

СТРУКТУРА ХЕМІЧНОЇ СПОЛУКИ Cu_3Si В РОЗПЛАВЛЕНОМУ СТАНІ

С. І. Мудрий, І. І. Штаблавий

*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 10 вересня 2004 р.; в остаточному вигляді — 28 березня 2005 р.)

За допомогою методу рентгенівської дифрактометрії досліджено структуру ближнього порядку розплавленої сполуки Cu_3Si . Отримано експериментальні структурні фактори та розраховано парні функції атомного розподілу. На основі аналізу структурних параметрів, одержаних із цих даних, зроблено висновок про існування в рідкому стані хемічного ближнього порядку, який приводить до формування топології атомного розподілу, характерного високотемпературній η -модифікації. Результати, отримані при вищих температурах, указують на стабільність хемічного впорядкованого атомного розподілу.

Ключові слова: ближній порядок, структурний фактор, розплав, хемічна сполука.

PACS number(s): 61.25.-f

I. ВСТУП

Хемічні сполуки мають структуру та властивості, що відрізняють їх від компонентів, з яких вони складаються, і від інших сплавів. Однак спільним для всіх сполук є те, що сила взаємодії між атомами різного сорту більша, ніж між однойменними. Це відображається на структурі та фізичних властивостях, і тому більшість функціональних матеріалів з унікальними характеристиками є саме хемічними сполуками у вигляді моно- та полікристалів. Особливості їх існування в топологічно неупорядкованому стані (рідкому й аморфному) на сьогодні досліджені недостатньо і у зв'язку з цим вимагають усебічного вивчення, зокрема з погляду атомної структури. Також немає достатньої експериментальної інформації про структурний стан хемічних сполук у наносистемах.

Генетичний зв'язок між структурою рідких і кристалічних сполук добре виявляється на рівноважній фазовій діаграмі. Максимум на лінії ліквідус відображає відносно високу температуру плавлення хемічної сполуки. Крім того, ступінь розчинності компонент проявляється на вигляді ліній, що характеризують ділянку гомогенності. У зв'язку з цим основні технології вирощування кристалів передбачають, що тенденція до їх формування може існувати ще в рідкому стані [1, 2].

Найвні в літературі дані стосовно структурних досліджень розплавлених хемічних сполук є недостатніми для того, щоб зробити висновки про закономірності формування структури під час охолодження розплаву певного стехіометричного складу. Теоретичні наближення й термодинамічні розрахунки нагромаджують на ряд труднощів і тому вимагають достовірної експериментальної інформації.

У цій статті подано результати дослідження структури розплавленої хемічної сполуки Cu_3Si методом дифракції рентгенівських променів. Ця хемічна сполука проявляє характерну особливість у тому, що зазнає ряду перетворень при зміні температури. Зокрема зі зміною температури від кімнатної до температури плавлення спостерігається перехід від η'' до η' ,

а потім до η фази. Літературні дані з досліджень фазової діаграми Cu-Si свідчать, що перші дві з цих проміжних фаз мають орторомбічну, а остання гексагональну ґратки. Такого типу структури існують у температурних інтервалах (859–620 °С); (620–460 °С) і нижче 570 °С відповідно [3].

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Досліджували структуру за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання при різних температурах до 1600 К. Зразок розміщували в камері дифрактометра, заповненій гелієм, щоб запобігти його окисленню. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, монохроматизованого за допомогою кристала LiF , центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Бреґ–Брентано [4]. Точність вимірювання інтенсивності випромінювання була в межах 2–3% і залежала від вибраного часу експозиції в кожній точці. Температуру вимірювали й підтримували з точністю ± 2 К.

Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання усереднювали методом найменших квадратів, а після цього в них вводили поправки на поляризацію, поглинання й аномальну дисперсію. Зведення до електронних одиниць здійснювали за допомогою методу, описаного в [5]. Виправлені і пронормовані криві інтенсивності використовували для розрахунку структурних факторів ($S\Phi$), парних функцій атомного розподілу та функцій радіального розподілу атомів. Ці функції давали змогу обчислювати основні параметри ближнього порядку — найбільш імовірну міжатомну відстань та кількість найближчих сусідів. Аналізували також профіль структурного фактора, визначали положення його основного максимуму k_1 висота $S(k_1)$, відношення положень другого та першого максимумів k_2/k_1 .

