
16 0
17 0
18 0
19 0
20 0
21 0
22 0
23 0
24 0
25 0
26 0
27 0
28 0
29 0
30 0

```

Abbildung 5.1.: Die ersten 30 Zeilen der entsprechenden MCA-Datei bei der Intensitätsmessung von  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  unter der Winkeleinstellung von  $\beta = 45^\circ$  und  $\varphi = 10^\circ$ .

Die MCA-Datei ist so aufgebaut, dass in den ersten zwölf Zeilen Angaben zur Messung angegeben werden, wie zum Beispiel die tatsächliche Messzeit. Diese ist in Zeile neun als REAL\_TIME gekennzeichnet. Besonders wichtig ist die tatsächliche Messzeit, damit die gemessenen Daten auf 100 s genormt werden können. In Zeile 13 bis 2060 befindet sich die Anzahl an detektierten Photonen von Kanal 1 bis 2048 des Röntgendetektor XR-100CR. Von Zeile 2061 bis 2133 sind auch noch weitere Einstellungen und Angaben zur Messung der diffusen Intensität vorhanden, wie zum Beispiel die Platinentemperatur. Jedoch wird hiervon keine weitere Angabe für die Intensitätsauswertung benutzt.

Die charakteristische freigesetzte Strahlung von Kupfer, welche auf unsere Probe trifft, ist die Fluoreszenz von der L- in die K-Schale in Kupfer. Das bedeutet, dass die emittierten Photonen die Wellenlänge von  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  haben. Die Intensitätsanteile liegen im Verhältnis zwei zu eins. Darum wird die mittlere Wellenlänge berechnet

$$\lambda_{Cu} = \frac{2}{3}\lambda_{K_{\alpha_1}} + \frac{1}{3}\lambda_{K_{\alpha_2}} = \frac{2}{3}1,5406 \text{ \AA} + \frac{1}{3}1,5443 \text{ \AA} = 1,5418 \text{ \AA}. \quad (5.5)$$

Der Betrag des mittleren Wellenvektors  $k_{Cu}$  von den einfallenden Photonen ist somit

$$k_{Cu} = \frac{2\pi}{\lambda_{Cu}} = 4,075 \text{ \AA}^{-1}. \quad (5.6)$$

Damit lässt sich die mittlere Energie  $E_{Cu}$  der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Fluoreszenzstrahlung über die folgende Gleichung berechnen

$$E_{Cu} = \frac{h \cdot k_{Cu} \cdot c}{2\pi e} = 8,047 \text{ keV}. \quad (5.7)$$

Hierbei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $e$  die Elementarladung.

Maximilian Penz hat in seiner Masterarbeit eine Gleichung bestimmt, welcher Kanalindex proportional zur registrierten Energie ist [vgl. 9, S. 16]. Diese Gleichung lautet

$$Ch = (176,12 \pm 0,08 \frac{1}{\text{keV}}) \cdot E + (9,2 \pm 0,6). \quad (5.8)$$

Hierbei gibt Ch den Index des Kanals und E die Energie an.

Setzt man die berechnete Energie  $E_{Cu} = 8,047 \text{ keV}$  in die Gleichung 5.8 ein, erhält man den entsprechenden Kanalindex  $Ch_{elastisch} = 1426,6 \pm 0,9$ . Daher ist der zu erwartende Intensitätspeak an dieser Stelle proportional zur Energie, welche die Kupferquelle emittiert. Dies ist ein elastischer Peak.

In Abbildung 5.2 ist die Intensitätsmessung der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe unter der Winkereinstellung von  $\beta = 45^\circ$  und  $\varphi = 10^\circ$  vom Kanalindexbereich 1000 bis 1500 zu sehen.

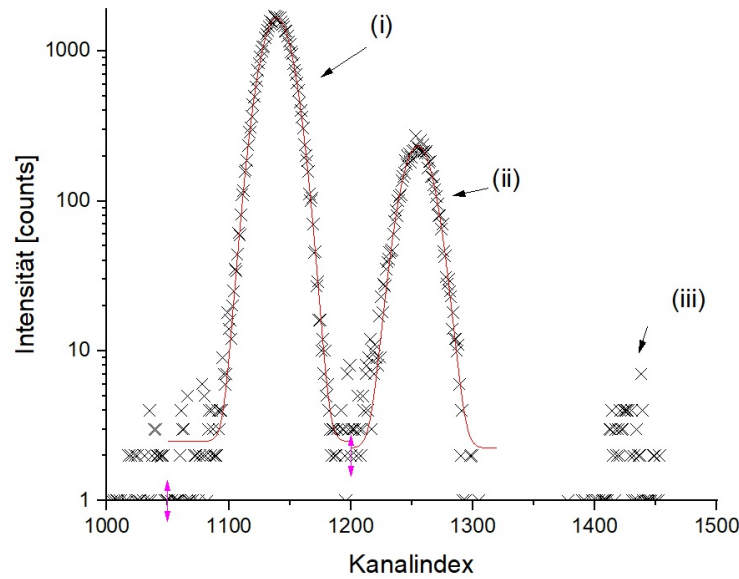


Abbildung 5.2.: Messdaten der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe in der Winkeleinstellung  $\beta = 45^\circ$  und  $\varphi = 10^\circ$  im Kanalindexbereich 1000 bis 1500. Eine Gauss-Funktion wurde an den Kanalindexbereich von 1050 bis 1200 gefittet und ebenfalls an den Kanalindexbereich von 1200 bis 1320. Diese beiden Maxima (i) und (ii) entsprechen der  $\text{Fe-}K_\alpha$ - und  $\text{Fe-}K_\beta$ -Fluoreszenzstrahlung. Der Peak (iii) beim Kanalindex 1438 entspricht der elastisch gestreuten  $\text{Cu-}K_\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung.

Darin ist die Intensitätsskala logarithmisch und die Kanalindexskala linear dargestellt. Es ist erkennbar, dass hier drei verschiedene Peaks an den Kanalindexstellen  $Ch_i = 1139,18 \pm 0,04$ ,  $Ch_{ii} = 1254,9 \pm 0,1$  und  $Ch_{iii} = 1438$  sind. Die entsprechende Energie ist  $E_i = 6,416 \pm 0,004$  keV,  $E_{ii} = 7,073 \pm 0,005$  keV und  $E_{iii} = 8,11$  keV. Der Peak bei  $Ch_{iii}$  entspricht somit dem elastischen Peak. Die beiden Maxima (i) und (ii) entsprechen der Fluoreszenzstrahlung von den  $\text{Fe-}K_\alpha$ - und  $\text{Fe-}K_\beta$ -Linien, welche später in Abschnitt 6.2 diskutiert werden.

Es wurde nach dem quantitativen Betrachten der verschiedenen MCA-Dateien festgestellt, dass der elastische Peak vom Kanalindex 1400 bis inklusive 1460 liegt. Vor oder nach diesem Kanalindexbereich fällt die Anzahl an detektierten Photonen drastisch ab. Beispielhaft ist in Abbildung 5.3 der elastische Peak der Intensitätsmessung von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe in der Winkeleinstellung von  $\beta = 45^\circ$  und  $\varphi = 10^\circ$  zu sehen. Kurz vor dem Kanalindex 1400 wurden nur noch einzelne oder gar keine Counts detektiert. In den folgenden Kanälen nach dem Kanalindex 1460 wurden keine Photonen detektiert.

Durch die Ausführung eines selbst programmierten Python-Programms wurde aus

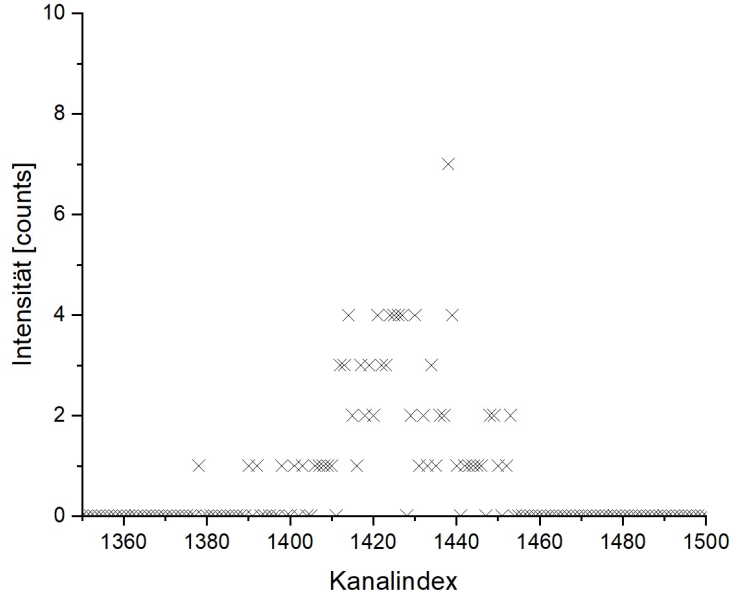


Abbildung 5.3.: Messdaten der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe in der Winkелеinstellung  $\beta = 45^\circ$  und  $\varphi = 10^\circ$  im Kanalindexbereich 1350 bis 1500.

allen MCA-Dateien für eine Binärkristallprobe die REAL\_TIME, die diffuse Intensität und die entsprechende Winkelposition ausgelesen. Diese Daten wurden gesammelt und in einer weiteren Datei gespeichert, bevor die Intensität mittels der Software Origin genormt und korrigiert wurde. Dies wird im folgenden Kapitel 5.4 genauer erläutert.

## 5.4. Intensitätskorrektur

Um die gemessenen Intensitäten auswerten zu können, müssen im Vorfeld zwei Korrekturen erfolgen. Zuerst werden die gemessenen Intensitäten auf die Messzeit von 100 s genormt unter Verwendung von

$$I_{\text{norm}} = \frac{I_{\text{Probe}} \cdot 100\text{s}}{t_{\text{Messung}}}. \quad (5.9)$$

Hierbei ist  $I_{\text{Probe}}$  die Intensität der initialen Messung,  $t_{\text{Messung}}$  die Zeit der Messung und  $I_{\text{norm}}$  die auf 100 s normierte Intensität.

Zweitens wird die Intensität durch die Absorption der Probe korrigiert. Für das Absorptionsgesetz gilt

$$I_{\text{Probe}} = I_{\text{Leer}} e^{-\mu d}. \quad (5.10)$$

Dabei steht  $I_{Leer}$  für die Intensität ohne Probe,  $d$  für die Eindringtiefe und  $\mu$  für dem materialabhängigen Absorptionskoeffizient. Durch das Umstellen der Gleichung 5.10, ergibt sich für das Produkt  $\mu d$

$$\mu d = -\ln\left(\frac{I_{Probe}}{I_{Leer}}\right). \quad (5.11)$$

Dieses Produkt wird benötigt, um den Intensitätskorrekturfaktor  $corr(2\Theta)$  zu berechnen.

Wie in [22, S. 191–202] von Takeshi Egami und Simon J.L. Billinge beschrieben, ergibt sich für den Intensitätskorrekturfaktor der Probendicke einer planparallelen Probe

$$corr(2\Theta) = \frac{e^{\frac{-\mu d}{\cos(2\Theta)}} - e^{-\mu d}}{1 - \frac{1}{\cos(2\Theta)}}. \quad (5.12)$$

Hierbei gibt  $2\Theta$  den Winkel zwischen dem einfallenden und gestreuten Strahl an.

