

## Влияние межатомных корреляционных эффектов на ближний порядок в поликристаллических ГПУ-сплавах

© В.М. Силонов, Е.В. Евлюхина\*, О.В. Крисько\*, А.Б. Евлюхин\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\*Владимирский государственный университет,  
600026 Владимир, Россия

E-mail: evl-m2@vpti.vladimir.su

(Поступила в Редакцию 21 декабря 1998 г.  
В окончательной редакции 12 апреля 1999 г.)

Впервые на основе теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллическими сплавами с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, предложенной М.А. Кривоглазом, разработана рентгенографическая методика исследования ближнего порядка в поликристаллических сплавах с ГПУ-решеткой. Эта методика позволила учесть особенность кристаллической структуры ГПУ-решетки, а именно наличие двух атомов в элементарной ячейке и близкие радиусы отдельных координационных сфер. Экспериментально на примере ГПУ-сплавов Mg–Dy, Mg–Tb продемонстрирована ее реалистичность. Впервые в рамках новой методики рассчитаны модулирующие функции линейного и квадратичного размерных эффектов для сплавов Mg–Dy, Mg–Tb. Показано, что для координационных сфер с близкими радиусами модулирующие функции размерных эффектов имеют разный характер, их учет в диффузном рассеянии позволяет решить проблему расчета параметров ближнего порядка на этих сферах.

В настоящее время удовлетворительно изучено атомное упорядочение в сплавах с ОЦК- и ГЦК-структурами. Однако до сих пор отсутствовали корректные экспериментальные методы исследования ближнего порядка поликристаллических гексагональных плотноупакованных (ГПУ) сплавов. Основной причиной этого являлась сложность вычислений, к которым приводил факт наличия двух атомов в элементарной ячейке, что серьезно препятствовало применению теории рассеяния кристаллами с ГПУ-решеткой, построенной М.А. Кривоглазом еще в 60-х годах [1], к экспериментальным исследованиям поликристаллов. Ранее для исследования ближнего порядка в поликристаллических сплавах с ГПУ-решеткой пользовались стандартной методикой, разработанной для сплавов с одним атомом в элементарной ячейке [2–5]. При этом не учитывалось то, что ГПУ-решетка не является решеткой Браве и ее элементарная ячейка содержит два атома. В поликристаллических сплавах с ГПУ-решеткой отдельные координационные сферы имеют близкие радиусы, что создает дополнительные трудности при определении параметров ближнего порядка на этих сферах. В стандартной методике такие сферы объединяли и находили для них эффективные параметры ближнего порядка [2–6]. Однако такой подход может привести к некорректным результатам.

Как известно (см., например, [1,2]), при рассеянии рентгеновских лучей твердыми растворами распределение интенсивности определяется как факторами, характеризующими особенности внутренней структуры сплава, так и факторами, связанными с общими явлениями рассеяния рентгеновских лучей кристаллическими структурами. К факторам, учитываемым внутреннюю структуру, относятся ближний порядок, статические искажения решетки, концентрация и атомные факторы

компонент сплава и др. Особенности, вносимые разностью атомных факторов компонент и статическими искажениями решетки в рассеяние рентгеновских лучей, называются размерными эффектами. Они могут быть как линейными, так и квадратичными.

Цель настоящей работы — разработка рентгенографической методики исследования ближнего порядка в поликристаллических ГПУ-сплавах с учетом особенностей кристаллической решетки, а также апробация ее на сплавах магния, легированного редкоземельными металлами. Предлагаемая методика позволяет учесть наличие двух атомов в элементарной ячейке сплавов с ГПУ-структурой при исследовании ближнего порядка, а также влияние межатомных корреляционных (размерных) эффектов на ближний порядок.

### 1. Методика исследования ближнего порядка в поликристаллических сплавах с ГПУ-решеткой

В [1] было получено выражение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) монокристаллом, имеющим ГПУ-решетку, которую авторы рассматривали в виде двух вставленных друг в друга примитивных решеток (рис. 1). Вследствие эквивалентности подрешеток  $\gamma$  и  $\gamma'$  ( $\gamma, \gamma' = 1, 2$ ) для векторов  $\rho_{\gamma\gamma'}$ , соединяющих узлы подрешеток, а также для параметров корреляции  $\varepsilon(\rho_{\gamma\gamma'})$  справедливы соотношения

$$\rho_{11} = \rho_{22}, \quad \rho_{12} = -\rho_{21},$$

$$\varepsilon(\rho_{12}) = \varepsilon(\rho_{21}), \quad \varepsilon(\rho_{11}) = \varepsilon(\rho_{22}). \quad (1)$$

