

О.С. Роїк, С.М. Галушко, В.П. Казіміров, О.В.Самсоніков, В.Е.Сокольський

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ Al—Cu

Проведено рентгенодифракційне дослідження структури розплавів системи Al—Cu з вмістом 0, 14, 25, 30, 40 та 100 % ат. Cu при температурах поблизу лінії ліквідусу. Методом оберненого Монте-Карло, з використанням експериментальних кривих структурного фактору (СФ), реконструйовані структурні моделі, з яких розраховані парціальні характеристики локального впорядкування атомів у розплавах. Встановлено, що існування передпіку на кривих СФ є наслідком кореляції в положенні атомів міді на відстані 4.7 Å, що переважно реалізуються в політетраедричних кластерах ікосаедричного типу, суттєво збагачених, у порівнянні із складом розплаву, атомами міді. Характер впорядкування атомів у кластерах визначає структуру та властивості розплавів Al—Cu в цілому. Помітне скорочення міжатомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності.

Квазікристали як новий та перспективний клас матеріалів, в яких реалізуються осі симетрії 5-, 8-, 10- та 12-го порядків, вперше були знайдені в бінарних сплавах Al—3d-перехідний метал [1] при значному (>65 % ат.) вмісті алюмінію. Однією з особливостей структур квазікристалів є наявність коротких відстаней між атомами алюмінію та перехідного металу, що вказує на пріоритетність взаємодії між атомами різного сорту. Оскільки квазікристалічні фази отримують методом швидкого загартовування розплавів, слід очікувати наявності кореляції між структурою розплаву та відповідної твердої фази. Для підтвердження цього припущення нами проведено цикл досліджень структури розплавів подвійних та потрійних систем на основі алюмінію з 3d-перехідними металами. Результати дослідження розплавів системи Al—Cu в області складів, багатих алюмінієм, є предметом даного повідомлення. Слід зауважити, що хоча в цих сплавах квазікристали не виявлені, в потрійних сплавах на її основі вони зафіксовані [2].

З літератури [3] відомо, що термодинамічні властивості розплавів характеризуються значними від'ємними відхиленнями від ідеальності, а абсолютні значення ентальпії та енергії Гіббса змішування зміщені в бік сплавів, багатих міддю. В роботі [4] встановлено, що ізотерма (1373 К) питомого об'єму розплавів також характеризується від'ємними відхиленнями від адитивної залежності, а на ізотермі електричного опору спостерігається максимум приблизно при 25 % ат. Al [5]. Таким чином, в рідких сплавах зберігається пріоритетність взаємодії між атомами різного сорту, що в певній мірі корелює з діаграмою фазових рівноваг, на якій присутній ряд інтерметалідних сполук [6].

Рентгенодифракційне дослідження розплавів системи Al—Cu проведено при температурі при-

близно на 50 °С вище лінії ліквідусу із вмістом 0, 14, 25, 30, 40 та 100 % ат. Cu. Сплави готувалися із алюмінію марки А999 та електролітичної міді шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання отримані методом "на відбиття" від вільної поверхні розплавів на автоматичному θ - θ дифрактометрі з використанням монохроматизованого $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання. Із отриманих кривих інтенсивності були розраховані криві структурного фактору $a(s)$ (рис. 1). Як видно, додавання міді приводить до помітного зсуву першого максимуму кривих $a(s)$ в напрямку більших значень вектора дифракції s , що найбільш характерно для розплавів з вмістом ≤ 25 % ат. Cu. Другою особливістю кривих $a(s)$ є наявність передпіку в області малих значень вектора дифракції ($1\text{--}2 \text{ \AA}^{-1}$), положення якого (s_p) знаходиться в межах $1.6\text{--}1.7 \text{ \AA}^{-1}$. По-

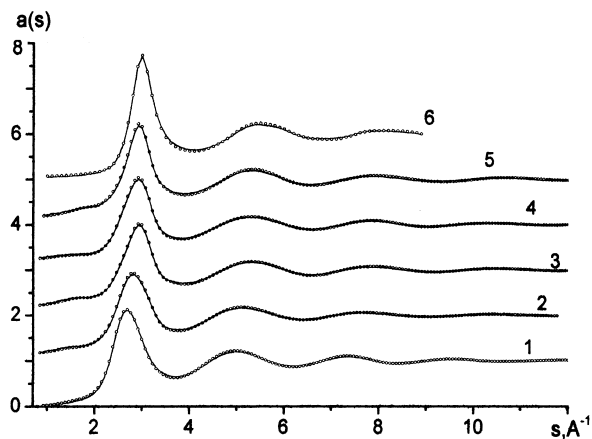


Рис. 1. Експериментальний (точки) і модельний (суцільна лінія) структурні фактори для розплавів Al—Cu: 1 — 0; 2 — 14; 3 — 25; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 100 % ат. Cu.

