

БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК ТА КОНФІГУРАЦІЙНА ЕНТРОПІЯ ПРОМІЖНИХ ФАЗ У РІДКОМУ СТАНІ

З. М. Олійник¹, А. В. Королишин¹ , С. І. Мудрий¹ , І. З. Коваль² 

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна,

²Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
e-mail: andrykorol@gmail.com

(Отримано 19 червня 2020 р.; в остаточному вигляді — 30 липня 2020 р.; прийнято до друку — 31 липня 2020 р.; опубліковано онлайн — 30 вересня 2020 р.)

Із використанням результатів рентгеноструктурних досліджень розплавів проміжних фаз систем Cu–In, Bi–Te, Fe–Ge, Ni–In та Bi–Tl розраховано значення конфігураційної ентропії як різниці між ентропією розплаву та ідеального газу для простих рідин та оцінено ступінь їхньої хімічної впорядкованості в рідкому стані. Показано, що концентраційна залежність розрахованих значень надлишкової конфігураційної ентропії корелює з рівноважними діаграмами стану досліджуваних систем.

Ключові слова: металічні розплави, конфігураційна ентропія, ближній порядок.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.3601>

I. ВСТУП

Проміжні фази займають особливе місце серед багатоконпонентних металевих систем і становлять інтерес насамперед завдяки комплексу їхніх фізичних властивостей, залежних від хімічного складу, температури та інших термодинамічних параметрів. Тому вони стали об'єктом інтенсивних досліджень фізики, хімії та фізичного матеріалознавства. Ці фази займають проміжне місце між хімічними сполуками і твердими розчинами й через те цікаві саме з погляду хімічного впорядкування. Якщо для кристалічних проміжних фаз є достатня кількість літературних даних зі структури та фізичних властивостей, то для рідкого стану систематичних результатів такого типу практично нема. Однак, як впливає із сьогоденних літературних даних, а також із проведених досліджень структури проміжних фаз у рідкому стані, їхній ближній порядок характеризується переважною взаємодією атомів різного сорту з деяким ступенем хімічного ближнього порядку [1–6]. Тому становить інтерес дослідити температурні й концентраційні залежності основних структурних параметрів проміжних фаз, установити закономірності їхніх змін і знайти взаємозв'язок зі структурно-чутливими фізичними властивостями. Особливо цікавим є оцінка ступеня хімічного впорядкування через установлення взаємозв'язку результатів дифракційних досліджень із термодинамічними величинами, зокрема з конфігураційною ентропією змішування.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки для досліджень структури методом дифракції X-променів синтезовано у вакуумній печі, заповненій аргоном чистоти 99.993 % зі злитків чистих міді (99.99%) та індію (99.999%).

Дифракційні картини розсіяного випромінювання були отримані на автоматизованому $\theta - \theta$ дифрактометрі з горизонтальною віссю обертання за методикою [7].

Дифракційні вимірювання здійснювали в режимі відбивання. Для одержання монохроматичного X-променевого випромінювання ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) використано графітовий монохроматор. Метод відбивання від кристала – монохроматора дозволяє отримати високу роздільну здатність приладу й забезпечити високу чутливість до зміни параметрів кривої інтенсивності [8, 9]. Зразок поміщали у високотемпературну камеру, у якій максимальне значення температури може становити 1500 К у вакуумі та в захисній атмосфері інертного газу (в цьому дослідженні гелію). Стабілізація температури – автоматична, точність підтримання якої становить $\pm 2 \text{ K}$. Усі вимірювання виконували під тиском 50 mbar гелію, щоб зменшити випаровування розплавів та уникнути їх окиснення. Загальну інтенсивність розсіювання реєстрували в діапазоні $5^\circ < \theta < 90^\circ$ зі змінним кроком. Відносна статистична похибка вимірюваних точок становила менше 2% [10].

