

несущественно меньше поля H_1 , и при этом во всем объеме образца течет «слабый» мейсснеровский ток. Свободная энергия на единицу длины складывается из энергии магнитного поля и энергии тока.

Во втором случае при $T < T_c/2$ $\lambda = \lambda_0$, а магнитное поле H вытеснено из объема образца и проникает только на глубину λ_0 вблизи его поверхности. В этом случае свободная энергия является суммой энергии «сильного» мейсснеровского тока и энергии создаваемого им магнитного поля в слое λ . Расчеты показывают, что, как и следовало ожидать, энергетически более выгодной оказывается ситуация с вытесненным магнитным полем из объема образца.

Таким образом, если экспериментально будет установлено, что реализуется второй случай, то это будет означать, что вытеснение магнитного поля из толщи образца соответствует минимуму свободной энергии и переход образца в мейсснеровскую фазу есть переход из состояния с большей свободной энергией в состояние с меньшей энергией. Мейсснеровский ток всегда обеспечивает максимально возможное понижение напряженности магнитного поля внутри образца (в том числе при изменении температуры уже в сверхпроводящем состоянии). То есть требование минимума свободной энергии является необходимым условием возникновения эффекта Мейсснера.

Если же имеет место первый случай, то это означает, что может существовать сверхпроводящее состояние с более высоким значением свободной энергии, т. е. с очень слабым эффектом Мейсснера. Или, другими словами, может существовать сверхпроводящее состояние, в котором большая часть сверхпроводящих электронов не участвует в мейсснеровском токе.

Таким образом, «замораживание» глубины проникновения при охлаждении, если оно реализуется, свидетельствует о приоритетной роли требования когерентности системы сверхпроводящих электронов, так как в этом случае эффект Мейсснера существует

в условиях, при которых энергия образца не является минимальной.

Для осуществления предлагаемого эксперимента наиболее удобно использовать сверхпроводники второго рода, у которых глубина проникновения λ магнитного поля велика. Проводить измерения необходимо обязательно в статических условиях с использованием постоянного магнитного поля $H_0 < H_{c1}$, чтобы исключить возможность генерации на поверхности образца экранирующих токов. Можно, например, регистрировать поворот образца, подвешенного за середину на тонкой упругой нити в однородном магнитном поле $H_0 < H_{c1}$, ориентированном перпендикулярно нити, при его охлаждении ниже температуры T_c . При этом ось образца должна быть расположена в горизонтальной плоскости и составлять небольшой угол с направлением поля \mathbf{H}_0 .

Итак, в работе рассмотрены различные аспекты физической природы эффекта Мейсснера: бездиссипативность, условие минимума свободной энергии, когерентность системы сверхпроводящих электронов. Очевидно, что бездиссипативность является основным условием существования стационарного эффекта Мейсснера. Вопрос же о том, какое из двух других условий является необходимым или необходимым все три условия, остается открытым. Предложен эксперимент, который позволяет установить, является ли эффект Мейсснера следствием перехода образца в состояние с минимальной свободной энергией во внешнем магнитном поле.

Литература

1. Meissner W., Ochsenfeld R. // Naturwiss. 1933. 21. P. 787.
2. де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. С. 12.
3. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 9. М.: Мир, 1967. P. 238.
4. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1950. 20. С. 1064.

Поступила в редакцию
05.04.99

УДК 539.1

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖАТОМНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В СПЛАВАХ С БЛИЗКИМИ АТОМНЫМИ НОМЕРАМИ КОМПОНЕНТОВ (Cu–Zn и Cu–Ni)

А. А. Кацнельсон, В. М. Силонов, Т. В. Скоробогатова, О. В. Крисько

(кафедра физики твердого тела)

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей установлено существование ближнего порядка в сплавах Cu–Zn и ближнего расслоения в сплавах Cu–Ni.