мітне зростання інтенсивності передпіку спостерігається при збільшенні концентрації міді від 14 до 25 % ат., що узгоджується з результатами роботи [7]. Існування передпіку виявлено і в бінарних розплавах Al—Ni, Al—Fe [8, 9], однак у цих системах він є значно більший за інтенсивністю.

Значення структурних параметрів розплавів s_1 — положення, $a(s_1)$ — висота першого максимуму кривих $a(s)$ відповідно та R_1 — найбільш імовірної міжатомної відстані, розрахованої з кривих парного розподілу атомів $g(r)$, наведено в таблиці.

Структурні параметри розплавів Al—Cu

Cu, % ат.	T, К	s_1 , Å ⁻¹	$a(s_1)$	Å			
				R_1	R_1 (Al—Al)	R_1 (Al—Cu)	R_1 (Cu—Cu)
0	973	2.68	2.12	2.78	2.78	—	—
14	943	2.81	1.77	2.66	2.66	2.69	2.80
25	943	2.89	1.91	2.60	2.59	2.62	2.69
30	983	2.91	1.92	2.61	2.60	2.61	2.69
40	1083	2.93	2.21	2.60	2.58	2.60	2.66
100	1393	3.0	1.66	2.54	—	—	2.54

З отриманих даних можна зробити висновок, що найбільш суттєва зміна локального оточення атомів у розплавах відбувається при переході від рідкого алюмінію до розплаву з вмістом 14 % ат. Cu. При цьому спостерігається різке зростання s_1 і одночасне зменшення R_1 , що вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносортовними атомами у формуванні структури та властивостей розплавів. Навпаки, добавка алюмінію до міді приводить до менш помітних змін структури розплавів. Отримані значення R_1 узгоджуються з результатами роботи [10], в якій, однак, не зафіксовано існування передпіку на кривих СФ. На лівій гілці першого максимуму кривих СФ розплавів з вмістом 14 та 25 % ат. Cu (рис. 1) проявляється асиметрія, яка співпадає з областю існування першого піку кривої $a(s)$ рідкого алюмінію та вказує на присутність у розплавах елементів його структури.

Структурні моделі розплавів були реконструйовані з експериментальних кривих СФ за допомогою методу оберненого Монте-Карло [11—13]. Узгодженість розрахованих та експериментальних кривих СФ (рис. 1) вказує на адекватність отриманих моделей реальній структурі досліджуваних розплавів. Наявність моделей у вигляді масиву

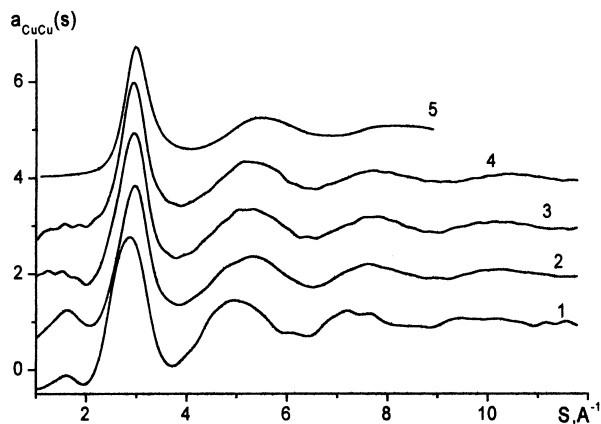


Рис. 2. Парціальні криві структурного фактору $a_{\text{CuCu}}(s)$ для розплавів системи Al—Cu: 1 — 14; 2 — 25; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 100 % ат. Cu.

координат атомів дало можливість розрахувати парціальні криві СФ ($a_{ij}(s)$) (рис. 2), парного розподілу атомів $g_{ij}(R)$ та значення міжатомних відстаней $R_{1(i-j)}$ (табл. 1), які використовувалися при аналізі локальної структури атомів.

