

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Ближний порядок и его энергетические характеристики в сплаве Ni–14 ат.% Pt

Л. Энхтор,^{1,а} В. М. Силонов^{2,б}¹ Монгольский государственный университет, факультет естественных наук и искусств, кафедра физики. Монголия, 210646, Улан-Батор, Их сургуулийн гудамж-1.² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Поступила в редакцию 28.05.2018, после доработки 07.11.2018, принята к публикации 08.11.2018.

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей исследован ближний порядок в поликристаллическом твердом растворе Ni–14 ат.% Pt. Определены его параметры на первых шести координационных сферах. Экспериментально доказано, что в нем существует ближний порядок по типу $L1_2$. Проведена оценка энергий упорядочения для рассматривавшихся координационных сфер. Выявлена стабилизирующая роль ближнего порядка в формировании кристаллической структуры сплава Ni–14 ат.% Pt. Проведена оценка температуры фазового перехода порядок–беспорядок.

Ключевые слова: ближний порядок, размерный эффект, диффузное рассеяние рентгеновских лучей, энергия упорядочения, критическая температура фазового перехода.

УДК: 539.1:536.4. PACS: 61.05.C., 61.66.Dk.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию ближнего порядка в сплавах системы никель–платина, богатых никелем, посвящены работы [1, 2]. В [2] на дифрактограмме сплава Ni–11 ат.% Pt было выявлено диффузное рассеяние, связанное с ближним порядком, и с помощью методики [1] найдены значения параметров ближнего порядка лишь на первых трех координационных сферах, что недостаточно для установления типа ближнего порядка в этой области концентраций.

Согласно диаграмме состояния сплавов Ni–Pt [3], приведенной на рис. 1, в сплавах, богатых никелем, упорядочение изучено недостаточно полно. Для установления типа ближнего порядка необходимо выявление соответствия распределения знаков параметров в изучаемом сплаве знакам аналогичных параметров какой-либо сверхструктуры на ряде координационных сфер.

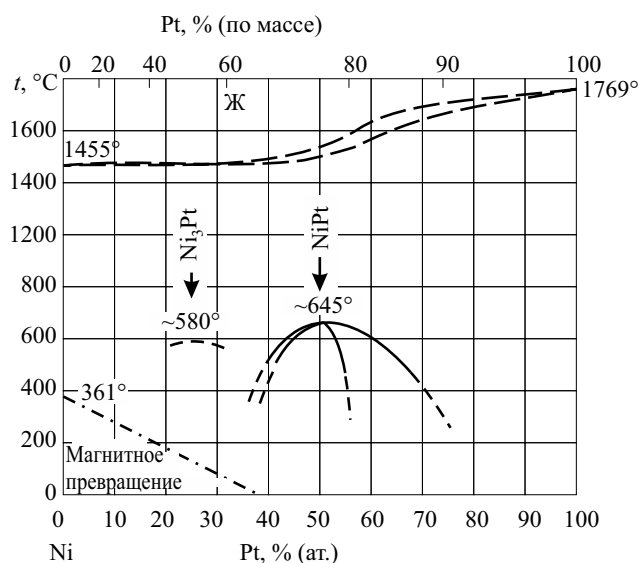


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni–Pt

В системе Ni–Pt в соответствии с диаграммой состояния в сплавах на основе никеля в интервале температур от $\approx 700^\circ\text{C}$ до линии солидуса существует область твердых растворов. Учитывая существование области твердых растворов, для исследования ближнего порядка в никеле-платиновых твердых растворах был выбран сплав Ni–14 ат.% Pt.

Нахождение значений параметров ближнего порядка и оценка по ним энергий упорядочения дает возможность оценить вклад ближнего порядка в энергию кристаллической структуры изучаемого сплава.

Значения параметров ближнего порядка α_i , где i – номер координационной сферы, непосредственно связаны со спектром значений энергий упорядочения:

$$V(r_i) = \frac{1}{2} (V^{AA}(r_i) + V^{BB}(r_i) - 2V^{AB}(r_i)),$$

где V^{AA} соответствует взаимодействию между атомами сорта A , находящимися в узлах решетки Изинга i и j и т.д.