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 зображено СФ для розплаву Cu_3Si , отриманий при температурі 1173 К, і розраховану дифрактограму η фази хемічної сполуки Cu_3Si . Видно, що основні максимуми вільні від будь-яких напливів і характеризуються відносно пологою лівою частиною. Положення основних максимумів СФ (табл. 1) є суттєво ближчими до відповідних максимумів розплавленої міді, ніж до кремнію. ($k_1^{\text{Cu}} = 3.00 \text{ \AA}^{-1}$; $k_2^{\text{Cu}} = 5.40 \text{ \AA}^{-1}$) Можна припустити, що топологія атомного розміщення в розплаві Cu_3Si є аналогічною до розплаву атомів міді, але існує полого ліва частина основного максимуму СФ, яка не характерна для розплавленої міді, і тому це припущення достатньо не обґрунтоване. У зв'язку з цим необхідно врахувати результати досліджень метастабільної γ -фази, одержаної шляхом гартування [6], які вказують, що вона формується з пересиченого розчину на основі міді і є структурно когерентною до її щільно упакованих атомних площин. Концентрація міді в цій фазі до-

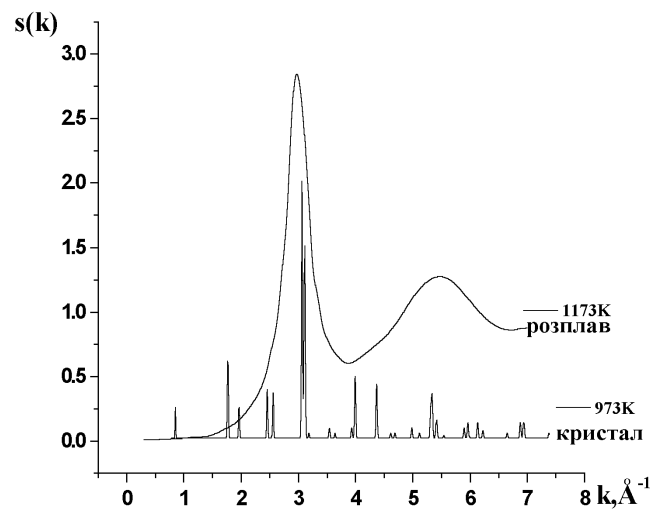
рівнює 90 ат.%. Після нагрівання вище за температуру рекристалізації вона трансформується в структуру розчину заміщення на основі чистої міді. Це дає змогу стверджувати, що в розплавах, збагачених міддю, існує тенденція до взаємодії атомів різного сорту, що і проявляється у формуванні γ -фази. При цьому топологія атомного розподілу є близькою до структури міді, що стає помітним у когерентності структури цієї фази з площиною (111) ґратки міді. Ураховуючи це, а також від'ємне значення ентальпії змішування розплавів системи Cu-Si [7], можемо припускати, що тенденція до взаємодії атомів різного сорту визначає структуру розплавів у широкому концентраційному інтервалі, зокрема і в розплаві Cu_3Si . Раніше ми досліджували розплав евтектичного складу (70 ат.% Cu) і встановили, що ближній порядок не можна описати за допомогою простих моделей: середньостатистичного атомного розподілу чи квазіевтектики, елементами якої є кластери з чистих Cu і Si [8]. Було з'ясовано, що значна частина атомів розплаву формує гетерокоординований структурний стан.

t , K	k_1 , Å^{-1}	k_2 , Å^{-1}	$s(k)$	k_2/k_1	r_1 , Å	r_2 , Å	r_2/r_1	Z
1173	2.98	5.47	2.85	1.83	2.58	4.63	1.79	10.33
1253	2.93	5.43	2.59	1.85	2.60	4.72	1.82	10.45
1323	2.94	5.39	1.99	1.83	2.62	4.76	1.81	10.18

Таблиця 1. Структурні параметри розплаву Cu_3Si .