Експериментальні дані, отримані під час дослідження, обробляли за допомогою ПЕОМ. Первинна обробка одержаних даних містила процедуру згладжування, яке проводили методом Савітського–Голая [11] по двох точках зліва і двох точках справа з використанням полінома першого степеня. Цей метод виявився одним із найефективніших для згладжування дифракційних максимумів.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Здебільшого в розплавлених проміжних фазах концентраційна залежність структурних параметрів не виявляє екстремальних точок, як це маємо в роз-



плавлених хімічних сполуках із конгруентною точкою плавлення [12–15], а тому можна припустити, що в деяких проміжних фазах із переважальною часткою металічного зв'язку наявні асоційовані групи атомів різного сорту змінного стехіометричного складу. Однак, з іншого боку, наші дані також не заперечують можливості перебудови деяких координаційних сфер у межах існування ближнього порядку. В такому разі не заперечується можливість існування більш або менш рихлого атомного розподілу за відхилення від строгого стехіометричного складу або відносно максимуму на лінії ліквідус. При цьому, як і в твердих сплавах проміжних фаз із вакансіями в одній з підґраток, також можливе впорядкування таких вакансій у межах ближнього порядку. З прямих дифракційних досліджень важко зробити однозначні висновки, тому ми додатково провели розрахунки конфігураційної ентропії змішування на основі експериментальних дифракційних даних за допомогою такого співвідношення [12–14]:

$$\Delta S_{\text{конф}} = S_p - S_r = -2\pi\rho \int_0^\infty g(r)r^2 \ln[g(r)] dr, \quad (1)$$

де S_r — ентропія для газу, сформованого цим типом атомів за такої самої температури, $g(r)$ — парна кореляційна функція, ρ — середня атомна густина, r — віддаль від центрального атома, узятото за початок відліку.

Визначена таким способом ентропія є різницею між ентропією розплаву й ентропією ідеального газу з тих самих атомів і є мірою ступеня впорядкованості розплаву. Ця величина ϵ , по суті, надлишковою ентропією і відрізняється від класичного поняття конфігураційної ентропії для кристалів, визначеної як різниця між повною ентропією та її вібраційним внеском. Це наближення в [12] використовували для розрахунку такого конфігураційного внеску в ентропію однокомпонентних розплавів, але ми спробували використати його для дослідження двокомпонентних розплавів, замінюючи їх ефективними однокомпонентними рідинами.

Оскільки в наведеній вище формулі використано експериментальне значення густини, яке дещо змінюється в межах інтервалу гомогенності й виміряне з певною похибкою, то проведений розрахунок не буде абсолютно точним і з цієї причини також. Крім того, значні методичні проблеми є і з верхньою межею інтегрування r' , які ми розв'язували згідно з методом, використаним у [13], а саме: знаходили істинне значення, довкола якого осцилюють розраховані величини ΔS . Отримано значення конфігураційного внеску в надлишкову ентропію змішування, визначену згідно зі співвідношенням

$$S_{\text{конф}} = S_{\text{спл}}^{\text{конф}} - c_1 S_1^{\text{конф}} - c_2 S_2^{\text{конф}} \quad (2)$$

де c_i та S_i — концентрація та конфігураційна ентропія i -ї компоненти.

Якщо конфігураційна ентропія вказує, якою мірою топологія атомного розподілу відрізняється від

розподілу в газі з таких самих атомів, то в подвійних розплавах величина $\Delta S_{\text{конф}}$ вже характеризує ступінь відхилення структурного стану розплаву від структури ідеального атомарного розчину. Зрозуміло, що коли розплаву притаманний середньостатистичний атомний розподіл, то ця величина буде близькою до нуля, а в разі значних змін атомного розподілу під час формування розплаву вона буде іншою. Трансформація структури під час утворення розплаву супроводжуватиметься як зміною міжчастинкової взаємодії, так і топології атомного розподілу порівняно з чистими компонентами, і ці зміни відобразяться на експериментальній парній кореляційній функції, а значить, і на конфігураційній ентропії змішування.

