

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.25.Mv, 61.43.Dq, 61.46.Nk, 81.40.Ef

Проблемы определения размеров кластеров в аморфных металлических материалах

Ю. В. Лепеева, Г. М. Зелинская, О. И. Слуховский, А. В. Маруняк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В работе проанализированы проблемы, связанные с определением размеров кластеров в неупорядоченных (аморфных, жидких и нанокристаллических) материалах. Описаны способы определения размеров кластеров по данным дифракционного эксперимента. Показано, что на данный момент точного метода определения этого параметра пока не существует. Наиболее точно определить размер кластеров позволяет новая дифракционная функция $f(r)$, поскольку она более чувствительна к нему по сравнению с другими дифракционными функциями интенсивности.

У роботі проаналізовано проблеми, пов'язані з визначенням розмірів кластерів у неупорядкованих (аморфних, рідких та нанокристалічних) матеріалах. Описано способи визначення розмірів кластерів за даними дифракційного експерименту. Показано, що дотепер точного методу визначення цього параметра немає. Більш точно визначити розмір кластерів уможливило нова дифракційна функція $f(r)$, оскільки вона більш чутлива щодо нього в порівнянні з іншими дифракційними функціями інтенсивності.

The problems concerning determination of the clusters' sizes in disordered (amorphous, liquid and nanocrystalline) materials are analysed. Based on the diffraction data, ways of determination of the sizes of clusters are described. As shown, until now, there is not the method of determination of such parameter. The new diffraction function $f(r)$ allows determining the clusters' size more precisely, because it is more size-sensitive in comparison with other diffraction-intensity functions.

Ключевые слова: размеры кластеров, атомная структура, аморфное состояние.

(Получено 10 декабря 2013 г.; окончат. вариант — 11 апреля 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время хорошо известно, что свойства аморфных материалов существенно зависят: от компонентов, содержащихся в сплаве и их концентрации, от типов структурных составляющих (кластеров), их компонентного состава, размеров, типа упаковки атомов в них, их объемной доли в исследуемом объекте. Также хорошо известно, что все эти характеристики, и прежде всего размеры кристаллических зерен, существенно влияют на такие важные механические свойства, как прочность, твердость и пластичность, особенно в поликристаллических аналогах аморфных систем.

Ввиду вышесказанного, разработка методов точного определения всех этих характеристик очень актуальна. В данной работе, остановимся только на современном состоянии определения размеров кластеров в аморфных материалах.

Размер кластеров, на наш взгляд, является наиболее фундаментальной характеристикой аморфных материалов, поскольку именно этот параметр влияет на температуру начала кристаллизации и скорость процесса, а также на ширину интервалов термической стабильности, точнее, на верхнюю границу этих интервалов. Поэтому в этой статье мы и остановимся лишь на современном состоянии вопроса определения именно этой характеристики. Забегая вперед, отметим, что пока точного метода определения этого параметра нет. По высоте максимумов дифракционных функций интенсивности (ФИ) и функций радиального распределения атомов (ФРРА) можно судить лишь об увеличении или уменьшении размера кластеров.

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКИХ И АМОРФНЫХ МЕТАЛЛАХ

В случае поликристаллических материалов с размерами кристаллитов порядка нескольких микрон, размеры последних легко определяются даже с помощью оптических микроскопов. В случае же нанокристаллических материалов с размером кристаллических зерен от 15 нм и выше, этот параметр также более-менее точно и достаточно легко определяется, но уже с помощью электронных микроскопов [1].

Несмотря на многочисленные исследования, в которых разными методами были определены размеры структурных элементов, вопрос об адекватности используемых методик далеко не ясен. Так, в [2], при определении размера ультрадисперсных порошков железа методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, получено три существенно различных значения, которые можно охарактеризовать как: размер агрегатов, диаметр отдельной части-

цы и величина области когерентного рассеяния (ОКР). Физический и технологический смысл каждого из этих параметров различен. Использование разных рентгеновских методик или даже разных функций, аппроксимирующих профиль дифракционной линии, приводит к результатам, которые могут отличаться в 1,5–2 раза [1].

