

УДК 539.1:539.21

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ni–W.

В. М. Силонов, Т. В. Скоробогатова, Л. Энхтор*)

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: sols333@phys.msu.ru

Экспериментально — методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей — и теоретически — методом модельного потенциала — изучен ближний порядок в сплаве Ni–1.6 ат.% W. Установлено существование ближнего порядка типа одиночной примеси. Методом модельного потенциала проведен расчет энергии упорядочения и параметра ближнего порядка α_1 . Установлен значительный вклад размерного эффекта в энергию упорядочения. Рассчитанный и измеренный знаки параметра ближнего порядка совпадают между собой.

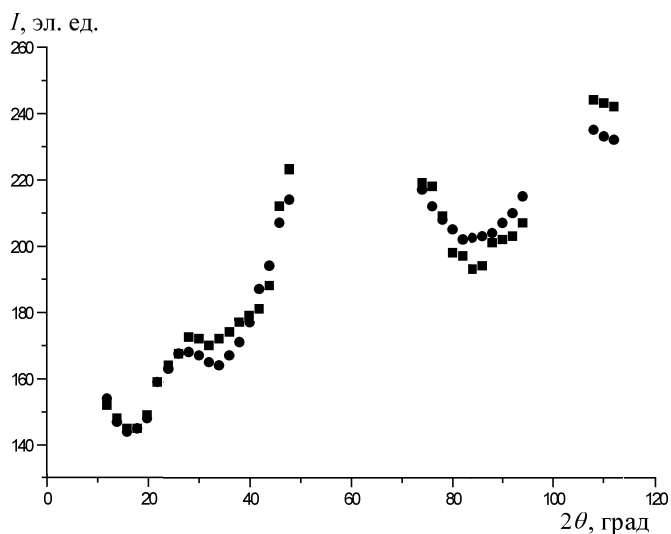
Исследования ближнего порядка в расположении атомов в системе Ni–W проведены в ряде работ [1–4]. Однако в этих работах изучались сплавы с содержанием вольфрама от 6 до 13.1 ат.%. На дифрактограммах этих сплавов были выявлены значительные диффузные эффекты, связанные с ближним порядком в расположении атомов компонент на узлах кристаллической решетки. В настоящей работе экспериментально — методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) — и теоретически — методом модельного потенциала — исследовался ближний порядок в разбавленных сплавах Ni–W с целью выявления закономерности изменения параметров ближнего порядка в зависимости от концентрации сплава.

Методика эксперимента

Сплав Ni–1.6 ат.% W был выплавлен из чистых (99.99%) шихтовых материалов (Ni и W) в атмосфере чистого аргона. Для лучшего перемешивания компонентов сплав подвергался многократной переплавке. Полученный образец гомогенизировался в течение 30 ч в откачанной кварцевой ампуле. Затем образец шлифовался на наждачных бумагах с постепенным уменьшением размера зерна и полировался на алмазной пасте до получения зеркальной поверхности. Отжиг и закалку образца проводили в специальной печи. Контроль температуры осуществлялся платино-платинородиевой термопарой, спай которой помещали около середины образца. Для предотвращения окисления во время отжига в печи поддерживали вакуум не хуже $3-5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Измерения интенсивности методом ДРРЛ проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре типа ДРОН на Fe- K_α -излучении, монохроматизация которого осуществлялась с помощью плоского монокристалла (монокристалл кремния (111)). Интенсивность излучения регистрировалась с помощью сцинтилляционного счетчика

БДС-6-05. Приведение к электронным единицам осуществлялась сравнением интенсивности, рассеянной образцом, с интенсивностью, рассеянной плавленым кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитались вклады рассеяния воздухом, комптоновское, тепловое и двойное Брэгговское рассеяние по методике описанной в [4]. После вычета всех вкладов интенсивность ДРРЛ зависит от значений параметров ближнего порядка α_i и параметра статических смещений $\beta = 1/v\{\partial v/\partial c\}$. На рисунке приведена интенсивность ДРРЛ сплава Ni–1.6 ат.% W. Из рисунка видно, что в интервале углов от 12 до 48° наблюдаются особенности, которые могут быть обусловлены эффектами ближнего порядка. Начиная от значения $2\theta = 10^\circ$ интенсивность диффузного рассеяния падает и при $2\theta = 16^\circ$ достигает минимального значения. Затем кривая интенсивности растет, и при $2\theta = 28^\circ$ наблюдается небольшое повышение интенсивности, которое находится близко к положению возможной сверхструктурной линии (100) ($2\theta = 31.9^\circ$).