Um die Intensitätskorrektur bezüglich der Dicke der Probe zu erhalten, muss der Intensitätskorrekturfaktor  $corr(2\Theta)$  durch die genormte Intensität  $I_{norm}$  dividiert werden

$$I_{korrr} = \frac{I_{norm}}{corr(2\Theta)}. \quad (5.13)$$

Somit erhält man die korrigiert Intensität  $I_{korrr}$ .

## 5.5. Darstellung der Messung der diffusen Intensität

Um die Daten der diffusen Streuung präsentieren zu können wird ein Graph in Polarkoordinaten erstellt. Hier wird der Azimut-Winkel durch  $\alpha$  und der Radius durch den reziproken Wellenvektor  $q$  ausgedrückt. Das bedeutet, dass im Folgenden die Werte für den Azimut-Winkel  $\alpha$  und des dazugehörigen Wellenvektors  $q$  berechnet werden müssen.

Aus der sphärischen Trigonometrie, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, lässt sich der Winkel  $\Theta$  wie folgt berechnen:

$$\cos(2\Theta) = \cos(\beta)\cos(\varphi) \quad (5.14)$$

$$\Theta = \frac{1}{2}\cos^{-1}(\cos(\beta)\cos(\varphi)).$$

Setzt man nun die Gleichung 5.14 in Gleichung 5.3 ein, so erhält man die Abhängigkeit des reziproken Gittervektors  $q$  aus dem im Experiment eingestellten Winkeln  $\beta$  und  $\varphi$ :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_{Cu}} \sin\left(\frac{1}{2}\cos^{-1}(\cos(\beta)\cos(\varphi))\right) \quad (5.15)$$

$$q = 8.15\text{\AA}^{-1} \sin\left(\frac{1}{2}\cos^{-1}(\cos(\beta)\cos(\varphi))\right).$$

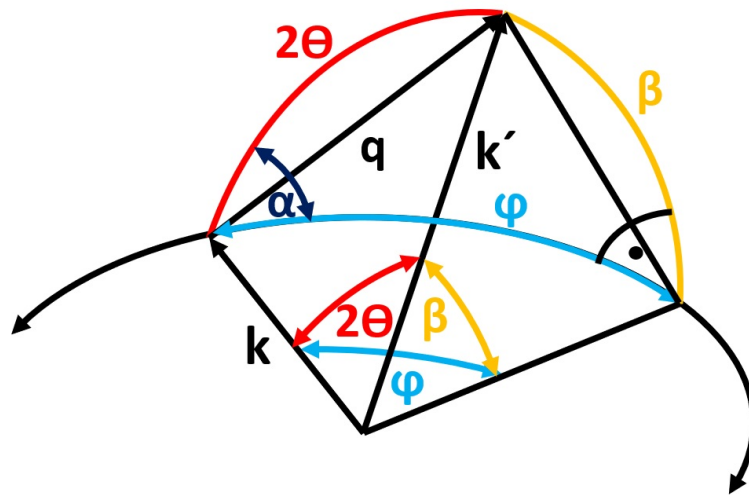


Abbildung 5.4.: Ausschnitt der Ewaldsphäre. Der Wellenvektor des einfallenden Photons ist  $k$ , des gestreuten Photons ist  $k'$  und der reziproke Gittervektor ist  $q$ . Der Winkel  $2\theta$  liegt zwischen dem einfallenden und gestreuten Photon. Der horizontale Winkel (in blau) ist  $\varphi$  und der Winkel  $\beta$  ist senkrecht dazu.

Der Azimut-Winkel lässt sich durch die folgende Gleichung bestimmen

$$\alpha = \sin^{-1}\left(\frac{\sin(\beta)}{\sin(2\theta)}\right) \quad (5.16)$$

$$= \sin^{-1}\left(\frac{\sin(\beta)}{\sin(\cos^{-1}(\cos(\beta)\cos(\varphi)))}\right). \quad (5.17)$$

Im letzten Schritt wurde die Gleichung 5.14 eingesetzt um den Azimutwinkel  $\alpha$  durch die eingestellten Winkelwerte  $\phi$  und  $\beta$  auszudrücken.

Jedoch lässt sich hierdurch das Vorzeichen nicht richtig bestimmen, welches an der Umkehrfunktion von der Sinus- und Cosinusfunktion liegt. Um jeden  $\alpha$ -Winkel dem richtigen Quadranten in einem  $\varphi$ - $\beta$ -Koordinatensystem zu zuordnen, wird ein System im Uhrzeigersinn gewählt. Das bedeutet, dass der Azimut-Winkel  $\alpha$  positive gegen den Uhrzeigersinn läuft, wobei folgende Gleichungen gelten:

$$\alpha = 0^\circ, \text{ wenn } \beta = 0^\circ \text{ und } \varphi > 0^\circ \quad (5.18)$$

$$\alpha = 270^\circ, \text{ wenn } \beta > 0^\circ \text{ und } \varphi = 0^\circ \quad (5.19)$$

$$\alpha = 180^\circ, \text{ wenn } \beta = 0^\circ \text{ und } \varphi < 0^\circ \quad (5.20)$$

$$180^\circ > \alpha < 270^\circ, \text{ wenn } \beta > 0^\circ \text{ und } \varphi < 0^\circ \quad (5.21)$$

$$270^\circ > \alpha < 360^\circ, \text{ wenn } \beta > 0^\circ \text{ und } \varphi > 0^\circ. \quad (5.22)$$

Durch die Gleichung 5.18 ist der Nullpunkt für  $\alpha$  definiert und zeigt in horizontaler Richtung gen Vakuumkammerfenster. Da ein System in Uhrzeigerrichtung gewählt wurde zeigt die Richtung bei  $\alpha = 270^\circ$  gen Vakuumkammerdecke.

## 5.6. Polarprojektion des diffusen Streubilds von der Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>-Probe anhand bekannter Warren-Cowley Nahordnungsparameter

Eine Polarprojektion ist eine geeignete Möglichkeit, die diffuse Streuung vergleichbar darzustellen. Dabei wird die Intensität abhängig vom entsprechenden reziproken Gittervektor und des abhängigen Winkels dargestellt.

Somit soll mit den ermittelten Warren-Cowley Nahordnungsparametern von Schöfeld zur Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>-Probe eine Polarprojektion erstellt werden. Dies dient dazu, dass diese mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden können, welche auch in einer Polarprojektion dargestellt werden.

In Abbildung 5.5 sieht man das Koordinatensystem eines Kristalls mit  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$ . Zudem ist dort auch der Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls  $k$  und des gestreuten Röntgenstrahls  $k'$  zu sehen. Die Ausrichtung des einfallenden Röntgenstrahls liegt in  $[110]$  Richtung des Kristallsystems, wie es der Fall bei Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> ist.

Im Folgenden wird berechnet, wie die Beträge der oben aufgeführten Vektoren zueinander liegen. Somit lässt sich darstellen, wie sich die Beträge der Vektoren  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$  durch den reziproken Gittervektor  $q$  und den Wellenvektor des einfallenden Röntgenstrahls  $k$  beschreiben lassen.

Es gelten die folgenden Beziehungen

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \quad (5.23)$$

$$q = 2k \sin(\Theta) \quad (5.24)$$

$$q_z = q \cos(\Theta) = 2k \sin(\Theta) \cos(\Theta) \quad (5.25)$$

$$q_x = q_y. \quad (5.26)$$

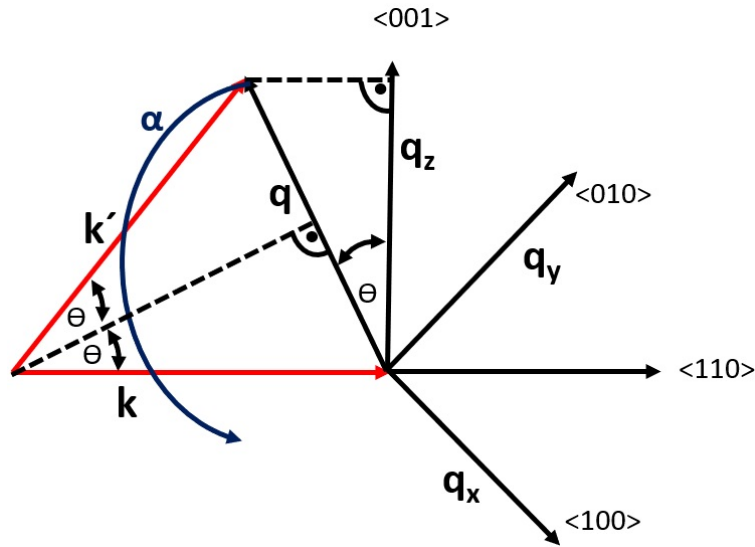


Abbildung 5.5.: Zusammenhang zwischen dem Koordinatensystem der Probe mit  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$  und dem Wellenvektor des gestreuten Röntgenstrahls  $\mathbf{k}'$ . Hierbei gibt  $\mathbf{q}$  den reziproken Gittervektor,  $\Theta$  den halben Streuwinkel und  $\mathbf{k}$  Wellenvektor des einfallenden Photons an.

Dabei gilt in Gleichung 5.24, wie in Gleichung 2.5 hergeleitet. Setzt man nun Gleichung 5.23 und Gleichung 5.26 in Gleichung 5.24 ein und quadriert diese, so erhält man

$$4k^2 \sin^2(\Theta) = 2q_x^2 + [\cos(\Theta)2k \sin(\Theta)]^2. \quad (5.27)$$

Löst man dies nach  $q_x$  auf und verwendet Gleichung 5.24 erhält man

$$q_x = \sqrt{2}k \sin^2(\Theta) = \frac{q}{\sqrt{2}} \sin(2\Theta) = \frac{q^2}{2\sqrt{2}k} = q_x(q, k) = q_y(q, k). \quad (5.28)$$

Unter Verwendung von  $\cos(\Theta) + \sin(\Theta) = 1$  und Gleichung 5.24 folgt

$$\cos(\Theta) = \sqrt{1 - \sin^2(\Theta)} = \sqrt{1 - \frac{q^2}{4k^2}}. \quad (5.29)$$

Setzt man das Ergebnis aus Gleichung 5.29 in die Gleichung 5.25 ein, so erhält man den folgenden Ausdruck für  $q_z$

$$q_z = q \sqrt{1 - \frac{q^2}{4k^2}} = q_z(q, k). \quad (5.30)$$

Damit sind die Beträge der Richtungen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  und  $\langle 001 \rangle$  innerhalb des Kristalls durch die Beträge vom reziproken Vektor  $q$  und dem einfallenden Wellenvektor  $k$  beschrieben.

Um eine Polarprojektion der Komponenten  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$  zu erhalten müssen diese entlang der  $[110]$ -Richtung gedreht werden.