Сказане дозволяє стверджувати, що в цій розплавленій хемічній сполуці ймовірність того, що сусідами атомів міді є атоми кремнію, не може бути меншою, ніж у рідкій евтектиці цієї системи. Інакше кажучи, при формуванні розплаву Cu_3Si суттєву роль може відігравати хемічний ближній порядок. Він трансформує топологію атомного розподілу кожного з компонент, формуючи певний атомний розподіл, який, з деякого погляду, є схожим у кристалічному й рідкому станах. Для перевірки цього припущення ми також отримували дифрактограму розплаву Cu_3Si після кристалізації. Таке додаткове дослідження проведено у зв'язку з тим, що на сьогодні в літературі є дуже мало інформації про кристалічну структуру високотемпературної η -фази [9, 10]. Звичайно, що на її основі розшифрувати однозначно структуру й визначити координати атомів важко, оскільки для сплаву у твердому стані після кристалізації поверхня не є плоскою через наявність меніска в рідкому стані, а це спотворює значення інтенсивностей максимумів. Але позитивним є те, що в цьому випадку ми не маємо ніяких напружень у сплаві й досліджуємо структуру, яка утворюється безпосередньо з розплаву. Ми також використали інформацію з літератури, що структура сполуки Cu_3Si зразу після кристалізації, як уже відзначалось вище, має гексагональну комірку з параметрами $a = 4.091 \text{ \AA}$, $c = 7.358 \text{ \AA}$ і належить до просторової групи $R\bar{3}m$. На основі розташування найкраще розді-

лених ліній кристалічної η -фази проведено розрахунок теоретичної дифрактограми, яку порівнювали з кривою інтенсивності в рідкому стані (рис. 1). Спостерігалось задовільне узгодження положень дифракційних максимумів у рідкому і кристалічному станах. Цей факт підтверджує зроблене раніше припущення про формування структурних одиниць,

Рис. 1. СФ розплаву Cu_3Si й розрахована дифрактограма кристала Cu_3Si .

топологічний та хемічний ближні порядки у яких відповідають аналогічним характеристикам у кристалічній фазі. Необхідно також зауважити, що існує кілька досить інтенсивних максимумів, які не відповідають основному максимуму СФ розплаву, а лівій його частині. Це дозволяє стверджувати, що деяка перебудова атомів при кристалізації η -фази все-таки відбувається, але в цілому тип ближнього порядку в рідкому і кристалічному станах є однаковим. Можна бачити, що розташування основного максимуму СФ дещо змі-

щене до менших значень хвильового вектора порівняно з двома найінтенсивнішими лініями кристала. Це вказує на те, що в рідкому стані міжатомні відстані є дещо більшими, що зумовлено значно меншим ступенем топологічного й хемічного впорядкування. Також можна стверджувати, що положість лівої частини головного максимуму СФ деякою мірою зумовлена існуванням максимумів у цій ділянці хвильового вектора, що відповідають кристалічному сплаву Cu_3Si .