Результати розрахунку конфігураційної ентропії змішування для п'яти систем із проміжними фазами показані на рис. 1,а–е. Температури досліджуваних розплавів були вище на 5 К від лінії ліквідус згідно з їхніми фазовими діаграмами стану [16]. Бачимо позитивні значення цієї величини, які змінюються залежно від умісту компонент. Для розплавів системи Cu–In спостерігаємо практично сталі значення цієї величини в межах концентраційного інтервалу 20–25 ат. % In, а після цього зі збільшенням умісту In починається її зростання. Це узгоджується з виглядом діаграми стану (рис. 1,а), на якій у твердому стані наявні β - і γ -фази з різними кристалічними структурами [16]. Причому концентраційний інтервал проміжної гамма-фази розпочинається з 28 ат. % індію, що практично збігається з початком зростання конфігураційної ентропії. Також видно, що ця фаза, на відміну від бета-фази, виявляє пологий максимум на лінії ліквідус, що свідчить про можливість її затвердіння прямо з рідкого стану й сильнішу взаємодію між атомами різного сорту. Отже, зростання конфігураційної ентропії змішування вказує на збільшення ступеня атомного впорядкування в розплавах, що може бути проявом впливу хімічного впорядкування на атомний розподіл. Структурну перебудову, аналогічну до тієї, що відбувається у кристалічних сплавах під час переходу бета-фаза \rightarrow гамма-фаза, спостерігаємо і в рідкому розплаві, і вона супроводжується впливом хімічного ближнього порядку, що й відображається на зростанні конфігураційної ентропії змішування.

Концентраційна залежність розрахованої надлишкової конфігураційної ентропії змішування для розплавів системи Bi–Te виявляє суттєво відмінну поведінку порівняно з розплавами Cu–In. У цьому разі бачимо глибокий мінімум цієї залежності в околі концентрації 60 ат. %, як у Te. Отже, бачимо значне зменшення надлишкової конфігураційної ентропії, що свідчить про визначальний вплив хімічного впорядкування на структуру ближнього порядку розплавів у цьому концентраційному інтервалі (рис. 1,б.) Це підтверджують і прямі структурні дані, вказуючи на хімічну впорядкованість атомів за стехіометричного складу й деякого розчинення атомів Bi в цих хімічно впорядкованих мікроділянках [2, 6].

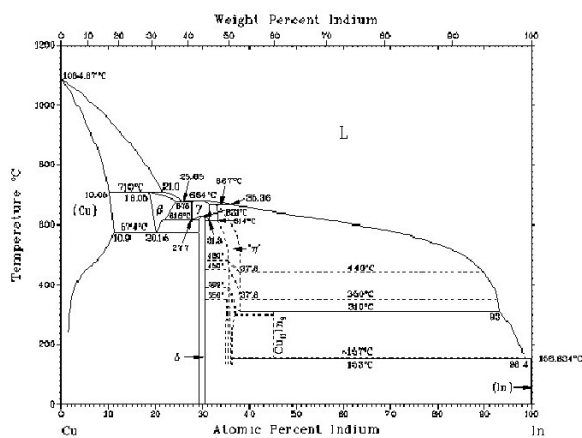
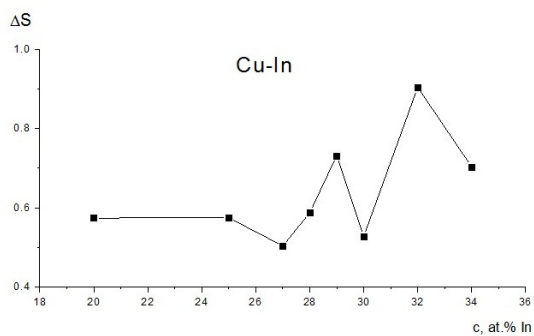
Ще інший характер концентраційної залежності надлишкової конфігураційної ентропії змішування ви-

являють розплави системи з проміжними фазами FeGe. У цих розплавах наявний широкий мінімум в інтервалі концентрації β -фази, структура якої сформована на базі стехіометричної сполуки Fe_2Ge (рис. 1,с). Додавання германію до цієї фази у кількостях вищих, ніж межа зони гомогенності, призводить до зростання надлишкової конфігураційної ентропії, що зумовлено частковим формуванням атомарного розчину в збагачених залізом розплавах і узгоджується з діаграмою фазової рівноваги.