Существование ближнего порядка установлено прямыми дифракционными методами примерно в 70 бинарных и многокомпонентных твердых растворах. Отличительной особенностью изученных сплавов является существенная разница (на 10 и более) атомных номеров их компонент. С другой стороны, хо-

рошо известно, что широкое применение в технике находят сплавы, компоненты которых имеют близкие атомные номера. До последнего времени тонкая структура подобных сплавов прямыми рентгеновскими методами практически не изучалась. Известно лишь небольшое число нейтронографических иссле-

дований сплавов, состоящих из компонент с близкими атомными номерами [1–3], что связано с рядом трудностей при проведении нейтронографического эксперимента. Для исследования подобных систем в основном использовались косвенные методы исследования, такие, как метод электросопротивления, термоэдс и др. Наблюдавшиеся аномалии физических свойств интерпретировались на основе представлений о ближнем порядке, тип которого без проведения специальных экспериментов нельзя считать установленным. Рентгенографические исследования ближнего порядка в сплавах, компоненты которых имеют близкие атомные номера, до настоящего времени не проводились, что объясняется малым отличием рассеивающих способностей атомов компонент сплава и, следовательно, слабой модуляцией лауэвского фона. Однако результаты применения теории флуктуационных волн [4] к поликристаллическим сплавам [5] и исследование влияния статических искажений решетки на диффузное рассеяние рентгеновских лучей [6–8] свидетельствуют о том, что если объемы атомов отличаются, то, несмотря на близость атомных номеров компонент, диффузное рассеяние рентгеновских лучей (ДРРЛ) за счет размерного эффекта значительно, и оно несет информацию о межатомных корреляциях.

В настоящей работе проведено исследование диффузного рассеяния рентгеновских лучей в сплавах Cu–15 ат.% Zn и Cu–15 ат.% Ni. Предложена методика обработки экспериментальных данных для определения параметров ближнего порядка в твердых растворах, содержащих атомы с близкими номерами, но различными объемами (т. е. когда существен размерный эффект). Полученные результаты согласуются с нейтронографическими данными, имеющимися в литературе.

Методика эксперимента

Измерение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в данной работе проводилось на дифрактометре типа ДРОН на Cu- K_{α} излучении, монохроматизированном плоским монокристаллом кремния. Рассеянное излучение регистрировалось сцинтилляционным счетчиком. Интенсивность

теплового диффузного рассеяния рассчитывалась по теории [9], а комптоновского — по [10]. При этом использовались значения характеристических температур, атомных факторов, дисперсионных поправок и упругих постоянных из работ [10–12]. Съемка проводилась в большом интервале углов (до $2\vartheta = 140^\circ$) с тем, чтобы учесть рассеяние, обусловленное квадратичным размерным эффектом, которое значительно именно на больших углах. В то же время на больших углах рассеяния, как известно, велико рассеяние, обусловленное тепловыми смещениями атомов. Формула интенсивности, приведенная в работе [9], с достаточной точностью описывает вклад теплового диффузного рассеяния в экспериментальные данные. Однако фигурирующая в теории характеристическая температура Θ_D , как известно [13], может отличаться от Θ_D , полученной на основании измерений теплоемкости. Поэтому необходим специальный анализ вклада теплового диффузного рассеяния. Для этого предварительно было проведено измерение диффузного рассеяния чистой меди.

Из сравнения экспериментальных и рассчитанных значений интенсивности можно сделать вывод (рис. 1), что наилучшее значение Θ_D для меди составляет ~ 335 К. Величина $\Theta_D = 335$ К при расчете вкладов в интенсивность сплава Cu–15 ат.% Zn считалась верхним пределом для этого сплава. Результаты калориметрических измерений Θ_D для α -твердых растворов Cu–Zn [11] свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации цинка значение Θ_D сплава уменьшается. Зная концентрационную зависимость Θ_D в сплаве, можно оценить и нижний предел Θ_D . Так как при понижении Θ_D интенсивность растет, то при некотором значении Θ_D в определенных областях углов рассеяния разность между измеренной интенсивностью и рассчитанной без учета параметров ближнего порядка и размерного эффекта окажется меньше нуля, что нереально. Как показал расчет, $\Theta_{D \min} = 310$ К. Поэтому для сплава Cu–15 ат.% Zn нами было выбрано $\Theta_D = 320$ К. В то же время измеренное калориметрически значение $\Theta_D = 345,2$ К, а для сплава Cu–17,4 ат.% Zn оно оказалось равным $\Theta_D = 332,7$ К. Отношение этих значений равно 1,037. Разделив на 1,037 значение Θ_D

