ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Ближний порядок и энергии упорядочения в поликристаллических сплавах золото-медь, богатых золотом

Л. Энхтор, В. М. Силонов^{*a*}, П. П. Сафронов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: ^a silonov_v@mail.ru

Статья поступила 12.02.2014, подписана в печать 23.04.2014.

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) изучена концентрационная зависимость ближнего порядка в поликристаллических неупорядоченных твердых растворах золото-медь, богатых золотом. На зависимостях интенсивностей ДРРЛ от угла скольжения неупорядоченных сплавов, содержащих 75, 83 и 90 ат.% золота, в районе возможного сверхструктурного рефлекса (100) отсутствовали характерные для ближнего порядка диффузные максимумы, а в районе возможного рефлекса (110) наблюдался подъем ДРРЛ, заметно зависящий от концентрации золота. Применение методики, учитывающей эффекты статических смещений на рассматриваемых координационных сферах, позволило определить параметры ближнего порядка на девяти координационных сферах. Рассчитанные методом наименьших квадратов спектры параметров ближнего порядка имели дальнодействующий, знакопеременный характер, свойственный сверхструктуре Cu₃Au. С ростом содержания золота выявлено уменьшение абсолютных значений параметров ближнего порядка. С использованием методики Клэппа–Мосса для изучавшихся поликристаллических сплавов выявлены их концентрационная зависимость и малые значения энергии упорядочения на первой координационной сфере.

Ключевые слова: диффузное рассеяние рентгеновских лучей, ближний порядок, дальний порядок. УДК: 539.1:536.4. РАСS: 61.05.ср, 61.66.Dk.

Введение

Ближний порядок в неупорядоченных твердых растворах Си-Аи изучался неоднократно [1–5]. Наиболее подробно он изучен в сплавах медь–золото, богатых медью. В монокристаллическом сплаве Си₃ Au существование ближнего порядка было установлено в [4]. На кривых зависимостей интенсивности диффузного рассеяния (ДРРЛ) от угла скольжения неупорядоченных поликристаллических сплавов золото–медь, богатых золотом, в [5]в районе возможного сверхструктурного рефлекса (100) отсутствовали характерные для ближнего порядка диффузные максимумы, а в районе возможного рефлекса (110) наблюдался подъем ДРРЛ, заметно зависящий от концентрации золота. Определение параметров ближнего порядка из выявленной сложной картины рассеяния в [5] не проводилось.

Целью настоящей работы является определение спектра параметров ближнего порядка в неупорядоченных твердых растворах золото-медь, богатых золотом, на основе теории М.А. Кривоглаза [6], позволяющей в рамках метода ДРРЛ проводить учет эффектов статических смещений на рассматриваемых координационных сферах.

Методика исследования

Сплавы золото-медь, содержащие 75, 83, 90 ат.% золота, приготовляли из золота особой чистоты и электролитической меди в шахтной печи в атмосфере аргона. Затем слитки гомогенизировали при 760°С, после чего поверхность шлифовали и полировали. Сплав состава Cu₃Au отжигали при 700°C в течение 3 ч и при 460°C — 8 ч, а состава CuAu₃ после отжигов при 700°C — 3 ч, 500°C — 10 ч, 300°C — 20 ч в вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измерялось на рентгеновском дифрактометре на CoK_{α} излучении с помощью сцинтилляционного счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводились к электронным единицам сравнением с интенсивностью рассеяния плавленым кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновское, тепловое и двойное брэгговское рассеяния.

В отличие от [5] учет эффектов статических смещений проводился на всех координационных сферах на основе теории, развитой М.А. Кривоглазом [6]. Согласно этой теории, связь интенсивности ДРРЛ с фурье-образом параметров межатомных корреляций ε имеет вид