Функциональная связь между энергиями упорядочения и параметрами ближнего порядка может быть установлена методом статических концентрационных волн в уравнениях самосогласованного поля в прямом пространстве, что сопряжено со значительными трудностями учета дальнедействующих взаимодействий. Эти проблемы в значительной мере решаются при переходе в обратное пространство. В этом случае оперируют с фурье-компонентами параметров ближнего порядка $\alpha(\mathbf{k})$ и фурье-компонентами энергий упорядочения $V(\mathbf{k})$, функциональная связь между которыми была установлена Кривоглазом, Клэппом и Моссом (КСМ) [6, 7]:

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{D}{1 + 2C_A C_B \beta V(\mathbf{k})},$$

где C_A, C_B – концентрации компонент, $\beta = 1/k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Достоверность этого приближения проверялась неоднократно [8, 9]. В данной работе предлагается вначале

^а E-mail: enkhtor@num.edu.mn

^б E-mail: silonov_v@mail.ru

находить фурье-компоненты параметров ближнего порядка $\alpha(\mathbf{k})$ по экспериментально найденным значениям параметров ближнего порядка и с помощью соотношения

$$V(\mathbf{k}) = \frac{k_B T}{C_A C_B} \left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{k})} - 1 \right) \quad (1)$$

находить фурье-компоненты энергий упорядочения $V(\mathbf{k})$. Наконец, из значений $V(k)$ проводить определение энергий упорядочения $V(r_i)$ и использовать их для нахождения вклада энергии ближнего порядка в полную энергию сплава [10]

$$E_{\text{SRO}} = C_A C_B \sum_i C_i V_i \alpha_i, \quad (2)$$

где C_i — координационное число на i -й сфере.

По найденным значениям энергий упорядочения оказывается возможным проводить оценку температуры фазового перехода порядок—беспорядок с использованием выражения [11]

$$T_c = -\frac{2C_A C_B}{k_B} (-4V_1 + 6V_2 - 8V_3 + 12V_4 - 8V_5). \quad (3)$$

Целью настоящей работы является экспериментальное, методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ), определение параметров ближнего порядка и оценка его энергетических характеристик с помощью обратного метода Кривоглаза, Клэппа, Мосса в твердом растворе Ni—14 ат. % Pt.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Сплав выплавлялся в дуговой печи в среде чистого гелия. Исходными материалами служили платина чистоты 99.9% и электролитический никель чистоты 99.99%. Образец отжигался при 900°C в течение 10 ч и закаливался в воде. Далее образец полировался на шкурках и алмазной пасте до зеркальной поверхности. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измерялось на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с помощью сцинтилляционного счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводились к электронным единицам сравнением с интенсивностью рассеяния плавным кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновского, теплового, двойного брэгговского и лауэвского рассеяний.

Учет эффектов статических смещений проводился на основе теории М. А. Кривоглаза [4]. Согласно этой теории связь интенсивности ДРРЛ монокристаллического сплава с фурье-образом параметров ближнего порядка имеет вид

$$I_D = N^2 \langle |C_q|^2 \rangle [\bar{f} \mathbf{q} \mathbf{A}_Q - (f_A - f_B)]^2, \quad (4)$$

где

$$\langle |C_q|^2 \rangle = \frac{1}{N} C_A C_B \left[1 + \sum_m \alpha(\rho_m) e^{ik\rho_m} \right],$$

C_A, C_B — концентрации компонент, f_A, f_B — атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей, $\bar{f} = C_A f_A + C_B f_B$ — средний по концентрации атомный фактор.

