

УДК 537.311

СОВОКУПНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ДАЛЬНЕГО АТОМНОГО ПОРЯДКА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА FePd_2Au

© И.Н.Сачков, Л.С.Чемеринская, В.В.Овчинников

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 9 марта 1995 г.
В окончательной редакции 25 сентября 1995 г.)

Разработан метод восстановления совокупности параметров дальнего атомного порядка твердых растворов. Установлена структура упорядоченного FePd_2Au . Обсуждается связь его структуры и физических свойств.

Структура твердого тела, рассматриваемая на уровне взаимного расположения атомов, представляет наиболее ценную информацию для понимания свойств многокомпонентных твердых растворов. Между тем трудность исследования их поликристаллов обычно состоит в том, что информации, заключенной в дифрактограмме одного какого-либо излучения, оказывается принципиально недостаточно для установления распределения атомов компонентов по структурным позициям. Так, в случае T -компонентного раствора с S подрешетками общее число независимых вероятностей замещения структурных позиций составляет $R = (S-1)(T-1)$ [1]. Понятно, что корректное определение совокупности R независимых параметров порядка в многокомпонентных кристаллах — нетривиальная проблема.

Для исследования дальнего порядка подобных объектов в настоящей работе развивается новый дифракционный метод установления параметров дальнего порядка, базирующийся на использовании данных о рассеянии излучений различных длин волн. В качестве объекта прилоения разрабатываемого метода выбран трехкомпонентный FePd_2Au . Интерес к нему обусловлен тем, что он является важным высокоомным резистивным материалом, а также аномальным характером ряда его свойств. Известно [2], что при его атомном упорядочении происходят значительный рост удельного электросопротивления, смена знака температурного коэффициента электросопротивления и ферро-антиферромагнитное превращение [3]. Адекватный анализ межатомных взаимодействий, обуславливающих столь необычное поведение данного сплава, невозможен без детальной информации о его атомной структуре.

Хорошо известно [4], что в разупорядоченном состоянии FePd_2Au обладает ГЦК-структурой без заметного ближнего порядка. При этом рентгенограммы упорядоченного сплава содержат систему сверхструктурных линий, характерную для структуры $L1_1$ (тип Cu_3Au). В

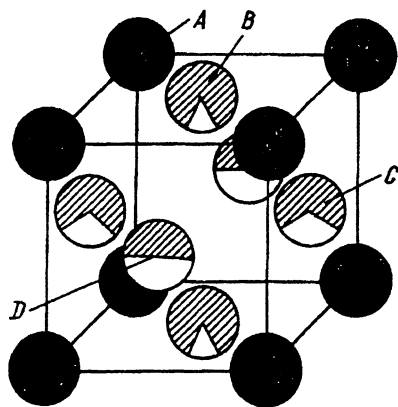


Схема элементарной ячейки упорядоченного FePd_2Au .

Черный сектор в кружках — доля атомов Fe, белый — Au, заштрихованный — Pd. A, B, C и D — индексы подрешеток.

работе [5] для определения положения атомов компонентов в элементарной ячейке упорядоченных твердых растворов Fe-Pd-Au проанализировали изменение интенсивностей сверхструктурных рентгеновских рефлексов при вариациях состава сплава вблизи стехиометрии. Удалось установить, что атомы железа предпочтительно занимают одну из четырех подрешеток сверхструктуры $L1_2$. Однако распределение палладия и золота по оставшимся позициям оставалось невыясненным. Проведенные затем мессбауэровские исследования [6] показали, что окружение атомов железа палладием и золотом не является кубическим, т.е. существует дальний порядок в их расположении, ведущий к сверхструктуре, отличной от $L1_2$. Далее значения параметров атомного порядка устанавливались в [7] мессбауэровским методом. Однако в этой работе при расшифровке спектров ядерного гамма-резонанса был использован ряд недостаточно корректных предположений, в частности о параллельности градиента электрического поля (ГЭП) направлению спонтанного намагничивания. Подобным образом в нейтронографической работе [3] заведомо предполагалось, что атомы железа упорядочены в одной из позиций, а золото и палладий статистически распределены по оставшимся подрешеткам.

Таким образом, проведенные до сих пор исследования не позволили установить совокупность параметров дальнего порядка FePd_2Au , т.е. дать корректную схему его элементарной ячейки. Попытаемся в настоящей работе восполнить недостающие данные об атомном строении данного сплава, развивая метод, основанный на анализе дифрактограмм излучений различных длин волн.