Принимая во внимание (1), выражение интенсивности ДРПЛ [1] разложим на две части

$$I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) + I_1(\mathbf{q}), \quad (2)$$

где  $I_0(\mathbf{q})$  — член, не связанный с параметрами корреляции,

$$I_0(\mathbf{q}) = 2Nc(1-c) [f^2 \{ (\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q11}^*) + (\mathbf{qA}_{Q21})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) + 2 \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) \exp[i\mathbf{G}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)]) \} - f\Delta f \{ \operatorname{Re} (\mathbf{qA}_{Q11} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_1]) + \operatorname{Re} (\mathbf{qA}_{Q21} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_2]) + \operatorname{Re} (\mathbf{qA}_{Q12} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_1]) + \operatorname{Re} (\mathbf{qA}_{Q22} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_2]) \} + \Delta f^2], \quad (3)$$

и  $I_1(\mathbf{q})$  член, связанный с параметрами корреляции,

$$I_1(\mathbf{q}) = N \left[ 2 \sum_{\rho_{11}} \varepsilon(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{Q}\rho_{11}) \times (f^2 \{ (\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q11}^*) + (\mathbf{qA}_{Q21})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) + 2 \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) \exp[i\mathbf{G}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)]) \} - f\Delta f \{ 2 \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q11}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_1]) + 2 \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q21}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_2]) \} + \Delta f^2) + 2 \sum_{\rho_{12}} \varepsilon(\rho_{12}) \cos(\mathbf{Q}\rho_{12}) (f^2 \{ 2 \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q12}^*)) + \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q11})^2 \exp[i\mathbf{G}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)]) + (\mathbf{qA}_{Q21}^*)^2 \exp[i\mathbf{G}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)]) \} - f\Delta f \{ \operatorname{Re} ((\mathbf{qA}_{Q11}) [\exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_1] + \exp[-i\mathbf{G}\mathbf{R}_2]]) + (\mathbf{qA}_{Q21}) [\exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_2] + \exp[-i\mathbf{G}\mathbf{R}_1]] \} + \Delta f^2) \right]. \quad (4)$$

Здесь  $N$  — число элементарных ячеек;  $\mathbf{q}$  — вектор рассеяния;  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки;  $\mathbf{Q}$  — вектор рассеяния, приведенный к первой зоне Бриллюэна ( $\mathbf{Q} = \mathbf{q} - \mathbf{G}$ );  $c$  — концентрация;  $\Delta f = f_A - f_B$ ,  $f = c_A f_A + c_B f_B$ , где  $c_A$ ,  $c_B$  и  $f_A$ ,  $f_B$  — концентрация и атомные факторы компонент;  $\mathbf{A}_{\mathbf{Q}\gamma\gamma'}$  — коэффициенты пропорциональности между компонентами Фурье статических смещений и концентраций;  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$  — радиус-векторы атомов в элементарной ячейке (первый из которых удобно поместить в начало декартовой системы координат  $\mathbf{R}_1 = (0, 0, 0)$ , тогда с учетом базисных векторов  $\mathbf{a}_1 = (\frac{\alpha}{2}, \frac{\sqrt{3}\alpha}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = (\frac{\alpha}{2}, -\frac{\sqrt{3}\alpha}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c)$  координаты второго атома  $\mathbf{R}_2 = (0, \frac{\alpha}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2})$ . Здесь  $\alpha$  и  $c$  — постоянные решетки.

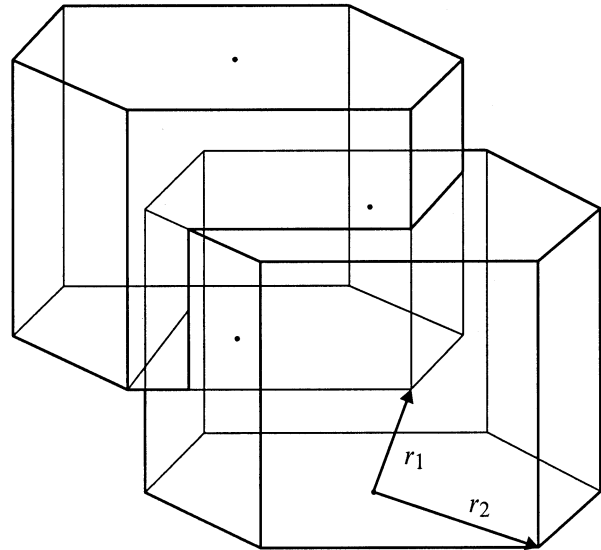


Рис. 1. Решетка с ГПУ-структурой.  $r_1$  и  $r_2$  — радиус-векторы первой и второй координационных сфер.