где

$$I_D = N^2 \langle |\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{Q}}|^2 \rangle \left[\overline{f} \, \boldsymbol{q} \boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}} - (f_A - f_B) \right]^2, \tag{1}$$

$$\langle |C_{\boldsymbol{Q}}|^2 \rangle = \frac{1}{N} \left[c_A c_B + \sum_{\boldsymbol{\rho}} \varepsilon(\boldsymbol{\rho}) \cos \boldsymbol{q} \boldsymbol{\rho} \right],$$

 f_A, f_B — атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей, c_A и c_B — концентрации компонент, $\bar{f} = c_A f_A + c_B f_B$ — средний по концентрации атомный фактор. Векторные коэффициенты находились из системы алгебраических уравнений в модели Борна-Бегби [7]:

$$D_{Q_{ij}}\boldsymbol{A}_{Q_i} = \boldsymbol{P}_{Q_i} \quad (i = 1, 2, 3),$$

где для ГЦК-решеток

$$\begin{split} D_{Q_{xx}} &= aC_{11} \left[2 - \cos \frac{Q_x a}{2} \left(\cos \frac{Q_y a}{2} + \cos \frac{Q_z a}{2} \right) \right] + \\ &+ a(2C_{44} - C_{11}) \left(1 - \cos \frac{Q_y a}{2} \cos \frac{Q_z a}{2} \right), \\ D_{Q_{xy}} &= D_{Q_{yx}} = a(C_{12} + C_{44}) \sin \frac{Q_x a}{2} \sin \frac{Q_y a}{2}, \\ \mathbf{P}_{Q_x} &= \frac{a^2}{12} (C_{11} + C_{12}) \sin \frac{Q_x a}{2} \left(\cos \frac{Q_y a}{2} + \cos \frac{Q_z a}{2} \right) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} \end{split}$$

Остальные члены динамической матрицы D_Q и вектора P_{Q_i} можно получить посредством циклической перестановки индексов $(x \rightarrow y \rightarrow z)$. Входящие в это выражение C_{11} , C_{12} и C_{44} — упругие постоянные матрицы.

Выражение (1) может быть записано в виде

$$I_D(q) = \Phi_0^{AB}(q) - \frac{1}{2} \sum_i C_i \big[\varepsilon^{AA}(r_i) \Phi_i^{AB}(q) \big], \qquad (2)$$

где модулирующие функции ближнего порядка, связанные со статическими смещениями, для нулевой и других координационных сфер имеют вид

$$\begin{split} \Phi_0^{AB}(q) &= \left\langle \left[\left(f^A - f^B \right) + \langle f \rangle \left(\boldsymbol{q} \boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}}^{AB} \right) \right]^2 \right\rangle_{\varphi,\gamma}, \\ \Phi_i^{AB}(q) &= \left\langle \sum_{\boldsymbol{R}_s} \left[\left(f^A - f^B \right) + \langle f \rangle (\boldsymbol{q} \boldsymbol{A} \boldsymbol{Q}_{AB}) \right]^2 \cos(\boldsymbol{q} \boldsymbol{R}_s) \right\rangle_{\varphi,\gamma}, \end{split}$$

где *i* - номер координационной сферы, C_i — координационное число, α_i — параметр ближнего порядка для *i*-й координационной сферы, $|\boldsymbol{q}| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$, $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{q} - \boldsymbol{G}$, \boldsymbol{G} — вектор обратной решетки твердого раствора, λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $\langle \ldots \rangle_{\varphi,\gamma}$ — усреднение по всем ориентировкам вектора рассеяния (в сферических координатах — по углам φ, γ). В случае кристаллов кубической сингонии расчет можно сократить в 48 раз при усреднении по телесному углу, ограниченному плоскостями Z = 0, X - Y = 0, Y - Z = 0, а интегрирование проводить с использованием выражений

$$\langle \boldsymbol{q}\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}} \rangle_{\varphi,\gamma} = \frac{12}{\pi} \int_{0}^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\boldsymbol{q}\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}}) \cos\gamma \, d\gamma,$$
$$\langle (\boldsymbol{q}\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}})^2 \rangle_{\varphi,\gamma} = \frac{12}{\pi} \int_{0}^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\boldsymbol{q}\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}})^2 \cos\gamma \, d\gamma,$$
$$\gamma_0 = \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{\sin\varphi}{\sqrt{1+\sin^2\varphi}}\right).$$