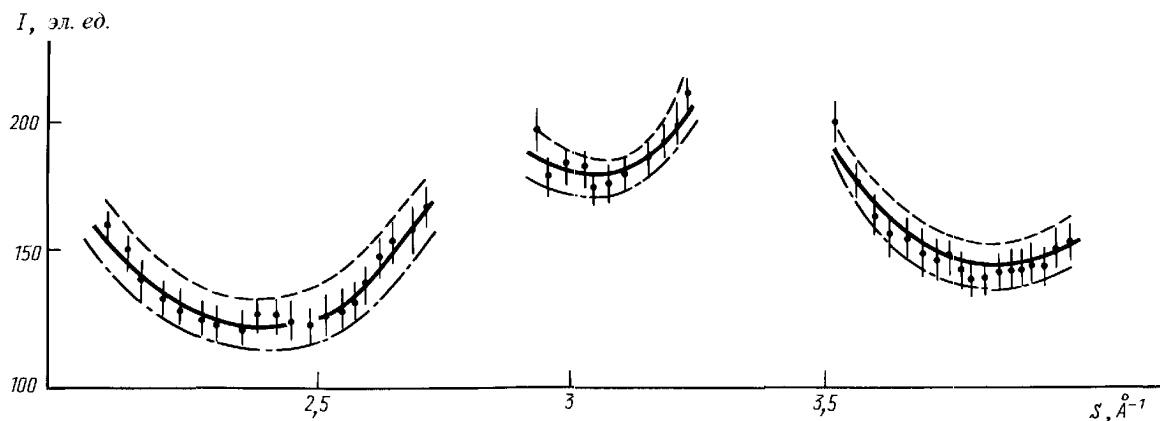


Рис. 1. Зависимость интенсивности диффузного рассеяния меди от $S = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$: эксперимент (точки) и расчет с $\Theta_D = 320$ К (штриховая линия), 330 К (сплошная) и 340 К (штрих-пунктирная)

для меди, получим для сплава Cu–15 ат.% Zn значение $\Theta_D = 323$ К. Аналогично выбиралось Θ_D для сплава Cu–15 ат.% Ni. Калориметрические измерения Θ_D для него не проводились, однако экспериментально определены значения упругих постоянных C_{11} , C_{12} и C_{44} для сплава Cu–9,7 ат.% Ni [11]. Известно [14], что по упругим постоянным можно с достаточно высокой точностью рассчитать значения калориметрической дебаевской температуры. Воспользовавшись таблицами Лонея [14], получим $\Theta_D = 345$ К. Это значение лишь на 2% отличается от калориметрической температуры Θ_D для меди. Отсюда можно сделать вывод, что в твердом растворе Cu–Ni в области малых концентраций никеля дебаевская температура слабо зависит от концентрации. Поэтому при расчете параметров ближнего порядка в сплаве Cu–15 ат.% Ni его дебаевскую температуру можно считать приближенно равной дебаевской температуре меди, определенной из сравнения теоретической и экспериментально измеренной интенсивности ДРРЛ меди (см. рис. 1).

В ряде работ ДРРЛ, обусловленное статическими смещениями, считалось дополнительным и исключалось расчетным путем, при этом обычно использовалась континуальная модель или метод, предложенный Уорреном [5], в котором квадратичный размерный эффект считался пренебрежимо малым. При использовании микроскопического подхода в работе [6] не учитывалось влияние упорядочения на размерный эффект.

Интенсивность ДРРЛ поликристаллическими твердыми растворами можно записать в виде

$$I(x) = NC_A C_B \left\{ \sum_{i=1} \alpha \left[\Delta f^2 J_0 \left(\frac{2\pi}{a} x r_i \right) - 2\Delta f \langle f \rangle F_i^{(1)}(x) \beta + \langle f \rangle^2 F_i^{(2)}(x) \beta^2 \right] - \Delta f \langle f \rangle F_0^{(1)}(x) + \langle f \rangle^2 F_0^{(2)}(x) \beta^2 \right\} = \sum_{i=1} \alpha_i I_i^{\text{theor}}(x), \quad (1)$$

где C_A, C_B — концентрации элементов A и B , α_i — параметр ближнего порядка для i -й координационной сферы, $\Delta f = f_A - f_B$, $\langle f \rangle = C_A f_A + C_B f_B$, f_A, f_B — формфакторы рассеяния рентгеновских лучей, $x = 2a \sin \vartheta / \lambda$, ϑ — угол рассеяния, a — постоянная решетки, λ — длина волны, r_i — радиус i -й координационной сферы, $F_i^{(1)}(x)$ и $F_i^{(2)}(x)$ — модулирующие функции соответственно линейного и квадратичного размерных эффектов для i -й координационной сферы, J_0 — функция Бесселя нулевого порядка, $\beta = (1/V)(\partial V / \partial C)$, V — объем элементарной ячейки, I_i^{theor} — теоретические значения интенсивности для i -й координационной сферы.