Диффузное рассеяние рентгеновских лучей для сплава Ni–1.6 ат.% W: ■ — эксперимент, ● — синтез

*) Монгольский государственный университет, Монголия.

На отрезке углов 2θ от 30° до 42° значения интенсивности очень медленно убывают, а затем наблюдается резкий рост значений интенсивности до конца первого интервала углов. Во втором интервале углов не обнаруживаются какие-либо особенности, но уровень фона в этом интервале углов расположен ниже, чем в третьем интервале.

Численный расчет значений параметров ближнего порядка сплава Ni-1.6 ат.% W на первых четырех координационных сферах проводился методом наименьших квадратов с использованием выражения [5]:

$$K(x_j) = \sum_i^{\alpha_i} \left[C_i \frac{\sin q_j r_i}{q_j r} + E_i(x_j) + F_i(x_j) \right], \quad (1)$$

где

$$K(x_j) = \frac{I(x_j)}{nC_A C_B (f_A - f_B)^2},$$

$I(x_j)$ — экспериментальная интенсивность ДРРЛ за вычетом побочных компонент диффузного фона; n — число атомов в элементарной ячейке; f_A, f_B — атомные факторы компонентов с учетом поправок на аномальную дисперсию; $x_j = \frac{aq_j}{2\pi}$; $q_j = \frac{4\pi \sin \theta_j}{\lambda}$; a — параметр кристаллической решетки; λ — длина волны рентгеновского излучения; θ_j — угол Вульфа-Брэгга для j -й экспериментальной точки; α_i — параметр ближнего порядка для i -й координационной сферы, $E_i(x_j)$ и $F_i(x_j)$ — модулирующие функции линейного и квадратичного размерных эффектов, зависящие от отношений модулей упругости C_{12}/C_{11} , C_{44}/C_{11} и параметра смещений $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial C}$:

$$E_i(x_j) = -2(f_A(x_j) - f_B(x_j)) \langle f(x_j) \rangle nC_A C_B \times \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial C} I_1(i, x_j), \quad (2)$$

$$F_i(x_j) = \langle f(x_j) \rangle^2 nC_A C_B \left[\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial C} \right]^2 I_2(i, x_j), \quad (3)$$

$$\langle f(x_j) \rangle = C_A f_A(x_j) + C_B f_B(x_j),$$

$$I_1 = \frac{24}{\pi} \int_0^{b/2} d\varphi \int_b^{c'} (\mathbf{qAq}) \cos \gamma d\gamma,$$

$$I_2 = \frac{12}{\pi} \int_0^{b/2} d\varphi \int_b^{c'} (\mathbf{qAq})^2 \cos \gamma d\gamma,$$

$$b = \frac{\pi}{2}, \quad c' = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 + \sin^2 \varphi}} \right),$$

коэффициенты \mathbf{Aq} находились из системы уравнений

$$\sum_{j=1}^3 D_{\mathbf{Q}ij} \mathbf{Aq}_j = \mathbf{F}_{\mathbf{Q}i} \quad (j = 1, 2, 3), \quad (4)$$

где $D_{\mathbf{Q}ij}$ — динамическая матрица сплава, $\mathbf{F}_{\mathbf{Q}i}$ — фурье-образ квазиупругой силы. Выражения $D_{\mathbf{Q}ij}$ и

$\mathbf{F}_{\mathbf{Q}i}$, рассчитанные в модели Борна-Бегби, приведены в [6]. Значения упругих постоянных изучаемого сплава принимались равными упругим постоянным чистого никеля. Предварительно уточнялись значения дебаевской характеристической температуры и параметра статических смещений $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial C}$. Результаты расчетов представлены в таблице.