Опишем распределение атомов по позициям ГЦК-ячейки FePd_2Au матрицей вероятностей заполнения узлов P_{ts} , в которой индекс t последовательно нумерует тип атома (Fe, Pd и Au), а индекс s — позиции A, B, C и D элементарной ячейки (см. рисунок). С учетом уравнений связи

$$\sum_{t=1}^T P_{ts} = 1 \quad (s = 1, \dots, S), \quad (1)$$

$$\sum_{s=1}^S P_{ts} = C_t \quad (t = 1, \dots, T), \quad (2)$$

$$\sum_{t=1}^T C_t = 1 \quad (3)$$

матрица P_{ij} содержит шесть независимых элементов (C_t — атомная концентрация компонента t в сплаве). В настоящей работе целесообразно еще более упростить задачу. При этом учтем результаты исследований [5], согласно которым можно считать установленным, что атомы железа в упорядоченном FePd_2Au с вероятностью не ниже 80% занимают преимущественно одну из позиций, например A (приведенные далее данные также согласуются с этим заключением). При этом для вероятностей замещения атомами Fe оставшихся позиций можно принять упрощающие предположения

$$P_{\text{Fe}B} = P_{\text{Fe}C} = P_{\text{Fe}D}. \quad (4)$$

Таким образом, количество искоемых P_{ts} в рассматриваемой ситуации равно четырем. Выберем в качестве базисного набора вероятностей параметры $P_{\text{Fe}A}$, $P_{\text{Pd}C}$, $P_{\text{Au}B}$ и $P_{\text{Au}D}$, через которые с учетом уравнений связи (1)–(3) и упрощающих предположений (4) нетрудно выразить остальные P_{ts} .

Установим теперь величины структурных факторов F . При этом для интегральных интенсивностей дифракции рефлексов поликристаллического образца подобного твердого раствора, учитывая симметричность элементарной ячейки относительно операции инверсии координат, можно записать [8,9]

$$F = \sum_{m=1}^M \left\{ \sum_{t=1}^T f_t \sum_{s=1}^S P_{ts} \cos \left[2\pi (h_m x_s + k_m y_s + l_m z_s) \right] \right\}^2, \quad (5)$$

где h , k и l — индексы Миллера отражающей плоскости, m — номер плоскости семейства $\{hkl\}$, M — фактор повторяемости семейства, t и s — номера сорта атома и позиций соответственно, T и S — количества компонент и подрешеток, x_s , y_s и z_s — координаты s -й позиции в элементарной ячейке, выраженные в единицах параметра решетки, f — стандартно определяемая атомная амплитуда рассеяния [8,9].

Для нахождения четырех базисных вероятностей P_{ts} сплава FePd_2Au в настоящей работе использованы четыре различных излучения: рентгеновские $\text{Fe } K_\alpha$, $\text{Fe } K_\beta$ и $\text{Cu } K_\alpha$ и нейтронное с длиной волны 0.12 nm — для которых были получены дифрактограммы сверхструктурных ((100), (110)) и парных им структурных ((200), (220)) рефлексов. Интегральные интенсивности I^{sub} и I^{str} сверхструктурных и структурных отражений устанавливались с помощью компьютерной обработки дифрактограмм рефлексов по методике [10]. При этом форма рефлексов аппроксимировалась либо одиночной β -линией, либо α_1 – α_2 -дублетом линий, каждая из которых описывалась зависимостями Коши [10,11].

Для установления совокушности P_{ts} использовался метод прямого поиска [12] с целевой функцией вида

$$\chi = \sum_{e=1}^E \sum_{j=1}^J \left(\Psi_{ej}^{\text{th}} - \Psi_{ej}^{\text{ex}} \right)^2, \quad (6)$$

$$\Psi_{ej}^{\text{th}} = \frac{|F^{\text{sub}}|^2}{|F^{\text{str}}|^2}, \quad (7)$$

$$\Psi_{ej}^{\text{ex}} = \frac{I^{\text{sub}} G^{\text{str}} W^{\text{str}}}{I^{\text{str}} G^{\text{sub}} W^{\text{sub}}}, \quad (8)$$

где j и e — индексы пар рефлексов и излучений соответственно, J и E — общие количества анализируемых пар рефлексов и используемых излучений; G — произведение лоренцева, поляризационного и геометрического факторов, $W(\Theta_D)$ — тепловой фактор в дебаевском приближении, рассчитываемые стандартно [8,9]. Температура Дебая сплава Θ_D является здесь одним из подгоночных параметров. Отметим, что использование в выражении для целевой функции отношений интенсивностей вида (8) обусловлено необходимостью сокращения погрешности, вносимой неконтролируемой текстурованностью образца.