Параметры межатомных корреляций связаны с параметрами ближнего порядка Каули соотношением $\varepsilon_i^{AA} = C_A C_B \alpha_i$. Использовавшиеся в расчетах параметры приведены в табл. 1 и 2. Значения параметров

Значения параметров ближнего порядка для неупорядоченных твердых растворов Au — 10 ат.% Cu, Au — 17 ат.% Cu и Au — 25 ат.% Cu

Ат.% Си	25	CuAu ₃	17	10	Cu ₃ Au
	α_i	$lpha_i$	α_i	α_i	$lpha_i$
1	-0.12	-0.10	-0.06	-0.04	-1/3
2	0.60	0.24	0.34	0.26	1
3	-0.12	-0.09	-0.04	-0.02	-1/3
4	0.14	0.11	-0.01	0.00	1
5	-0.07	0.00	-0.04	-0.03	-1/3
6	0.77	0.05	0.55	0.51	1
7	-0.19	-0.02	-0.13	-0.12	-1/3
8	1.03	0.05	0.61	0.69	1
9	-0.02	_	-0.01	-0.03	-1/3
<i>a</i> , Å	3.99	_	4.02	4.04	_
β	0.28	_	0.22	0.20	—

Таблица 2

Рассчитанные значения V₁/k_B первых трех координационных сфер для сплавов золото-медь, богатых золотом

i	Аи — 10 ат.% Си	Au — 17 ат.% Cu	Au — 25 ат.% Cu
1	7	7	79
2	-440	-234	-130
3	14	9	98

решетки *а* для изучавшихся сплавов находились по рефлексам дифрактограмм, расположенных на больших углах рассеяния. В качестве упругих постоянных брались упругие постоянные золота [8]. Параметры искажений $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$, где v — объем элементарной ячейки, рассчитывались из экспериментальных зависимостей параметров кристаллических решеток от концентрации a(c) с помощью соотношения $\beta = \frac{3}{a} \frac{a_1-a_2}{c_1-c_2}$. Атомные факторы и дисперсионные поправки меди и золота брались из [9] и [10] соответственно.

Результаты эксперимента

Измеренные значения интенсивности ДРРЛ неупорядоченных поликристаллических твердых растворов на основе золота, содержащих 10, 17 и 25 ат.% меди и отожженных при наиболее низкой температуре, после приведения полученных данных к электронным единицам и исключения теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний представлены на рисунке. Вертикальными линиями обозначены положения возможных сверхструктурных рефлексов упорядоченной фазы CuAu₃ с a=3.99 Å. Видно, что для всех трех твердых растворов в области существования возможных сверхструктурных рефлексов (100)–(110), (210)–(211) обнаружено модулированное диффузное рассеяние, характерное скорее для сплавов с ближним расслоением. Также видно, что на дифрактограммах

Таблица 1



Измеренные значения интенсивности ДРРЛ неупорядоченных поликристаллических твердых растворов на основе золота,содержащих 10, 17 и 25 ат.% меди. Вертикальными линиями обозначены положения возможных сверхструктурных рефлексов упорядоченной фазы CuAu₃

в районе возможного сверхструктурного рефлекса (100) с ростом угла скольжения 2 θ наблюдается слабый рост интенсивности диффузного рассеяния, заметно увеличивающийся при приближению к рефлексу (110). Интерпретация этой кривой неоднозначна и в [5] не проводилась.

Обсуждение результатов

В настоящей работе параметры ближнего порядка неупорядоченных твердых растворов Au - 10 ат.% Cu, Au — 17 ат.% Си и Au — 25 ат.% Си находились методом наименьших квадратов из кривых ДРРЛ, приведенных на рисунке, и, в отличие от [5], по описанной выше методике, учитывающей статические смещения в произвольной координационной сфере с использованием выражения (2). Во втором и третьем столбцах табл. 1 приведены результаты расчетов параметров ближнего порядка для поликристаллического сплава Au — 25 ат.% Си и литературные данные для монокристаллического сплава того же состава [4]. В четвертом и пятом столбцах таблицы приведены значения параметров ближнего порядка для сплавов Аи — 17 ат.% Си и Аи – 10 ат.% Си. В последнем столбце таблицы даны значения параметров ближнего порядка для сверхструктуры Cu₃Au. В двух нижних рядах таблицы приведены использовавшиеся в работе значения параметров кристаллических решеток а и значения параметра *β*. Особенностью данной методики является использование параметра статических смещений β , выбор значения которого является существенным. Он находился из концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки. Из табл. 1 видно, что для всех трех изучавшихся поликристаллических сплавов Au — 10 ат.% Cu, Au — 17 ат.% Cu и Au — 25 ат.% Си значения параметров ближнего порядка для нечетных координационных сфер оказались