$s, \text{\AA}^{-1}$	$a(s)$ $T = 1173 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1253 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1323 \text{ K}$	$s, \text{\AA}^{-1}$	$a(s)$ $T = 1173 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1253 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1323 \text{ K}$
0.75	0.014	0.017	0.017	3.90	0.601	0.652	0.698
0.80	0.015	0.018	0.016	3.95	0.608	0.659	0.697
0.85	0.016	0.020	0.017	4.00	0.619	0.671	0.699
0.90	0.016	0.022	0.020	4.05	0.633	0.685	0.706
0.95	0.018	0.021	0.024	4.10	0.649	0.695	0.717
1.00	0.020	0.017	0.027	4.15	0.668	0.706	0.730
1.05	0.022	0.016	0.031	4.20	0.685	0.714	0.745
1.10	0.024	0.016	0.036	4.25	0.703	0.727	0.761
1.15	0.027	0.017	0.042	4.30	0.721	0.739	0.775
1.20	0.029	0.025	0.051	4.35	0.739	0.752	0.789
1.25	0.029	0.034	0.060	4.40	0.759	0.768	0.807
1.30	0.030	0.039	0.072	4.45	0.779	0.789	0.827
1.35	0.032	0.047	0.082	4.50	0.799	0.803	0.851
1.40	0.033	0.058	0.095	4.55	0.821	0.822	0.879
1.45	0.038	0.065	0.106	4.60	0.848	0.845	0.914
1.50	0.046	0.072	0.117	4.65	0.876	0.872	0.946
1.55	0.054	0.083	0.129	4.70	0.904	0.899	0.981
1.60	0.065	0.097	0.142	4.75	0.936	0.932	1.019
1.65	0.076	0.101	0.153	4.80	0.971	0.963	1.052
1.70	0.087	0.114	0.165	4.85	1.001	0.997	1.081
1.75	0.097	0.125	0.179	4.90	1.039	1.028	1.112
1.80	0.109	0.142	0.191	4.95	1.075	1.061	1.139
1.85	0.122	0.150	0.204	5.00	1.108	1.098	1.158
1.90	0.137	0.168	0.221	5.05	1.139	1.129	1.178
1.95	0.155	0.181	0.240	5.10	1.166	1.159	1.196
2.00	0.176	0.200	0.259	5.15	1.189	1.181	1.207
2.05	0.199	0.219	0.282	5.20	1.213	1.199	1.214
2.10	0.226	0.248	0.304	5.25	1.233	1.208	1.218
2.15	0.256	0.280	0.331	5.30	1.249	1.216	1.220
2.20	0.290	0.316	0.359	5.35	1.262	1.221	1.222
2.25	0.324	0.356	0.394	5.40	1.270	1.227	1.221
2.30	0.358	0.376	0.427	5.45	1.273	1.227	1.219
2.35	0.411	0.396	0.463	5.50	1.273	1.224	1.217
2.40	0.471	0.503	0.515	5.55	1.269	1.218	1.211
2.45	0.538	0.596	0.584	5.60	1.261	1.205	1.206
2.50	0.644	0.661	0.645	5.65	1.249	1.188	1.197
2.55	0.747	0.789	0.770	5.70	1.232	1.172	1.182
2.60	0.844	0.921	0.890	5.75	1.212	1.153	1.162
2.65	0.992	1.138	1.070	5.80	1.189	1.129	1.139
2.70	1.215	1.347	1.208	5.85	1.164	1.103	1.108
2.75	1.475	1.599	1.421	5.90	1.138	1.078	1.075
2.80	1.717	1.883	1.662	5.95	1.112	1.050	1.043
2.85	2.189	2.329	1.947	6.00	1.085	1.023	1.016
2.90	2.621	2.579	1.988	6.05	1.058	0.999	0.990
2.95	2.859	2.600	2.001	6.10	1.031	0.982	0.975
3.00	2.844	2.478	1.978	6.15	1.006	0.967	0.961
3.05	2.689	2.295	1.875	6.20	0.981	0.953	0.952

$s, \text{\AA}^{-1}$	$a(s)$ $T = 1173 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1253 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1323 \text{ K}$	$s, \text{\AA}^{-1}$	$a(s)$ $T = 12534 \text{ K}$	$a(s)$ $T = 1323 \text{ K}$	$a(s)$
3.10	2.474	2.104	1.584	6.25	0.959	0.942	0.942
3.15	2.065	1.839	1.399	6.30	0.940	0.931	0.940
3.20	1.761	1.589	1.191	6.35	0.923	0.923	0.935
3.25	1.363	1.338	1.085	6.40	0.906	0.916	0.936
3.30	1.208	1.225	1.013	6.45	0.892	0.914	0.937
3.35	1.090	1.076	0.938	6.50	0.879	0.915	0.943
3.40	0.947	0.978	0.857	6.55	0.871	0.919	0.942
3.45	0.850	0.908	0.809	6.60	0.865	0.922	0.947
3.50	0.792	0.851	0.777	6.65	0.861	0.928	0.952
3.55	0.743	0.799	0.749	6.70	0.859	0.933	0.953
3.60	0.707	0.747	0.738	6.75	0.860	0.937	0.957
3.65	0.679	0.702	0.721	6.80	0.863	0.939	0.965
3.70	0.651	0.671	0.712	6.85	0.866	0.944	0.973
3.75	0.626	0.654	0.706	6.90	0.869	0.948	0.983
3.80	0.609	0.651	0.702	6.95	0.872	0.949	0.990
3.85	0.601	0.647	0.699	7.00	0.874	0.949	0.995

