

15

Ordnung und Unordnung

Die Begriffe Ordnung und Unordnung sind schwer faßbar. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ($dS = \delta Q/\delta T \geq 0$: in einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie niemals ab, oder anders gesagt: Es gibt keinen Vorgang der nichts weiteres bewirkt, als die Abkühlung eines Wärmereservoirs und der Erzeugung von äquivalenter mechanischer Arbeit) geht hervor, daß bei der Erzeugung von Ordnung eine mehr als gleichwertige Erzeugung von Unordnung (Entropie) erfolgt. Beiden Begriffen liegt damit keine Erhaltungsgröße zugrunde, sondern man kann sie am ehesten als Bilanzgrößen verstehen.

Anhand von Kristallstrukturen läßt sich der Begriff der Ordnung leicht erkennen. Die Strukturen schreiben fest vor, auf welchem Gitterplätzen Atome sitzen. Dies ist in der theoretischen Vorstellung leicht zu sehen, aber schon beim Übergang zu einem realen Kristall wird klar, daß reale Ordnung immer ihre Grenzen hat. Die atomare Anordnung kann zum Beispiel in ihrer perfekten Wiederholung gestört sein (Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen, sowie Korn- und Phasengrenzen) oder äußere Spannungen verzerren das Gitter. Den perfekten Kristall kann es nicht geben und damit genauso wenig eine perfekte Ordnung. Geht man nun von einem Mischkristall aus, so können die verschiedenen Atome regellos auf den Gitterplätzen verteilt sein, oder nach einem speziellen Muster diese belegen. Im letzteren Fall, da ein Muster erkannt wird, kann dieser Struktur ein höherer Grad an Ordnung zugesprochen werden, ohne daß dieser quantifiziert wird. Diese Muster werden als Überstruktur bezeichnet und werden experimentell beobachtet.

15.1 Überstrukturen

Wenn die Legierungspartner nach besonderen Mustern auf die Gitterplätze verteilt werden, so entstehen sogenannte Untergitter, die zum Beispiel nur eine Komponente enthalten. Dieses Untergitter hat eine größere Elementarzelle als das eigentliche Kristallgitter. Man spricht dann von geordneten Substitutionsmischkristallen. Diese treten zum Beispiel dann auf, wenn die Bindungsverhältnisse zwischen den Legierungspartnern und den Atomen gleicher Sorte verschieden stark sind. Ist die Bindung zwischen den ungleichen Legierungspartnern stärker, als die zwischen gleichen Atomen, so versucht jedes Atom, sich mit Atomen der anderen Komponente zu umgeben. Die Vertauschungsenergie für den Fall der regulären Lösung (siehe Abschnitt ??) ist negativ.

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \ll 0 \quad (15.1)$$

Anhand der Vertauschungsenergie wird bemessen, ob ein System entmischt, oder wie in diesem Fall die Legierungsbildung begünstigt.

Bisher wurde die Betrachtung an dieser Stelle abgebrochen und entschieden, ob das System mischt, oder Tendenz zur Entmischung zeigt. Die Temperatur bewirkt eine Bewegung der Atome - auch innerhalb eines Kristallverbundes. Hierdurch wirkt die Entropie einer geordneten Atomverteilung entgegen. Mit abnehmender Temperatur kann der Ordnungsgrad daher weiter erhöht werden. Dies wird aber wesentlich durch die Vertauschungsenergie bestimmt. Ist diese nämlich sehr klein (also das Streben

nach Ordnung schwach ausgeprägt) so muß das System sehr weit unter die Solidustemperatur abgekühlt werden, bis ein geordneter Zustand stabil vorliegen kann. Allerdings wird die geordnete Struktur durch Platzwechselfvorgänge (Diffusion) eingestellt, die mit abnehmender Temperatur weniger stark ausgeprägt sind. Die Kinetik der Ordnungsbildung wird damit durch die Vertauschungsenergie und die Temperatur bestimmt.

Bei bestimmten Zusammensetzungen einer Legierung können sich die Atome zu streng periodischen Strukturen anordnen, bei denen zum Beispiel jedes Atom mit einer maximalen Zahl von Legierungsatomen umgeben ist.

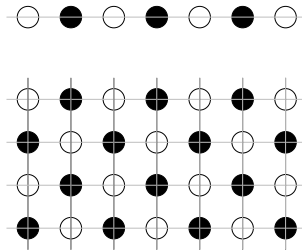


Abbildung 15.1: Perfekt geordnete ein- (oben) und zweidimensionale (unten) Struktur eines zweikomponentigen Systems mit gleichverteilter Konzentration der Atomsorten.