Интенсивность  $I_1(\mathbf{q})$  в выражении (4) можно разбить на шесть членов

$$I_1(\mathbf{q}) = I_\alpha^{(1)}(\mathbf{q}) + I_L^{(1)}(\mathbf{q}) + I_{sq}^{(1)}(\mathbf{q}) + I_\alpha^{(2)}(\mathbf{q}) + I_L^{(2)}(\mathbf{q}) + I_{sq}^{(2)}(\mathbf{q}). \quad (5)$$

Для сравнения выражение интенсивности диффузного рассеяния ( $I_D$ ), в котором учитывается только один атом в элементарной ячейке [6], имеет вид

$$I_D = I_\alpha + I_L + I_{sq}.$$

Здесь  $I_\alpha, I_L, I_{sq}$  — интенсивности, обусловленные соответственно ближним порядком, линейным и квадратичным размерными эффектами [2].

Верхний индекс (1) при интенсивностях в (5) указывает на то, что в выражениях  $I_\alpha^{(1)}(\mathbf{q}), I_L^{(1)}(\mathbf{q}), I_{sq}^{(1)}(\mathbf{q})$  учитываются корреляции между атомами внутри подрешеток. Верхний индекс (2) указывает на то, что в выражениях интенсивностей  $I_\alpha^{(2)}(\mathbf{q}), I_L^{(2)}(\mathbf{q}), I_{sq}^{(2)}(\mathbf{q})$  учитываются корреляции между атомами разных подрешеток.

Итак, учитывая взаимодействия внутри подрешеток и связь между параметрами корреляции и ближнего порядка ( $\sum_{\rho_{\gamma\gamma'}} \varepsilon(\rho_{\gamma\gamma'}) = c(1-c) \sum_{\rho_{\gamma\gamma'}} \alpha(\rho_{\gamma\gamma'})$ ), имеем

$$I_\alpha^{(1)}(\mathbf{q}) = 2Nc(1-c)\Delta f^2 \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{Q}\rho_{11}), \quad (6)$$

$$I_L^{(1)}(\mathbf{q}) = -4Nc(1-c)f\Delta f \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{Q}\rho_{11}) \times [\operatorname{Re} (\mathbf{qA}_{Q11}) + \operatorname{Re} (\mathbf{qA}_{Q21} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{R}_2])], \quad (7)$$

$$I_{sq}^{(1)}(\mathbf{q}) = 2Nc(1-c)f^2 \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{Q}\rho_{11}) \times \{(\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q11}^*) + (\mathbf{qA}_{Q21})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) + 2 \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) \exp[-i\mathbf{GR}_2])\}. \quad (8)$$

Учитывая взаимодействия между атомами разных подрешеток, получим

$$I_{\alpha}^{(2)}(\mathbf{q}) = 2Nc(1-c)\Delta f^2 \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{Q}\rho_{12}), \quad (9)$$

$$I_L^{(2)}(\mathbf{q}) = -2Nc(1-c)f\Delta f \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{Q}\rho_{12}) \times [\operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})(1 + \exp[-i\mathbf{GR}_2])) + \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q12}(1 + \exp[i\mathbf{GR}_2]))], \quad (10)$$

$$I_{sq}^{(2)}(\mathbf{q}) = 2Nc(1-c)f^2 \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{Q}\rho_{12}) \times \{2 \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q12}^*)) + \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})^2 \times \exp[-i\mathbf{GR}_2] + (\mathbf{qA}_{Q21}^*)^2 \exp[i\mathbf{GR}_2])\}. \quad (11)$$

Несмотря на то что наиболее точные значения ближнего порядка можно получить из измерений интенсивности диффузного рассеяния монокристаллом, на практике мы имеем дело, как правило, с поликристаллическими объектами. Поэтому необходимо осуществить переход от выражений для интенсивности рассеяния монокристаллом  $I_{\alpha}^{(j)}, I_L^{(j)}, I_{sq}^{(j)}$  к выражениям для поликристаллов  $I_{\alpha,p}^{(j)}, I_{L,p}^{(j)}, I_{sq,p}^{(j)}$ . Для этого выражения (6)–(11) необходимо усреднить по всем ориентировкам вектора рассеяния.

Аналитически это можно сделать лишь для (6) и (9)

$$I_{\alpha,p}^{(j)}(q) = 2Nc(1-c)\Delta f^2 \sum_i \alpha_i C_i \frac{\sin(qR_i)}{(qR_i)}, \quad (12)$$

где  $j = 1, 2$ ,  $C_i$  — координационное число,  $\alpha_i$  — параметр ближнего порядка для  $i$ -й координационной сферы,  $R_i$  — радиус  $i$ -й координационной сферы.