Для сплавов с близкими атомными номерами основной вклад в ДРРЛ дает третий член в выражении (1), причем он велик при $x \geq 2$. Обычно при

обработке экспериментальных данных использовались лишь $F_0^{(1)}$ и $F_0^{(2)}$, а измерения проводились при малых ϑ , для которых вклад от первого члена в квадратных скобках формулы (1) достигает большой величины, если различие f_A и f_B существенно. Для расчета параметров ближнего порядка по интенсивности ДРРЛ, приведенной к электронным единицам, из интенсивности вычитался вклад дополнительного рассеяния (комптоновского, двойного брэгговского, теплового рассеяния и лауэвского фона). Из условия минимума для квадрата разности

$$\sum_l \left| \Delta I^{\text{exp}}(x_l) - \sum_i I_i(x_l) \alpha_i \right|^2 = \min \quad (2)$$

можно рассчитать значения α_i .

В работе [15] были рассмотрены различные приближения с учетом статических искажений в решетке для описания вкладов размерного эффекта и корреляций в расположении атомов в интенсивность ДРРЛ поликристаллических ОЦК и ГЦК сплавов. В частности, было показано, что для этой цели приемлем микроскопический подход, основанный на модели Борна–Бегби [16, 17]. Однако при этом предварительно нужно провести расчет модулирующих функций линейного и квадратичного размерных эффектов. Для изучаемых сплавов были использованы упругие постоянные из работы [2]. В работе [15] приведены таблицы модулирующих функций размерного эффекта для набора отношений C_{12}/C_{11} и C_{44}/C_{11} .

Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены измеренные интенсивности ДРРЛ в сплавах Cu–15 ат.% Zn и Cu–15 ат.% Ni в зависимости от безразмерной величины x . Разница интенсивностей для одних и тех же углов существенно изменяется с ростом угла ϑ , что невозможно объяснить различием только рассеивающих способностей атомов и разницей дебаевских температур компонент. Наоборот, то, что атомный фактор Ni меньше, а температура Дебая Ni больше, чем у Cu и Zn, и диаметр атома Ni отличается от диаметра атома Cu в меньшей степени, чем диаметр атома Zn от диаметра атома Cu, должно было бы привести к тому, что интенсивность рассеяния в сплаве Cu–15 ат.% Zn превышала бы интенсивность рассеяния в сплаве Cu–15 ат.% Ni во всем интервале значений углов ϑ . Однако, как следует из рис. 2, такой зависимости не наблюдается. Если в интервале углов между структурными максимумами (200)—(220) и (222)—(311) интенсивности близки, за исключением области вблизи структурных максимумов, то в интервале (222)—(400) интенсивность в сплаве Cu–15 ат.% Ni выше, чем в Cu–15 ат.% Zn, а в интервале углов между (400)—(311) — наоборот, меньше. Причиной этого может быть лишь корреляция в расположении атомов компонент, которая, как было показано, значительно влияет на диффузное рассеяние, особенно из-за размерного эффекта на больших углах рассеяния.