In einer Kette kann bei einer 50-prozentigen Zusammensetzung der Legierung jedes Atom ein Legierungsatom als nächsten Nachbarn haben. In diesem Fall wechseln sich beide Atomsorten einander ab. In einer zweidimensionalen Struktur hat jedes Atom vier nächste Nachbarn. Auch in diesem Fall kann jedes Atom ein Legierungsatom als nächsten Nachbarn haben, wenn die Zusammensetzung 50-prozentig ist. In dreidimensionalen Strukturen hängt die Zahl der nächsten Nachbarn eines Gitterplatzes von der Gittersymmetrie ab, die damit zu berücksichtigen ist. In einem kubisch raumzentrierten Gitter gibt es ein Atom auf der Ecke der kubischen Elementarzelle und ein Atom im Zentrum derselben. Aufgrund der Gittersymmetrie wird das Atom auf dem Eckplatz auf alle acht Ecken des Würfels gebracht. Allerdings befinden sich die Eckatome in acht Würfeln, wodurch diese Lagen nur mit $1/8$ zur Besetzung der Elementarzelle beitragen. Das kubisch raumzentrierte Gitter wird oft auch durch zwei ineinander gestellte einfache kubische Gitter beschrieben, die im Folgenden als Untergitter bezeichnet werden. Das eine Gitter wird durch die Eckatome gebildet und das andere durch die innenzentrierten Atome. Wird das Untergitter, welches durch die Ecken des ursprünglich kubisch raumzentrierten Gitters beschrieben wird, mit A-Atomen und das andere Untergitter, welches durch die innenzentrierten Atome des eigentlich kubisch raumzentrierten Gitters beschrieben wird, mit B-Atomen besetzt, so bilden beide Untergitter einfache kubische Gitter aus A- beziehungsweise B-Atomen (s. Abb. 15.2). Dieser Ordnungszustand ist möglich, wenn das Verhältnis von A- zu B-Atomen in der Legierung 50 Prozent beträgt. Setzt sich diese Ordnung über viele Elementarzellen fort, so spricht man von einer ferngeordneten Überstruktur; die Dimension dieser Überstruktur erstreckt sich bis in makroskopische Bereiche.

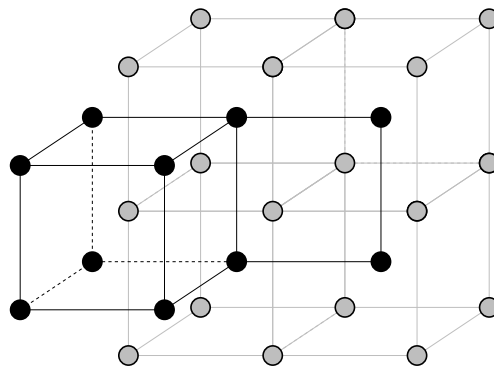


Abbildung 15.2: Ordnungsphase eines zweikomponentigen Systems, die aus der kubisch raumzentrierten Struktur abgeleitet wird - auch B2-Phase.

Diese Überstruktur wird auch als Typ AB bezeichnet. Sie tritt nur in kubisch raumzentrierten Gittern auf. Das kubisch flächenzentrierte Gitter kann hingegen nicht mit einer 50 prozentigen Zusammensetzung in eine perfekt ferngeordnete Struktur überführt werden. Man könnte je zwei Teilgitter mit den A und B Atomen besetzen, jedoch erhält man dann immer eine Schichtstruktur, wodurch die kubische Symmetrie verloren geht. Die Kristallsymmetrie ist dann tetragonal.

Für die Systeme CuAg, FePt oder NiAl (um nur einige wenige zu nennen) wird diese Ordnungsphase experimentell beobachtet. Man bezeichnet sie als $L1_0$ -Phasen.

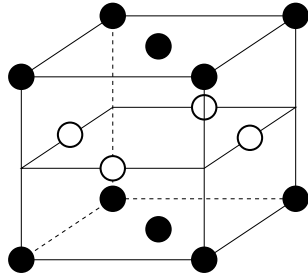


Abbildung 15.3: Ordnungsphase eines zweikomponentigen Systems, die aus der kubisch flächenzentrierten Struktur abgeleitet wird - auch $L1_0$ -Phase.

Diese Bezeichnungen entstammen dem Strukturbericht, für den Barrett und Massalski eine Beziehung zwischen dem Strukturbericht-Typen und der Komplexität der Verbindung entwickelt haben.

Strukturbericht	Kristall-Typ
A	Elemente
B	AB-Verbindungen
C	AB_2 -Verbindungen
D	A_mB_n -Verbindungen
E,F,G,H... K	komplexere Verbindungen
L	Legierungen
O	organische Verbindungen
S	Silikate

Tabelle 15.1: Nomenklatur des Strukturberichts zur teilweisen Klassifizierung der Kristallstruktur.

Die Symbole des Strukturberichts dienen zur teilweise Klassifizierung der Kristallstruktur. Die Zahlen hinter den Buchstaben geben die historische Reihenfolge wieder, mit der sie erstellt wurden. Dummerweise ist dieses Schema nicht immer gültig, so wie für $A15$ (Cr_3Si).