Für die Drehung des Koordinatensystems mit einem Einheitsvektor  $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$  als Drehachse wird die folgende Drehmatrix  $M(\alpha)$  benötigt, wobei  $\sin(\alpha) = s_\alpha$  und  $\cos(\alpha) = c_\alpha$  gilt

$$M(\alpha) = \begin{pmatrix} c_\alpha + v_1^2(1 - c_\alpha) & v_1v_2(1 - c_\alpha) - v_3s_\alpha & v_1v_3(1 - c_\alpha) + v_2s_\alpha \\ v_1v_2(1 - c_\alpha) + v_3s_\alpha & c_\alpha + v_2^2(1 - c_\alpha) & v_2v_3(1 - c_\alpha) - v_1s_\alpha \\ v_3v_1(1 - c_\alpha) - v_2s_\alpha & v_3v_2(1 - c_\alpha) + v_1s_\alpha & c_\alpha + v_3^2(1 - c_\alpha) \end{pmatrix}. \quad (5.31)$$

Der normierte Einheitsvektor in  $[110]$ -Richtung ist  $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}$ .

Wie von Schönfeld in [vgl. 4, S. 1414] beschrieben, lässt sich die diffuse Intensität  $I_{SRO}$ , ausgedrückt durch den Nahordnungsparameter  $\alpha_{lmn}$ , wie folgt beschreiben

$$I_{SRO} = \sum_{lmn} \alpha_{lmn} \cos(q_x l) \cos(q_y l) \cos(q_z l). \quad (5.32)$$

Hierbei sind  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$  die Komponenten des reziproken Streuvektors, und  $l, m$  und  $n$  quantifizieren den Typ der nächsten Nachbaratome in Einheiten von  $\frac{a}{2}$ . Hierbei ist  $a$  die Gitterkonstante.

Multipliziert man nun die Drehmatrix  $M(\alpha)$  mit dem Vektor  $\mathbf{q}(q, k) = \begin{pmatrix} q_x(q, k) \\ q_y(q, k) \\ q_z(q, k) \end{pmatrix}$  erhält man die Ausdrücke  $q_x(q, k, \alpha)$ ,  $q_y(q, k, \alpha)$  und  $q_z(q, k, \alpha)$ , welche in Gleichung 5.32 für  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$  eingesetzt werden.

Somit lässt sich durch die Gleichung 5.32, der Warren-Cowley Nahordnungsparameter  $\alpha_{lmn}$  von Schönfeld und der Bestimmung von  $q_x(q, k, \alpha)$ ,  $q_y(q, k, \alpha)$  und  $q_z(q, k, \alpha)$  eine Polarprojektion des diffusen Streubilds von der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe durchführen.

## 6. Auswertung

Innerhalb dieses Kapitels werden alle Ergebnisse dieser Masterarbeit vorgestellt. Darin enthalten ist die auftretende Fluoreszenzstrahlung, die Bestimmung der Orientierung der beiden Legierungen  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  und  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ , die Berechnung des  $\mu d$ -Faktors, die Darstellung des Intensitätsverlaufes in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf Grund von Schönfeld's Berechnungen und zuletzt die Auswertung der gemessenen diffusen Intensität mit dem Röntgendetektor XR-100CR.

### 6.1. Diffuses Streubild von $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ mit den Nahordnungsparametern von Schönfeld

Im Folgenden wird das diffuse Streubild im Schnitt der (110)-Ebene von der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe durch die Verwendung der Warren-Cowley Nahordnungsparameter von Schönfeld erstellt und mit dem Originalbild von Schönfeld verglichen.

Um die diffuse Intensität mit den Warren-Cowley Nahordnungsparametern zu berechnen, wird die Gleichung 5.32 benutzt. Dabei wird der Warren-Cowley Nahordnungsparameter  $\alpha_{000}$  auf 1 gesetzt, welcher nur wegen eines Artefakts des Fits von Schönfeld nicht exakt bei 1 liegt. Außerdem werden die nächsten fünf Nachbaratomschalen mit den folgenden  $l\text{mn}$ -Werten betrachtet: 110, 200, 211, 220 und 310. Werden mehr Schalen betrachtet, so wird sich an dem Endergebnis nur sehr wenig ändern. Dies ist daher begründet, dass mit steigendem Abstand der Nachbaratome höhere Frequenzen innerhalb des Cosinus-Terms auftreten, welche sich zum großen Teil gegenseitig auslöschen.

In Abbildung 6.1 ist das erstellte diffuse Streubild für die (100)-Ebene von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  zu sehen und in Abbildung 6.2 das Originalbild von Schönfeld. Der Vergleich beider Abbildungen zeigt, dass sie sich sehr ähneln, da die auftretenden Maxima an denselben Stellen liegen. Zudem liegen die Minima bei beiden Abbildungen gleich.

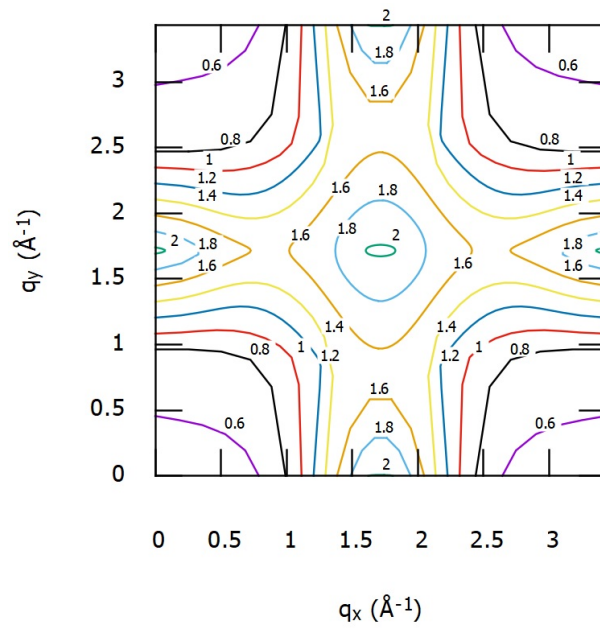


Abbildung 6.1.: Diffuses Streubild für die (100)-Ebene von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  auf Grund der Warren-Cowley Nahordnungsparameter bestimmt von Schönfeld.

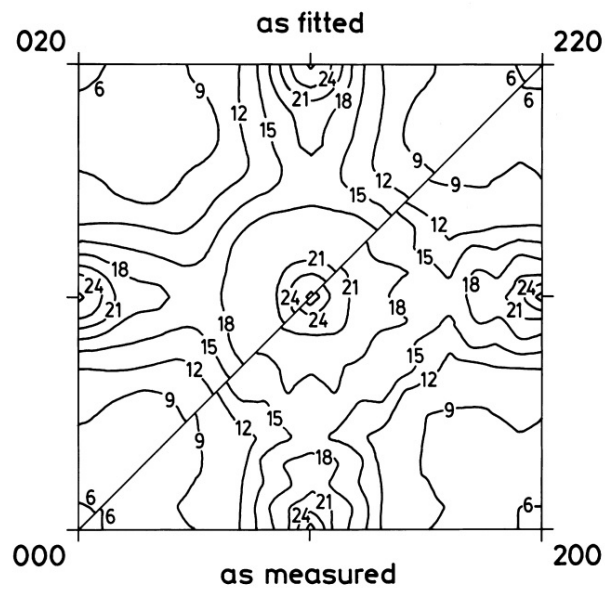


Abbildung 6.2.: Separierter Fit und experimentelle Ergebnisse der Röntgen-Streuung auf Grund Nahordnung von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  für die (100)-Ebene, durchgeführt von Schönfeld, aus [4, S. 1414].

## 6.2. Fluoreszenz

Im Folgenden wird die auftretende Fluoreszenz von der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ - und  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe betrachtet.

Dazu wird die Intensität für jeden Kanalindex von zehn zufällig ausgewählte MCA-Dateien der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Messung summiert. Die hierfür benutzten MCA-Dateien mit dem entsprechenden  $\varphi$  und  $\beta$  Winkel sind in Tabelle 6.1 festgehalten.

Das Ergebnis der Intensitätsummation von den zehn MCA-Dateien ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Es treten vier Maxima auf. Zur genauen Bestimmung der Lage der Maxima wurde ein Fit mit einer Gauss-Funktion durchgeführt. Zudem gibt es zwei Intensitätsanhäufungen an den Kanalindexpositionen 1264 und 1469. An diesen Stellen war kein erfolgreicher Fit einer Gauss-Funktion möglich, da dieser nicht konvergiert ist.

In Tabelle 6.2 sind die Positionen, sowie die entsprechende Energie der vier Maxima (a) bis (d) und der beiden Intensitätsanhäufungen (e) und (f) aufgeführt. Ein Vergleich mit den Literaturwerten, siehe Tabelle 6.3, der Fluoreszenzspektren ergibt folgende Zuweisung: Das Maxima (a) entspricht der  $\text{Fe-}K_{\alpha_1}$  und  $\text{Fe-}K_{\alpha_2}$  Strahlung. Die beiden Spektren können mit dem verwendeten Detektor nicht voneinander aufgelöst werden, da die beiden Energiespektren sehr nahe mit wenigen eV beieinander liegen. Dasselbe gilt für die  $\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung bei Cu, Ni und Co. Das nächste auftretende Maxima (b) ist die  $\text{Co-}K_{\alpha}$ -Fluoreszenzstrahlung. Die knapp dahinter liegende Intensitätsanhäufung (e) ist auf  $\text{Fe-}K_{\beta}$ -Fluoreszenzstrahlung zurückzuführen. Das Maxima (c) ist erwartungsgemäß der  $\text{Ni-}K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzstrahlung zuzuweisen. Darauf folgt das Maxima (d), welches die elastischen Streuung von der  $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ - und  $\text{Cu-}K_{\alpha_2}$ -Fluoreszenzstrahlung ist. Am Rande dessen befindet sich die Intensitätsanhäufung (f), die der Energie von der  $\text{Ni-}K_{\beta}$ -Fluoreszenzstrahlung entspricht.

Die auftretende Fluoreszenz von der Fe und Co zeigt, dass es innerhalb der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe Spuren von Fe und Co gibt. Diese Verschmutzung der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe kann beim Erschaffungsprozess aufgetreten sein.

Die Anregung der  $\text{Ni-}K_{\beta}$ -Linie lässt sich wie folgt erklären. Die in der Kupferanode erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird an zwei parabolischen Spiegeln reflektiert. Dabei sind die Spiegel exakt für die  $\text{Cu-}K_{\alpha}$ -Strahlung ausgelegt. Jedoch kann ein sehr kleiner Bruchteil der  $\text{Cu-}K_{\beta}$  durch diese optischen Elemente auf die Probe treffen und somit die  $\text{Ni-}K_{\beta}$ -Linie zur Fluoreszenz anregen.

| MCA-Datei     | 1.  | 2.  | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. |
|---------------|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| $\varphi$ [°] | -06 | -12 | 00 | 12 | 06 | 24 | 18 | 30 | 30 | 06  |
| $\beta$ [°]   | 00  | 00  | 05 | 05 | 10 | 10 | 25 | 30 | 40 | 55  |

Tabelle 6.1.: Aufzählung der benutzten MCA-Dateien zur Summierung der Intensität desselben Kanalindexes.