Векторные коэффициенты \mathbf{A}_Q находились из системы алгебраических уравнений в модели Борна—Бегби:

$$\hat{\mathbf{D}}_Q \mathbf{A}_Q = \mathbf{P}_{Q_j}, \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (5)$$

Входящие в уравнение (5) элементы динамической матрицы и фурье-компоненты квазиупругой силы для ГЦК решеток, имеют вид

$$D_{Qxx} = ac_{11} \left[2 - \cos \frac{Q_x a}{2} \left(\cos \frac{Q_y a}{2} + \cos \frac{Q_z a}{2} \right) \right] + a(2c_{44} - c_{11}) \left[1 - \cos \frac{Q_x a}{2} \cos \frac{Q_z a}{2} \right];$$

$$D_{Qxy} = a(c_{12} + c_{44}) \sin \frac{Q_x a}{2} \sin \frac{Q_y a}{2};$$

$$P_{Qx} = \frac{a^2}{12} (c_{11} + 2c_{12}) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} \sin \frac{Q_x a}{2} \times \left(\cos \frac{Q_y a}{2} + \cos \frac{Q_z a}{2} \right).$$

Остальные члены динамической матрицы $\hat{\mathbf{D}}_Q$ и вектора \mathbf{P}_Q можно получить посредством циклической перестановки индексов ($x \rightarrow y \rightarrow z$).

Для поликристаллического сплава выражение (4) можно переписать в виде

$$I_D(q) = C_A C_B \Phi_0^{AB}(q) + C_A C_B \sum_i C_i \alpha(r_i) \Phi_i^{AB}(q),$$

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

$$\Phi_0^{AB}(q) = \left\langle \left[(f^A - f^B) + \langle f \rangle (\mathbf{q} \mathbf{A}_Q^{AB}) \right]^2 \right\rangle_{\phi, \gamma};$$

$$\Phi_i^{AB}(q) = \left\langle \sum_{R_s} \left[(f^A - f^B) + \langle f \rangle (\mathbf{q} \mathbf{A}_Q^{AB}) \right]^2 \times \cos(\mathbf{q} \mathbf{R}_s) \right\rangle_{\phi, \gamma},$$

где i — номер координационной сферы, C_i — координационное число, α_i — параметр ближнего порядка для i -й координационной сферы, \mathbf{R}_s — радиус-вектор атома на s -м узле i -й координационной сферы, $|\mathbf{q}| = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$, $\mathbf{Q} = \mathbf{q} - \mathbf{G}$, \mathbf{G} — вектор обратной решетки твердого раствора, λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $\langle \dots \rangle_{\phi, \gamma}$ — 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

$$\langle \mathbf{q} \mathbf{A}_Q \rangle_{\phi, \gamma} = \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\phi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\mathbf{q} \mathbf{A}_Q) \cos \gamma d\gamma,$$

$$\langle (\mathbf{qA}_Q)^2 \rangle_{\phi,\gamma} = \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\phi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\mathbf{qA}_Q)^2 \cos \gamma d\gamma,$$

$$\gamma_0 = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{\sin \phi}{\sqrt{1 + \sin^2 \phi}} \right).$$

Значения параметров решетки a для изучавшихся сплавов находились по рефлексам дифрактограммы на больших углах рассеяния. Упругие постоянные Ni и Pt брались из [12]. Тепловое диффузное рассеяние рассчитывалось согласно [13].

Атомные факторы и дисперсионные поправки никеля и платины брались из [14] и [15] соответственно.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты измерений интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей за вычетом побочных компонент сплавом Ni–14 ат.% Pt приведены на рис. 2. Видно, что в первом интервале углов в районе возможных сверхструктурных рефлексов (100) и (110), расположенных соответственно на углах 25° и 35° по 2Θ, наблюдается яркий диффузный максимум. В последующих интервалах значения интенсивности оказались малыми по величине и слабо осциллирующими. Подобные изменения интенсивности ДРРЛ свидетельствуют о существовании в сплаве Ni–14 ат.% Pt ближнего порядка. Значения параметров ближнего порядка α_i для сплава Ni–14 ат.% Pt для первых шести координационных сфер находились из экспериментальной зависимости интенсивности диффузного рассеяния от угла 2Θ (рис. 2) методом наименьших квадратов