Für das kubisch flächenzentrierte Gitter wird eine Überstruktur für eine Zusammensetzung der Legierung von 1:3 gefunden. Die Legierungen müssen also vom Typ AB_3 sein. Das kubisch flächenzentrierte Gitter wird auch durch vier Teilgitter beschrieben; eins welches durch die Ecken gebildet werden und drei weitere, die durch die flächenzentrierten Atome auf den Basisflächen (c), den Seiten (b), und den Stirnflächen (a) beschrieben werden. Die Basis des kubisch flächenzentrierten Gitters besteht aus vier Atomen, die sich auf den zuvor beschriebenen Lagen befinden. Diese vier Atome bilden die Basen der möglichen Untergitter. In einem kfz-Gitter befinden sich die flächenzentrierten Atome in jeweils zwei Elementarzellen. Bei sechs flächenzentrierten Atomen befinden sich damit drei in jeder Elementarzelle. Hinzu kommt das Atom auf den Eckplätzen (macht zusammen vier). Mit der Beschreibung der Untergitter ist auch die Überstruktur beschrieben, in der eine Atomsorte auf dem Untergitter sitzt, welches durch die Ecklagen des ursprünglich kubisch flächenzentrierten Gitters beschrieben wird und in der die drei Untergitter, die durch die ursprünglich flächenzentrierten Atome gebildet werden durch die andere Atomsorte besetzt ist. Alle vier Untergitter haben eine einfach kubische Symmetrie.

ZUM NACHDENKEN:

- Was besagt die Vertauschungsenergie?
- Welche Überstrukturen werden im kfz Gitter beobachtet?

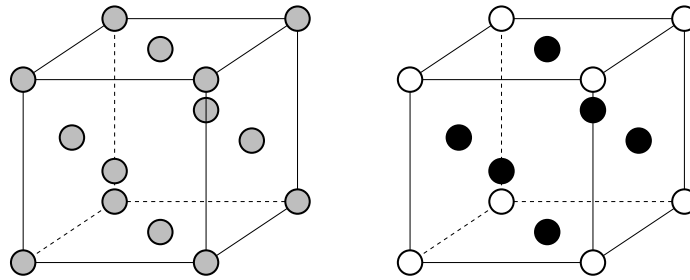


Abbildung 15.4: Ordnungsphase eines AB_3 -Systems (rechts), die aus einer kubisch flächenzentrierten Struktur (links) abgeleitet wird - auch $L1_2$ -Phase (rechts).

Die kubisch flächenzentrierte Struktur wird als A1-Typ bezeichnet (was für elementare Kristalle gilt und erstaunlicherweise auch für Verbindungen, die ungeordnet sind). Die zuvor besprochene Überstruktur wird als $L1_2$ -Phase bezeichnet.

Noch einmal zum kubisch raumzentrierten Gitter: Dies wird als A2-Typ bezeichnet, egal ob es nur mit einer Atomsorte, oder mit statistisch verteilten Atomen auf den Gitterplätzen gebildet wird. Ordnet sich die Struktur derart, daß die Untergitter, die durch die Ecken und die innenzentrierten Atomen beschrieben werden können, mit verschiedenen Elementen besetzt werden, so bezeichnet man die Struktur als B2-Typ. Typische Beispiele sind β' - CuZn und β - AuCd. Weitere Überstrukturen, die auf A2 basieren sind die Heusler Legierungen (Cu_2MnAl), die als eisenfreie Ferromagnete technische Anwendung finden.

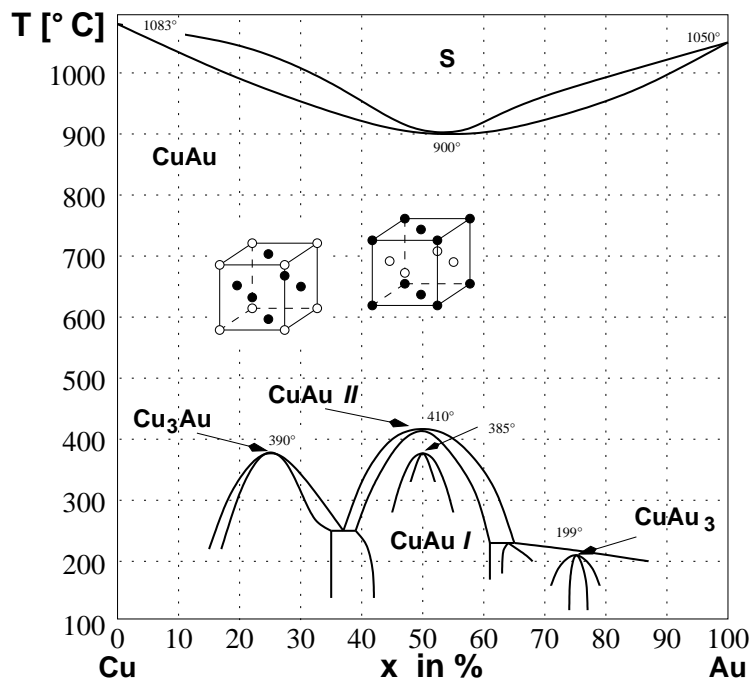


Abbildung 15.5: Cu-Au-Phasendiagramm mit den Ordnungsphasen Cu_3Au ($L1_2$ -Phase), $CuAu$ II (Überstruktur von $L1_0$), $CuAu$ I ($L1_0$ -Phase) und $CuAu_3$.