Аналіз отриманих даних показав, що найбільш чітко передпік виділяється на кривих $a_{\text{CuCu}}(s)$ (рис. 2). З рівняння Еренфеста ($R_p s_p = 7.73$, де s_p — положення передпіку) випливає, що існування передпіку обумовлене наявністю кореляції в положенні атомів міді на відстані ~ 4.7 Å. У меншій мірі передпік виділяється на кривій $a_{\text{AlCu}}(s)$. Таким чином, можна стверджувати, що основний внесок у формування передпіку на експериментальних кривих СФ дають кореляції у розташуванні атомів міді. Внесок позиційної кореляції в положенні інших атомів суттєво менший. Збереження певною частиною атомів алюмінію у бінарному розплаві впорядкування по типу чистого алюмінію, як вказувалося вище, підтверджується характером відповідних парціальних кривих: на першому максимумі кривих $a_{\text{AlAl}}(s)$ спостерігається значна асиметрія саме в області першого піку СФ чистого алюмінію.

Для аналізу локальної структури атомів конфігураційний простір моделей розбивався на поліедри Вороного (ПВ) та симплекси Делоне (СД) з подальшим розрахунком кривих розподілу топологічних та метричних характеристик ПВ [14]. До найбільш інформативних метричних характеристик відносяться розподіл математичного сподівання коефіцієнту сферичності $K_{\text{сф}}$ ($K_{\text{сф}} = 36\pi V^2/S^3$, де V — об'єм, S — площа поверхні ПВ) та його середньоквадратичного відхилення (σ), що показані на рис. 3, а також вміст поліедрів з топологічними

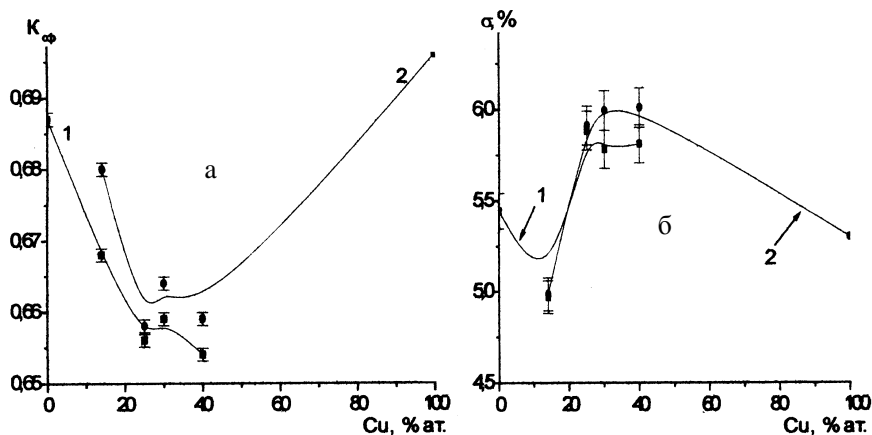


Рис. 3. Концентраційні залежності математичного сподівання $K_{\text{сф}}$ (а) та його середньоквадратичного відхилення σ (б) для ПВ, побудованих навколо атомів Al (1) та Cu (2).

індексами $n_4 n_5 n_6$. Розрахунок похибки зазначених характеристик проводився з урахуванням того, що кожна із отриманих моделей розплавів є лише однією із можливих структурних конфігурацій, що описують даний експериментальний структурний фактор, тобто є об'єктом так званої миттєвої структури, яка задається сукупністю миттєвих положень частинок в один і той же момент часу [15]. Якщо система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, то кожна із таких конфігурацій представляє систему в одному із доступних станів, тобто є складовою ансамблю Гіббса [16]. Тому метричні та топологічні характеристики розбиття ПВ та СД, що використовувалися нами в аналізі даних, є випадковими величинами, які можуть коливатись у певному діапазоні при переході від однієї конфігурації ансамблю до іншої. Для оцінки похибки було згенеровано 10 моделей, що описують один і той же експериментальний СФ розплаву $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$. Всі вихідні конфігурації задавалися випадковим чином і містили по 5 тисяч атомів. Моделювання здійснювалось до отримання рівноважних конфігурацій, у яких було однакове узгодження з експериментальними даними. Отримані модельні конфігурації розбивались на ПВ та СД і проводився описаний вище аналіз їх характеристик. Із отриманих розподілів зазначених величин були знайдені їх середньоквадратичні відхилення, які приймалися за похибку розрахованих значень топологічних індексів та метричних характеристик ПВ та СД.