Остальные члены можно усреднить численно, интегрируя в сферических координатах по углам  $\gamma$  и  $\phi$ . Поскольку первая зона Бриллюэна обладает трансляционной симметрией, интегрирование можно вести в пределах неприводимой части, которая занимает 1/24 объема первой зоны. В результате усреднение проводится по углу  $\phi$  в пределах от 0 до  $\pi/6$ , а по углу  $\gamma$  — от 0 до  $\pi/2$ .

Выражение для  $I_0(\mathbf{q})$  удобнее разбить на две части, одна из которых учитывает линейные эффекты, вторая — квадратичные

$$I_{L,p}(q) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{\pi/2} \{ \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q11}) + \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q12}) + \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q21} \exp[i\mathbf{GR}_2]) + \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q22} \exp[i\mathbf{GR}_2]) \} \sin \gamma d\gamma, \quad (13)$$

$$I_{sq,p}(q) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{\pi/2} \{ (\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q11}^*) + (\mathbf{qA}_{Q21})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) + 2 \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) \exp[-i\mathbf{GR}_2]) \} \sin \gamma d\gamma. \quad (14)$$

Интенсивности, обусловленные размерными эффектами, учитывающие взаимодействия внутри подрешеток, можно представить как

$$I_{L,p}^{(1)}(q) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{\pi/2} \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{q}\rho_{11}) [2 \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q11}) + 2 \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q21} \exp[i\mathbf{GR}_2])] \sin \gamma d\gamma, \quad (15)$$

$$I_{sq,p}^{(1)}(q) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{\pi/2} \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{q}\rho_{11}) \times \{ (\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q11}^*) + (\mathbf{qA}_{Q21})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) + 2 \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q21}^*) \exp[-i\mathbf{GR}_2]) \} \sin \gamma d\gamma. \quad (16)$$

Аналогичные выражения можно записать с учетом взаимодействий между подрешетками

$$I_{L,p}^{(2)}(q) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{\pi/2} \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{q}\rho_{12}) \times [\operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q11}(1 + \exp[-i\mathbf{GR}_2])) + \operatorname{Re}(\mathbf{qA}_{Q21}(1 + \exp[i\mathbf{GR}_2]))] \sin \gamma d\gamma, \quad (17)$$

$$I_{sq,p}^{(2)}(q) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{\pi/2} \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{q}\rho_{12}) \times \{ 2 \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})(\mathbf{qA}_{Q12}^*)) + \operatorname{Re}((\mathbf{qA}_{Q11})^2 \times \exp[-i\mathbf{GR}_2] + (\mathbf{qA}_{Q21}^*)^2 \exp[i\mathbf{GR}_2]) \} \sin \gamma d\gamma. \quad (18)$$

Представим в явном виде суммы  $\sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{q}\rho_{11})$  и  $\sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{q}\rho_{12})$  для первых шести координационных сфер.

Пронумеруем радиусы координационных сфер  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_6$  по степени удаленности от атома, взятого за начало отсчета. Тогда в первой подрешетке окажутся векторы  $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_6$ , а между подрешетками —  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_5$  (рис. 1), так что можно записать

$$\sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{q}\rho_{11}) = \alpha_2 \sum_{N=1}^6 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_2) + \alpha_4 \sum_{N=1}^2 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_4) + \alpha_6 \sum_{N=1}^6 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_6), \quad (19)$$

где  $\alpha_2 = \alpha(\mathbf{r}_2)$ ,  $\alpha_4 = \alpha(\mathbf{r}_4)$ ,  $\alpha_6 = \alpha(\mathbf{r}_6)$ ,  $\rho_{11}$  — радиус-векторы, соединяющие атом, принятый за начальный, со всеми атомами в первой подрешетке,  $N$  — количество атомов на соответствующих координационных сферах.

Аналогично для второй суммы

$$\sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{q}\rho_{12}) = \alpha_1 \sum_{N=1}^6 \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}_1) + \alpha_3 \sum_{N=1}^6 \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}_3) + \alpha_5 \sum_{N=1}^{12} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}_5), \quad (20)$$

где  $\alpha_1 = \alpha(\mathbf{r}_1)$ ,  $\alpha_3 = \alpha(\mathbf{r}_3)$ ,  $\alpha_5 = \alpha(\mathbf{r}_5)$ ,  $\rho_{12}$  — совокупность векторов, соединяющих начальный атом, находящийся в первой подрешетке, с атомами второй подрешетки.

Декартовы координаты атомов, расположенных на соответствующих координационных сферах, несложно рассчитать из геометрии решетки. Координаты вектора  $\mathbf{q}$ :  $\frac{2\pi}{\alpha}q_x$ ,  $\frac{2\pi}{\alpha}q_y$ ,  $\frac{2\pi}{c}q_z$ .