отрицательными, а для четных — положительными. Подобное распределение знаков также характерно как для сверхструктуры $Cu_3 Au$, так и для монокристалла $Cu_3 Au$ [4]. Эти результаты говорят о том, что в поликристаллических неупорядоченных твердых растворах золото-медь, богатых золотом, реализуется ближний порядок, характерный для сверхструктуры $Cu_3 Au$. Следует отметить, что параметры ближнего порядка оказались значительными по величине и в ряде случаев близкими к максимально возможным. Значительная величина параметров α_i на дальних координационных сферах говорит о существовании в изучавшихся сплавах дальнодействующих межатомных взаимодействий.

В [11] было предложено выражение, связывающее фурье-образ спектра параметров ближнего порядка $\alpha(\mathbf{k})$ с фурье-образом спектра энергий упорядочения $V(\mathbf{k})$:

$$\alpha(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{1 - (T_C/T)V(\boldsymbol{k})/V(\boldsymbol{k}_m)},$$
(3)

где T_C — температура фазового перехода порядок-беспорядок, T — температура закалки,

$$V(k_m) = -\frac{1}{2c_A c_B (1/k_B T)}$$
(4)

 фурье-образ энергии упорядочения в точке обратного пространства \boldsymbol{k}_m , c_A и c_B — концентрации компонент. Из этих выражений видно, что, зная величину Т_С, можно рассчитать $V(\boldsymbol{k}_m)$ и $\alpha(\boldsymbol{k})$ для всех значений \boldsymbol{k} из первой зоны Бриллюэна, а затем и спектр значений параметров ближнего порядка $\alpha(R_i)$. Входящий в (3) фурье-образ энергий упорядочения V(k) также можно рассчитать исходя из модельных значений энергий упорядочения $V(R_i)$. При использовании выражения (3) и (4) оказывается возможным находить путем варьирования значения $V(R_i)$, а затем теоретические значения $\alpha(R_i)$. За искомые значения $V(R_i)$ принимаются отвечающие теоретическим значениям $\alpha(R_i)$, наиболее близким к экспериментальным значениям $\alpha(R_i)$. Подобная схема ранее использовалась в [11] для оценки значений отношений V2/V1 и V3/V1 для монокристаллического сплава CuAu₃ по значениям параметров ближнего порядка из работы [4]. Оказалось, что отношения энергий упорядочения V₂/V₁ и V₃/V₁ для монокристаллического сплава CuAu₃ соответственно равны -1.2 и 0.9. Подобные расчеты для поликристаллических сплавов золото-медь ранее не проводились. В настоящей работе была реализована описанная выше схема для поликристаллических неупорядоченных твердых растворов Au — 10 ат.% Сu, Au —17 ат.% Сu и Au — 25 ат.% Сu. По значениям параметров ближнего порядка, приведенных в табл. 1, были подобраны значения энергий упорядочения для первых трех координационных сфер, которые приведены в табл. 2. Видно, что для всех трех поликристаллических неупорядоченных твердых растворов значения энергий упорядочения на первой и третьей координационных сферах положительны, а на второй отрицательны. Такое распределение знаков энергий упорядочения характерно для сверхструктуры $Cu_3 Au$. Однако значения параметров V_1/k_B по абсолютной величине оказались меньше значений V2/kB, хотя в неупорядоченных твердых растворах наблюдается обратная картина [11]. Также видна концентрационная зависимость параметра V_2/k_B , заключающаяся в резком уменьшении его абсолютных значений с ростом содержания меди. Оказалось, что для сплава Au — 25 ат.% Си значение V_2/k_B по абсолютной величине меньше почти в три раза значения V_2/k_B для сплава Au — 10 ат.% Сu.