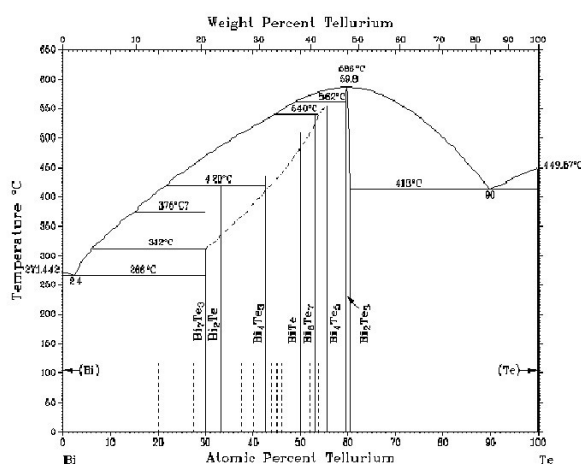
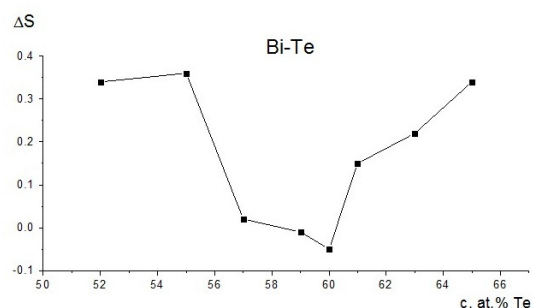
Концентраційна залежність $\Delta S_{\text{конф}}$ для розплавів системи Ni-In є пологою кривою, яка не має чіткого мінімуму, а приймає мінімальні значення в широкому концентраційному інтервалі, якому відповідають проміжні фази на діаграмі стану (рис. 1,d). За переважального вмісту концентрації нікелю надлишкова конфігураційна ентропія зростає, що вказує на формування атомарного розчину. Як видно з діаграми стану, у збагаченій нікелем її частині є твердий розчин індію в індії з широким інтервалом розчинності

[16]. З протилежного боку фазової діаграми бачимо зовсім незначну розчинність нікелю в індію, а основними фазами є евтектики. Отже, додавання індію до розплавленої β -фази не призводить до зростання надлишкової конфігураційної ентропії.

Дещо подібною є концентраційна залежність надлишкової конфігураційної ентропії в системі Bi-Tl (рис. 1,e). Тут утворюються дві проміжні фази з широкими інтервалами гомогенності й відкритими максимумами на лінії ліквідус, положення яких відповідають 37.5 і 89.0 ат.% Tl. Надлишкова конфігураційна ентропія практично не має мінімуму, а виявляє лише плавне спадання зі зростанням вмісту талію. Отже, мінімальні значення $\Delta S_{\text{конф}}$ у широкому концентраційному інтервалі, у межах якого наявна проміжна δ -фаза, відповідають структурі розплавів із хімічним ближнім упорядкуванням, а більші значення цієї термодинамічної величини характерні розплавам, збагаченим вiсмутом.



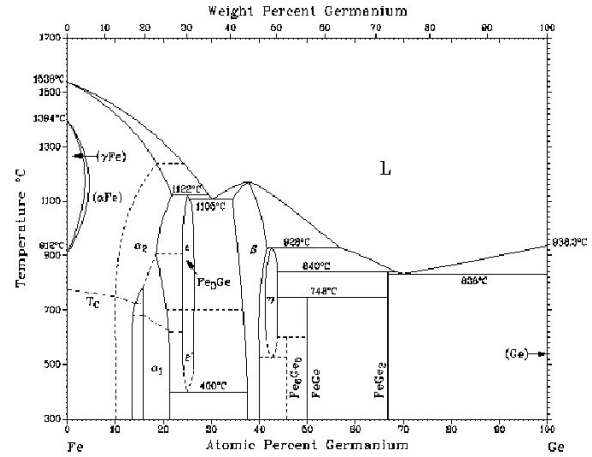
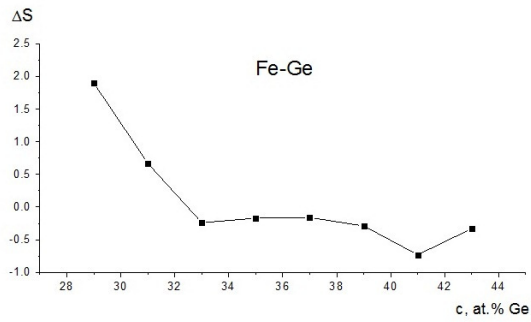
(a)