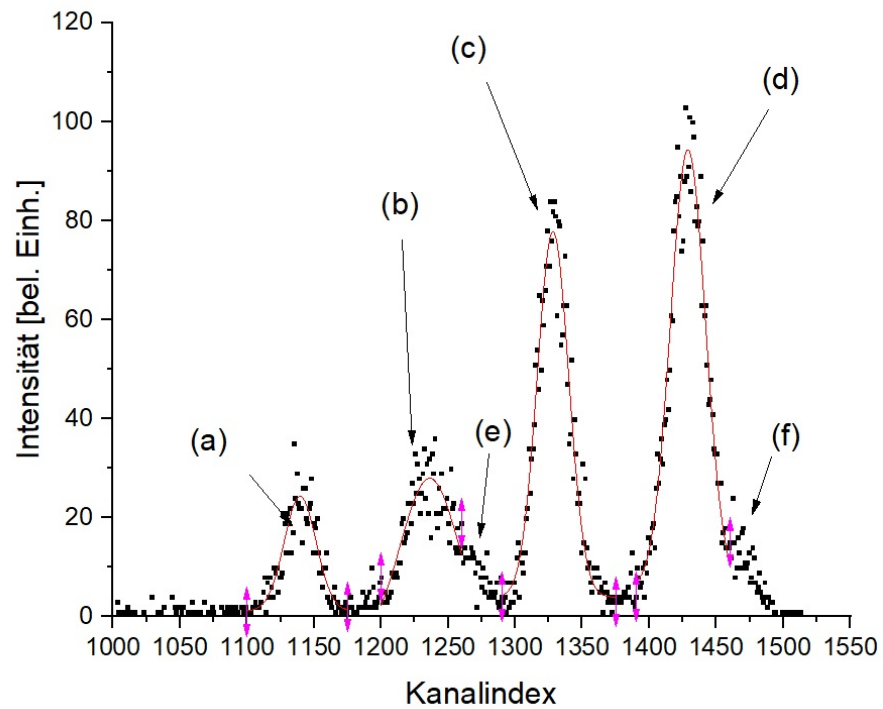


Abbildung 6.3.: Floreszenzspektrum der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe vom Kanalindex 1000 bis 1550. An die vier Maxima (a), (b), (c) und (d) wurde eine Gauss-Funktion gefittet. An den beiden Intensitätsanhäufungen (e) und (f) konnte keine Gauss-Funktion gefittet werden, da der Fit nicht konvergiert.

| Maxima | Kanalindex       | Energie [keV]     |
|--------|------------------|-------------------|
| (a)    | $1139,7 \pm 0,6$ | $6,419 \pm 0,006$ |
| (b)    | $1236,2 \pm 0,9$ | $6,967 \pm 0,007$ |
| (c)    | $1328,2 \pm 0,3$ | $7,489 \pm 0,005$ |
| (d)    | $1428,9 \pm 0,3$ | $8,061 \pm 0,005$ |
| (e)    | 1264             | 7,125             |
| (f)    | 1469             | 8,289             |

Tabelle 6.2.: Kanalindex und die entsprechende Energie der Maxima und Intensitätsanhäufung aus Abbildung 6.3.

|                    | Energie [keV] |
|--------------------|---------------|
| Cu- $K_{\alpha_1}$ | 8,048         |
| Cu- $K_{\alpha_2}$ | 8,028         |
| Cu- $K_{\beta_1}$  | 8,905         |
| Cu- $K_{\beta_2}$  | 8,903         |
| Ni- $K_{\alpha_1}$ | 7,478         |
| Ni- $K_{\alpha_2}$ | 7,461         |
| Ni- $K_{\beta}$    | 8,265         |
| Fe- $K_{\alpha_1}$ | 6,404         |
| Fe- $K_{\alpha_2}$ | 6,391         |
| Fe- $K_{\beta}$    | 7,058         |
| Co- $K_{\alpha_1}$ | 6,930         |
| Co- $K_{\alpha_2}$ | 6,915         |

Tabelle 6.3.: Literaturwerte der  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Fluoreszenzspektren von Cu, Ni, Fe und Co aus [23].

Auffallend ist zudem, dass die umgerechneten Energien zum entsprechenden Kanalindex bei allen Maxima und Intensitätsanhäufungen etwas höher als die Literaturwerte liegen. Auch wurden hierfür keine speziell langen Intensitätsmessungen durchgeführt, um die Lage der Fluoreszenzstrahlung genauer zu bestimmen. Der Grund hierfür ist, dass innerhalb dieser Masterarbeit der Hauptfokus auf der gestreuten diffusen Intensität der Proben liegt und nicht auf deren Fluoreszenzspektren.

In Abbildung 5.2 ist die auftretende Fluoreszenzstrahlung von der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe zu sehen. An die beiden auftretenden Maxima (i) und (ii) wurde jeweils eine Gauß-Funktion angefitet. Die Maxima liegen bei  $E_i = 6,416 \pm 0,004$  keV und  $E_{ii} = 7,073 \pm 0,005$  keV. Vergleicht man diese Energiewerte mit den Literaturwerten, so ergibt sich, dass das Maxima (i) der Fe- $K_{\alpha}$ -Fluoreszenzstrahlung und das Maxima (ii) der Fe- $K_{\beta}$ -Fluoreszenzstrahlung entspricht. Diese beiden Fluoreszenzlinien waren auch im Vorhinein bei der Messung der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe zu erwarten, da diese Fluoreszenzlinien durch die charakteristische Cu- $K_{\alpha_1}$ -Strahlung angeregt werden. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist zudem viel höher als die des elastischen Peaks, da dieser Effekt viel häufiger stattfindet als die diffuse Streuung bei einem fest eingestellten *beta*- und  $\varphi$ -Winkel.

### 6.3. Intensitätskorrektur

Für die weitere Auswertung wird nur das Produkt von dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  und der Dicke der Probe  $d$  der Proben  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  und  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  benötigt. Mit Hilfe dieses Produkts wird die geeignete Intensitätskorrektur vorgenommen. Diese

| Probe                             | $I_{Dicke}$ [counts] | $I_{leer}$ [counts] | $\mu d$           |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| Cu <sub>90</sub> Au <sub>10</sub> | 1578                 | 6936                | $1,481 \pm 0,028$ |
| Ni <sub>58</sub> Al <sub>42</sub> | 3497                 | 6936                | $0,685 \pm 0,021$ |
| Fe <sub>55</sub> Al <sub>45</sub> | 1722                 | 3358                | $0,668 \pm 0,030$ |

Tabelle 6.4.: Messergebnisse und Resultate für den  $\mu d$  Faktor der drei Proben Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>, Ni<sub>58</sub>Al<sub>42</sub> und Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub>.

sind in der Tabelle 6.4 zu sehen. Dabei wurde für die Fehlerbestimmung die Gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet. Der Fehler der Intensität ist jeweils die Wurzel des gemessenen Wertes.

Die Werte der  $\mu d$ -Faktoren für die Proben Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>, Ni<sub>58</sub>Al<sub>42</sub> und Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> unterscheiden sich, weil der Absorptionskoeffizient abhängig vom Material ist und die Proben eine unterschiedliche Dicke aufweisen.

## 6.4. Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>

Im Folgenden wird die Orientierung der der Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>-Probe bestimmt. Dazu wird eine 2 $\Theta$ -Integration, im Bereich von 150 bis 320 Pixel beim laufenden Azimut von 0° bis 360°, der WAXS-Messung durchgeführt. Dies entspricht einem integrierten 2 $\Theta$ -Bereich von 16,38° bis 30,45°. Der ausgewählte Bereich ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Der Azimut-Winkel von 0° befindet sich beim horizontalen Strich und verläuft positiv gegen den Uhrzeigersinn.

In Abbildung 6.5 ist das Resultat der 2 $\Theta$ -Integration zu sehen. Es treten vier Maxima auf. Die Bestimmung der Lage der Maxima bei  $M_1 = 43,25^\circ$ ,  $M_2 = 121,75^\circ$ ,  $M_3 = 207,75^\circ$  und  $M_4 = 315,75^\circ$  wurde jeweils durch den höchsten Intensitätswert bestimmt. Die Peaks sind nicht sehr scharf ausgeprägt, daher ist die Lage der Maxima ungenau. Der Abstand von  $M_2$  zu  $M_3$  liegt bei 86° und von  $M_4$  zu  $M_1$  sind es 87,5°. Alle Maxima sollten theoretisch den Abstand von 90° zueinander besitzen.

Sind die Maxima jeweils um den Winkel von 90° zueinander verschoben, so ergibt sich dies, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, aus der Addition von den zueinanderstehenden Kristallebenen von (110) zu (111) mit 35,26° und (111) zu (001) mit 54,74°. Das bedeutet, dass bei den Maxima die  $\langle 110 \rangle$ - oder die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung liegt.

Für die weitere Bestimmung wird eine Polarprojektion für die (110)-Ebene, mit den gemessenen und gefitteten Daten von Schönfeld wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, erstellt. Die Polarprojektion ist in Abbildung 6.6 zu sehen. Hierbei findet eine Drehung von 55° im Uhrzeigersinn statt, weil das Maxima  $M_1$  und  $M_4$  etwa mit einem Abstand von 45° von Azimut-Winkel 0° entfernt liegen. Das Maxima im Polarplot, welches sich um 55° von der horizontalen Achse entfernt befindet, entspricht der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

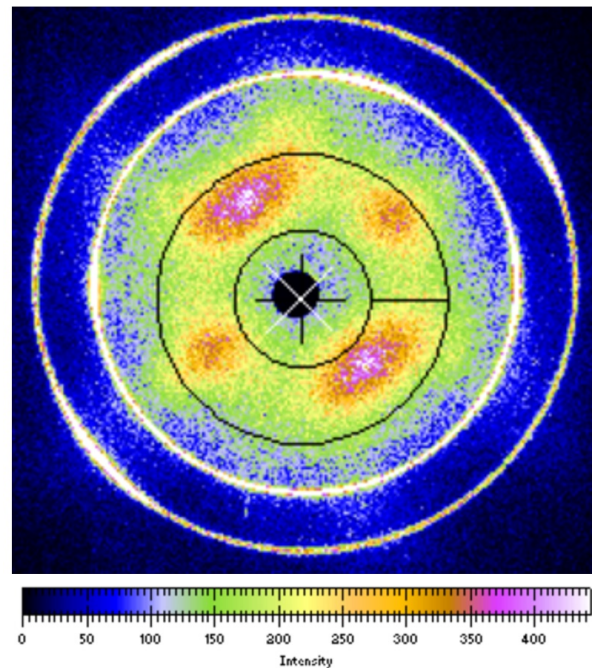


Abbildung 6.4.: WAXS-Messung der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe bei einer Messzeit von 1800 s. Markiert ist zudem der  $2\Theta$  Messbereich von 150 bis 320 Pixel. Beim horizontalen Strich, welcher die beiden Kreise miteinander verbindet besitzt der Azimut  $0^\circ$  und verläuft linksdrehend.