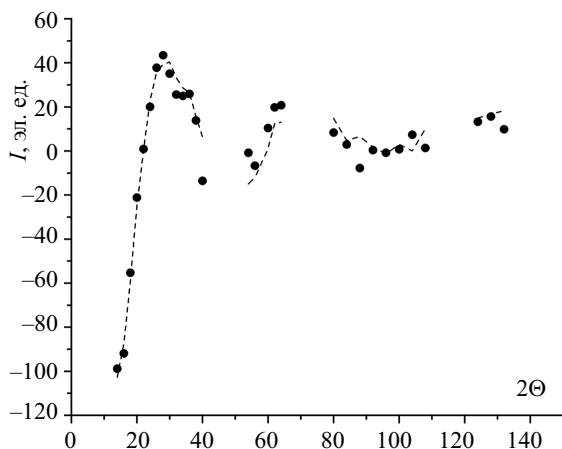


Рис. 2. Зависимость интенсивности диффузного рассеяния от угла рассеяния 2Θ сплавом Ni–14 ат.% Pt: ● — эксперимент, --- — синтез

Таблица. Экспериментальные значения параметров ближнего порядка, энергии упорядочения для сплава Ni–14 ат.% Pt, параметры ближнего порядка для сверхструктуры $L1_2$

i	lmn	$\alpha_i^{\text{экспер}}$	V_i , мэВ	$\alpha_i(L1_2)$
1	110	–0.044	51.6	–0.333
2	200	0.166	–142.4	1
3	211	0.000	–28.1	–0.333
4	220	0.013	11.3	1
5	310	–0.013	–103.5	–0.333
6	222	0.120	–9.5	1

и приведены в таблице. Видно, что значения параметров ближнего порядка для первой и пятой координационных сфер оказались отрицательными, а для второй, четвертой и шестой — положительными. Такое чередование знаков α_i совпадает с чередованием знаков параметров ближнего порядка для сверхструктуры $L1_2$ (см. последний столбец таблицы). Подобное совпадение знаков параметров ближнего порядка говорит о том, что в сплаве Ni–14 ат.% Pt существует ближний порядок по типу сверхструктуры $L1_2$.

Достоверность найденных значений параметров ближнего порядка α_i проверялась обратным пересчетом, т.е. восстановлением значений исходной интенсивности в зависимости от угла скольжения (синтезированная кривая). Эта зависимость также приведена на рис. 2. Видно, что синтезированная кривая близка к экспериментальной кривой, что является одним из критериев достоверности найденных значений параметров ближнего порядка α_i . Близость синтезированной кривой к экспериментальной зависимости интенсивности ДРРЛ от угла рассеяния можно показать расчетом коэффициента множественной корреляции [16]. Значение этого коэффициента в наших расчетах равно 0.96 и близко к единице, что указывает на качественность использованной модели расчетов.

По значениям параметров ближнего порядка и энергий упорядочения, приведенным в таблице, с использованием соотношения (2) оценивалось значение энергии ближнего порядка E_{SRO} . При этом значения энергий упорядочения V_i рассчитывались по следующей схеме. Вначале с использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка α_i находились значения функции $\alpha(\mathbf{k}) = \sum_r \alpha(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Далее с помощью выражения (1) определялись значения функции $V(\mathbf{k})$ для значений \mathbf{k} , принадлежащих неприводимой части зоны Бриллюэна. После этого находились значения энергий упорядочения $V(r_i) = \sum_k V(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)$, приведенные также в таблице. Оказалось, что они, как и параметры ближнего порядка α_i , носят знакопеременный характер. С применением найденных значений энергий упорядочения, с использованием выражения (2) проводилась оценка энергии ближнего порядка сплава Ni–14 ат.% Pt. Она оказалась отрицательной и равной –32.2 мэВ. Полученное значение энергии ближнего порядка для сплава Ni–14 ат.% Pt говорит о том, что ближний порядок вносит заметный стабилизирующий вклад в энергию его кристаллической структуры.