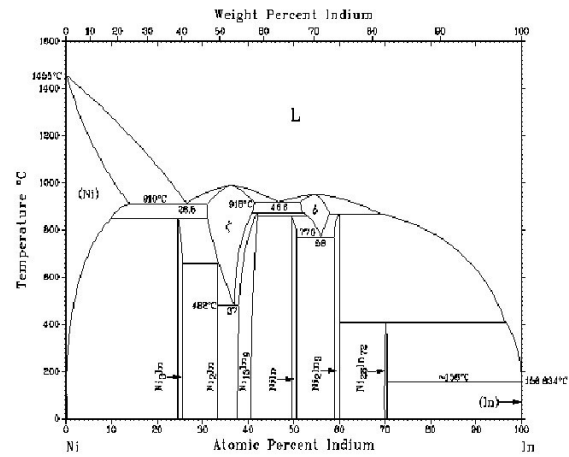
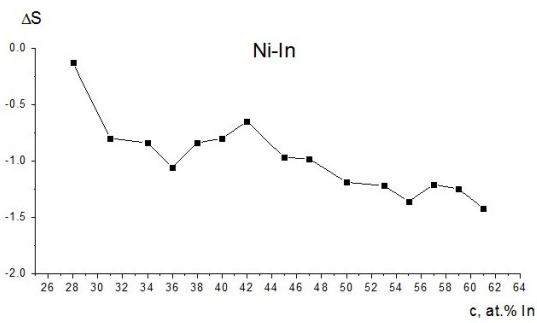
(b)

Рис. 1. Результати розрахунку конфігураційної ентропії змішування для систем з проміжними фазами та їхні фазові діаграми стану [9]

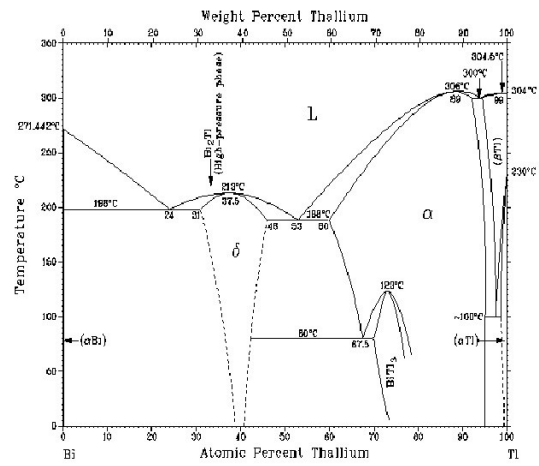
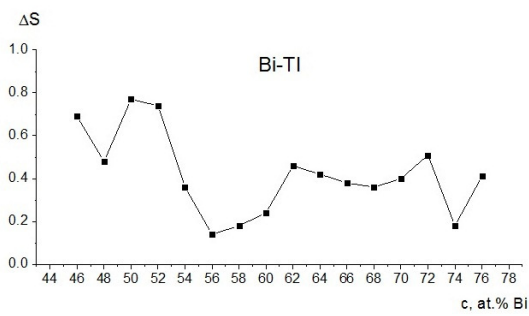
Fig. 1. Results of the calculation of the configurational entropy of mixing for systems with intermediate phases and their phase diagrams [9]



(c)



(d)



(e)

Рис. 1. (Продовження.) Результати розрахунку конфігураційної ентропії змішування для систем з проміжними фазами та їхні фазові діаграми стану [9]

Fig. 1. (Continued.) Results of the calculation of the configurational entropy of mixing for systems with intermediate phases and their phase diagrams [9]

IV. ВИСНОВКИ

Наближення для розрахунку значень конфігураційної ентропії як різниці між ентропією розплаву та ідеального газу для простих рідин можна використовувати для оцінки ступеня хімічної впорядкованості в розплавах двокомпонентних металевих систем із проміжними фазами.

Концентраційна залежність надлишкової конфігураційної ентропії в межах проміжних фаз систем Cu–In, Bi–Te, Fe–Ge, Ni–In та Bi–Tl характеризується мінімальними значеннями й зростає в концентраційних інтервалах, де наявні евтектики й атомарні розчини.