Як видно із отриманих залежностей (рис. 3), розраховані величини досягають екстремальних значень в області розплаву з вмістом 30 % ат. Cu. Більш низькі, у порівнянні з чистими компонен-

тами, значення кількості ПВ із топологічними індексами $n_4 n_5 n_6$ та $K_{\text{сф}}$ свідчать про розрихлення структури рідких сплавів. Отримані значення величини σ (рис. 3, б), по-перше, підтверджують цей висновок, а, по-друге, вказують на зростання структурної неоднорідності при переході від чистих компонентів до бінарних розплавів.

Перколяційне дослідження сітки Вороного на отриманих моделях полягало у зафарбовуванні тих вузлів сітки, для яких міри тетраедричності (Т) або октаедричності (О) менші деяких порогових значень (наприклад, якщо $T < 0.018$) [14]. Такий підхід виявляється продуктивним, оскільки вузли сіток Вороного (центри СД) і Делоне (центри ПВ) безпосередньо пов'язані із характером просторового розташування атомів. Це дало можливість виділити найбільш характерні політетраедричні кластери в розплавах, утворені атомами різного типу із вказаною мірою Т. Характерною ознакою цих кластерів є наявність пентагональних кілець, сформованих атомами алюмінію та міді. Виявилося, що незважаючи на переважаючий вміст алюмінію в розплаві, внесок атомів міді у побудову таких кластерів досить суттєвий. При переході від розплаву $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$ до $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$ кількість атомів, які беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів, зростає від 5.3 до 7.2 % (рис. 4). Аналіз розподілу відстаней між атомами в кластерах підтверджує раніше висловлене припущення про

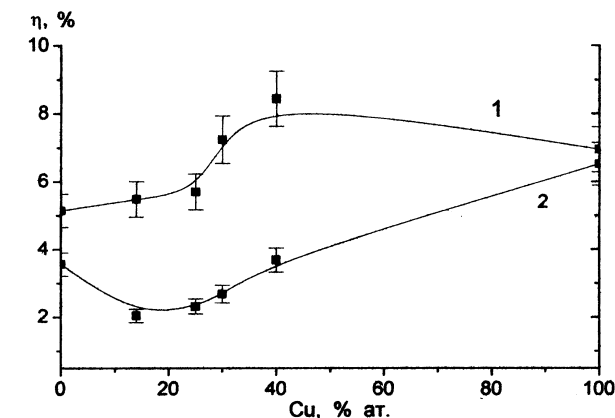


Рис. 4. Концентраційні залежності частки атомів (η , %), що входять до складу замкнених політетраедричних (1) та поліквартоктаедричних (2) кластерів.

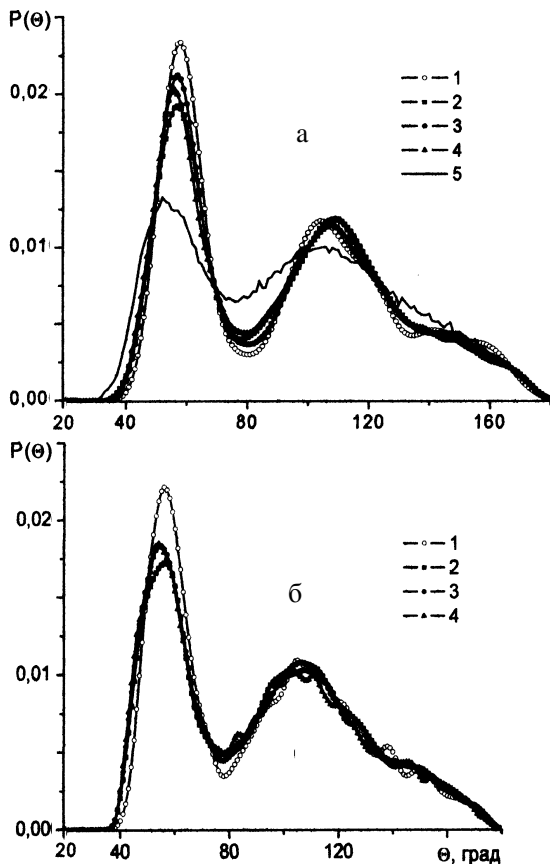


Рис. 5. Криві $P(\theta)$ у зв'язках Cu—Cu—Cu (а) та Al—Cu—Al (б) для першої координаційної сфери атомів у розплавах Al—Cu: 1 – 14; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 100 % ат. Cu.

