

# Дальний порядок в поликристаллическом твердом растворе Pd — 30 ат.% Au

В. М. Силонов<sup>1а</sup>, Т. В. Скоробогатова<sup>2</sup>, О. В. Крисько<sup>3</sup>, Г. П. Жмурко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. <sup>2</sup> Кигальский институт науки и технологии, кафедра математики. Руанда, 3900, Кигали. <sup>3</sup> Владимирский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра общей химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. E-mail: <sup>a</sup>silonov\_v@mail.ru

Россия, 600005, г. Владимир, ул. Горького, д. 87. <sup>4</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра общей химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. E-mail: <sup>a</sup>silonov\_v@mail.ru

Статья поступила 01.12.2008, подписана в печать 12.01.2009.

В поликристаллическом сплаве Pd — 30% Au рентгенографически установлено существование областей с дальним порядком типа Cu<sub>3</sub>Au.

**Ключевые слова:** твердые растворы, диффузное рассеяние, дальний порядок, ближний порядок.

УДК: 539.1:536.4. PACS: 61.10.Eq.

## Введение

Рентгенографическому установлению факта существования ближнего порядка в сплавах палладия с золотом были посвящены работы [1, 2]. В работе [3] в сплавах, содержащих 36,5 и 23 ат.% Au были определены параметры ближнего порядка для первых четырех координационных сфер при температурах 20, 400 и 700°C. В работе [3] для сплава Pd — 23 ат.% Au было выявлено, что параметр  $\alpha_1$  практически не зависит от температуры. На этом основании было сделано предположение о существовании малых упорядоченных областей размером 20–30 Å. Там же отмечается, что подобная интерпретация согласуется с данными работы [4], в которой для близкого по составу сплава на электронограммах тонких слоев обнаружены слабые сверхструктурные рефлексы. В работе [5] на монокристаллических пленках, полученных напылением, обнаружена область существования сверхструктуры Pd<sub>3</sub>Au типа Cu<sub>3</sub>Au. Однако эти же авторы не наблюдали сверхструктуры на тонких фольгах, полученных из массивных образцов. В работе [6] отмечается, что диаграмма состояния системы Pd-Au требует уточнения.

Согласно диаграмме состояния сплавов Pd-Au [6], приведенной на рис. 1, при температурах от 900°C до температур плавления имеется область неограниченной растворимости компонент. В области концентраций 15–25 ат.% Au ниже температуры 900°C построена пунктиром возможная область существования сверхструктуры Pd<sub>3</sub>Au типа Cu<sub>3</sub>Au. Учитывая значения растворимости золота в твердом палладии, для исследования ближнего порядка в палладиево-золотых твердых растворах был выбран сплав Pd — 30 ат.% Au. В сплаве такого состава содержание золота было достаточно велико, для того чтобы эффекты, связанные с ближним порядком, могли надежно выявляться.

## Методика эксперимента

Сплав Pd — 30 ат.% Au готовили в электродуговой вакуумной печи в атмосфере аргона высокой чистоты. Гомогенизирующий отжиг проводился при температуре 1000°C в течение 10 ч, после чего слиток прокатывался, шлифовался и полировался. Образец для исследования рассеяния рентгеновских лучей отжигался в вакуумированной ампуле при 300 °C в течение 10 ч и медленно охлаждался до комнатной температуры.