Для сплавов нестехиометрических составов критическая температура фазового перехода беспорядок–порядок соответствует температуре распада неупорядоченного твердого раствора на сверхструктуру со стехиометрическим составом и на чистый элемент [6]. С применением найденных в работе значений энергий упорядочения и соотношения (3) для твердого раствора Ni–14 ат.% Pt проведена оценка температуры фазового перехода порядок–беспорядок, которая оказалась равной 35°С. Это значение не противоречит данным диаграммы состояния системы Ni–Pt, приведенной на рис. 1. Погрешность полученного значения критической температуры составляет около 30°, что обусловлено погрешностью определения параметров ближнего методом ДРРЛ [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет статических смещений атомов методом ДРРЛ М.А. Кривоглаза позволил определить параметры ближнего порядка в твердом растворе Ni—14 ат.% Pt на шести координационных сферах. В зависимости от номера координационной сферы выявлен их знакопеременный характер, свидетельствующий о существовании в сплаве ближнего порядка типа $L1_2$. По найденным значениям параметров ближнего порядка проведена оценка энергий упорядочения и критической температуры фазового перехода порядок—беспорядок. Показано, что в сплаве Ni—14 ат.% Pt ближний порядок играет стабилизирующую роль в формировании его кристаллической структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта P2016-1127 передовых исследований Монгольского государственного университета по теме «Изучение фазовых переходов и статических смещений в твердых растворах» и проекта Фонда науки и технологии при Министерстве науки, образования и культуры Монголии по теме «Изучение динамики решетки и упорядочения в интерметаллических твердых растворах».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977.
2. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. // ФММ. 1963. **16**, № 5. С. 787; Кацнельсон А.А. // Кристаллография. 1965. **10**, № 3. С. 330.
3. Диаграмма состояния двойных металлических систем / Под. ред. Н.П. Лякишева. 3. Книга 1. М.: Машиностроение, 1999.

4. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
5. Силонов В.М. Введение в микроскопическую теорию твердых растворов. М.: МГУ, физфак, 2005.
6. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
7. Clapp P. C., Moss S. C. // Phys Rev. 1966. **142**, N. 2. P. 418.
8. Schweika W., Haubold H. G. // Phys. Rev. B. 1988. **37**, N 16. P. 9240.
9. Massanskii I. V., Tokar V. I., Grishchenko T. A. // Phys. Rev. B. 1991. **44**, N 9. P. 4647.
10. Katsnelson A. A., Silonov V. M., Khwaja Farid. A. // Phys. Stat. sol. (b). 1979. **91**. P. 11.
11. Энхтор Л., Силонов В.М. К расчету критической температуры фазового перехода порядок—беспорядок в сплавах Cu—Au. Тезисы VIII Международной конференции, посвященной академика Г.В. Курдюмова «Структура и свойства перспективных материалов». Черноголовка, 27–31 октября 2014 г.
12. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982.
13. Borie B. // Acta Cryst. 1961. **14**. P. 566.
14. Hubbell J. H., Veigele Wm. H., Briggs E. A. et al. // J. Phys. Chem. Data. 1973. **4**, N 3. P.471.
15. Cromer T., Liberman P. // J. Chem. Phys. 1970. **53**, N 5. P. 1891.
16. Дрейнер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1986.
17. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А., Силонов В.М. Некоторые систематические ошибки в определении параметров ближнего порядка. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. **XIV**. 1974.

Short-Range Order and Its Energy Characteristics in the Ni—14 at % Pt Alloy

L. Enkhtor^{1,a}, V. M. Silonov^{2,b}

¹Department of Physics, School of Science and Arts, National University of Mongolia. Ulaanbaatar 201646, Mongolia.

²Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^aenkhtor@num.edu.mn, ^bsilonov_v@mail.ru.

The diffuse scattering of X-rays is used to study the short-range order in a polycrystalline solid solution of Ni—14 at % Pt. Its parameters are determined on the initial six coordination spheres. We experimentally prove that shortrange order of the $L1_2$ type occurs. The ordering energies for the considered coordination spheres are estimated. The stabilizing role of short-range order in the formation of the crystal structure of Ni—14 at % Pt alloy is shown. The temperature of the order—disorder phase transition is estimated.

Keywords: short-range order, size effect, X-ray diffuse scattering, ordering energy, critical temperature of phase transition.

PACS: 61.05.C, 61.66.Dk.

Received 28 May 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. **74**, No. 2. Pp. 181–185.

Сведения об авторах

1. Лхамсүрэн Энхтор — канд. физ.-мат. наук, профессор; e-mail: enkhtor@num.edu.mn.
2. Силонов Валентин Михайлович — доктор физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник, профессор; тел.: (495) 939-43-08, e-mail: silonov_v@mail.ru.