Концентраційна залежність розрахованих значень надлишкової конфігураційної ентропії корелює з рівноважними діаграмами стану досліджуваних систем.

-
- [1] S. Mudry, A. Korolyshyn, J. Alloys Compd. **235**, 120 (1996); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02137-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02137-X).
- [2] S. Mudry, A. Korolyshyn, N. Klym, Phys. Chem. Liq. **32**, 115 (1996); <https://doi.org/10.1080/00319109608030711>.
- [3] S. I. Mudryi, A. V. Korolyshyn, Inorg. Mater. **32**, 729 (1996).
- [4] Z. M. Oliinyk, A. V. Korolyshyn, S. I. Mudry, Phys. Chem Solid State **19**, 336 (2018); <https://doi.org/10.15330/pcss.19.4.336-339>.
- [5] Z. M. Oliinyk, A. V. Korolyshyn, S. I. Mudry, Phys.-Chem. Mech. Mater. **55**(6), 139 (2019).
- [6] A. V. Korolyshyn, Z. M. Oliinyk, S. I. Mudry, Archiv. Mater. Sci. Eng. **100**, 5 (2019); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.5997>.
- [7] D. M. North, C. N. J. Wagner, J. Appl. Cryst. **2**, 149 (1969); <https://doi.org/10.1107/S0021889869006844>.
- [8] А. Гинье, Рентгенография кристаллов. Теория и практика (Изд-во физ.-мат. л-ры, Москва, 1961).
- [9] Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов (Изд-во физ.-мат. л-ры, Москва, 1961).
- [10] Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов, Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов (Наука, Москва, 1980).
- [11] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *The Art of Scientific Computing, Numerical recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [12] S. Takeuchi, Trans. Japan Inst. Metals **21**, 543 (1980).
- [13] Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В. Е. Федоров *Физика жидких металлов* (Вища школа, Київ, 1979).
- [14] V. I. Lysov *et al.*, Ukr. Fiz. Zhurn. **19**, 322 (1974).
- [15] В. И. Ниженко, Л. И. Флока *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов* (Металлургия, Москва, 1981).
- [16] T. Massalski *Binary Alloy Phase Diagram* (Metals Park, OH, ASM, 1990).

SHORT RANGE ORDER AND CONFIGURATIONAL ENTROPY OF INTERMEDIATE PHASES IN THE LIQUID STATE

Z. M. Oliinyk¹, A. V. Korolyshyn¹, S. I. Mudry¹, I. Z. Koval²

¹Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine

²Lviv Polytechnic National University, Department of Physical, Analytical and General Chemistry, 12 Bandera St., UA-79013, Lviv, Ukraine

e-mail: andrykorol@gmail.com

The configurational entropy of mixing was calculated on the basis of the experimental diffraction data of melts of intermediate phases of Cu–In, Bi–Te, Fe–Ge, Ni–In and Bi–Tl systems. The entropy determined in such a way is the difference between the entropy of the melt and the one of an ideal gas of the same atoms being a measure of the degree of ordering of the melt. This value is in fact the excess entropy and differs from the classical definition of configurational entropy for crystals, defined as the difference between total entropy and its vibrational contribution. This approach was used to calculate such a configurational contribution to entropy in the case of one-component melts, but we tried to use it to study two-component melts too, replacing them by effective one-component liquids.

Configuration entropy indicates the deviation of the topology of the real atomic distribution from the distribution in the gas of the same atoms, and in the case of binary melts, we have calculated the degree of deviation of the structural state of the melt from the structure of an ideal atomic solution. For a melt with an average atomic distribution, the excess configuration entropy is close to zero, and in the case of significant changes in the atomic distribution during the formation of the melt, it will be different. The transformation of the structure during the melt formation is accompanied by both a change in the interparticle interaction and the topology of the atomic distribution in comparison with the pure components, and these changes will be displayed in the experimental pair correlation function and hence in the configurational entropy of mixing.

The concentration dependence of the excess configurational entropy within the concentration range corresponding to the existence of intermediate phases of the studied systems is characterized by minimal values and increases within concentration intervals in which eutectics and atomic solutions exist, that is the evidence of its correlation with equilibrium diagrams of the studied systems.

Key words: metal melts, configuration entropy, short range order.