існування кореляції в положенні атомів міді на відстані ~ 4.7 Å, що спричиняє появу передпіку на кривих СФ.

Розраховані криві розподілу кута в зв'язках Cu—Cu—Cu (рис. 5, а) вказують на те, що ступінь впорядкованості атомів міді в розплавах значно вищий, ніж у рідкій міді, в той час як ступінь впорядкованості атомів алюмінію залишається незмінним. Більше того, розраховані аналогічні криві для зв'язків Al—Cu—Al (рис. 5, б) вказують на суттєвий впорядковувачий вплив атомів міді на розподіл найближчих атомів алюмінію. Отримані результати, на наш погляд, обумовлені тим, що вміст міді в політетраедричних кластерах, утворених різносортовими атомами для розплавів складу $Al_{86}Cu_{14}$ та $Al_{75}Cu_{25}$, становить, відповідно, 30 та 52 % ат. і значно перевищує її вміст у розплавах, що характерно для всього концентраційного інтервалу (рис. 6), тобто можна говорити про хімічне впорядкування атомів різного сорту. Співвідношення між атомами Al та Cu в політетраедричних кластерах розплаву складу $Al_{86}Cu_{14}$

становить 1:2.33, тобто близьке до 1:2. Це дає можливість зробити припущення, що локальний порядок у флуктуаційних областях підвищеної густини, якими є вказані кластери, близький до інтерметаліду Al_2Cu . Дійсно, координаційним поліедром атома Cu в Al_2Cu є тетрагональна антипризма з двома додатковими вершинами $[CuAl_8Cu_2]$, в якій присутні пентагональні кільця з атомів різного сорту [17], а співвідношення атомів Al та Cu становить $8:3=1:2.67$, що досить близьке до значення, отриманого для політетраедричних кластерів розплаву складу $Al_{86}Cu_{14}$. Кількість атомів, що входять до складу політетраедричних кластерів бінарних розплавів, помітно більша, ніж в чистих компонентах (рис. 4), а характер пакування атомів в них є визначальним у формуванні структури та властивостей розплавів Al—Cu в цілому.

Проведене дослідження дозволяє зробити ряд висновків щодо характеру впорядкування атомів у розплавах Al—Cu. Найбільш істотні зміни у впорядкуванні атомів відбуваються в області із переважним вмістом алюмінію. Суттєве скорочення між-атомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності. Це вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносортовими атомами в енергетиці взаємодії між атомами розплавів. Існування передпіку на кривих СФ є наслідком кореляції в положенні атомів міді на відстані 4.7 Å, які знаходяться в складі політетраедричних кластерів, утворених атомами обох типів. Характерною ознакою вказаних кластерів є суттєво більший (у 2 рази) вміст атомів міді у порівнянні з вихідним складом сплавів, що поширюється на всю концентраційну область та передбачає хімічне впорядкування атомів обох типів. В досліджених роз-

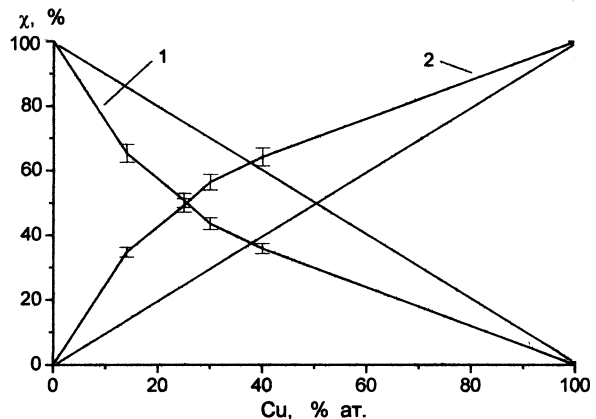


Рис. 6. Вміст атомів Al (1) та Cu (2) (χ , %) в політетраедричних кластерах розплавів Al—Cu.