В случае же металлических материалов, в которых размеры кластеров невелики (2–4 нм), эта задача существенно усложняется [3]. К объектам с такими размерами кластеров и относятся неупорядоченные (жидкие и аморфные) материалы. Определить размеры кластеров в них с помощью микроскопов практически невозможно из-за размытия их границ. По сей день считается, что наиболее точно определить их можно лишь с помощью малоуглового рассеяния (МУР). Возможно, это так, но, к сожалению, МУР на дифракционных функциях интенсивности расплавов еще никто не наблюдал, и на дифрактограммах аморфных материалов оно тоже не всегда присутствует. Его невозможно обнаружить, если в исследуемом объекте существуют кластеры разных размеров и все размеры равновероятны или же, если размеры малы или достаточно велики. В первом и втором случаях МУР распространяется на значительный интервал вектора дифракции (от 0 до 2–3 Å⁻¹) и практически параллельно оси абсцисс [4]. Помимо этого, интенсивность МУР в этой области очень мала, поэтому определить размеры более-менее точно в этом случае практически невозможно. При увеличении размеров кластеров, область распространения МУР по оси абсцисс постепенно сокращается, но зато интенсивность вблизи нуля возрастает, а за-

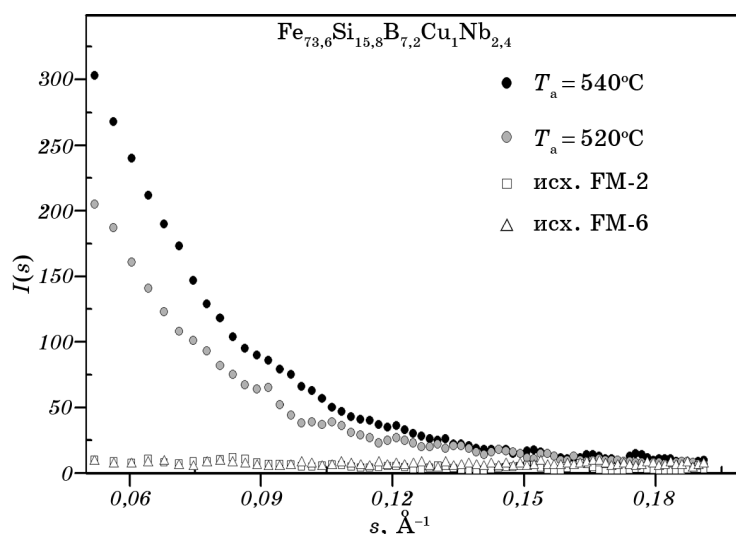


Рис. 1. Интенсивность МУР исходных и отожженных образцов сплавов типа Finemet [4].

тем, по экспоненте спадает вниз. Чем больше размер кластеров, тем более крутая экспонента (рис. 1).

При определенных размерах интервал распространения МУР по оси абсцисс становится настолько узким, что оно полностью совпадает с первичным пучком рентгеновского излучения и выделить его невозможно. Все это наглядно иллюстрирует рис. 1.

Мы пытались определить размеры кластеров в аморфных материалах с помощью сканирующего туннельного микроскопа [5]. Эта попытка, по нашему мнению, тоже оказалась не совсем удачной из-за сильного размывания границ кластеров.

Исследуя структуру природных углей [6], мы столкнулись с таким типом малоуглового рассеяния, которого на металлических объектах никогда не наблюдали (рис. 2). На дифрактограммах, приведенных на рис. 2, в области МУР наблюдается четкий максимум высокой интенсивности, намного превышающий первый максимум ФИ рассеянного рентгеновского излучения на атомах кластеров. В этом случае способ определения размеров кластеров, который использовался для данных, приведенных на рис. 1, не применим.