Im System Cu-Au werden die $L1_0$ und die $L1_2$ -Phasen beobachtet, wie es aus den Phasendiagrammen ersichtlich ist. Zusätzlich tritt eine langreichweitige Überstruktur auf, $CuAu$ II. Diese Überstruktur entsteht durch einen Wechsel in der Atombesetzung des Gitters. Die Legierung $CuAu$ II ist auf den Würfebenen abwechselnd mit Cu oder Au besetzt. Nach jeder fünften Würfebene wechselt die Besetzung, das heißt es tritt eine Antiphasengrenze auf. Die einzelnen Strukturen zwischen den Antiphasengrenzen bestehen damit aus fünf aneinander gereihten $CuAu$ I-Strukturen ($L1_0$)

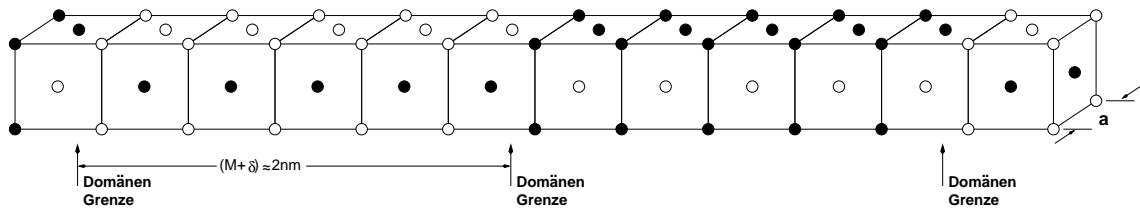


Abbildung 15.6: Einheitszelle der CuAu II Struktur, mit einer Superperiode von $M = 5$ (10 kristallographische Einheitszellen).

Die kristallographische Einheitszelle besteht aus zehn Einheitszellen der tetragonalen CuAu I-Struktur, die entlang der b -Richtung aneinander gereiht sind. Die Kupfer-Atome werden an den Antiphasengrenzen durch den Vektor $1/2(\vec{a} + \vec{c})$ auf die Positionen der Gold-Atome „verschoben“. Diese eindimensionale Überstruktur wird auch für Cu₃Au II beobachtet, wobei in diesem Fall die kristallographische Einheitszelle aus 18 Einheitszellen besteht ($M = 9$). Für andere Systeme, wie zum Beispiel Cu-Pd, Au-Zn werden für den A₃B-Typ auch langreichweitige zweidimensionale Überstrukturen beobachtet.

Aus dem Phasendiagramm ist ersichtlich, daß die Phasen die Überstrukturen aufweisen in engen Homogenitätsbereichen liegen. Dies ist die Regel für solche Phasen. Diese intermetallischen Verbindungen werden oft auch als intermediäre Mischkristalle bezeichnet, um sie hierdurch von streng stöchiometrischen und wertigkeitsbestimmten Legierungen abzugrenzen. Anhand des Phasendiagramms ist ebenfalls ersichtlich, daß zwischen den geordneten Phasen und der Schmelze ein Bereich liegt, der durch das vollständige Fehlen der Fernordnung gekennzeichnet ist. Nur unter 410°C liegt CuAu im geordneten Zustand vor. Darüber, bis zur Schmelztemperatur von 889°C liegt das System als homogener Mischkristall vor, bei dem die Cu und Au Atome statistisch auf den Gitterplätzen verteilt sind.

15.1.1 Nachweis von Überstrukturen

Überstrukturen lassen sich anhand von Streuexperimenten nachweisen. Dies setzt allerdings voraus, daß die an der Verbindung beteiligten Atome einen unterschiedlichen Streuquerschnitt in Bezug auf die verwendete Strahlung (z. B. Röntgen oder Neutronen) haben. Infolge dieser unterschiedlichen Streueigenschaften der beiden Atomsorten verlieren die Auslöschungsregeln ihre Gültigkeit, Eine B2-Struktur liefert ein Beugungsbild einer einfach kubischen Struktur, wobei die eigentlich verbotenen Reflexe (Innenzentrierung) auftreten.

Der nukleare Strukturfaktor lautet

$$F_N(\vec{\tau}) = \sum_d b_d \exp [i\vec{\tau}\vec{d}] \quad (15.2)$$

\vec{d} - Vektor zum Atom in der Elementarzelle (Position des Streuzentrums); $\vec{\tau}$ - Streuvektor. Bei der Berechnung der Intensität eines Bragg-Reflexes muß also die Position und die Art des Atoms berücksichtigt werden.

Es gilt zum Beispiel für $\tau = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$:

$$\begin{aligned} F_N &= b_A + b_B \exp \left[i \frac{2\pi}{a} \frac{1}{2} a \right] \\ &= b_A + b_B \exp [i\pi] = b_A - b_B \end{aligned} \quad (15.3)$$

... für $\tau = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0)$:

$$\begin{aligned} F_N &= b_A + b_B \exp \left[i \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) a \right] \\ &= b_A + b_B \exp [2\pi i] = b_A + b_B \end{aligned} \quad (15.4)$$

... und für $\tau = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$:

$$F_N = b_A + b_B \exp \left[i \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) a \right]$$

$$= b_A + b_B \exp[3\pi i] = b_A - b_B \quad (15.5)$$

Diese Berechnungen erfolgen immer unter der Annahme, daß das A-Atom auf $(0, 0, 0)$ sitzt, sonst wird der Strukturfaktor wie folgt berechnet:

$$F_N = b_A [\exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + 1] \\ + b_B [\exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp[-i\pi h] + \exp[-i\pi k] + \exp[-i\pi l]] \quad (15.6)$$