Установление совокупности параметров P_{ts} и Θ_D , минимизирующих целевую функцию χ , осуществлялось с помощью созданной в настоящей работе компьютерной программы. Программа реализована на языке Фортран для ЭВМ серий ЕС и IBM PC.

Для проведения исследований был приготовлен упорядоченный сплав FePd_2Au . Плавка осуществлялась индукционным методом в корундовом тигле в вакууме. Исходными компонентами служили химически чистые палладий, золото и железо, содержащие соответственно 99.96, 99.99 и 99.98% основного компонента. Полученные слитки подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 1300 К в течение 4 h в атмосфере аргона с последующей закалкой в воде. Для рентгеноструктурных исследований использовались дискообразные образцы толщиной 0.1 mm, а для нейтронографических — порошковые, полученные напильником. Упорядоченное состояние достигалось отжигом в атмосфере аргона при 720 К в течение 1200 h с последующим медленным охлаждением.

Съемки рентгенограмм осуществлялись с помощью дифрактометра ДРОН-2. При том монохроматор не использовался из-за значительной поляризации им рентгеновского излучения. Нейтронограммы и значения нейтронных структурных факторов получены М.Н. Алексеевой в лаборатории магнитной нейтронографии ИФМ УРО РАН. Погрешность определения интегральных интенсивностей рефлексов не превышала 5%.

Результаты обработки экспериментальных данных с помощью описанной выше программы отражены в таблице, где представлен полученный набор вероятностей P_{ts} , минимизирующий целевую функцию (6). Величина дебаевской температуры составила при этом 275 К. Полученные данные позволяют теперь построить схему элементарной ячейки упорядоченного FePd_2Au , изображенную на рисунке. Обращает на себя внимание вывод о том, что атомы железа с вероятностью, близкой к единице, сосредоточены в одной из позиций решетки (A). Палладий также предпочтительно заполняет одну из позиций (B), однако предельного упорядочения при этом не достигается. Интересно, что оставшиеся подрешетки (C и D) не являются кристаллографически эквивалентными, в одной из них количество палладия примерно вдвое выше, чем в другой.

Вероятности заполнения атомами
позиций решетки упорядоченного FePd₂Au

Компонента	Позиция			
	A	B	C	D
Fe	1.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01
Pd	0.00 ± 0.06	0.82 ± 0.06	0.67 ± 0.08	0.51 ± 0.02
Au	0.00 ± 0.06	0.18 ± 0.06	0.33 ± 0.08	0.49 ± 0.02

Для оценки случайной погрешности установленных таким образом вероятностей и дебаевской температуры использовали методику, аналогичную описывавшейся в [13]. С этой целью после получения оптимальных значений (P_{ts}^0 и Θ_D^0) рассчитывались соответствующие им наборы значений структурных и сверхструктурных относительных интенсивностей $I^{ex} = |F|^2 GW$, в которые затем с помощью генератора случайных нормально распределенных чисел вносился статистический разброс со среднеквадратичным отклонением от среднего, равным экспериментальной погрешности оценки интенсивности. Полученный таким образом набор данных, имитирующий экспериментальный, использовался для отыскания величин P_{ts}^* и Θ_D^* , отклонение значений которых от P_{ts}^0 и Θ_D^0 , очевидно, характеризовало погрешность нахождения последних. Описываемая процедура оценки точности получаемых данных выполнялась компьютерной программой в автоматическом режиме многократно (здесь 20 раз), что позволяло оценить погрешность с точностью порядка 20%. Значения полученных таким образом погрешностей представлены в таблице (для дебаевской температуры она составила порядка ±50 K).