Учитывая все изложенное, многие исследователи искали способы определения размеров кластеров по данным дифракционного эксперимента. Был разработан метод, основанный на использовании функций интенсивности, а точнее, первого максимума этих функ-

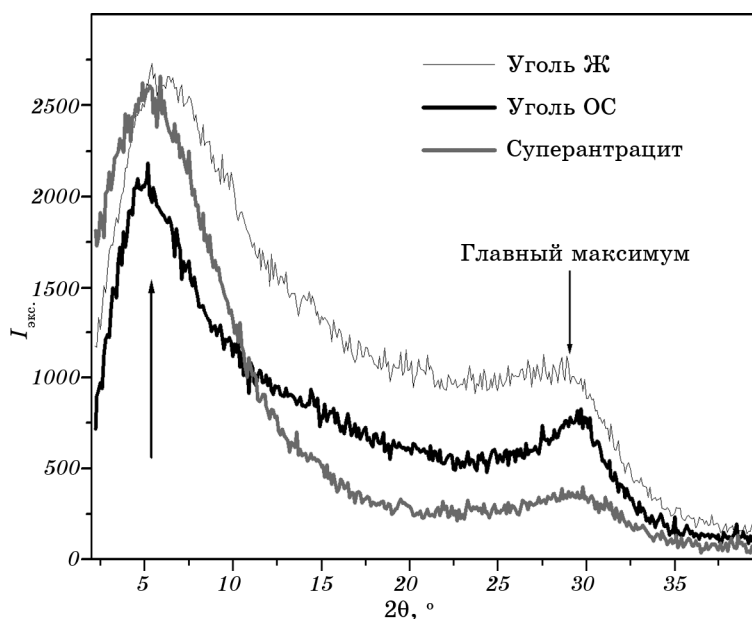


Рис. 2. Фрагмент дифрактограмм углей, полученных в CoK_α -излучении [6].

ций — метод Селякова–Шеррера [3, 7]. Метод разрабатывался для определения размеров кристаллических зерен в поликристаллических материалах. Основывался он на допущении, что при уменьшении размера зерен возрастает доля рентгеновского излучения, рассеянного с отклонением от закона Вульфа–Брэгга, вследствие чего и наблюдается уширение дифракционных максимумов. Размер зерен для поликристаллических объектов в методе Селякова–Шеррера определяется по формуле:

$$L_c = \frac{k\lambda}{B_{hkl} \cos \vartheta_{hkl}}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, k — коэффициент, зависящий от формы частиц и симметрии (обычно полагают $k = 1$), B_{hkl} — ширина на половине высоты отражения с индексами (hkl) , ϑ_{hkl} — половина угла рассеяния рентгеновского излучения плоскостями с соответствующими индексами (hkl) . При определении размеров кристаллических зерен разных объектов в этом выражении изменяется только параметр B_{hkl} . Позже, по-видимому, не найдя ничего лучшего, это уравнение стали использовать и для определения размеров кластеров в металлических материалах в аморфном и жидком состояниях. Считается, что значение L_c равно размеру кластера, поскольку предполагается, что последний не «разбивается» на более дисперсные фрагменты и, соответственно, состоит из одной ОКР.

Существует еще одно уравнение для оценки R_0 (радиуса области упорядочения) — уравнение Вайнштейна [8, 9]. Уравнение получено из допущения, что плавление твердых тел происходит, когда среднеквадратичное смещение атомов из положения равновесия достигает 0,20–0,25 среднего межатомного расстояния и распределение интенсивности в максимумах носит гауссовский характер [8]. Уравнение имеет вид:

$$\Delta s = 1,58 \frac{2\pi h^2}{R_0}, \quad (2)$$

где Δs — ширина первого максимума структурного фактора на половине высоты (рис. 3), h — порядок максимума.

Функция радиального распределения атомов также позволяет получать сведения о расстояниях R_0 , на которых еще заметно упорядоченное расположение атомов (далее распределение приближается к среднему) [11]. Однако, если дифракционные кривые исследованных объектов представляют собой широкие размытые максимумы и нет достаточно надежных способов их разложения на составляющие, то по формуле (2) или по затуханию ФРРА возможно определить лишь нижний предел R_0 (радиуса области упорядоче-

