

**А.Н. ГУЛИВЕЦ**, к.ф.-м.н., доцент, agulivets@outlook.com

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна, г. Днепр

**А.С. БАСКЕВИЧ**, к.ф.-м.н., с.н.с., abaskevich@ukr.net

Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", г. Днепр

## Моделирование ближнего порядка аморфных сплавов металл-металлоид

В работе предложен метод изучения ближнего атомного расположения в аморфных металлических сплавах металл-металлоид на основе результатов рентгеновских и акустических результатов. Неравновесные условия кристаллизации сплавов достигаются с помощью сверхбольших скоростей охлаждения или перенапряжений при осаждении. Подобные условия формирования твердой фазы способствует тому, что кристаллическая структура не успевает образовываться во всем объеме, а образовывается только в областях упорядоченного расположения атомов размерами 2—6 нм. Многочисленные эксперименты показали, что в аморфном состоянии ближний порядок сплавов содержит области упорядоченного расположения атомов в виде простых геометрических структур, подобных кристаллическим структурам ОЦК, ГЦК. Предложенный метод совместного моделирования ближнего порядка сплавов металл-металлоид с использованием функции радиального расположения атомов, аппроксимации главного пика структурного фактора, с учетом скорости звука в сплаве, позволил установить характеристики ближнего порядка сплавов: тип упаковки атомов в областях упорядоченного расположения атомов (тип многогранника), средние размеры этих областей, объемную долю, которую они занимают, а также параметры элементарной ячейки, базирующейся на этих многогранниках.

A method for studying the near atomic location in amorphous metal alloys of a metal-metalloid is proposed based on the results of X-ray and acoustic results. Nonequilibrium conditions for the crystallization of alloys are achieved by using extremely high cooling rates or overvoltages in the precipitation. Such conditions for the formation of a solid phase contribute to the fact that the crystal structure does not have time to form in the entire volume, but forms only in the regions of the ordered arrangement of atoms 2-6 nm in size. Numerous experiments have shown that in the amorphous state the short-range order of alloys contains regions of the ordered arrangement of atoms in the form of simple geometric structures similar to crystal structures of b.c.c. and f.c.c. The proposed method of joint modeling of the short-range order of metal-metalloid alloys using the radial arrangement of atoms, the approximation of the main peak of the structural factor, taking into account the speed of sound in the alloy, made it possible to establish the characteristics of the short-range order of alloys: the type of packing of atoms in regions of ordered arrangement of atoms (polyhedron type) the average size of these regions, the volume fraction that they occupy, and also the parameters of the unit cell based on these polyhedron.

### Постановка проблемы

Аморфные металлические сплавы металл-металлоид, обладают комплексом уникальных физико-химических свойств и являются новым классом перспективных материалов, представляющих несомненный теоретический и практический интерес [1—10].

Структурное состояние металлических аморфных сплавов характеризуется ближним атомным упорядоченном, и в отличие от кристаллических веществ отсутствием трансляционной симметрии в размещении атомов. В связи с этим для описания структуры таких систем с ближним порядком используется метод коррелятивных функций, вводится парная сферически симметричная функция — радиальная функция атомной плотности  $\rho(r)$  [1—2]. Дифракционные эксперименты свидетельствуют о наличии в пространстве преимущественных межатомных расстояний с определенным числом ближайших соседей для каждого атома, взятого за начало координат, — ближним порядком. В случае двух- и многокомпонентных систем в понятие «ближний порядок» входит пространственное распределение атомов независимо от сорта и взаимное распределение разноразных атомов. Применительно к аморфным материалам пространственный ближний порядок называют топологическим (или конфигурационным), а упорядоченное распределение разноразных атомов — химическим (композиционным) ближним порядком. Изучение строения аморфных металлических сплавов необходимо для понимания механизмов образования неравновесного состояния и получения сплавов с заданными структурой и свойствами.

### Анализ последних источников исследований и публикаций

Известно ряд методов исследования ближнего порядка в разупорядоченных структурах (жидкостей, расплавов, аморфных сплавов). [1—3, 10, 11]. Каждый из этих методов имеют свои недостатки и положительные стороны. Данный метод расчета ближнего порядка, является одним из методов наряду с известными методами МКД (молекулярной динамики) и Монте-Карло. Результаты исследований ближнего порядка, полученные методами МКД и Монте-Карло базируются на стандартных программах [1—3, 10, 11], а метод рассмотренный в данной работе является авторским [4, 5].

### Цель работы

Цель настоящей работы заключается в разработке и апробации метода моделирования ближнего порядка в аморфных металлических сплавах на основе данных рентгеновских экспериментов. Описание механизмов формирования ближнего порядка аморфного состояния является важной и актуальной задачей, необходимой для более глубокого понимания физических процессов, протекающих на начальных стадиях формирования твердой фазы, в условиях далеких от равновесия, а также для расчета свойств, с целью оптимизации экспериментов по получению сплавов с заданным комплексом свойств.