Для проверки устойчивости получаемых решений задачи минимизации целевой функции и для проверки глобальности отыскиваемого минимума производили многократную обработку экспериментальных данных, используя различные наборы стартовых значений параметров P_{ts}^S . Прежде всего значения P_{FeA}^S , P_{PdC}^S , P_{AuB} и P_{AuD}^S принимались равными 0.25, 0.5, 0.25 соответственно, что описывало разупорядоченное состояние сплава (стартовое значение Θ_D^S составляло 420 K, что присуще чистому Fe). Далее использовались также наборы P_{ts}^S , соответствующие различным возможным моделям порядка FePd₂Au, перечисленным в [5]. Результатом расчетов всякий раз оказывалась описанная выше модель. При этом разброс погрешностей получаемых величин вероятностей укладывался в рамки значений, указанных в таблице.

Установленная таким образом модель атомного упорядочения FePd₂Au представляет интерес для обсуждения различных его свойств. Обратимся прежде всего к некоторым особенностям его мессбауэровских спектров [6,7]. Очевидно, что в предлагаемой модели атомы палладия и золота создают для атомов железа окружение некубической симметрии и обеспечивают формирование на ядрах Fe не равного нулю ГЭП. При этом отсутствие полного порядка в замещении кристаллических позиций золотом и палладием приводит к флуктуациям величин квадрупольного расщепления спектра ЯГР и вызывает уширение его линий.

Более интересно, что характер распределения атомов Au по под решеткам свидетельствует также и о том, что ГЭП не является одноосным; при описании положения линий подобного мессбауэровского спектра необходимо иметь в виду, что параметр асимметрии тензора ГЭП не равен нулю [14]. Это означает, что при обработке спектров ЯГР FePd_2Au следует учитывать неэквидистантность смещения линий внутренней четверки секстета относительно внешней пары. Подобная возможность до настоящего времени игнорировалась.

Приведенные выше результаты исследований дальнего атомного порядка в FePd_2Au позволяют связать существование в нем высокой магнитокристаллической анизотропии с наличием выделенного направления, обусловленного слоями палладия, занимающего позиции *B*.

Полученные данные требуют также корректировки представленных в работе [3] величин магнитных моментов атомов железа и палладия в FePd_2Au , поскольку процедура разделения магнитных и ядерных вкладов в интенсивности нейтронных рефлексов требует использования более реалистичной атомной структуры, чем в цитируемой работе.

Таким образом, описанный выше метод позволяет дать весьма детальную информацию о структуре упорядоченных твердых растворов. В частности, он был бы полезен и для проверки обсуждавшейся в ряде работ (см. [15] и ссылки там) возможности перестроек базисной структуры $L1_2$ сплава FePd_2Au при изменении температуры его упорядочивающего отжига.

Список литературы

- [1] Гейченко В.В., Лариков Л.Н., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах. Киев. (1975). 214 с.
- [2] Пальгуев Е.В., Куранов А.А., Сюткин П.Н. ФММ 41, 3, 549 (1976).
- [3] Меньшиков А.З., Гасникова Г.П., Дорофеев Ю.А. ФММ 47, 6, 1185 (1979).
- [4] Пальгуев Е.В., Куранов А.А., Сюткин П.Н. ФММ 41, 6, 1208 (1976).
- [5] Чемеринская Л.С., Обласов А.К., Бабанова Е.Н. В кн.: Физические свойства металлов и сплавов. Межвузовский сб. Свердловск (1981). В. 3. С. 20–23.
- [6] Бабанова Е.Н., Сачков И.Н., Чемеринская Л.С. В кн.: Физические методы исследования твердого тела. Межвузовский сб. Свердловск (1982). В. 4. С. 26–29.
- [7] Рыженко Б.В., Голобородский Б.Ю., Сидоренко Ф.А., Гельд П.В. ФТТ 24, 1, 33 (1982).
- [8] Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. (1961). 863 с.
- [9] Изюмов Ю.А. Магнитная нейтронография. М. (1964). 423 с.
- [10] Лобашева Н.А., Сачков И.Н., Чемеринская Л.С. В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л. (1990). В. 40. С. 203–207.
- [11] Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М. (1982). 632 с.
- [12] Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М. (1982). 143 с.
- [13] Грищенко С.В., Сачков И.Н., Чемеринская Л.С. Деп. в ВИНТИ 03.09.87, рег. № 6462-87.
- [14] Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М. (1969). 407 с.
- [15] Верещагин Ю.А., Пушин В.Г., Тюленев Л.Н. ФММ, 11, 150 (1990).