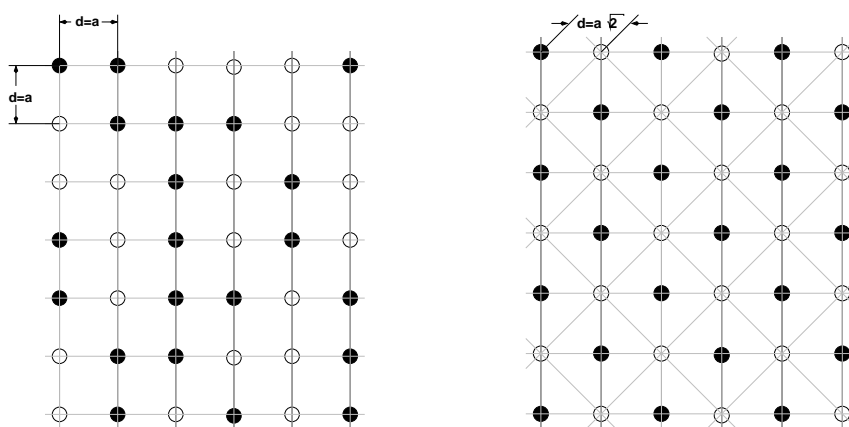


Abbildung 15.7: Regellose Atomverteilung im quadratischen Gitter (links) und geordnete Atomverteilung (rechts). Durch die Überstruktur entsteht eine größere Elementarzelle der Untergitter, die Bragg-Reflexe bei kleineren Winkeln verursachen.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie werden Überstrukturen nachgewiesen?
- Wodurch kommt es zur Auslöschung von Reflexen bei Streuexperimenten?

Allgemein gilt mit $\tau = \frac{2\pi}{a}(h, k, l)$:

$$F_N = b_A - b_B \quad \text{für } h+k+l \text{ ungerade} \\ = b_A + b_B \quad \text{für } h+k+l \text{ gerade}$$

Wenn die Streuquerschnitte der beiden Atome gleich sind ($b_A = b_B$), müssen sich die Auswahlregeln für ein zentriertes Gitter ergeben, ansonsten kommt es zu nicht verschwindender Intensität an der zugeordneten Position.

Beispiel: NaCl-Struktur; die Na und Cl-Atome bilden jeweils ein kubisch flächenzentriertes Gitter.

$$d_{\text{Na}} = a(0, 0, 0)$$

$$d_{\text{Cl}} = a\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$$

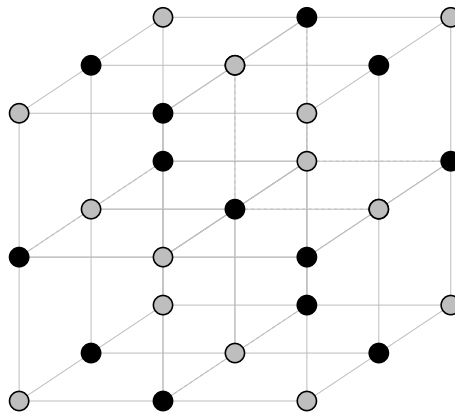


Abbildung 15.8: Struktur von NaCl.

Die Auswahlregeln für ein kubisch flächenzentriertes Gitter besagen, daß Reflexe dann entstehen, wenn die Millerschen Indices h , k und l entweder alle gerade oder alle ungerade sind. Damit gilt für den Strukturfaktor von NaCl:

$$\begin{aligned} F_N &= b_{\text{Na}} + b_{\text{Cl}} \exp [i\tau d_{\text{Cl}}] \\ &= b_{\text{Na}} + b_{\text{Cl}} \exp \left[i \frac{2\pi}{a} (h \ k \ l) \cdot a \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \right] \end{aligned} \quad (15.7)$$

Wenn alle h , k und l gerade sind gilt: $F_N = b_{\text{Na}} + b_{\text{Cl}}$ und wenn alle ungerade sind gilt: $F_N = b_{\text{Na}} - b_{\text{Cl}}$.

Wären b_{Na} und b_{Cl} gleich, so würden wieder die Auswahlregeln für ein einfach kubisches Gitter gelten. In diesem Fall allerdings mit einer Elementarzelle $\frac{1}{2}a$. Durch Auftreten von Überstrukturen wird die Elementarzelle ja größer.

Überstrukturen lassen sich aber auch anhand des elektrischen Widerstandes nachweisen, der an der Legierung gemessen werden kann. Da der Widerstand unter anderem von der Störung der Periodizität des Gitters bestimmt wird, nimmt der Widerstand stark ab, wenn das Gitter einen hohen Ordnungsgrad aufweist. Die streng periodische Überstruktur äußert sich im Vergleich zum Mischkristall (trotz gleicher Anzahl von Atomen) durch einen mit unter erheblich geringeren Widerstand.