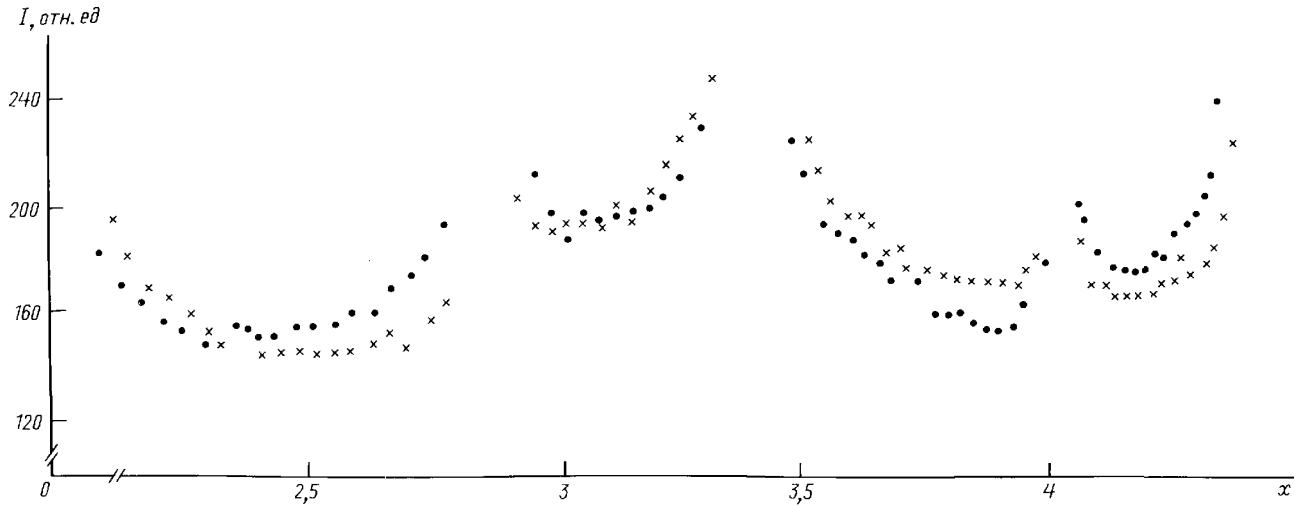


Рис. 2. Зависимость интенсивности ДРРЛ от $x = 2a \sin \vartheta / \lambda$ в сплавах Cu-15 ат.% Zn (точки) и Cu-15 ат.% Ni (крестики)

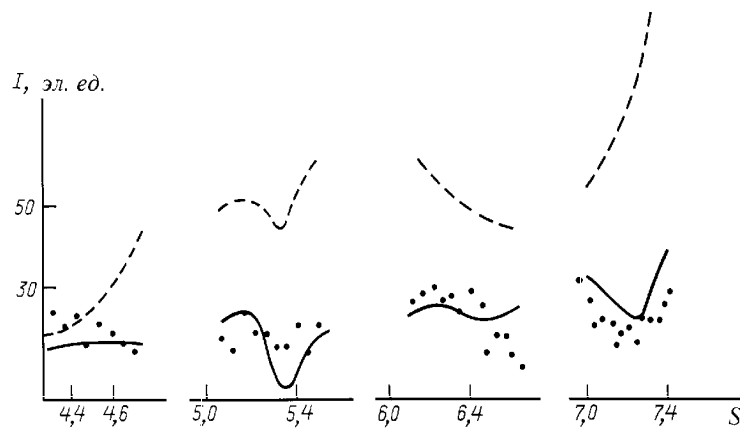


Рис. 3. Зависимость интенсивности ДРРЛ в сплаве Cu-15 ат.% Zn от $S = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$: эксперимент (точки), синтезированная кривая с учетом размерного эффекта и ближнего порядка (сплошная) и синтезированная кривая с учетом только размерного эффекта (штриховая)

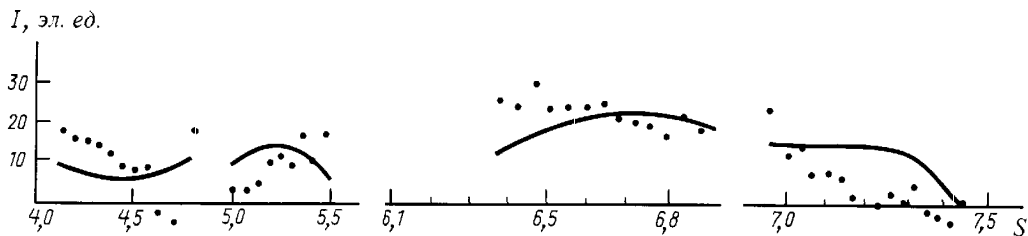


Рис. 4. Зависимость интенсивности ДРРЛ в сплаве Cu-15 ат.% Ni от $S = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$: эксперимент (точки) и синтезированная кривая с учетом размерного эффекта и ближнего порядка

Результаты измерений интенсивности ДРРЛ для сплава Cu-15 ат.% Zn в зависимости от x приведены на рис. 3. Там же приведена синтезированная кривая интенсивности, рассчитанная с учетом размерного эффекта и параметров ближнего порядка, полученных путем минимизации квадрата разности (2), а также кривая, синтезированная с учетом только размерного эффекта, без учета корреляции. Интенсивность ДРРЛ для сплава Cu-15 ат.% Zn измерялась вдали от структурных максимумов (200), (311), (222), (400), (331), чтобы минимизировать их влияние. Сравнение кривых убедительно показывает, что пренебрежение вкладом корреляций в расположении атомов существенно завышает синтезированные значения

интенсивности. Учет упорядочения приводит к сближению синтезированной кривой, полученной с помощью рассчитанных параметров ближнего порядка (таблица) с экспериментальными значениями интенсивности диффузного рассеяния.