Проделав вычисления, получим

$$\sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) \exp(i\mathbf{q}\rho_{11}) = \alpha_2 [2 \cos(2\pi q_y) + 2 \cos \pi(\sqrt{3}q_x + q_y) + 2 \cos \pi(\sqrt{3}q_x - q_y)] + \alpha_4 [2 \cos(2\pi q_z)] + \alpha_6 [2 \cos(2\pi\sqrt{3}q_x) + 2 \cos \pi(\sqrt{3}q_x + 3q_y) + 2 \cos \pi(\sqrt{3}q_x - 3q_y)]. \quad (21)$$

Для следующей суммы

$$\sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) \cos(\mathbf{q}\rho_{12}) = \alpha_1 \left[ 2 \cos \pi \left( -\frac{2}{\sqrt{3}}q_x + q_z \right) + 2 \cos \pi \left( \frac{1}{\sqrt{3}}q_x - q_y - q_z \right) + 2 \cos \pi \left( \frac{1}{\sqrt{3}}q_x + q_y + q_z \right) \right] + \alpha_3 \left[ 2 \cos \pi \left( \frac{2}{\sqrt{3}}q_x + 2q_y + q_z \right) + 2 \cos \pi \left( \frac{4}{\sqrt{3}}q_x - q_z \right) + 2 \cos \pi \left( -\frac{2}{\sqrt{3}}q_x + 2q_y - q_z \right) \right] + \alpha_5 \left[ 2 \cos \pi \left( \sqrt{7}q_x + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{3}}q_y + q_z \right) + 2 \cos \pi \left( \sqrt{7}q_x - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{3}}q_y + q_z \right) + 4 \cos \pi \left( -\sqrt{7}q_x - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{3}}q_y + q_z \right) + 4 \cos \left( 2\pi \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{3}}q_y \right) \cos \pi q_z \right]. \quad (22)$$

Подставляя выражения (21) в (15) и (16), а (22) в (17) и (18), можно учесть влияние размерных эффектов в интенсивности ДРРЛ вплоть до шестой координационной сферы.

Общее выражение интенсивности ДРРЛ от поликристалла имеет вид

$$I_{D,p}(q) = AI_{L,p}(q) + BI_{sq,p}(q) + I_{\alpha,p}^{(1)}(q) + AI_{L,p}^{(1)}(q) + BI_{sq,p}^{(1)}(q) + I_{\alpha,p}^{(2)}(q) + AI_{L,p}^{(2)}(q) + BI_{sq,p}^{(2)}(q), \quad (23)$$

где  $A = -2Nc(1-c)f\Delta f$ ,  $B = 2Nc(1-c)f^2$ . Традиционно для удобства вычислений вместо выражения (23) вводят функцию

$$K(q) = I_{D,p}(q)/I_{LR}, \quad (24)$$

где  $I_{L,R} = Nc(1-c)\Delta f^2$  — лауэвское рассеяние. По экспериментально измеренным значениям  $K(q)$  можно определить параметры ближнего порядка, например используя метод наименьших квадратов [2].

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для исследования были взяты сплавы Mg — 3.4 at.% Dy, Mg — 2.9 at.% Tb, которые приготавливались в Институте металлургии им. А.А. Байкова. Чистота исходных материалов составила: для магния не менее 99.95%, для редкоземельных металлов не менее 99.82% с основными примесями (0.10–0.13%) других редкоземельных металлов. Сплавы выплавлялись в стальных тиглях под флюсом ВИ2, состоящим из смеси хлористых солей с добавкой CaF<sub>2</sub> [7,8]. После отливки слитки

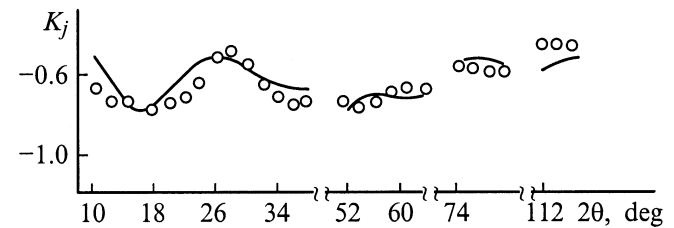


Рис. 2. Интенсивность ДРРЛ в сплаве Mg–3.4 at.% Dy. Кружки — эксперимент, сплошная линия — синтез.  $K_j$  — интенсивность ДРРЛ, отнормированная на лауэвское рассеяние.