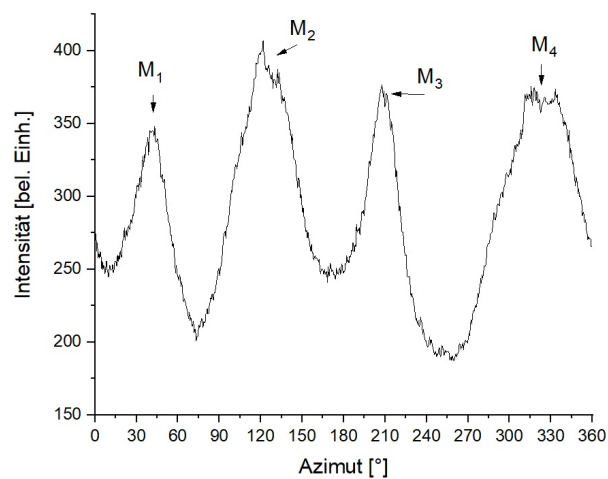


Abbildung 6.5.: Integration der Intensitäten bezüglich der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  WAXS-Langzeitmessung, vom  $2\Theta$ -Bereich von Pixel 150 bis 320, aufgetragen gegen den Azimut-Winkel. Die Maxima befinden sich bei  $M_1 = 43, 25^\circ$ ,  $M_2 = 121, 75^\circ$ ,  $M_3 = 207, 75^\circ$  und  $M_4 = 315, 75^\circ$

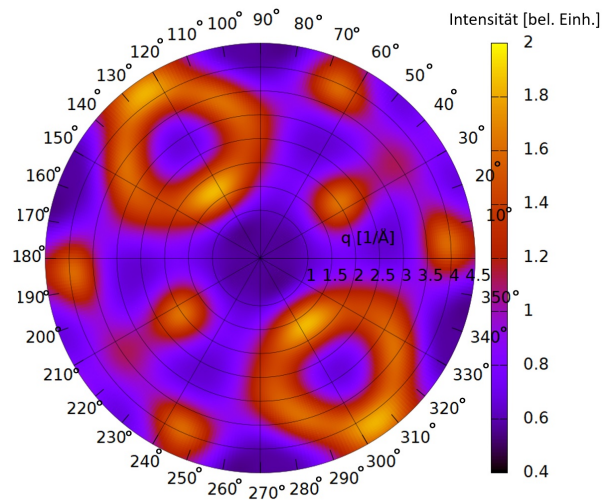


Abbildung 6.6.: Polarprojektion der diffusen Streuung für die (110)-Ebene an  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  mit den bekannten Warren-Cowley Nahordnungsparametern mit einer Drehung um  $55^\circ$  im Uhrzeigersinn.

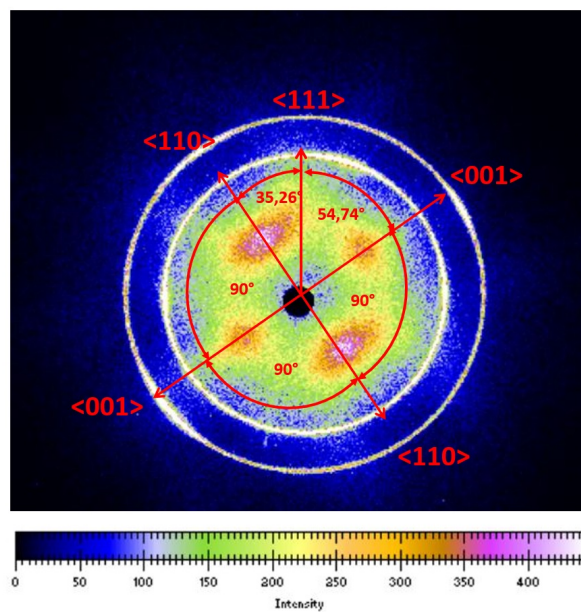


Abbildung 6.7.: Diffuse Intensität der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe bei einer Messzeit von 1800 s. Eingezeichnet sind die kristallographisch gleichwertigen Richtungen in diesem Kristall.

Schlussfolgernd liegt die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung bei  $M_1$  als auch bei  $M_3$  vor. Des Weiteren liegt die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung an den Stellen der beiden Intensitätsmaxima bei  $M_2$  und  $M_4$ .

In Abbildung 6.7 sind die kristallographisch gleichwertigen Richtungen innerhalb der diffusen Intensitätsmessung eingezeichnet. Man erkennt, dass diese Probe die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung zur senkrechten Achse besitzt. Der Polarplot ähnelt sehr stark der WAXS-Messung. Es ist sehr gut zu erkennen, dass es zwei Spiegelachsen in der  $\langle 110 \rangle$ - und der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung gibt, da die Maxima um  $90^\circ$  zueinander verschoben sind.

Zwei Debye-Scherrer-Ringe sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Die Lage der Ringe wird im Folgenden untersucht. Dazu findet eine Azimut-Integration im Bereich von  $0^\circ$  bis  $20^\circ$  mit laufendem  $2\Theta$ -Winkel statt. Der ausgewählte Bereich ist in Abbildung 6.8 zu sehen. Der Intensitätsverlauf über den  $2\Theta$ -Winkel ist in Abbildung 6.9 sichtbar. An die beiden auftretenden Maxima (a) und (b) wird jeweils eine Gauss-Funktion angefitet. Das Maxima (a) liegt bei  $2\Theta = 42,84^\circ$  mit einer  $1\sigma$ -Umgebung von  $0,55^\circ$  und Maxima (b) liegt bei  $2\Theta = 49,78^\circ$  mit einer  $1\sigma$ -Umgebung von  $0,57^\circ$ . Der Vergleich mit Tabelle 5.1 zeigt, dass der theoretische Wert der Lage des Debye-Scherrer-Rings der (111)-Ebene innerhalb von der  $1\sigma$ -Umgebung von Maxima (a) liegt. Dies gilt auch für die Lage des auftretenden Debye-Scherrer-Rings der (200)-Ebene und Maxima (b).

In Abbildung 6.10 ist die Polarprojektion mit den eingezeichneten Messpunkten von der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe zu sehen. Die Messpunkte, welche sich im  $q$ -Bereich des auftretenden Debye-Scherrer-Rings befinden, wurden für die Polarprojektion entfernt.

Es sind zwei Maxima bei  $\alpha_1 = 244,5^\circ$  mit  $q = 1,574 \text{ \AA}^{-1}$  und  $\alpha_2 = 321,9^\circ$  mit  $q = 1,751 \text{ \AA}^{-1}$ . Das Maxima bei  $\alpha_1$  ist breiter und länglicher ausgebreitet als das Andere. Diese Form der Maxima ist auch in Abbildung 6.7 zu sehen. Die beiden Maxima, ermittelt aus der Polarprojektion, liegen jeweils  $5,2^\circ$  und  $6,2^\circ$  im Azimut-Winkel entfernt von den Maxima  $M_1$  und  $M_2$  der gefitteten Gauss-Funktionen.

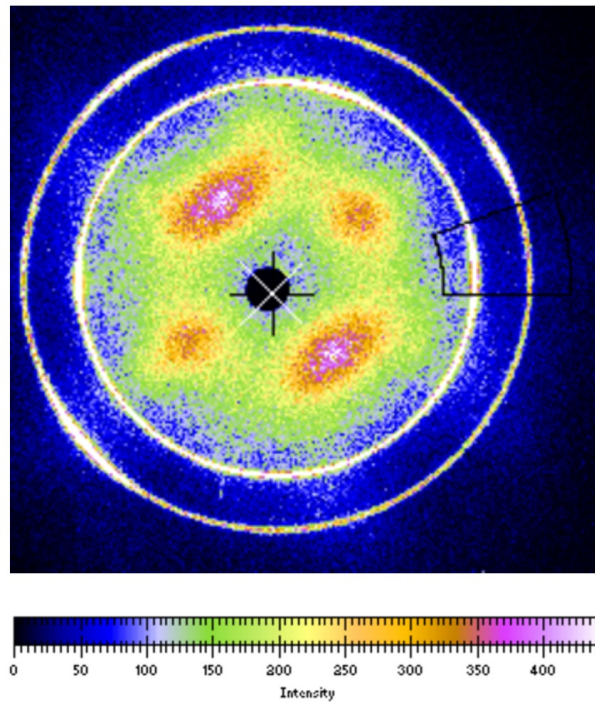


Abbildung 6.8.: Diffuse Intensität der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe bei einer Messzeit von 1800 s. Eingezeichnet ist der zu integrierende Bereich bei einem Azimut-Winkel von  $0^\circ$  bis  $20^\circ$ .

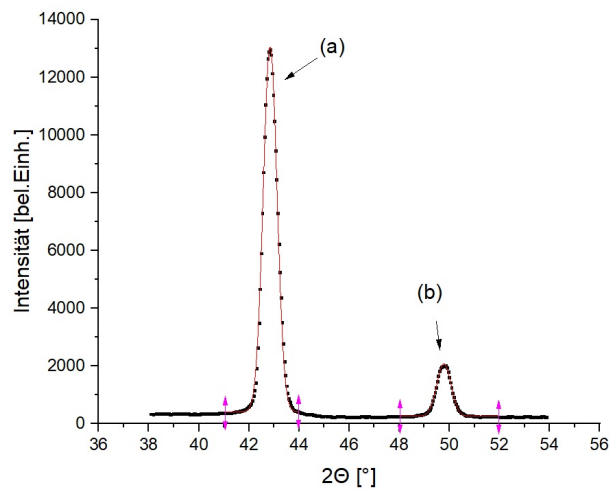


Abbildung 6.9.: Intensitätsintegration über den Azimut-Winkel von  $260^\circ$  bis  $270^\circ$  entlang  $2\Theta$  bei der WAXS-Messung von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ , wie in Abbildung 6.8 eingezeichnet. Die beiden Maxima (a) und (b) liegen bei  $42,84^\circ$  und  $49,78^\circ$ .

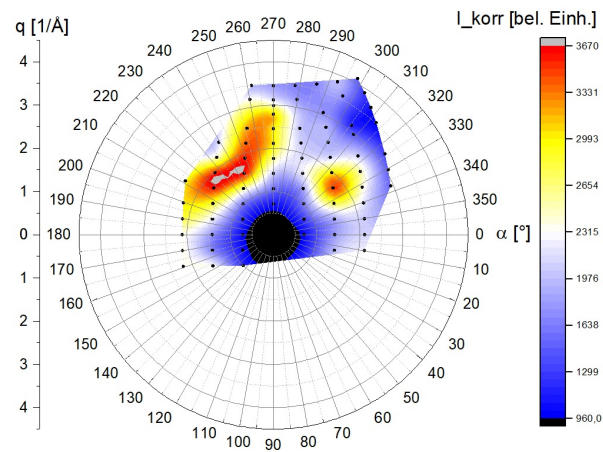


Abbildung 6.10.: Polarprojektion der diffusen Intensität von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  mit eingezeichneten Messpunkten.