Методика эксперимента. Для изучения ближнего порядка сплавов получены рентгеновские дифрактограммы на автоматизированном экспериментальном комплексе ДРОН-2.0-ИВМ в монохроматизированном

Mo —  $K\alpha$ -излучении (с изогнутым LiF монохроматором) по точкам с интервалом 0,1 градуса не менее 100 секунд выдержки на точку. Усреднение проводилось по пяти кривым интенсивности рассеяния. Дифрактограммы нормировали и получали структурные факторы [9].

**Изложение основного материала**

По структурным факторам были рассчитаны функции радиального распределения атомов (ФРРА) и определен тип упаковки областей упорядоченного расположения атомов (ОУРА) для соответствующих моделей [4—6]:

$$G(r) = 4\pi\rho_0 r + \frac{2}{\pi} \int_0^{s_{\max}} [i(s) - 1] s e^{-as^2} \text{Sin}(sr) ds, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  — средняя межатомная плотность,  $i(s)$  — текущее значение структурного фактора,  $\alpha$  — коэффициент ослабления, который понижает ложные максимумы и имеет значение в промежутке от 0,01 до 0,02 [5].

Расшифровку кривых, рассчитанных по формуле (1) проводили моделированием ФРРА методом «размытия» идеальных гауссовских пиков на основе соответствующей модели упаковки атомов в ОУРА [10, 11]:

$$G(r) = \sum_m \frac{Z_m \left( r + \frac{2r_m \alpha}{u^2} \right)}{\sqrt{2\pi u \left( 1 + \frac{2\alpha}{u^2} \right)^{\frac{3}{2}} (r_m^2 + u^2)}} \left[ \exp\left( -\frac{(r - r_m)^2}{2u^2 + 4\alpha} \right) + \exp\left( -\frac{(r + r_m)^2}{2u^2 + 4\alpha} \right) \right], \quad (2)$$

где  $r_m$  — средний радиус  $m$  — координационной сферы;  $Z_m$  — координационное число атомов в  $m$ -ой координационной сфере.

В качестве примера для моделирования использовали сплав Cr—C. На рисунке 1 приведены функции радиального распределения атомов аморфного сплава Cr—C. По данным ФРРА рассчитываются радиусы

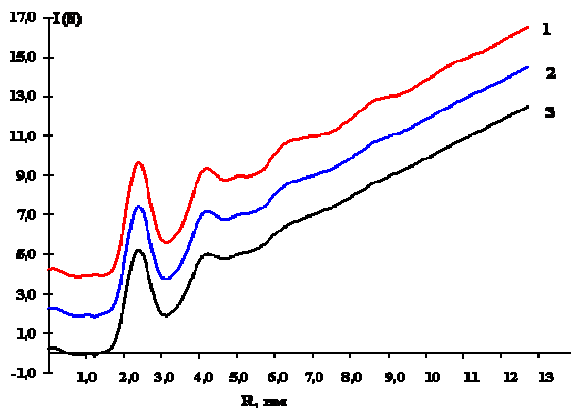


Рис. 1. Функция радиального распределения атомов сплава Cr—C с различным содержанием углерода (ат. %): 1—10%; 2—12%; 3—14%

Параметры расшифровки ближнего порядка аморфного сплава Cr—C по формуле (3) приведены в таблице. Из таблицы 1 видно, что с увеличением степени разупорядоченности сплава металл-металлоид увеличивается размер ОУРА, и уменьшаются зазоры между ними. При этом происходит увеличение объемной доли

первых координационных слоев для межатомного расстояния в аморфных сплавах и сравниваются с радиусами и числом атомов в координационном слое для структур подобных кубооктаэдрам, тетраэдрам или других геометрических объектов, упакованных по типу ОЦК или ГЦК структуры. На основании этого делается предположение, что в объеме аморфного сплава существуют ОУРА со структурами подобными простым геометрическим объектам.

Для уточнения параметров ближнего порядка проводили моделирование главного пика структурного фактора по формулам [4—5]:

$$I(s_0) = \frac{Q_2 Q_3}{d_{hkl}} \left[ 1 + \left( i_0 \bar{L} \exp\left( -\varepsilon s_0^2 \frac{\bar{L}^3}{L} \right) - 1 \right) \right] \exp\left( -\frac{u^2 s_0^2}{2} \right). \quad (3)$$

Данное выражение является функцией основных физических параметров аморфного вещества:  $d_{hkl}$  — межплоскостное расстояние отражения  $\{110\}$ ,  $\bar{L}$  — средний размер ОУРА,  $\bar{u}^2$  — среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия,  $i_0$  — максимальное значение экспериментального структурного фактора. Величина  $\varepsilon$  определяются в процессе моделирования структуры ОУРА. Для исследуемой модели  $Q_2$  и  $Q_3$  равны соответственно 0,9544 и 0,9654. Моделирование формы главного пика структурного фактора (110) исследуемых пленок позволило определить средние размеры ОУРА и их геометрическую форму. Используя правило Бравэ-Доннея-Харкера для определения грани кристалла [12], выбирались модельные геометрические объекты из форм ограниченных плоскостями (110) и (100). Модельные профили структурного фактора рассчитывались по формуле (3) и сравнивались с формой главного максимума структурного фактора (см. рис.2).