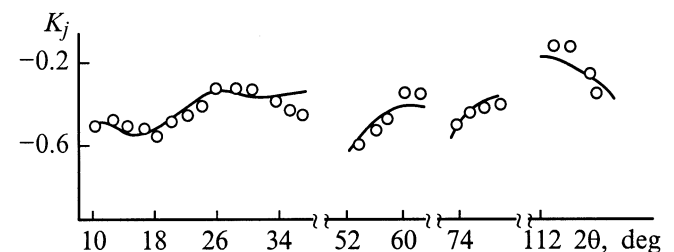


Рис. 3. Интенсивность ДРРЛ в сплаве Mg–2.9 at.% Tb. Кружки — эксперимент, сплошная линия — синтез.  $K_j$  — интенсивность ДРРЛ, отнормированная на лауэвское рассеяние.

сплавов подвергались горячему прессованию в прутки диаметром 17 mm со степенью обжатия около 90%. Прутки разрезались на заготовки — пластинки размером  $3 \times 17 \times 20$  mm. Образцы далее подвергались шлифовке и полировке на алмазных пастах.

Измерения интенсивности ДРРЛ проводились на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН на  $\text{FeK}_\alpha$ -излучении. Монохроматизация проводилась на плоском монокристалле кремния (отражающая плоскость (111)). Рассеянное излучение регистрировалось с помощью сцинтилляционного счетчика БДС-6-05.

Атомные факторы и значения интенсивностей компонент рассеяния были взяты из [9], а дисперсионные поправки из [10]. Тепловое рассеяние рассчитывалось по теории [11].

Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что имеются четкие диффузные максимумы, характерные для ближнего порядка, в районе углов до первого структурного рефлекса, расположенного в области масштабного разрыва по оси  $2\Theta$  —  $36\text{--}52^\circ$ . Кривые расположены ниже линии лауэвского фона, что, возможно, связано с меньшей реальной концентрацией редкоземельных металлов в приповерхностном слое. По-видимому, этому могла способствовать технология приготовления образцов.

### 3. Расчет модулирующих функций размерных эффектов

Как отмечалось выше, для удобства вычислений рассчитывают интенсивность ДРРЛ, отнесенную к интенсивности лауэвского рассеяния (24); при этом входящие в интенсивность ДРРЛ члены, обусловленные размерными эффектами, принято называть модулирующими функциями размерных эффектов. Таким образом, модулирующими функциями размерных эффектов характеризуют особенности структуры, связанные со статическими искажениями решетки, а также разностью атомных факторов компонент сплава, их концентрацией.

На основании выражений (13)–(18) были рассчитаны модулирующие функции линейных и квадратичных размерных эффектов на нулевой и двух первых координационных сферах для поликристаллических сплавов Mg — 3.4 at.% Dy, Mg — 2.9 at.% Tb.

Расчет коэффициентов  $A_{Q\gamma\gamma'}$  проводился по методике Кривоглаза и Тю Хао, основанной на упрощенной модели Борна и Бегби и учета симметрии решетки [1].

Поскольку функции, представленные в (13)–(18), являются нормированными, необходимо домножить их на характеристики сплава и разделить на лауэвское рассеяние  $I_{LR}$ . Тогда

$$L_i^{(j)}(q) = -2Nc(1 - c)f\Delta f I_{L,p}^{(j)} / I_{LR}, \quad (25)$$

$$Q_i^{(j)}(q) = 2Nc(1 - c)f^2 I_{sq,p}^{(j)} / I_{LR}, \quad (26)$$

где  $L_i^{(j)}$ ,  $Q_i^{(j)}$  — соответственно модулирующие функции линейного и квадратичного эффектов,  $i = 0, 1, 2$  —

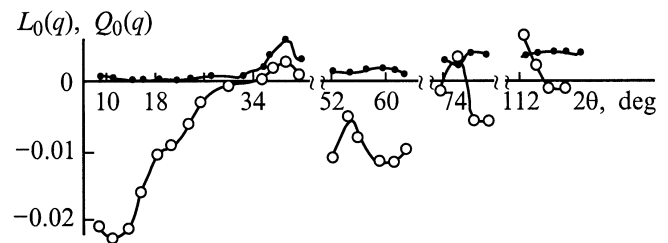


Рис. 4. Модулирующие функции линейных  $L_0(q)$  (кружки) и квадратичных  $Q_0(q)$  (точки) размерных эффектов на нулевой координационной сфере для сплава Mg–3.4 at.% Dy.