## 6.5. $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$

Die WAXS-Langzeitmessungen vom Binärkristall  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  wird dazu verwendet, die Orientierung des Kristalls zu überprüfen. Dazu wird eine  $2\Theta$ -Integration über die Intensitätsmessung durchgeführt. Der gewählte  $2\Theta$ -Bereich bei  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  ist von 150 bis 280 Pixel, welches einem integrierten  $2\Theta$ -Bereich von  $16,38^\circ$  bis  $28,75^\circ$  entspricht. Der ausgewählte Bereich ist in Abbildung 6.11 zu sehen.

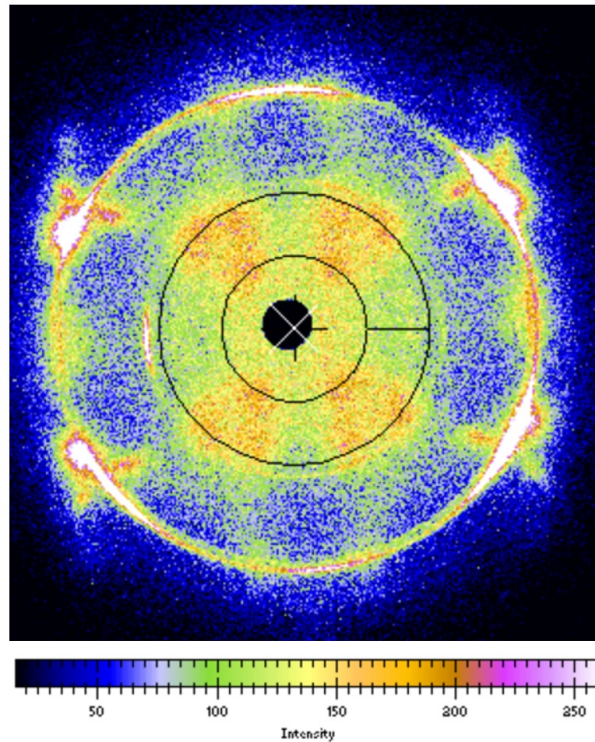


Abbildung 6.11.: WAXS-Messung der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe bei einer Messzeit von 1800 s. Markiert ist zudem der  $2\theta$  Messbereich von 150 bis 280 Pixel. Beim vertikalen Strich, welcher die beiden Kreise miteinander verbindet besitzt der Azimut  $0^\circ$  und verläuft linksdrehend.

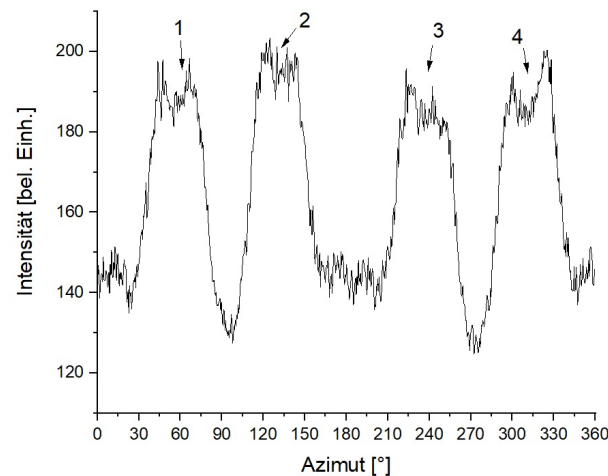


Abbildung 6.12.: Integration der Intensitäten bezüglich der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  WAXS-Langzeitmessung, vom  $2\Theta$ -Bereich von Pixel 150 bis 280 Pixel, aufgetragen gegen den Azimut. Die auftretenden Maxima 1, 2, 3 und 4 sind jeweils gekennzeichnet.

|          | Anfangsposition [°] | Endposition [°] | Mittelwert [°] |
|----------|---------------------|-----------------|----------------|
| Maxima 1 | 43,75               | 71,75           | 57,75          |
| Maxima 2 | 118,75              | 144,75          | 131,75         |
| Maxima 3 | 223,25              | 252,75          | 238,00         |
| Maxima 4 | 299,25              | 328,25          | 313,75         |

Tabelle 6.5.: Lage der Intensitätsmaxima in Abbildung 6.12.

Das Ergebnis der  $2\Theta$ -Integration von der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Legierung als Funktion vom Azimut-Winkel von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$  ist in Abbildung 6.12 sichtbar. Es gibt vier Intensitätsmaxima, wie sie auch in Abbildung 6.11 zu sehen sind. Die Intensitätsmaxima sind nicht sehr scharf und ähneln Plateaus. Es wird bei jedem auftretenden Plateau die Anfangs- und Endposition bestimmt. Der Mittelwert von der Anfangs- und Endposition ergibt die Lage der Intensitätsmaxima, welche in Tabelle 6.5 zu sehen sind.

Es ist zu erkennen, dass Maxima 1 zu 2 im Abstand von  $74^\circ$  und Maxima 3 zu 4 im Abstand von  $75,75^\circ$  auseinander liegen. Diese Werte liegen nahe dem doppelten theoretischen Winkelabstand von  $35,26^\circ$  der Kristallebenen (110) und (111). Dies wurde bereits in Abschnitt 5.1 berechnet.

Zudem beträgt der Azimut-Abstand zwischen den Maxima 4 und 1  $104^\circ$ , und zwischen Maxima 2 zu 3  $106,25^\circ$ . Diese Werte befinden sich wiederum in der Nähe des doppelten Winkelabstands, wie die beiden Kristallebenen (111) und (001) zueinander stehen. Dieser ist  $109,48^\circ$ .

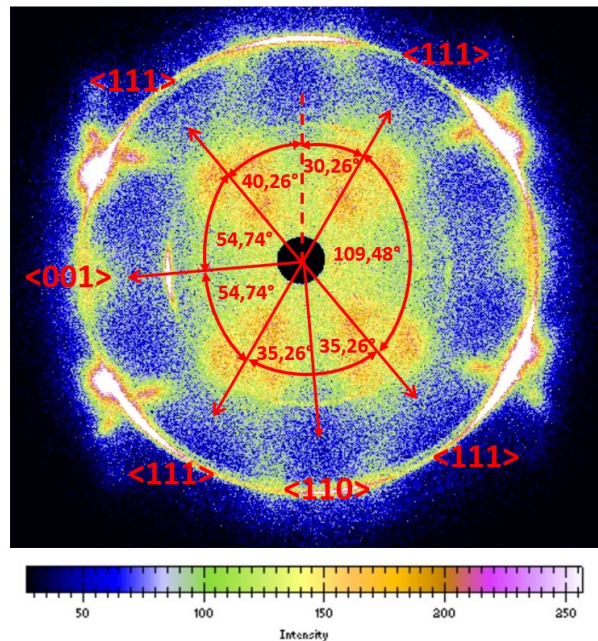


Abbildung 6.13.: Diffuse Intensität der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe bei einer Messzeit von 1800 s. Eingezeichnet sind die kristallografisch gleichwertigen Richtungen in diesem Kristall.

Daraus muss folgen, dass an den Intensitätsmaxima die  $\langle 111 \rangle$  Richtung liegt. Infolge dessen befindet sich mittig zwischen Maxima 1 und 2, sowie in der Mitte zwischen Maxima 3 und 4, die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Hingegen liegt die  $\langle 001 \rangle$  Richtung mittig zwischen den Maxima 2 und 3, als auch zwischen Maxima 4 und 1.

Die Kristallrichtungen  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 001 \rangle$  sind in Abbildung 6.13 eingezeichnet. Eine Spiegelsymmetrie an der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, als auch bei  $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist erkennbar. Des Weiteren ist zu sehen, dass die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung um etwa  $5^\circ$  von der senkrechten Achse verschoben ist. In Abbildung 6.13 sind zwei Kreise zu erkennen. Es wurde eine Intensitätsintegration über den Azimut-Winkel entlang  $2\theta$  durchgeführt, um die Lage der beiden Ringe zu bestimmen. Der ausgewählte Bereich ist in Abbildung 6.14 markiert. Der Azimut-Winkelbereich ist von  $260^\circ$  bis  $270^\circ$  gewählt. In Abbildung 6.15 ist das Ergebnis der Integration sichtbar. An die beiden auftretenden Maxima (a) und (b) wurde jeweils eine Gauss-Funktion angefitet. Das Maxima (a) liegt bei  $30,89^\circ$  mit einer  $1\sigma$ -Umgebung von  $0,66^\circ$  und Maxima (b) liegt bei  $44,37^\circ$  mit einer  $1\sigma$ -Umgebung von  $0,60^\circ$ . Der Vergleich unter welchem  $2\theta$ -Winkel ein Bragg-Reflex bei  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  auftritt zeigt, dass der Reflex von 110 dem Maxima (b) zugrunde liegt, weil der theoretisch errechnete Wert in Abschnitt 5.2 im  $1\sigma$ -Bereich von Maxima (a) liegt. In Abbildung 6.13 treten die Debye-Scherrer-Ringe auf und keine konkreten Bragg-Reflexe. Da die Oberfläche der Probe geschliffen wurde, ist die Kristallstruktur

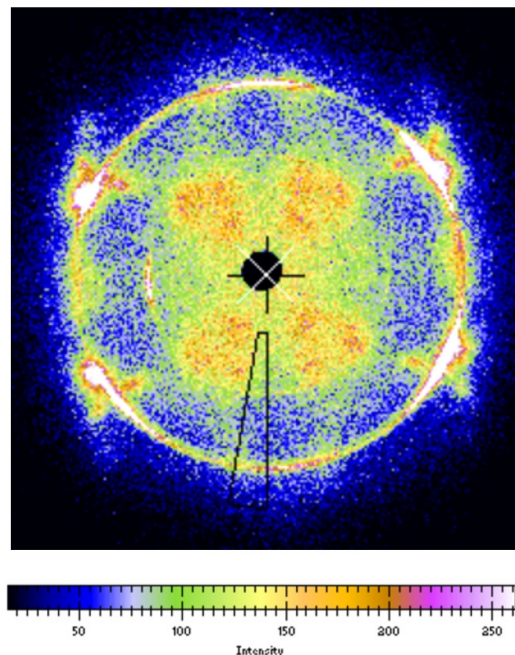


Abbildung 6.14.: Diffuse Intensität der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe bei einer Messzeit von 1800 s. Eingezeichnet ist der zu integrierende Bereich bei einem Azimut-Winkel von  $260^\circ$  bis  $270^\circ$ .

an der Oberfläche gestört. Deshalb findet eine Bragg-Reflexion in den kompletten Raum statt. Der innere Ring bei  $30,89^\circ$  tritt möglicherweise durch die Spannung innerhalb der Legierung auf.

In Abbildung 6.16 ist die Polarprojektion der diffusen Intensität von  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ , gemessen mit dem energieauflösenden Detektor, zu sehen. Dabei wurden die Messpunkte, welche einem Betrag des reziproken Streuvektors von  $3,096 \text{ \AA}^{-1}$  entsprechen, herausgenommen, welches einem Bragg-Reflex von 110 entspricht. Die gemessene Intensität an Messpunkten nahe bei diesem Wert, bilden die diffuse Streuung als auch den Debye-Scherrer-Ring ab. Da diese beiden Effekte nicht voneinander getrennt werden können, wurden diese Messpunkte herausgenommen.