Из рис. 3 следует, что во втором и четвертом интервалах точного совпадения нет; это можно объяснить ошибкой измерений и трудностями, связанными с учетом как точечных, так и протяженных дефектов, которые всегда присутствуют в сплаве. Рассчитанные значения параметров ближнего порядка говорят о значительном ближнем порядке, а знак α_1 — о том, что в α -твердом растворе Cu-15 ат.% Zn при комнатной температуре реализуется ближний поряд-

Экспериментальные значения параметров ближнего порядка α_i сплавов Cu-15 ат.% Zn и Cu-15 ат.% Ni

Сплав	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_0
Cu-15 ат.% Zn	-0,17	0,32	0,12	-0,43	-0,06	0,38
Cu-15 ат.% Ni	0,14	0,50	-0,65	0,60	-0,06	0,46
Cu-15 ат.% Ni (дополнительный отжиг при 700°C, 10 ч)	0,05	-0,08	-0,28	0,52	-0,09	0,10
Cu-20 ат.% Ni [2]	0,12	-0,01	0,01	0,01	—	—

док по типу TiAl. Полученные данные согласуются с экспериментальными результатами измерений электросопротивления, термоэдс и других физических свойств [18], которые также существенно зависят от корреляции атомов.

Для изучения влияния типа упорядочения на интенсивность рассеяния в сплавах с крайне близкими атомными номерами были проведены измерения на образце Cu-15 ат.% Ni, предварительно деформированном и отожженном при 700°C в течение 10 ч с последующей закалкой в воде. Экспериментальные значения за вычетом дополнительного рассеяния приведены на рис. 4. Там же нанесена синтезированная кривая (с учетом рассчитанных значений параметров ближнего порядка α_i — см. таблицу). Сравнение кривых, приведенных на рис. 3 и 4, показывает, что влияние корреляции в расположении атомов на интенсивность диффузного рассеяния для сплавов Cu-15 ат.% Zn и Cu-15 ат.% Ni различно. Рассчитанные значения параметров ближнего порядка для сплава Cu-15 ат.% Ni и полученные из нейтронографического эксперимента согласуются друг с другом (см. таблицу). Однако для второй и следующих координационных сфер полученные нами значения завышены по сравнению с нейтронографическими данными [2]. Это можно объяснить деформацией образца при шлифовке. Измерения, выполненные после отжига при 700°C в течение 10 ч, привели, как следствие, к понижению диффузного фона и умень-

шению значений параметров. Знак параметра α_1 , найденный методом ДРРЛ, для сплава Cu-15 ат.% Ni, говорит о том, что в этом сплаве реализуется ближнее расслоение.

Литература

1. Walker C.B., Keating D.T. // Phys. Rev. 1963. **130**. P. 726.
2. Mozer B., Keating D.T., Moss S.C. // Phys. Rev. 1969. **175**. P. 868.
3. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Рукосуев М.Н. // Кристаллография. 1968. **3**. С. 543.
4. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
5. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977.
6. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. // ФММ. 1961. **11**. С. 40.
7. Кривоглаз М.А. // ФММ. 1969. **28**. С. 514.
8. Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Кацнельсон А.А., Крисько О.В. // ФММ. 1988. **66**. С. 788.
9. Vorie B. // Acta Cryst. 1961. **14**. P. 566.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961.
11. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1984.
12. Hubbel J.H., Veigle J., Briggs R.T. et. al. // J. Chem. Phys. 1970. **53**. P. 1801.
13. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А., Попова И.И., Свешиников С.В. // Кристаллография. 1967. **12**, № 5. С. 888.
14. Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968.
15. Кацнельсон А.А., Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В. Деп. ВИНТИ. М., 1984. № 4751.
16. Veggie G.H., Born M. // Proc. Roy. Soc. 1947. **A188**. P. 179.
17. Кривоглаз М.А., Тихонова О.О. // Укр. физ. журн. 1958. № 3. С. 297.
18. Пресняков А.А., Червякова В.В., Дуйсемалиев У.К., Новиков А.В. Латуни. М., 1969. С. 119.

Поступила в редакцию
26.04.99