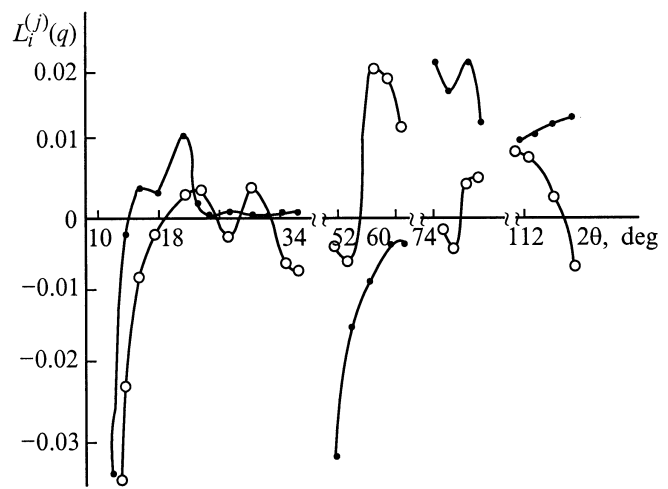


Рис. 5. Модулирующие функции линейного размерного эффекта на первой  $L_1^{(2)}$  и второй  $L_2^{(1)}$  координационных сферах для сплава Mg–3.4 at.% Dy. Точки —  $L_1^{(2)}$ , кружки —  $L_2^{(1)}$ .

номера координационных сфер,  $j = 1, 2$  — взаимодействия внутри подрешеток (1) и между подрешетками (2). На первой сфере находятся атомы разных подрешеток:  $L_1^{(2)}(q)$ ,  $Q_1^{(2)}(q)$ , а на второй сфере — атомы одной подрешетки  $L_2^{(1)}(q)$ ,  $Q_2^{(1)}(q)$ .

На рис. 4 представлены кривые модулирующих функций размерных эффектов на нулевой координационной сфере для сплава Mg–Dy. Аналогичный вид имеют кривые, рассчитанные для сплава Mg–Tb. Это связано с тем, что характеристики сплавов, на которые домножаются нормированные функции, различаются незначительно, поскольку элементы тербий и диспозий имеют близкие атомные номера (66, 65). Из рисунка видно, что в первом интервале углов основной вклад в интенсивность ДРРЛ вносят модулирующие функции линейных размерных эффектов, в то время как значения квадратичных размерных эффектов в районе углов от  $10$  до  $32^\circ$  практически близки к нулю, и лишь в интервалах во втором по последний отличны от нуля и имеют тенденцию к слабому росту с увеличением угла рассеяния.

На рис. 5 изображены кривые модулирующих функций линейных размерных эффектов, рассчитанные с использованием выражения (25) для сплава Mg–Dy. Для вто-

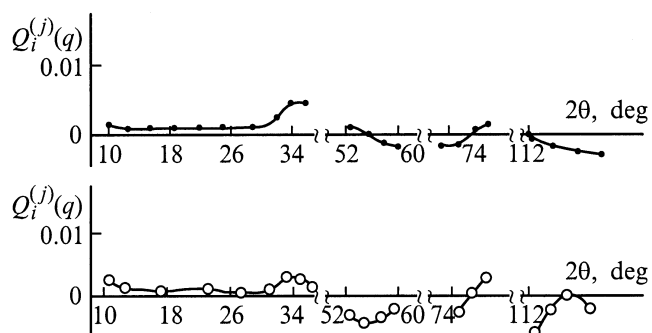


Рис. 6. Модулирующие функции квадратичного размерного эффекта на первой  $Q_1^{(2)}$  и второй  $Q_2^{(1)}$  координационных сферах для сплава Mg–3.4 at.% Dy. Точки —  $Q_1^{(2)}$ , кружки —  $Q_2^{(1)}$ .

рого сплава характер модуляций сходен. В то же время графики функций на первой координационной сфере и на второй для каждого отдельного сплава имеют разный вид.

На рис. 6 изображены кривые модулирующих функций квадратичных размерных эффектов, рассчитанные по формуле (26) для сплава Mg–Dy. Как и в случае функций линейных размерных эффектов, для обоих исследуемых сплавов характер модуляций сходен. Из рисунка видно, что их вклад в общую интенсивность невелик по сравнению со вкладом функций линейных размерных эффектов.