Заключение

Установлено, что на дифрактограммах поликристаллических неупорядоченных твердых растворов золото-медь, содержащих 25, 17 и 10 ат.% меди, присутствует диффузное рассеяние, связанное с ближним порядком. Для всех трех сплавов методом наименьших квадратов из интенсивности ДРРЛ были рассчитаны спектры параметров ближнего порядка α_i , имеющие дальнодействующий знакопеременный характер, свойственный сверхструктуре Си₃ Аu. Выявлена их заметная концентрационная зависимость. С ростом концентрации меди наблюдается рост абсолютных значений параметров α_i . С использованием методики Клэппа и Мосса [11] для первых трех координационных сфер были оценены значения энергий упорядочения, особенностью которых были малые значения для первых координационных сфер в сравнении с аналогичными для твердых растворов, богатых медью. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии в изучавшихся сплавах антифазных доменов.

Список литературы

- 1. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М., 1977.
- 2. Силонов В.М. Введение в микроскопическую теорию твердых растворов. М., 2005.
- 3. *Силонов В.М.* // Радиоэлектроника, наносистемы, ннформ. технологии. 2011. **3**, № 1. С. 34.
- 4. Batterman B.N. // J. Appl.Phys. 1957. 28. P. 556.
- 5. Кацнельсон А.А., Сафронов П.П., Моисеенко В.Г., Силонов В.М. // Физ. металлов и металловедение. 1977. **43**, № 1. С. 111.
- Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., 1967.
- Begbie G.H., Born M. // Proc. Roy. Soc. 1947. A 188. P. 179.
- 8. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев, 1982.
- Hubbell J.H., Veigele Wm. H., Briggs E.A. et al. // J. Phys. Chem. Data. 1973. 4, N 3. P. 471.
- 10. Cooper M.J. // Acta Cryst. 1963. 16. P. 1067.
- 11. Moss S.C., Clapp P.C. // Phys. Rev. 1968. 171, N 3. P. 764.

The short-range order and ordering energies in gold-copper polycrystalline alloys that are rich in gold

L. Enkhtur^{*a*}, V. M. Silonov^{*b*}, P. P. Safronov

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia. E-mail: ^a enkhtor@mail.ru, ^b silonov_v@mail.ru.

The concentration dependence of the short-range order parameters in gold-rich polycrystalline disordered solid gold-copper solutions was investigated using the X-ray diffuse-scattering method. On the X-ray diffuse-scattering patterns of disordered alloys with 75, 83, and 90% gold, diffuse maximums that are typical of short-range order were absent in the region of the possible superstructure reflex (100), but in the region of the possible reflex (110), an intensity rise on the scattering patterns was revealed that noticeably depended on the gold concentration. The application of the method, taking the effects of static displacements on the considered coordination spheres into account, allowed the determination of short-range order parameters for nine coordination spheres. The spectra of short-range order parameters, which was calculated using the least-squares method, had the long-range sign-alternating representation that is inherent in the Cu_3Au superstructure. The absolute values of short-range order parameters were detected to decrease with an increase of the gold content in the alloys. The concentration dependence and small values of ordering energy of investigated polycrystalline alloys were revealed on the first coordination sphere using the Clapp–Moss method.

Keywords: X-ray diffuse scattering, short-range order, long-range order. PACS: 61.05.cp, 61.66.Dk. *Received 12 February 2014*.

English version: Moscow University Physics Bulletin 4(2014).

Сведения об авторах

1. Энхтор Лхамсурэнгийн — канд. физ.-мат. наук, доцент, преподаватель; e-mail: enkhtor@mail.ru.

- 2. Силонов Валентин Михайлович доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, профессор; тел.: (495) 939-43-08, e-mail: silonov_v@mail.ru.
- 3. Сафронов Петр Петрович канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник ДВГИ; e-mail: psafronov@mail.ru.