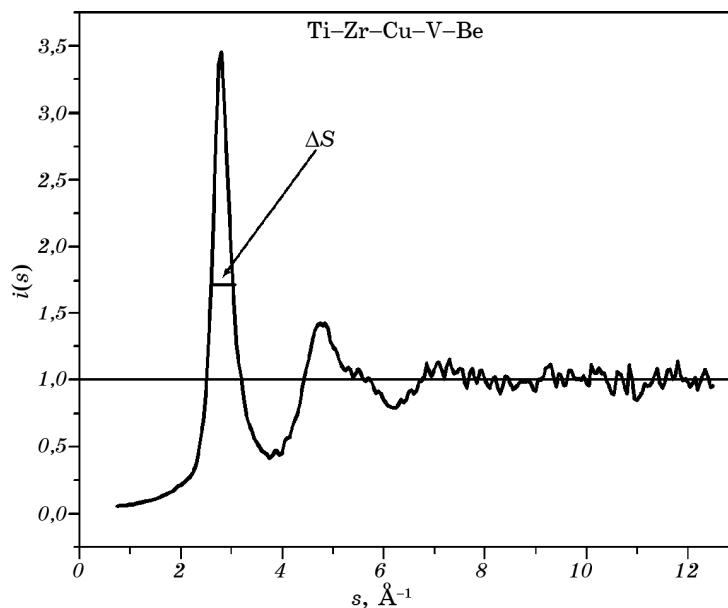


Рис. 3. Структурный фактор аморфного образца Ti-Zr-Cu-V-Be [10].

ния).

Так, в [10] для образца Ti-Zr-Cu-V-Be радиус области упорядо-

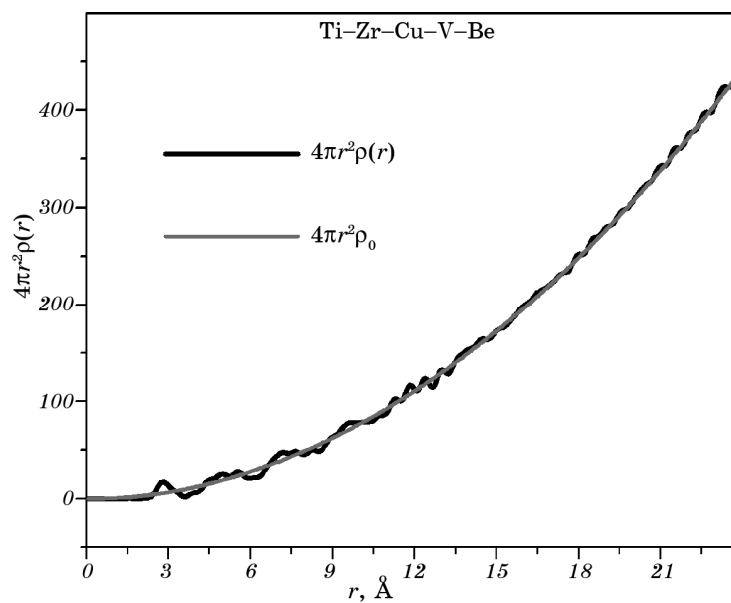


Рис. 4. Функция радиального распределения для образца Ti-Zr-Cu-V-Be [10].

чения R_0 , определенный по формуле (2) и по затуханию ФРРА (рис. 4), составил 23,6 Å и 23,7 Å соответственно. Как видно, оба значения достаточно хорошо коррелируют друг с другом.

Чтобы оценить, можно ли более-менее точно определить размеры кластеров в аморфных материалах и кристаллических зерен в поликристаллах используя уравнения (1) и (2), нужно проанализировать, от чего зависит полуширина дифракционного максимума.

Полуширина существенно зависит от интенсивности дифракционного максимума. Чем выше максимум (3), тем уже его ширина на половине высоты. В монографии [12] интегральная интенсивность дифракционного максимума для поликристаллического объекта (съемка по Брэггу–Брентано) описывается следующим выражением:

$$I_{hkl} = kP(\vartheta_{hkl})F_{hkl}^2(2\mu)^{-1}p_{hkl}, \quad (3)$$

где k — постоянная для всех брэгговских отражений величина, $P(\vartheta_{hkl})$ — угловой фактор, F_{hkl}^2 — атомный фактор, μ — коэффициент линейного поглощения, p_{hkl} — фактор повторяемости. Из уравнения следует, что интегральная интенсивность, а, следовательно, и полуширина отражений будет зависеть не только от размеров, но и от других факторов. Ожидать, что простое уравнение (1) может обеспечить приемлемую точность определения размеров кристаллических зерен даже в случае поликристаллических образцов, не приходится.