Из рисунков видно, что функции квадратичных размерных эффектов, рассчитанные для сплавов Mg–Dy, Mg–Tb, имеющих ГПУ-решетку, существенно отличаются от аналогичных функций для сплавов с ГЦК- и ОЦК-структурами. Для последних функций квадратичных размерных эффектов осциллируют вокруг кривой, медленно возрастающей с углом рассеяния по закону  $(1 - e^{-2M})$ , где  $2M$  — температурный множитель [2], причем осцилляции функций напоминают кривую теплового диффузного рассеяния. Для сплавов магния с редкоземельными металлами вид функций квадратичных размерных эффектов иной. Так, если с ростом угла рассеяния на нулевой сфере и имеется незначительное возрастание значений функций, то на первой и второй координационных сферах такой тенденции не наблюдается. Кроме того, по величине функции, рассчитанные по формуле (24) для сплавов Mg–Dy, Mg–Tb, оказались малыми. Это в определенной степени связано с тем, что разность атомных факторов ( $\Delta f$ ) магния и редкоземельных диспрозия и тербия значительна (54, 53), а средний атомный фактор ( $f = c_A f_A + c_B f_B$ ) из-за небольшой концентрации вторых компонент приблизительно равен атомному фактору магния ( $c_A f_A \approx f_A = 12$ ). Все это приводит к тому, что множитель  $f^2/\Delta f^2$  в (24) получается равным порядка  $10^{-2}$ , функции квадратичных размерных эффектов, домноженные на него, оказываются малыми и их вклад в общую интенсивность становится незначительным. Напротив, в сплавах с близкими атомными факторами компонент квадратичный размерный эффект существенно влияет на общую интенсивность.

#### 4. Расчет параметров ближнего порядка

По данным о диффузном рассеянии рентгеновских лучей проводился расчет параметров ближнего порядка с учетом модулирующих функций размерных эффектов на нулевой и двух первых координационных сферах. Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2.

Из таблиц видно, что для всех исследуемых сплавов параметры ближнего порядка на первой координационной сфере меньше нуля, а на второй координационной сфере — больше нуля. Следует также отметить, что, несмотря на то что радиусы двух первых сфер весьма близки (3.20 и 3.22 Å для Mg–Dy; 3.21 и 3.22 Å для Mg–Tb), учет размерных эффектов на этих сферах позволяет рассматривать их отдельно и определять для них параметры ближнего порядка. Разделение двух близких координационных сфер стало возможным благодаря тому, что модулирующие функции размерных эффектов на первой и второй сферах различны.

По рассчитанным параметрам ближнего порядка были построены синтезированные кривые, представленные на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что экспериментальные и синтезированные значения интенсивностей удовлетворительно близки.

Таким образом, разработана рентгенографическая методика исследования ближнего порядка в поликристаллических сплавах с ГПУ-решеткой, основанная на анализе влияния корреляций на размерный эффект. На примере ГПУ-сплавов Mg–3.4 at.% Dy, Mg–2.9 at.% Tb экспериментально доказана реалистичность предложенной модели.

Таблица 1. Параметры ближнего порядка для сплава Mg–3.4 at.% Dy (безразмерные единицы)

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_{5-6}$	$\alpha_0$
–0.018	0.017	0.04	1.25	–0.12	–0.42

Таблица 2. Параметры ближнего порядка для сплава Mg–2.9 at.% Tb (безразмерные единицы)

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_{5-6}$	$\alpha_0$
–0.011	0.018	0.05	0.84	–0.13	–0.40

Впервые в рамках новой методики рассчитаны модулирующие функции линейного и квадратичного размерных эффектов для ГПУ-сплавов. Показано, что для сплавов магния с редкоземельными металлами модулирующие функции размерных эффектов на первой и второй координационных сферах имеют разный характер, причем основной вклад в общую интенсивность вносят функции линейных размерных эффектов.

Учет модулирующих функций размерных эффектов на двух первых координационных сферах, имеющих близкие радиусы, позволил решить проблему расчета параметров ближнего порядка на этих сферах.

## Список литературы

- [1] М.А. Кривоглаз, Тю Хао. *Металлофизика* **24**, 63 (1968).
- [2] В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. *Ближний порядок в твердых растворах*. Наука, М. (1977). С. 256.
- [3] С.А. Веремчук, А.А. Кацнельсон, В.М. Авдюхина, С.В. Свешников. *ФММ* **39**, 5, 1324 (1975).
- [4] Л.А. Сафронова, А.А. Кацнельсон, С.В. Свешников, Ю.М. Львов. *ФММ* **43**, 76 (1977).
- [5] Д.С. Генчева, А.А. Кацнельсон, Л.Л. Рохлин. *ФММ* **51**, 788 (1981).
- [6] В.М. Силонов, Е.В. Евлюхина, Л.Л. Рохлин. *Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия* **36**, 5, 93 (1995).
- [7] Л.Л. Рохлин. *ФММ* **56**, 4, 733 (1983).
- [8] Л.Л. Рохлин, И.Е. Тарыгина. *ФММ* **59**, 6, 1188 (1985).
- [9] J.H. Hubbel, Wm.J. Veigle, E.A. Briggles. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **4**, 3, 471 (1975).
- [10] T. Cromer, D. Liberman. *J. Chem. Phys.* **53**, 5, 1891 (1970).
- [11] А.А. Кацнельсон, И.И. Попова. *Изв. вузов. Физика* **5**, 132 (1974).