Синтезированная кривая интенсивности ДРРЛ, рассчитанная с использованием полученных значений параметров ближнего порядка и параметра искажений, также приведена на рисунке в сопоставлении с экспериментальной кривой ДРРЛ. Из рисунка видно, что в первом интервале углов синтезированная кривая достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую, а во втором интервале на отрезке от 78° до 84° наблюдается расхождение этих кривых. В третьем интервале синтезированная кривая расположена ниже экспериментальной кривой. Несмотря на некоторые расхождения, можно заключить, что синтезированная кривая ДРРЛ в целом удовлетворительно описывает ход экспериментальной кривой для данного образца, что свидетельствует о достоверности полученных параметров. Из данных таблицы видно, что параметры ближнего порядка на первых трех координационных сферах имеют отрицательный знак и их значения малы.

α_1	α_2	α_3	α_4	T_D, K	$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial C}$
-0.004	-0.003	-0.006	0.05	410	0.06

С учетом найденных экспериментально значений параметров ближнего порядка можно заключить, что в сплаве Ni-1.6 ат.% W реализуется слабый ближний порядок, характерный для ближнего порядка по типу одиночной примеси.

Расчет параметра ближнего порядка α_1 сплава Ni-1.6 ат.% W методом модельного потенциала с учетом статических смещений

Параметр ближнего порядка на первой координационной сфере α_1 связан с энергией упорядочения $V(R_1)$ соотношением Флинна [7]

$$\frac{\alpha_1}{C_A C_B (1 - \alpha_1)^2} = \left(e^{-V(R_1)/(k_B T)} - 1 \right). \quad (5)$$

Выражение для расчета энергии упорядочения, входящей в (5), с учетом статических смещений имеет вид [8]

$$V(R_1) = V_1(R_1) - V_{\text{StD}}(R_1), \quad (6)$$

где $V_1(R_1)$ — энергия упорядочения, записанная во втором порядке теории возмущений без учета вклада

статических смещений:

$$V_1(R_1) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty \left[\frac{2\pi (\Delta Z^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |\Delta W^0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)(1 - f(q))} q^2 \right] \times \quad (7)$$

$$\times q^2 \frac{\sin(qR_1)}{qR_1} dq,$$

где R_1 — радиус 1-й координационной сферы; $\bar{\Omega}_0$ — объем, приходящийся на один атом в сплаве; ΔZ^* — разность эффективных валентностей компонентов; η — параметр Эвальда; $\Delta W^0(q)$ — разность неэкранированных формфакторов модельных потенциалов компонентов; $\varepsilon(q)$ — функция диэлектрической проницаемости сплава, записанная без учета поправок на обмен и корреляцию в газе электронов:

$$\varepsilon(q) = 1 - [1 - f(q)] \frac{4\pi Z e^{*2}}{\Omega q^2} \chi(q),$$

$$\chi(q) = \left(\frac{2}{3} E_F \right)^{-1} \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \right) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|,$$

$$E_F = \frac{\hbar k_F^2}{2m^*}, \quad e^{*2} = (1 + \alpha_{\text{eff}}) e^2,$$

$f(q)$ — поправка на обмен и корреляцию:

$$f(q) = q^2 / [2(q^2 + k_F^2 + k_s^2)]^2, \quad k_s^2 = 2k_F/\pi,$$

k_F — импульс Ферми сплава,

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 \bar{Z}}{\bar{\Omega}_0} \right)^{1/3},$$

$$\bar{Z} = C_A Z_A + C_B Z_B, \quad \bar{\Omega}_0 = C_A \Omega_{0A} + C_B \Omega_{0B};$$

C_A, C_B — концентрации компонентов A и B , Z_A, Z_B — их валентности и Ω_{0A}, Ω_{0B} — атомные объемы, q — модуль вектора рассеяния.