Таблиця 2. Чисельні значення СФ розплаву Cu_3Si при різних температурах.

Важливу інформацію про структурні особливості дає температурна залежність СФ. Як видно з таблиці 2, зміна температури приводить до зменшення висоти максимумів, а особливо — першого з них. Також видно, що в межах першого інтервалу температур зменшення висоти основного піка є не таким великим, як для другого. Це вказує на деяку стабільність атомного розподілу при невеликому перегріванні щодо лінії ліквідус $\Delta T = 100 \text{ K}$. Крім цього, температурна залежність структури характеризується зменшенням положень основних максимумів СФ з підвищенням температури і зростанням найбільш імовірних міжатомних відстаней. Середнє координаційне число спочатку зростає, а потім дещо зменшується, що характерно для розплавлених хемічних сполук.

Величина k_2/k_1 поводить себе аналогічно і не багато відрізняється від відповідного параметра, характерного металічним розплавам (1,86).

IV. ВИСНОВКИ

Структура розплавленої хемічної сполуки Cu_3Si в околі температури кристалізації характеризується гетерокоординованим атомним розподілом з топологією, яка відповідає високотемпературній кристалічній модифікації η . Підвищення температури на 100 K щодо температури плавлення не призводить до руйнування хемічно впорядкованого атомного розподілу.

-
- [1] А. Г. Морачевский, *Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем* (Металлургия, Москва, 1987).
- [2] В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (Наука, Москва, 1984).
- [3] T. Massalsky, *Binary alloy phase diagrams* (Ohio: American Society for Metals:Metalls Park, 1998).
- [4] Л. И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва, 1961).
- [5] D. T. Cromer, J. T. Waber, *Acta Crystallogr*, **18**, № 5, 104 (1965).
- [6] C. S. Smith, *J. Inst. Met.* **40**, 359 (1928).
- [7] R. Hulgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Data of Binary Alloys* (Ohio: American Society for Metals, 1973).
- [8] С. И. Мудрый, А. В. Корольшин, И. И. Штаблавый, *Расплавы* (в друкі).
- [9] J. K. Solberg, *Acta Crystallogr. A* **34** 684 (1978).
- [10] N. Mattern, B. Schupp, C. Bahtz, *Jahresbericht des HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY 607-608* (Hamburg, 2001).

THE STRUCTURE OF THE Cu_3Si CHEMICAL COMPOUND IN MOLTEN STATE

S. Mudry, I. Shtablavyi

*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Physics of Metals
8 Kyrylo i Mefodii St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The structure of liquid Cu_3Si chemical compound has been studied by means of X-ray diffraction method. This chemical compound can exist at η'' , η' and η -phase at different temperatures. It is interesting to study the relation between the structure of these crystalline phases and the atomic distribution in liquid state.

The analysis of the structure factors and binary correlation functions allowed us to conclude that the atomic distribution in liquid state is influenced by the chemical short order. A topology of the atomic arrangement is also similar to those of liquid copper rather than liquid silicon.

The diffraction patterns for crystalline phases have been also studied at two temperatures corresponding to η'' and η -phases. It was shown that structure of the η -phase is similar to a short range order in the molten Cu_3Si compound. Taking into account the obtained diffraction data the structure of Cu_3Si liquid compound can be considered as heterocoordinated distribution of Cu and Si atoms, whose topology is similar to the one of crystalline η -phase. X-ray diffraction studies at higher than melting point temperatures show a significant stability of chemically ordered atomic distribution.