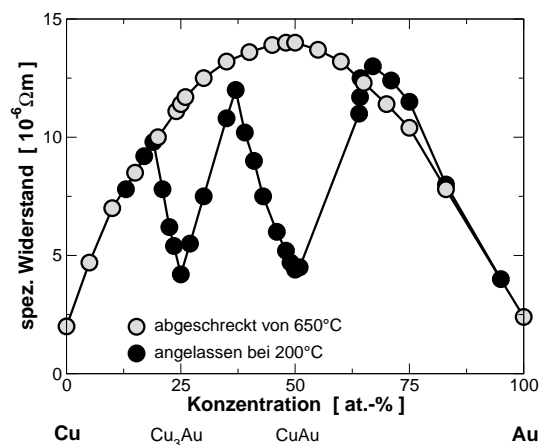


Abbildung 15.9: Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Zusammensetzung. Die L₁₂ und L₁₀ Phasen zeigen deutlich geringere Widerstandswerte als die homogene (statistisch besetzte) Mischung.

Warum für die geordnete CuAu_3 Legierung, für die ebenfalls eine Überstruktur beobachtet wird, kein Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes beobachtet wird konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden.

15.2 Fernordnung

Bisher war stets von vollständiger Ordnung die Rede. Gemeint ist damit, daß die Überstruktur überall und vollständig ausgebildet ist. Dies ist schon aufgrund der Entropie eines Systems (Temperaturen sind endlich :-)) nicht der Fall. Zweckmäßigerweise wird ein Ordnungsgrad eingeführt, der genau diesem Problem Rechnung trägt.

Der Grad langreichweitiger Ordnung wird durch ein Verhältnis S definiert, das zwischen Null und Eins liegt (s. Gl. 15.9). Hierbei bedeutet $S = 1$ vollständige Ordnung und $S = 0$ das vollständige Fehlen jeglicher Ordnung.

Der Grad der Fernordnung ist definiert durch den Bruchteil der A-Atome, die auf dem richtigen Untergitter sitzen in Bezug zu den A-Atomen auf dem falschen Untergitter (wobei das richtige Untergitter durch die Ordnung bestimmt ist).

$$P_{A1} = \frac{1}{2}(1 + S) \quad \text{richtiges Untergitter}$$

$$P_{A2} = \frac{1}{2}(1 - S) \quad \text{falsches Untergitter}$$

Für die regellose Verteilung ist $P_{A1} = P_{A2} = \frac{1}{2}$ und $S = 0$. Für die vollständige Ordnung ist $S = 1$ und $P_{A2} = 0$ oder $S = -1$ und $P_{A1} = 0$. Der Fall $S = -1$ entspricht einer 100% iger falschen Besetzung und ist damit wieder vollständig geordnet. Damit gilt

$$-1 \leq S \leq 1 \quad (15.8)$$

Der Fernordnungsparameter ist nach einem Vorschlag von Bragg-Williams gegeben durch:

$$S = \frac{P_{A1} - x}{1 - x} \quad (15.9)$$

x ist der Anteil der A-Atome in der Legierung. Im Fall einer kubisch raumzentrierten Struktur vom Legierungs-Typ AB ($x = 0,5$) gilt:

$$S = \frac{P_{A1} - 0,5}{0,5} = 2P_{A1} - 1 \quad (15.10)$$

Genau wie das Vorhandensein von Überstrukturen kann auch der Fernordnungsgrad durch (Röntgen-) Strukturuntersuchungen ermittelt werden.

Die Größe von S hängt erwartungsgemäß von der Temperatur und der Vertauschungsenergie ab. Die Temperaturabhängigkeit von S erhält man, indem $E(S) = TS^M(S)$ minimiert wird. Damit kann der Boltzmannsche Verteilungssatz wie folgt aufgeschrieben werden:

$$\frac{P_{A2}}{P_{A1}} = \frac{1 - S}{1 + S} = \exp \left[\frac{n\epsilon S}{kT} \right] \quad (15.11)$$

In Gleichung 15.11 ist $n\epsilon S$ die Energiedifferenz zwischen den beiden Plätzen des A-Atoms. Die Entordnungsenergie nimmt mit dem Ordnungsgrad ab. Die Gleichung 15.11 kann umgeformt werden:

$$\frac{1 - S}{1 + S} = \exp \left[\frac{n\epsilon S}{kT} \right] = \exp[B]$$

... nach S umstellen ergibt:

$$\begin{aligned} 1 - S &= \exp[B](1 + S) \\ 1 &= \exp[B] + s \cdot \exp[B] + S \\ 1 - \exp[B] &= S(\exp[B] + 1) \end{aligned}$$

$$S = \frac{1 - \exp[B]}{1 + \exp[B]}$$

dies wird nun intelligent erweitert

$$\begin{aligned} S &= \frac{\exp\left[-\frac{B}{2}\right] - \exp\left[\frac{B}{2}\right]}{\exp\left[-\frac{B}{2}\right] + \exp\left[\frac{B}{2}\right]} \\ &= -\tanh\left[\frac{B}{2}\right] = -\tanh\left[\frac{n\epsilon S}{2kT}\right] \end{aligned} \quad (15.12)$$

$$= -\tanh(x) \quad (15.13)$$

mit $\frac{n\epsilon S}{2kT} = x$ folgt $S = \frac{2kTx}{n\epsilon}$ (ϵ ist negativ)

$$S = \frac{2kTx}{n|\epsilon|} = \tanh(x) \quad (15.14)$$

Gleichung 15.14 ist in Abbildung 15.10 graphisch dargestellt. Der Verlauf von $S(T)$ kann aus dieser Darstellung ermittelt werden