В случае расплавов и аморфных материалов его использование представляется еще менее эффективным. Действительно, для обоих состояний расчет можно выполнять только по первому максимуму функций интенсивности, под который для большинства практически важных сплавов попадают отражения от нескольких типов кластеров с разными наиболее вероятными межатомными расстояниями и разными размерами кластеров. Понятно, что уравнение (1) не учитывает такую ситуацию. К этому следует добавить, что съемка дифрактограмм при исследовании МУР выполняется в мягком излучении (CoK_α , CuK_α или FeK_α). Мы уже давно пришли к выводу, что все важные расчеты необходимо выполнять с использованием дифрактограмм, приведенных к электронным единицам, в противном случае ошибка может быть очень большой. При съемке же дифрактограмм в мягком излучении, привести корректно функции интенсивности к электронным единицам не представляется возможным. Так, на рис. 5, а приведены две экспериментальные дифрактограммы, съемка которых выполнялась в разные месяцы года и интенсивность выражена в импульсах, а на рис. 5, б — те же функции, но уже выраженные в электронных единицах. Если первые существенно различаются, то вторые полностью совпадают.

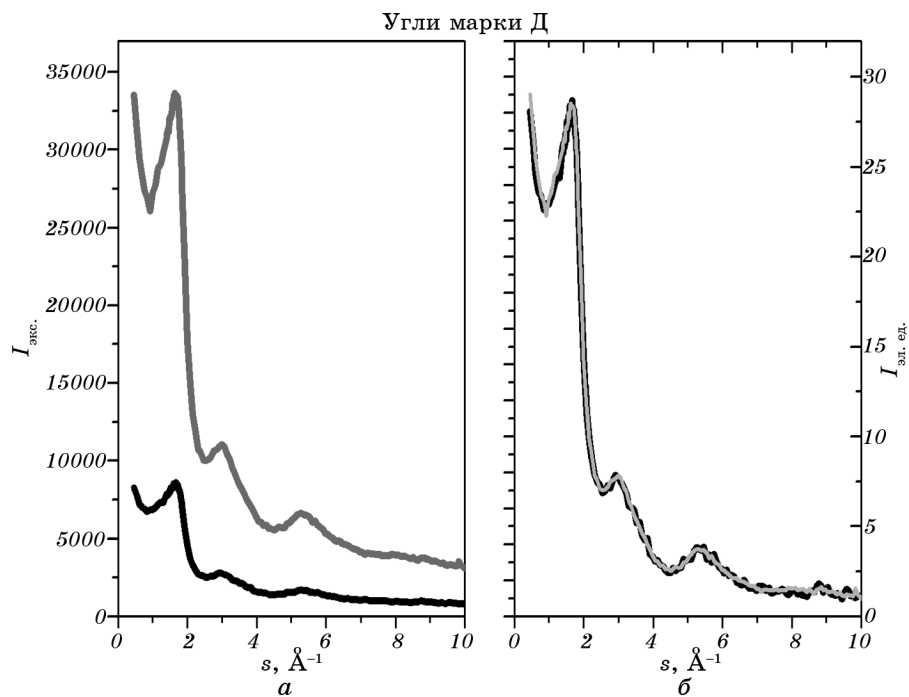


Рис. 5. Функции интенсивности угля марки Д [6].