плавах реалізується більш високий ступінь впорядкованості атомів міді у порівнянні з чистою міддю, що приводить і до більш впорядкованого розподілу атомів алюмінію з найближчого оточення атомів міді.

РЕЗЮМЕ. Проведено рентгенодифракційне дослідження структури расплавов системи Al—Cu з содержанием 0, 14, 25, 30, 40 и 100 % ат. Cu при температурах вблизи линии ликвидуса. Методом обратного Монте-Карло, с использованием экспериментальных кривых структурного фактора (СФ), реконструированы структурные модели, согласно которым рассчитаны парциальные характеристики локального упорядочения атомов в расплавах. Установлено, что существование предпика на кривых СФ есть следствие корреляции в положении атомов меди на расстояниях 4.7 Å, которые преимущественно реализуются в политетраэдрических кластерах икосаэдрического типа, существенно обогащенных, в сравнении с составом расплава, атомами меди. Характер упорядочения атомов в кластерах определяет структуру и свойства расплавов Al—Cu. Заметное сокращение межатомных расстояний коррелирует с характером концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов, которые указывают на существенные отрицательные отклонения от идеальности.

SUMMARY. Structure of Al—Cu liquid alloys with 0,14,25,30,40 % at. Cu has been studied by X-ray diffraction at temperatures near liquidus. The structural models of liquid alloys have been reconstructed by means of Reverse Monte-Carlo method with use of experimental curves of the structural factor (SF). The partial characteristics of local ordering of atoms in alloys were calculated from these models. It have been established, that the prepeak on the experimental SF curves is caused by a correlation in arrangement of copper at a distances of about 4.7 Å atoms in polytetrahedral clusters of icosahedral type. These clusters more enriched atoms of copper in comparison with melt composition. Character of atomic ordering in clusters defines structure and properties of liquid Al—Cu alloys. The significant decreasing of interatomic distances corre-

lates with concentration dependence of thermodynamic properties of melts that points on deviations from ideality.

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. // Phys. Rev. Lett. -1984. -**53**, № 20. -P. 1951—1954.
2. Grushko B., Wittmann R., Urban K. // Phil. Mag. Letters. -1993. -**67**, № 1. -P. 5—33.
3. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. -М.: Металлургия, 1983.
4. Найдич Ю.В., Еременко В.Н., Кириченко Л.Ф. // Журн. неорган. химии. -1962. -**7**, вып. 2. -С. 333—336.
5. Bretonnet J.-L., Auchet J., Gasser J.-G. // J. Non-Cryst. Solids. -1990. -**117—118**, № 1. -P. 395—398.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справ.: в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.
7. Brillo J., Bytchkov A., Egry I. et al. // J. Non-Crystalline Solids. -2006. -**352**, № 38—39. -P. 4008—4012.
8. Роук А.С., Самсонников А.В., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Металлы. -2006. -№ 3. -С. 24—31.
9. Ильинский А.Г., Слюсаренко С.И., Слуховский О.И., Кабан И.Г. // Металлофиз. новейших техн. -2001. -**23**, № 8. -С. 1127—1136.
10. Vahvaselka K.S. // Phys. stat. sol. (a). -1984. -**83**, № 1. -P. 103—111.
11. McGreevy R.L., Pusztai L. // Mol. Simulation. -1988. -№ 1. -P. 359—367.
12. McGreevy R.L. // J. Phys.: Condens. Matter. -2001.-**13**, № 46. -P. R877—R913.
13. Роук А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**, № 4. -С. 682—691.
14. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. -Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000.
15. Наберухин А.И. // Журн. структур. химии. -1981. -**22**, № 6. -С. 62—80.
16. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. -М.: Наука, 1977.
17. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. -М.: Наука, 1977.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.02.2007

UDC 548.5

A.P. Voronov, V.B. Distanov, A.D. Roshal

KDP CRYSTALS MODIFIED WITH ORGANIC MOLECULES: LUMINOPHORE EMBEDDING CRITERATION

Experimental study results on the conditions of KDP single crystal growing doped by organic luminophors have been presented. A possible coherent conjugation scheme for crystal-chemical parameters of KDP lattice with some

© A.P. Voronov, V.B. Distanov, A.D. Roshal, 2008