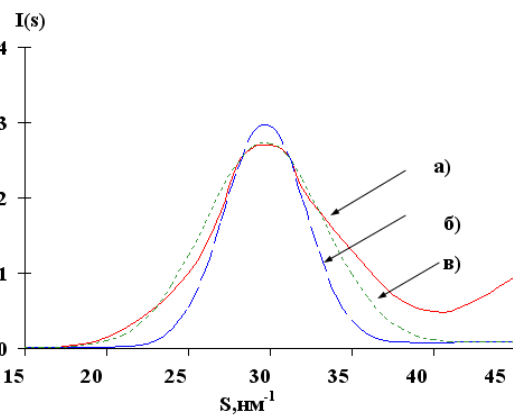


Рис. 2. Профили главного пика структурного фактора аморфного сплава Cr<sub>86</sub>C<sub>14</sub>: а) экспериментальный пик, б) модельный пик для кубооктаэдров, в) модельный пик для тетраэдров

ОУРА в сплаве, что свидетельствует о наличии микрокристаллов.

**Выводы**

Предложенный метод моделирования ближнего порядка в аморфных сплавах на основе результатов рентгеновских экспериментов. Показано, что с помо-

щью данной методики можно установить размеры и форму ОУРА а также величину зазоров между ними, параметры решетки ОУРА, а также объемную долю их объеме металла. Моделирование показало, что в аморф-

ных сплавах Cr—C ОУРА представляют собой преимущественно кубооктаэдр, а зазоры между ними заполнены атомами аморфизатора образующими твердый раствор в металле.

Таблица 1. Параметры ближнего порядка аморфного сплава Cr—C

Сплав	Форма ОУРА	$a$ , нм	$u^2$ , нм	$M$ , нм	$\bar{L}$ , нм	$V_o$ , %
$Cr_{86}C_{14}$	кубооктаэдр	0,2842	0,0113	0,1502	3,98	42
$Cr_{88}C_{12}$	кубооктаэдр	0,2846	0,0115	0,1272	4,35	52
$Cr_{90}C_{10}$	кубооктаэдр	0,2851	0,0120	0,1084	4,91	64

Примечание:  $a$  — параметр решетки ОУРА,  $u^2$  — среднеквадратичные относительные смещения атомов из положения равновесия,  $\bar{L}$  — средний размер ОУРА,  $M$  — размеры зазоров между ОУРА;  $V_o$  — объемная доля ОУРА в сплаве.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Waseda Y. The structure of liquids, amorphous solids and solid fast ion conductors / Y. Waseda // Pergamon Press. Ltd. Progress in Materials Science. — 1984. — Vol. 26. — P. 2–122.
2. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Ч. Фудзимори, К. Хасимото [Под ред. Масумото Ц.] — М.: Металлургия. — 1987. — 328 с.
3. Kratky O. Absolute intensity measurement of small-angles X-rays scattering by means of standard sample / O. Kratky, I. Pilz, P.I. Schmidt / J. Colloid and Interface Sci. — 1966. Vol. 24, № 1. — P. 211–215.
4. Баскевич А.С. Ближний порядок рентгеноаморфных сплавов Ni-P и Co-P, полученных импульсным электроосаждением / Баскевич А.С., Гуливец А.Н., Заблудовский В.А. // Металлофизика и новейшие технологии. — 2004. — Т.26, № 9. — С. 1151–1161.
5. Baskevich O.S. Modeling of short-range structure in Ni-P alloys / Baskevich O.S., Gulivetz A.N., Zabudovsky V.O. // Ukr.J.Phys. — 2004. — V.49, № 12. — P.1196–1199.
6. Ichikava T. Electron Diffraction Study of the local Atomic Arrangement in Amorphous Iron and Nickel Films / Ichikava T. // Phys. Stat.Sol. — 1973. Vol. 19 (a). — P. 707–716.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин // М.: Физ.-мат. лит. — 1961. — 864 с.
8. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин // [Гл.ред. физ.-мат.Лит.], — М.: Наука. — 1986. — 280 с.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье // — М.: Физматгиз. — 1961. — 604 с.
10. Мельник А.Б. Исследование структуры аморфных сплавов на основе кобальта и железа / А.Б. Мельник, А.Е. Перекос, К.В. Чуистов // Металлофизика. — 1989. — Т. 11, № 6. — С. 93–95.
11. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. / Я.И. Дутчак. Львов: Вища школа.— 1977. — 163 с.
12. Чернов А.А. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. / А.А. Чернов, И.Е. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. — М.: Наука. — 1980. — 407 с.

пост. 30.10.2017