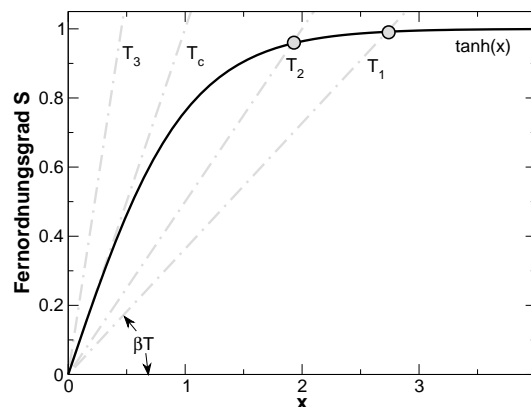


Abbildung 15.10: Graphische Lösung der Gleichung 15.14 für verschiedene Temperaturen $T_c > T_2 > T_1$. Für $T_3 < T_c$ wird keine Lösung gefunden.

Zunächst einmal beginnt die Funktion $\tanh(x)$ bei $x = 0$ mit der Steigung 1, flacht ab und $\tanh(x)$ geht gegen 1 für große x . Die Steigung 1 am Nullpunkt definiert die kritische Temperatur.

$$kT_c = \frac{n|\epsilon|}{2} \quad (15.15)$$

Für größere Temperaturen, die in diesem Bild in der Steigung von $\tanh(x)$ drin stecken, gibt es keinen Schnittpunkt zwischen der Funktion $\tanh(x)$ und der Temperatur-Linie. Demzufolge existiert bei dieser Temperatur keine Lösung, die auf einen Ordnungsparameter S führt. Lösungen (also Schnittpunkte zwischen $\tanh(x)$ und der Temperatur-Geraden) gibt es für tiefe Temperaturen ($T < T_c$). Je tiefer die Temperatur (geringere Steigung), desto größer ist der Wert für S , bei dem sich die beiden Funktionen gleichen (Schnittpunkt). Aus diesen Wertepaaren wird die schon erwähnte Abhängigkeit des Ordnungsparameters von der Temperatur gewonnen.

ZUM NACHDENKEN:

- Wodurch unterscheiden sich Nah- und Fernordnung?
- Was geht schneller: Ordnung einstellen oder auflösen?

Abbildung 15.11 zeigt die Abhängigkeit des Ordnungsparameters S von der Temperatur T für geordnete Legierungen vom Typ AB und AB_3 . Der Fernordnungsgrad ändert sich bei T_c unstetig im Fall von AB_3 , was einem Phasenübergang erster Ordnung entspricht.

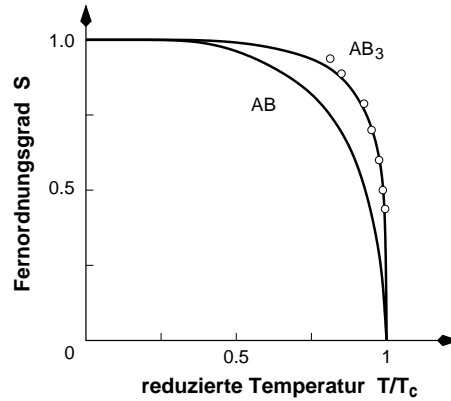


Abbildung 15.11: Temperaturabhängigkeit des Fernordnungsgrades S .

15.3 Nahordnung

Wenn in verschiedenen Bereichen eines Kristalls die Untergitter zwar vollständig geordnet aber mit der jeweils anderen Atomsorte besetzt sind, kommt es zu Problemen bei der Definition eines Fernordnungsparameters. In diesem Fall sind zwar alle Atome in eine Überstruktur eingebaut, aber die verschiedenen Bereiche sind nicht mehr alle gleich geordnet. An den Grenzen der Bereiche ist die nächste-Nachbar Reihenfolge gestört. Diese Grenzen werden als Antiphasengrenze bezeichnet. Die Abbildung 15.12 veranschaulicht einen solchen Fall.

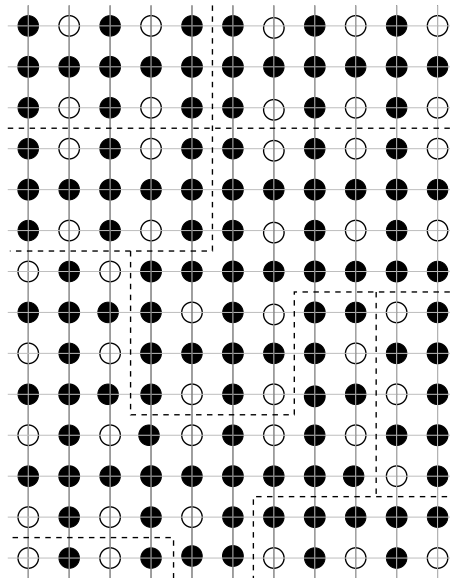


Abbildung 15.12: Vollständig ferngeordneter Kristall der in Bereiche aufgeteilt ist, die zwar jeder für sich vollständige Fernordnung aufweisen, sich von ihren jeweiligen nächsten Nachbarn jedoch durch Antiphasengrenzen abgrenzen. Die ferngeordnete Struktur entspricht der $L1_0$ -Phase.