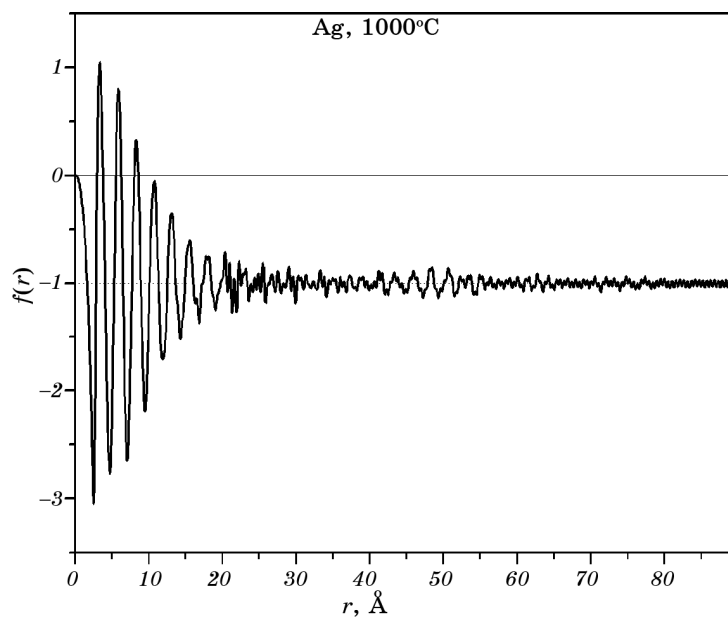


Рис. 6. График функции $f(r)$ жидкого серебра [13].

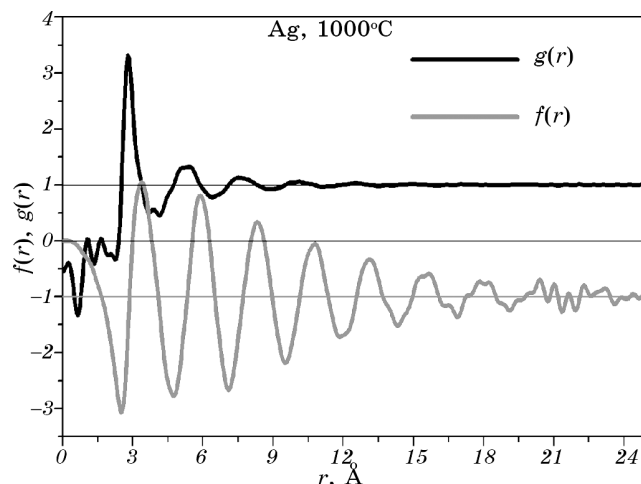


Рис. 7. Графики относительной функции радиального распределения атомов (черная линия) и функции $f(r)$ (серая линия) жидкого серебра [13].

В некоторых случаях оценить размеры кластеров более-менее точно можно с использованием функции $f(r)$, предложенной в [13], которая определяется уравнением:

$$f(r) = \int_0^r 4\pi r^2 [\rho(r) - \left(\sum_i c_i K_i\right)^2 \rho_0] dr = \int_0^r \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin(sr) ds dr. \quad (4)$$

График функции $f(r)$, рассчитанной до больших значений r , приведен на рис. 6. На рисунке 7 помимо этой функции представлена относительная функция радиального распределения атомов $g(r)$. Оба рисунка свидетельствуют, что радиус корреляции порядка 20 Å; следовательно, размер кластеров составит приблизительно 40 Å.

Очевидно, что сделать такой вывод по функции $g(r)$ невозможно. Несмотря на то, что чувствительность функции $f(r)$ значительно выше, чем функции $g(r)$, использовать ее для оценки размеров кластеров тоже возможно не всегда, так как и этой функции присущи те же ограничения, что и для функции $g(r)$. Если в исследуемом объекте содержатся несколько типов кластеров разного размера, функция $f(r)$ также не позволяет точно определить их действительные размеры.

3. ВЫВОДЫ

1. Все существующие на данный момент методы, в том числе и дифракционные, не всегда позволяют определить действительные размеры кластеров в неупорядоченных материалах. Поэтому разра-

ботка методов точного определения размеров кластеров остается очень актуальной.

2. Определить размер кластеров в неупорядоченных материалах с помощью МУР не всегда представляется возможным. Размер кластеров, рассчитанный по данным дифракционного эксперимента (по формуле Селякова–Шеррера, Вайнштейна или по затуханию ФРРА) в случае неупорядоченных материалов, состоящих из одного типа микрогруппировок, является их средним размером. Если структура описывается несколькими типами микрогруппировок (кластеров), то перечисленные методы позволяют определить лишь нижний предел их размера.