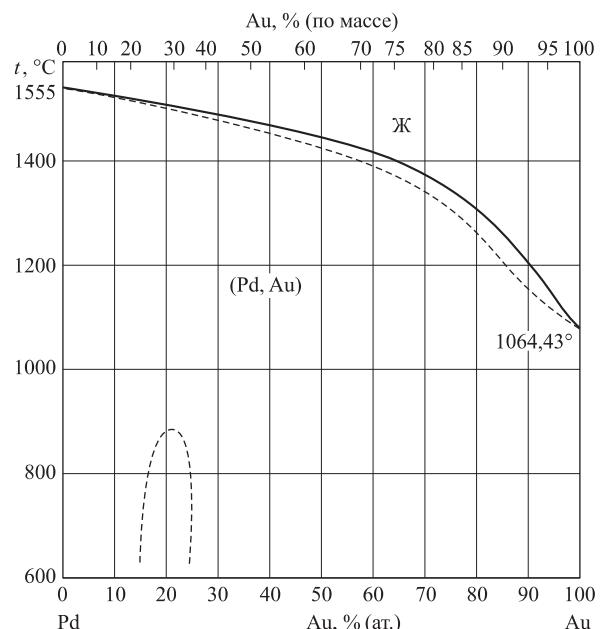


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов системы Pd-Au

Измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) проводились на дифрактометре типа ДРОН с гониометром ГУР-5 на воздухе при комнатной температуре с использованием монохроматизированного CuK<sub>α</sub>-излучения. Напряжение на трубке выбиралось равным 25 кВ, что позволяло исключить вторую гармонику CuK<sub>α</sub>-излучения. Последующие гармоники исключались с помощью амплитудной дискриминации. С целью усреднения картины рассеяния отдельных зерен образец вращался в плоскости отражения со скоростью 60 об/мин. Полученные результаты приводились к электронным единицам с помощью рассеяния плавленым квартцем, после чего проводилось исключение «побочных» компонент диффузного фона: теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний.

## Результаты эксперимента

Результаты измерений интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей сплавом приведены на рис. 2. Видно, что при условии  $2\theta = 24^\circ$  и  $2\theta = 30^\circ$

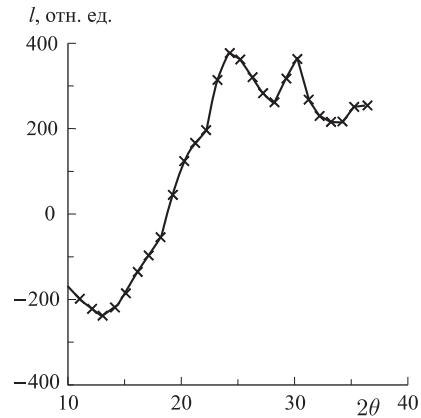


Рис. 2. Распределение интенсивности диффузного рассеяния для поликристаллического сплава Pd – 30 at.% Au

наблюдаются два диффузных максимума. Параметр кристаллической решетки сплава составляет  $3.947 \text{ \AA}$ . Узлы обратной решетки (100) и (110) этого сплава располагаются на углах  $22.5^\circ$  и  $32.1^\circ$  соответственно. Поэтому оказалось, что наблюдаемые максимумы лежат между узлами обратной решетки (100) и (110) и смешены по направлению друг к другу относительно них приблизительно на  $1.8^\circ$ . Обнаруженные два максимума являются сверхструктурными. Особенностью данной дифракционной картины является асимметрия значений интенсивности диффузного рассеяния в положениях узлов обратной решетки (100) и (110). Так, с ростом значений углов  $2\theta$  до  $22.5^\circ$  наблюдается заметный рост значений интенсивности ДРРЛ. В то же время падение интенсивности ДРРЛ с ростом значений углов  $2\theta$  от  $32^\circ$  до  $40^\circ$  не наблюдается. Эти особенности в поведении интенсивности ДРРЛ характеризуют упорядочение в сплаве Pd – 30 ат.% Au.

Сходное распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, связанное с ближним порядком, для монокристалла сплава Au — 40 ат.% Pd приведено на рис. 3 в плоскости  $(h_1, h_2, 0)$  [7]. Видно, что интенсивные диффузные максимумы выявлены на линиях, соединяющих узлы со смешанными индексами на расстояниях  $3/8$  и  $5/8$  от узлов. Следует также отметить, что в положении  $(110)$  наблюдается слабый диффузный максимум. При пересчете на градусы сдвиг диффузных максимумов относительно узлов  $(100)$  и  $(110)$  составляет около  $3.5^\circ$  градусов по  $2\theta$ . Для сплава Pd — 30 ат.% Au такие же сдвиги составили около  $1.8^\circ$ . Приближение положений диффузных максимумов к положениям сверхструктурных узлов  $(100)$  и  $(110)$  при увеличении содержания палладия до 70 ат.% свидетельствует об изменении типа дальнего порядка. Если в сплаве авторы связывали появление диффузных максимумов, в частности, с возникновением областей с дальним порядком типа  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ , то обнаруженные в настоящей работе диффузные максимумы для сплава Pd — 30 ат.% Au отвечают областям с дальним порядком типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Выявленная тенденция смещений положений диффузных максимумов с ростом содержания палладия в системе Au—Pd к положениям сверхструктурных рефлексов  $(100)$  и  $(110)$  свидетельствует о существовании в сплаве Pd — 30 ат.% Au сверхструктуры  $\text{Pd}_3\text{Au}$ . Необычным представляется выявленное в работе [7] при изучении монокристаллического сплава Au — 40 ат.% Pd одновременное существование трех сверхструктурных диффузных максимумов.