Eine derartige Struktur kann zum Beispiel entstehen, wenn die Keimbildung zur Ordnungseinstellung in verschiedenen Bereichen beginnt. Zu dieser Zeit sind die Keime nicht korreliert. Die Auswahl der

Besetzung der Teilgitter bei der Keimbildung beruht auf dem Zufallsprinzip. Die perfekt geordneten, aber unter Umständen auf unterschiedlichen besetzten Untergittern besetzten Bereiche werden als Domänen bezeichnet. Das weitere Wachstum der Domänen führt schließlich dazu, daß diese aneinanderstoßen. Aufgrund der zufälligen Auswahl der Untergitter bei der Keimbildung können diese an den Grenzen entweder in Phase oder außer Phase sein. Im zweiten Fall ändert sich die Besetzung der Untergitter an der Grenze sprunghaft (Antiphasengrenze).

Im statistischen Mittel treten die verschiedenen Besetzungen der Untergitter mit der selben Häufigkeit auf. Damit wäre wegen der statistischen Besetzung aber $S = 0$, was in diesem Fall dem wahren Grad der Ordnung in keiner Weise Rechnung trägt, da alle Teilgitter des Kristalls vollständig geordnet sind.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma wird durch die Definition des Nahordnungsparameters gefunden:

$$\sigma = \frac{q - q_u}{q_m - q_u} \quad (15.16)$$

Hierin sind: q - Anteil der B-Atome als Nachbar von A-Atomen; q_u - Anteil von B-Atomen als Nachbar von A-Atomen im vollständig ungeordneten Zustand; q_m - Anteil von B-Atomen als Nachbar von A-Atomen im vollständig geordneten Zustande. q_m ist für die jeweilige Legierung eine Konstante, zum Beispiel gilt für AB-Legierungen $q_m = 1$.

Die Idee hinter dem Nahordnungsparameter ist, daß jedes Atom-Paar als nächste Nachbarn betrachtet werden. Damit gibt der Nahordnungsparameter σ die Nachbarschaftsverhältnisse eines beliebig herausgegriffenen A-Atoms an. Hierbei wird angegeben, ob dieses Atom in Bezug auf seine nächsten Nachbarn in einer geordneten Struktur eingebunden ist, oder nicht. Langreichweitige Beziehungen werden hierbei völlig außer Acht gelassen. Prinzipiell kann dieser Nahordnungsparameter auch auf übernächste Nachbarn erweitert werden.

Wenn Überstrukturen vorhanden sind (also $S = 1$ gilt), so wird der Nahordnungsparameter $\sigma = 1$ sein. Allerdings ist der Wertebereich des Nahordnungsparameters beschränkt, es gilt: $0 \leq \sigma \leq 1$.

Der Nahordnungsparameter hängt erwartungsgemäß ebenfalls von der Temperatur ab. Unterhalb der kritischen Ordnungstemperatur weisen $S(T)$ und $\sigma(T)$ einen ähnlichen Verlauf auf. Der Nahordnungsparameter geht bei T_c aber nicht sofort auf Null, sondern bleibt oberhalb von T_c endlich und fällt langsam mit steigender Temperatur ab. Dies liegt an der zufälligen Anordnung der Nachbaratome, die eben auch eine nächste Nachbar Ordnung hervorbringen kann, die der geordneten Anordnung entspricht.

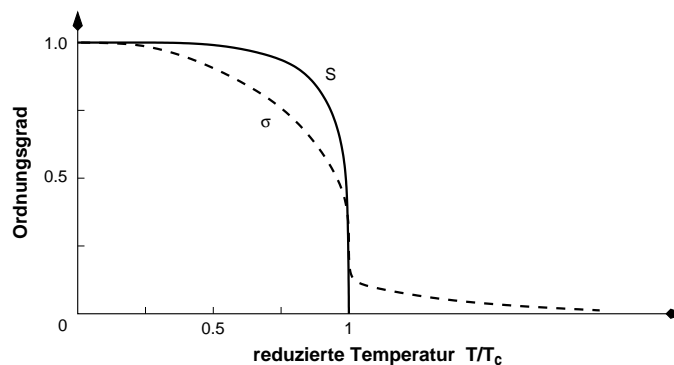


Abbildung 15.13: Temperaturabhängigkeit von Fernordnungsgrade S und Nahordnungsgrad σ in Abhängigkeit von der auf T_c reduzierten Temperatur. σ ist auch für $T > T_c$ endlich, da geordnete nächste Nachbarbeziehungen im statistischen Mittel vorkommen.

Bei fehlender Überstruktur ist es extrem schwierig Nahordnung nachzuweisen. Dies gelingt zum Beispiel durch die Analyse des Untergrundes in der Nähe von Röntgenreflexen. Dieser ist an der Reflexposition niedriger und an den Positionen, wo Überstruktureffekte zu erwarten sind erhöht. Die Auswertung von Widerstandsmessungen liefert hingegen keine zuverlässigen Aussagen über die Nahordnung, da sowohl ein Zu- als auch ein Abnehmen des Widerstandes mit zunehmenden Ordnungsgrad beobachtet wird.