In der Polarprojektion ist zu sehen, dass nicht der ganze Bereich ausgefüllt ist, sondern nur ein Teil. Dies liegt daran, dass die Winkeleinstellung von  $\phi$  und  $\beta$  durch die Maße der Vakuumkammer begrenzt ist. Zwei Maxima sind bei selber Höhe von  $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$  vorzufinden. In Abbildung 6.16 ist zudem abzulesen, dass das eine Maxima bei  $\alpha = 220^\circ$  liegt und das andere Maxima bei  $\alpha = 310^\circ$ .

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der WAXS-Messung in Abbildung 6.13, erkennt man, dass die beiden Maxima in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei beiden Messungen festzustellen sind. In der Polarprojektion liegen diese Maxima etwas weiter auseinander, welches

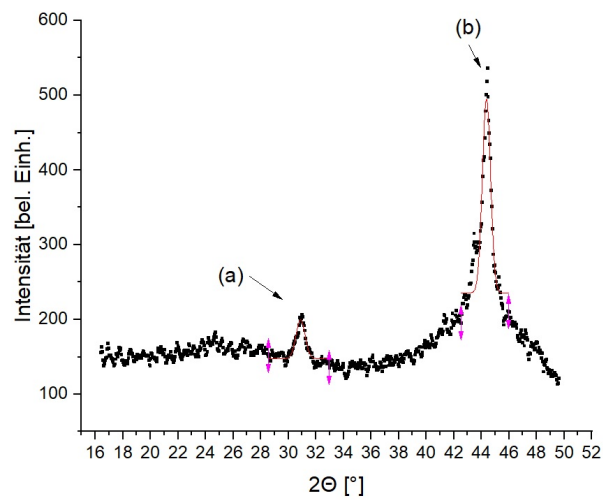


Abbildung 6.15.: Intensitätsintegration über den Azimut-Winkel von 260° bis 270° entlang 2Θ bei der WAXS-Messung von  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ , wie in Abbildung 6.14 eingezeichnet. Die beiden Maxima (a) und (b) liegen bei 30,89° und 44,37°.

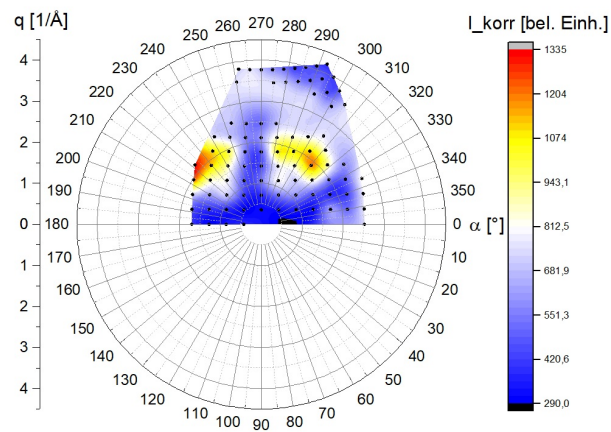


Abbildung 6.16.: Polarprojektion der diffusen Intensität von  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  mit eingezeichneten Messpunkten.

daran liegt, dass die Messpunkte um die Maxima nicht dicht genug liegen. Somit lässt sich die Lage der Maxima nicht sehr genau bestimmen. In der Polarprojektion ist außerdem der Minimalbereich zwischen und außerhalb der Maxima und bei kleinen Werten des reziproken Gittervektors  $q$  sehr deutlich zu erkennen. Dies ist auch bei der WAXS-Messung zu sehen, siehe Abbildung 6.13.

## 6.6. $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$

In Abbildung 6.17 ist die Polarprojektion der diffusen Intensität von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  zu sehen. Dabei wurden die Messpunkte um  $q = 3,06 \text{ \AA}^{-1}$  herausgenommen, weil sich an dieser Stelle der Effekt der Bragg-Streuung an der (110)-Ebene innerhalb der gemessenen Intensitäten widerspiegelt.

Zwei Maxima bei  $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$  unter einem  $\alpha$ -Winkel von  $200^\circ$  und  $315^\circ$  treten auf. Zudem ist ein Maxima bei  $q = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$  und  $\alpha = 280^\circ$  zu erkennen.

Hier ist kein Vergleich mit einer durchgeführten WAXS-Messung möglich, da die Fluoreszenz von Eisen die diffuse Intensität massiv überschattet.

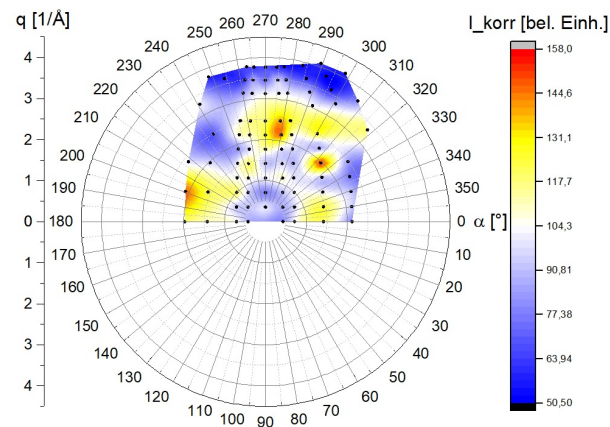


Abbildung 6.17.: Polarprojektion der diffusen Intensität von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  mit eingezeichneten Messpunkten.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Masterarbeit wurde die diffuse Röntgenstreuung an den Legierungen  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$  untersucht.

Bei der  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Legierung konnte durch die Intensitätsmessung von der Weitwinkel- und Kleinwinkel-Röntgenstreuung nicht die Ausrichtung der  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe gefunden werden, da das erhaltene Streubild keinerlei Intensitätsanhäufungen enthielt. Auch nach dem Dimplen der  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe war dies nicht möglich. Daher wurde für die  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Probe keine weitere diffuse Intensitätsmessung durchgeführt.

Die Bestimmung der Richtungen innerhalb des Binärkristalls für  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  und  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  konnte bestimmt werden. So ist die  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe senkrecht zur  $\langle 111 \rangle$ -Richtung und die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist bei der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  um  $5^\circ$  zur senkrechten Achse verschoben ausgerichtet. Bei der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe war dies nicht möglich, da die Fluoreszenz von Eisen das diffuse Streubild komplett überschattet.

Durch die entwickelte Methode der Polarprojektion mit dem reziproken Gittervektor  $\mathbf{q}$  und dem Azimut-Winkel, konnten die Ergebnisse der WAXS-Messung mit der diffusen Intensitätsmessung durch dem energieauflösenden Röntgendetektor erfolgreich verglichen werden.

Dies wurde zuerst anhand der  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe, welche als Referenzprobe für die weiteren Untersuchungen diente, durchgeführt. Zudem wurden hier auch eine Polarprojektion anhand der theoretischen Warren-Cowley Nahordnungsparameter von Schönfeld erstellt. Zusammenfassend stimmt die WAXS-Messung und die Polarprojektion der korrigierten Intensitäten von der elastischen Streuung der  $K_\alpha$ -Strahlung mit der Polarprojektion anhand der Warren-Cowley Nahordnungsparameter von Schönfeld überein.

Auch bei der  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ -Probe stimmt die WAXS-Messung mit der Polarprojektion der korrigierten Intensitäten der diffusen Streuung überein.

Bei der  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ -Probe war solch ein Vergleich wegen der Fluoreszenz von Eisen nicht messbar. Jedoch konnte ein diffuses Streubild mit dem energieauflösenden Detektor aufgenommen werden.

Eine Verbesserung für die Messung von der diffusen Intensität mit dem Präparat-Halter ist es geringere Abstände von  $\varphi$  und  $\beta$  zu wählen. Diese Vorgehensweise beansprucht jedoch wesentlich mehr Zeit um einen gleich großen Raum, wie in dieser Masterarbeit vorgestellt, zu messen. Um Messzeit einzusparen, können zudem Messpunkte, welche nahe einer Bragg-Reflexion unterliegen, übersprungen werden, da diese in der Auswertung herausgenommen werden. Der große Vorteil von geringeren Abständen wie mehrere

enger liegende Messpunkte an den auftretenden Intensitätsmaxima führt dazu, dass die Lage der Intensitätsmaxima wesentlich genauer bestimmt werden kann.

Zudem könnte der Präparat-Halter in einer größeren Vakuumkammer präpariert werden, um eine komplette 360°-Messung für  $\alpha$  zu gewährleisten. Damit würde sich die Symmetrie des Kristalls genauer erkennen lassen.

Innerhalb dieser Masterarbeit wurde gezeigt, dass im Nanostar unter der Verwendung des speziell entworfenen Präparathalters die diffuse Intensität von binären Legierungen bestimmt werden kann. Außerdem ist die hier vorgestellte Methode der Polarprojektion eine geeignete Art und Weise, die Ergebnisse der diffusen Streuung miteinander vergleichbar darzustellen.

## A. WAXS-Messung mit der Röntgenspeicherfolie

Bei der WAXS-Messung wird eine Röntgenspeicherfolie (im englischen wird sie als „image plate“ bezeichnet) als Detektion für die Röntgenstrahlung verwendet. Die Röntgenspeicherfolie ist circa 5 cm hinter der Probe im Nanostar installiert. Nach einer durchgeführten Messung wird sie aus der Halterung entnommen, für den Transport zum Auslesen mit einem Deckel abgedeckt und schließlich im Auslesegerät FLA-7000 von Fujifilm deponiert. Beim Auslesen mit der Software Typhoon FLA 7000 wird eine GEL- und eine TIF-Datei erzeugt. Die beiden Dateien enthalten eine unterschiedliche Drehung der Messdaten.

Um die Drehung zu analysieren wurde auf die Röntgenspeicherfolie ein Bleistreifen in Form eines ungleichseitigen Dreiecks auf die Röntgenspeicherfolie geklebt. Dies ist in Abbildung A.1 zu sehen. Das dient dazu, dass keine Strahlung hinter dem Bleistreifen detektiert wird, da diese absorbiert wird. Somit ist die Kontur des Dreiecks in der Auswertungsdatei sichtbar. Als Probe wurde eine stark streuende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe verwendet.

In Abbildung A.2 und Abbildung A.3 sind die Ergebnisse der Messung von der GEL- und TIF-Datei zu sehen. Vergleicht man die GEL-Datei mit dem ursprünglichen Bild mit dem aufgeklebten Bleistreifen erkennt man, dass das Auswertungsbild um  $90^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht ist. Hingegen unterlagen die Messdaten in der TIF-Datei zuerst einer  $90^\circ$ -Drehung im Uhrzeigersinn und anschließend einer Spiegelung an der senkrechten Achse.

Die Legierungsproben wurden bei den beiden Messungen mittels des energieauflösenden Detektors und der WAXS-Messung unterschiedlich in zwei Probenhaltern montiert. Dabei wurden die Legierungsproben bei der WAXS-Messung, um  $90^\circ$  gegen den Uhrzeigersinn in Richtung des Strahlgangs gegenüber der anderen Messung gedreht montiert. Daher müssen die Messdaten von der WAXS-Messung um  $90^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht werden, um die energieauflösende Messung mit der WAXS-Messung vergleichen zu können. Dies wird automatisch durch die Software Typhoon FLA 7000 durchgeführt und in der GEL-Datei abgespeichert. Somit werden für die Auswertungen die GEL-Dateien benutzt.