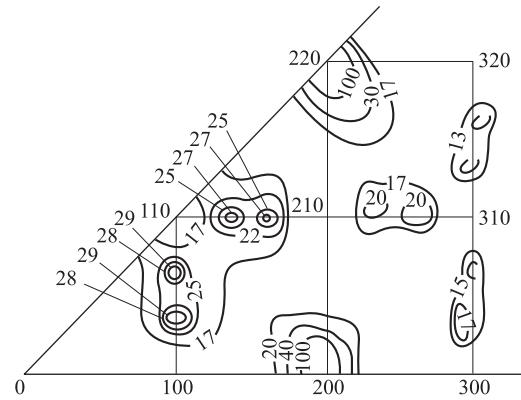


Рис. 3. Распределение интенсивности диффузного рассеяния, обусловленное ближним порядком, для монокристалла сплава Au – 40 ат.% Pd в плоскости  $(h_1h_2\bar{0})$  [7]

С целью определения возможности реализации подобной необычной картины распределения интенсивности ДРРЛ было проведено ее моделирование для сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Моделирование проводилось с использованием выражения для интенсивности ДРРЛ, полученного в работе [8]:

$$I_D = \left( C_A C_B + C_A C_B \sum_{\rho} \alpha(\rho) \cos \mathbf{q} \rho \right) \left| (\hat{f}_A - \hat{f}_B) - \langle f \rangle (\mathbf{q} A_Q^{AB}) \right|^2. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha(\rho) = 1 - \frac{P_{AB}(\rho)}{C_B}$   $Q = q - G$  — параметр ближнего порядка Каули,  $\rho$  — межатомное расстояние,  $C_A, C_B$  — атомные концентрации компонент  $A$  и  $B$ ,  $f_a, f_B$  — атомные факторы,  $q$  — вектор рассеяния,  $P_{AB}(\rho)$  — вероятность встретить атом сорта  $B$  на расстоянии  $\rho$  от атома сорта  $A$ ,  $Q = q - G$  — вектор рассеяния, приведенный к первой зоне Бриллюэна,  $G$  — вектор обратной решетки. В суперпозиционном приближении, согласно которому фурье-компоненты статических смещений пропорциональны фурье-компонентам волн концентраций:

$$U_O = A_O C_O,$$

где  $A_Q$  — коэффициенты пропорциональности. Тогда задача вычисления статических смещений сводится к решению системы уравнений

$$\sum_{j=1}^3 D_{Qij} A_{Q_j} = F_{Q_i},$$

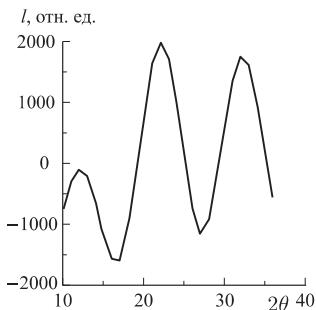
где  $D_Q$  и  $F_Q$  — динамическая матрица и фурье-образ квазиупругой силы, которые рассчитываются в приближении Борна–Бегби [9] с использованием выражений

$$D_{Q_{XX}} = dC_{11} \left[ 2 - \cos \frac{Q_X d}{2} \left( \cos \frac{Q_Y d}{2} + \cos \frac{Q_Z d}{2} \right) \right] + \\ + d(2C_{44} - C_{11}) \left( 1 - \cos \frac{Q_Y d}{2} \cos \frac{Q_Z d}{2} \right),$$

$$D_{Q_{XY}} = D_{Q_{YX}} = d(C_{12} + C_{44}) \sin \frac{Q_X d}{2} \sin \frac{Q_Y d}{2}, \quad (2)$$

$$F_{Q_X} = \frac{d^2}{12}(C_{11} + 2C_{12}) \sin \frac{Q_X d}{2} \times \\ \times \left( \cos \frac{Q_Y d}{2} + \cos \frac{Q_Z d}{2} \right) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}.$$

Остальные члены матрицы  $\hat{D}_Q$  и вектора  $F_Q$  получаются циклической перестановкой индексов. Упругие постоян-



*Rис. 4.* Рассчитанная зависимость интенсивности ДРРЛ для сплава Pd – 30 ат.% Au с учетом максимальных значений параметров ближнего порядка Каули для ближайших 14 координационных сфер