В (2) $V_{\text{StD}}(R_1)$ — вклад в энергию упорядочения, обусловленный статическими смещениями атомов:

$$V_{\text{StD}}(R_1) = V_{AA}(R_1) \Delta_{AA}(R_1) + V_{BB}(R_1) \Delta_{BB}(R_1), \quad (8)$$

$$V_{AA}(R_1) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty \left[\frac{2\pi (\Delta Z^*) Z_A^*}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} \Delta W^0(q) W_A^0(q) \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)(1 - f(q))} q^2 \right] \times \quad (9)$$

$$\times q^2 \left(\frac{\sin(qR_1)}{qR_1} - \cos(qR_1) \right) dq,$$

$$V_{BB}(R_1) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty \left[\frac{2\pi (\Delta Z^*) Z_B^*}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} \Delta W^0(q) W_B^0(q) \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)(1 - f(q))} q^2 \right] \times \quad (10)$$

$$\times q^2 \left(\frac{\sin(qR_1)}{qR_1} - \cos(qR_1) \right) dq,$$

$\Delta_{AA}(R_1)$ и $\Delta_{BB}(R_1)$ — параметры статических смещений:

$$\Delta_{AA}(R_1) = \frac{r_{AA}^1}{\bar{r}^1} - 1, \quad \Delta_{BB}(R_1) = \frac{r_{BB}^1}{\bar{r}^1} - 1. \quad (11)$$

В (11) r_{AA}^1 и r_{BB}^1 — радиусы i -х координационных сфер в чистых металлах A и B соответственно, \bar{r}^1 — радиус i -й координационной сферы в сплаве. В (7), (9) и (10) η — параметр Эвальда, $\Delta Z^* = Z_A^* - Z_B^*$ и Z_A^*, Z_B^* — эффективные валентности компонентов, $\Delta W(q) = W_A(q) - W_B(q)$, W_A, W_B — формфакторы компонентов сплава, которые рассчитывались с применением модельного потенциала переходных металлов Анималу (МППМ) [9].

С целью теоретического предсказания существования ближнего порядка в разбавленных сплавах системы Ni–W рассчитано значение энергии упорядочения сплавов Ni–1.6 ат.% W. Значение энергии упорядочения на первой координационной сфере оказалось положительным и равным 0.056 а.е. Положительный знак энергии упорядочения $V(R_1)$ однозначно свидетельствует о том, что в разбавленных сплавах Ni–W должен существовать ближний порядок в расположении атомов компонентов. Расчет энергии $V_{\text{StD}}(R_1)$, обусловленный вкладом статических смещений, дал значение 0.018 а.е. В результате оказалось, что значение $V(R_1)$, рассчитанное с учетом статических смещений с использованием выражения (2), равно 0.036 а.е. Проведенная оценка теоретического значения параметра ближнего порядка на первой координационной сфере дала значение –0.016. Сопоставляя его с экспериментальным значением $\alpha_1 = -0.004$, видим, что они согласуются по знаку и различаются по величине в четыре раза. Такое расхождение обусловлено тем, что расчет дает завышенное значение энергии упорядочения на первой координационной сфере. В то же время учет статических смещений приводит к ее резкому понижению, т.е. изменяет энергию упорядочения в разумном направлении.

Литература

1. McManus G.M. // J. Appl. Phys. 1965. **6**, N 11. P. 3631.
2. Кацнельсон А.А., Алимов Ш.А., Дажаяев П.Ш., Силонов В.М., Ступина Н.Н. // ФММ. 1968. **26**. С. 987.
3. Attnons A.M., Spruelly J.E. // J. Appl. Phys. 1968. **39**, N 8. P. 3681.
4. Силонов В.М., Энхтор Л. // ФММ. 1995. **38**, № 5, С. 79.
5. Кацнельсон А.А., Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В. Деп. ВИНТИ. 1983. № 4751-Деп.
6. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев, 1983.
7. Flinn P. // Acta Met. 1958. **6**. P. 631.
8. Кацнельсон А.А., Мехрабов А.О., Силонов В.М. // ФММ. 1979. **47**, № 5. С. 993.
9. Animalu A.O.E. // Phys. Rev. B. 1973. **8**, N 8. P. 3542.

Поступила в редакцию
04.03.04