Abbildung A.1.: Röntgenspeicherfolie mit einem aufgeklebten ungleichseitigen Bleidreieck.

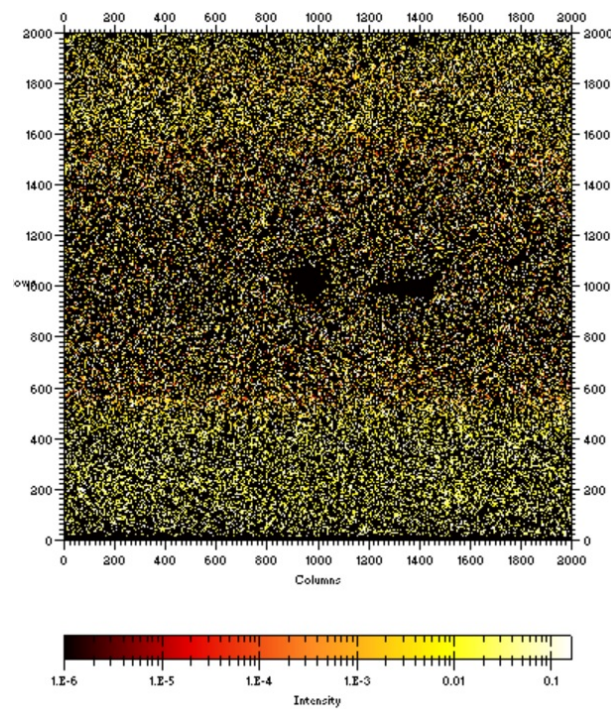


Abbildung A.2.: Messdaten von der GEL-Datei bezüglich der Messung mit dem ungleichseitigen Bleidreieck.

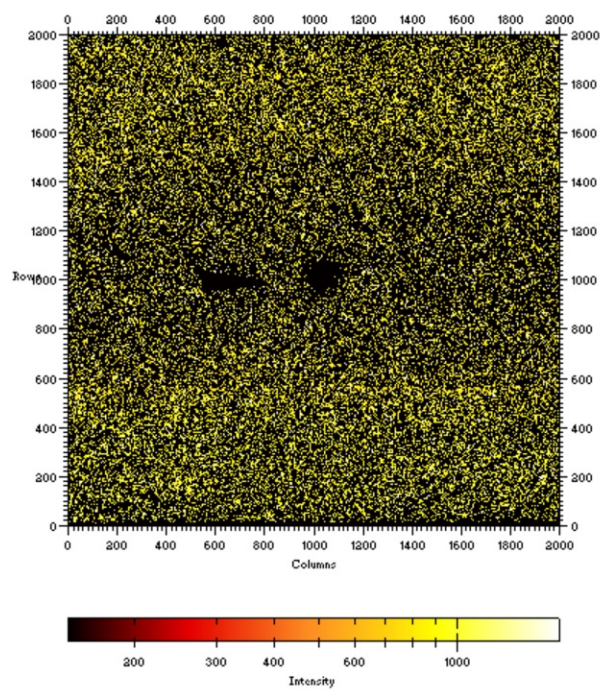


Abbildung A.3.: Messdaten von der TIF-Datei bezüglich der Messung mit dem ungleichseitigen Bleidreieck.



# Abstract

The objective of this master thesis is to investigate the diffuse scattering of binary intermetallic crystals like  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  and  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$ . A diffuse intensity measurement of a  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  sample served as a reference, since Schönfeld examined the diffuse scattering of the same sample as well in the last century. Thus the experimental measurements can be compared with his results.

In addition, the polar projection is found as a suitable method to compare the measurements of the diffuse scattering. The Warren-Cowley short-range order parameters determined by Schönfeld were used to create a polar projection of the diffuse diffraction pattern of  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ , which was used for comparison with the measured diffuse intensity of  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  in this master thesis.

A special specimen mount designed by Bogdan Sepiol was utilized and installed in a small angle X-ray scattering (SAXS) system called Nanostar to measure the diffuse intensity with a Si-PIN X-ray detector.

In the Nanostar were performed SAXS and wide angle X-ray scattering (WAXS) measurements of the samples  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  and  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ . These measurements served for the diffuse intensity correction and the determination of the crystal orientation.



# Zusammenfassung

Das Vorhaben dieser Masterarbeit ist die diffuse Streuung von binären intermetallischen Phasen wie  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  zu untersuchen. Als Referenz diente eine diffuse Intensitätsmessung an einer  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe, da diese schon im letzten Jahrhundert von Schönfeld durchgeführt wurde und daher mit seinen Ergebnissen verglichen werden kann.

Zudem wurde eine geeignete Veranschaulichung der Daten mittels einer Polarprojektion gefunden, welche die Messergebnisse der diffusen Röntgenstreuung vergleichbar darstellt. Die von Schönfeld bestimmten Warren-Cowley Nahordnungsparameter wurden verwendet um das diffuse Streubild von  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  in einer Polarprojektion abzubilden. Damit wurde die experimentell gemessene diffuse Intensität in dieser Masterarbeit verglichen.

Ein speziell angefertigter Präparathalter, von Bogdan Sepiol entworfen, wurde benutzt um die diffuse Streuung mit einem Si-PIN Röntgendetektor zu messen. Dieser Präparathalter wurde hierfür extra in einer Röntgenkleinwinkelanlage Nanostar installiert.

Im Nanostar wurden sowohl Kleinwinkel- als auch Weitwinkel-Röntgenstreuungsmessungen der Proben  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{58}\text{Al}_{42}$  und  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$  durchgeführt. Diese Messungen dienten zur diffusen Intensitätskorrektur und der Bestimmung der Kristallorientierung der Legierungen.



# Literatur

- [1] J. M. Cowley. *X-Ray Measurement of Order in Single Crystals of  $\text{Cu}_3\text{Au}$* . Journal of Applied Physics **21**, 24-30; <https://doi.org/10.1063/1.1699415>. 1950.
- [2] S. C. Moss. *X-Ray Measurement of Short-Range Order in  $\text{Cu}_3\text{Au}$* . Journal of Applied Physics **35**, 3547-3553; <https://doi.org/10.1063/1.1713268>. 1964.
- [3] B. D. Butler und J. B. Cohen. *The structure of  $\text{Cu}_3\text{Au}$  above the critical temperature*. Journal of Applied Physics **65**, 2214-2219; <https://doi.org/10.1063/1.342833>. 1989.
- [4] B. Schönfeld, M. J. Portmann und G. Kosterz. *THE TYPE OF ORDER IN  $\text{Cu-10 at. \% Au}$ —EVIDENCE FROM THE DIFFUSE SCATTERING OF X-RAYS*. Acta mater. Vol. 47, No. 5, pp. 1413-1416. 1999.
- [5] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Berlin/Boston: 3. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, 2018.
- [6] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [7] A. Schöps. *Diffuse Röntgenstreuung an binären Legierungen*. Dissertation, Universität Stuttgart. 2003.
- [8] J. Pühringer. *Messung der Paarteilungsfunktion an binären Legierungen*. Masterarbeit, Universität Wien. 2016.
- [9] M. Penz. *Evaluation of the diffuse X-Ray scattering on Alkali-Borate Glasses*. Masterarbeit, Universität Wien. 2020.
- [10] R. Klockenkämper und A. von Bohlen. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods, 2nd edition*. Vol. 181, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. 2015.
- [11] L. V. Azároff. *Elements of x-ray crystallography*. MacGraw-Hill, New York [u.a.], 1968.
- [12] B. Borie und C. J. Sparks. *The Interpretation of Intensity Distributions From Disordered Binary Alloys*. Acta Cryst. **A27**, 198-201. 1971.

- [13] P. Georgopoulos und J. Cohen. *THE DETERMINATION OF SHORT RANGE ORDER AND LOCAL ATOMIC DISPLACEMENTS IN DISORDERED BINARY SOLID SOLUTIONS*. Journal de Physique Colloques, 38 (C7), pp. C7-191-C7-196. 10.1051/jphyscol:1977736. jpa-00217237. 1977.
- [14] M. Leitner. *Kinetische Monte-Carlo-Simulation mit variabler Barrierehöhe an  $L1_2$ -geordnetem  $Ni_3Al$* . Diplomarbeit, Universität Wien. 2007.
- [15] C. Tietz. *Investigation of the structure of lithium borate ionic glasses*. Masterarbeit, Universität Wien. 2015.
- [16] M. Montel. *X-RAY MICROSCOPY AND MICROSRADIOGRAPHY, The X-Ray Microscope with Catamegonic Roof-Shaped Objective*. Academic Press, New York, 177-185. 1957.
- [17] AMPTEK, Inc. *XR-100CR Si-PIN X-Ray Detector*. <https://www.amptek.com/internal-products/xr-100cr-si-pin-x-ray-detector>, Zugriff im Juni 2021. 2021.
- [18] A. Maeland und T. Flanagan. *LATTICE SPACINGS OF GOLD-PALLADIUM ALLOYS*. *Can. J. Phys.*, Vol. 42, 2364-2366. 1964.
- [19] M. E. Straumanis und L. S. Yu. *Lattice Parameters, Densities, Expansion Coefficients and Perfection of Structure of Cu and of Cu-In  $\alpha$  Phase*. *Acta Cryst.*, **A25**, 676-682. 1969.
- [20] A. Taylor und N. J. Doyle. *Further studies on the nickel-aluminum system. II. Vacancy filling in  $\beta$  and  $\delta$ -phase alloys by compression at high temperatures*. *Journal of applied crystallography*. Vol. 5, No. 3, pp. 210-215. 1972.
- [21] H. Xiao und I. Baker. *THE RELATIONSHIP BETWEEN POINT DEFECTS AND MECHANICAL PROPERTIES IN FE-AL AT ROOM TEMPERATURE*. *Acta metall, mater*. Vol. 43, No. 1, pp. 391-396. 1995.
- [22] T. Egami und S.J.L. Billinge. *Underneath the Bragg peaks structural analysis of complex materials*. Pergamon, Amsterdam [u.a.] 2003.
- [23] D.M. Poole. *Atomic and nuclear physics*. Chapter 4.2.1 X-ray absorption edges characteristic X-ray lines and fluorescence yields, Kaye & Laby Tables of physical & chemical constants, National Physical Laboratory; [http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic\\_and\\_nuclear\\_physics/4\\_2/4\\_2\\_1.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html). 2015.

# Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt zunächst Bogdan Sepiol für die Betreuung meiner Masterarbeit mit Rat und Tat und für die Möglichkeit, diese innerhalb der Arbeitsgruppe zu verfassen.

Zudem bedanke ich mich bei Martin Haßler für seine stetige Hilfe bei allerlei Fragen.

Ich bedanke mich bei Stephan Puchegger für die technische Unterstützung und bei Yvonne Simon für die schnelle und unkomplizierte Bearbeitung organisatorischer Themen.

Vielen Dank an meine Freunde und Familie für das Korrekturlesen. Ihr habt mich stets in meiner Arbeit ermuntert und mich bei Laune gehalten.