ные сплава Pd – 30 ат.% Au  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  рассчитывались как средние по концентрации компонент и соответственно равны 209, 165, 63 ГПа. В выражениях (2)  $\frac{\partial v}{\partial c}$  – производная объема элементарной ячейки сплава по концентрации. Значение параметра  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$  в соответствии с концентрационным изменением измеренных значений параметров кристаллических решеток принималось равным 0.1. Выражение (1) записано для монокристаллического сплава. Для нашего случая поликристаллического сплава выражение (1) усреднялось по всем углам  $\theta$  и  $\varphi$  для каждого значения модуля вектора рассеяния. Результаты расчетов с учетом 14 координационных сфер приведены на рис. 4. В качестве параметров ближнего порядка выбирались их максимальные значения для сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Из рисунка видно, что в области углов до  $40^\circ$  градусов по  $2\theta$  на рассчитанном с использованием выражений (1), (2) распределении интенсивности ДРРЛ возникают три диффузных максимума. Их возникновение обусловлено использовавшимся в расчетах спектром значений параметров ближнего порядка, характерным для сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Интерес представляет появление на дифрактограммах не одного, а трех диффузных максимумов, полученных как экспериментально, так и в модельных расчетах. Дополнительные диффузные максимумы, появляющиеся на дифрактограммах сплавов со значениями спектров параметров ближнего порядка, близким к спектрам, описывающим сверхструктуры,

являются сверхструктурными диффузными максимумами. Из сопоставления рис. 1 и 4 видно, что двум экспериментально наблюдаемым заметным диффузным максимумам, располагающимся на углах, близких к  $24^\circ$  и  $30^\circ$  по  $2\theta$  (рис. 1), отвечают два расчетных диффузных максимума на рис. 4 на углах, близких к  $25^\circ$  и  $34^\circ$ . Эти различия в положениях экспериментальных и расчетных диффузных максимумов в значительной мере связаны с различиями спектров параметров ближнего порядка, формирующих экспериментальную кривую ДРРЛ, и модельными значениями. Также видно, что на модельной кривой (рис. 4) на углах, близких к  $19^\circ$ , появляется первый диффузный максимум, отсутствующий на экспериментальной дифрактограмме (рис. 1), что можно объяснить существованием в сплаве антифазных доменов. Результаты проведенных модельных расчетов объясняют появление на дифрактограммах дополнительных диффузных максимумов, связанных с ближним порядком.

### Заключение

Приведенные выше результаты модельных расчетов качественно описывают выявленное в работе появление дополнительного диффузного максимума. Можно утверждать, что в изучавшемся поликристаллическом сплаве Pd – 30 ат.% Au имеет место образование областей, упорядоченных по типу  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

### Список литературы

1. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. // Кристаллография. 1964. **9**. С. 557.
2. Copeland W.D., Nicholson M.E. // Acta Met. 1964. **12**. Р. 321.
3. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А., Попова И.И., Свешников С.В. // Укр. физ. журн. 1969. **14**. С. 1647.
4. Kim M.J., Flanagan F. // Acta Met. 1967. **15**. Р. 753.
5. Kawasaki Y., Ino S., Ogawa S. // J. Phys. Soc. Japan. 1971. **30**, N 6. Р. 1758.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М., 1999.
7. Lin W., Spruielly J.E. // J. Appl. Crystall. 1970. **3**. Р. 297.
8. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., 1967.
9. Begbie G.H., Born M. // Proc. Roy. Soc. 1947. **A188**, N 1012. Р. 179.

### Long-range order in the solid solution Pd – 30 at.% Au

V. M. Silonov<sup>1a</sup>, T. V. Skorobogatova<sup>2</sup>, O. V. Krisko<sup>3</sup>, G. P. Zhumurko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup> Department of Mathematics, Faculty of Science, Kigali Institute of Science and Technology, Kigali 3900, Rwanda.

<sup>3</sup> Vladimir State University, Vladimir, Russia.

<sup>4</sup> Department of General Chemistry, Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup> silonov\_v@mail.ru.

Existence of areas with the long-range order of type  $\text{Cu}_3\text{Au}$  in polycrystalline alloy Pd – 30 ат.% Au is discovered from analysis of diffuse scattering of X-rays from this alloy.

**Keywords:** solid solutions, diffuse scattering, long order, short range order.

PACS: 61.10.Eq.

Received 1 December 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2009).

### Сведения об авторах

1. Силонов Валентин Михайлович – докт. физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр.; e-mail: silonov\_v@mail.ru.
2. Скоробогатова Татьяна Валерьевна – канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; e-mail: tankris@rambler.ru.
3. Крисько Олег Валентинович – канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: tankris@rambler.ru.
4. Жмурко Галина Петровна – канд. хим. наук, доцент, доцент; тел.: 939-46-17, e-mail: zhumurko@general.chem.msu.ru.