3. Наиболее точно определить размер позволяет новая дифракционная функция $f(r)$, поскольку она более чувствительна по сравнению с другими дифракционными функциями.

Авторы глубоко признательны доктору физико-математических наук, профессору А. Г. Ильинскому за ценные замечания и консультации, связанные с написанием статьи.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добаткин, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **73**, № 1: 38 (2007).
2. Ю. В. Конюхов, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигурин, Д. В. Кузнецов, Е. Н. Хрустов, *Физика и химия обработки материалов*, № 4: 77 (2005).
3. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Москва: Металлургия: 1982).
4. В. В. Маслов, А. Г. Ильинский, В. К. Носенко, А. П. Бровко, И. К. Евлаш, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**, № 3: 43 (2000).
5. А. Г. Ильинский, А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, Ю. В. Лепеева, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **8**, № 3: 483 (2010).
6. А. Г. Алексеев, А. Г. Ильинский, И. Г. Кабан, Ю. В. Лепеева, Г. С. Могильный, Г. М. Зелинская, Е. В. Ульянова, А. П. Шпак, *Физика и техника высоких давлений*, **18**, № 3: 35 (2008).
7. J. I. Langford, A. J. Wilson, and C. Scherrer, *J. Appl. Cryst.*, **11**: 102 (1978).
8. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела* (Москва: Мир: 1966).
9. Б. К. Вайнштейн, *Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах* (Москва: АН СССР: 1963).
10. В. М. Хорунов, Г. М. Зелинская, С. В. Максимова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 8: 1139 (2008).
11. А. С. Лашко, О. И. Слуховский, *Український фізичний журнал*, **19**, № 1: 97 (1974).
12. А. Ф. Скрышевский, *Рентгенография жидкостей* (Киев: КГУ им. Т. Г. Шевченко: 1966).
13. A. Il'inskii, I. Kaban, W. Hoyer, A. Shpak, and L. Taranenko, *J. Non-Crystalline Solids*, **347**, Nos. 1–3: 39 (2004).

REFERENCES

1. Yu. D. Yagodkin and S. V. Dobatkin, *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, **73**, No. 1: 38 (2007) (in Russian).
2. Yu. V. Konyukhov, V. V. Levina, E. L. Dzidzigurin, D. V. Kuznetsov, and E. N. Khrustov, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 4: 77 (2005) (in Russian).
3. Ya. S. Umanskiy, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. N. Rastorguev, *Kristallografiya, Rentgenografiya i Elektronnaya Mikroskopiya* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
4. V. V. Maslov, A. G. Il'insky, V. K. Nosenko, A. P. Brovko, and I. K. Evlash, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **22**, No. 3: 43 (2000) (in Russian).
5. A. G. Il'inskii, A. P. Shpak, V. L. Karbovskiy, and Yu. V. Lepeeva, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 3: 483 (2010) (in Russian).
6. A. G. Alekseev, A. G. Il'inskii, I. G. Kaban, Yu. V. Lepeeva, G. S. Mogilny, G. M. Zelinskaya, E. V. Ul'yanova, and A. P. Shpak, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **18**, No. 3: 35 (2008) (in Russian).
7. J. I. Langford, A. J. Wilson, and C. Scherrer, *J. Appl. Cryst.*, **11**: 102 (1978).
8. J. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela (Principles of the Theory of Solids)* (Moscow: Mir: 1966) (Russian translation).
9. B. K. Vainshtein, *Difraktsiya Rentgenovskikh Luchey na Tsepnykh Molekulakh* (Moscow: AN SSSR: 1963) (in Russian).
10. V. M. Khorunov, G. M. Zelinskaya, and S. V. Maksimova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 8: 1139 (2008) (in Russian).
11. A. S. Lashko and O. I. Slukhovskiy, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **19**, No. 1: 97 (1974) (in Russian).
12. A. F. Skryshevskiy, *Rentgenografiya Zhidkostey* (Kiev: KGU im. T. G. Shevchenko: 1966) (in Russian).
13. A. Il'inskii, I. Kaban, W. Hoyer, A. Shpak, and L. Taranenko, *J. Non-Crystalline Solids*, **347**, Nos. 1–3: 39 (2004).