

УДК 535.5; 535.56; 535.568:681.785.3  
PACS 78.20.Ek, 78.20.Fm, 42.25.Ja, 33.55+b

## Мікронеоднорідна структура рідкого індію

Р. Білик,<sup>1</sup> У. Людкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: roman\_bilyk7@ukr.net

Досліджувалась структура рідкого індію в широкому інтервалі температур. Аналіз даних, отриманих методом дифракції X-променів, дозволив зробити деякі висновки про структурні особливості рідкого індію. Зокрема, спостерігається слабо виражена асиметрія першого максимуму структурного фактора (СФ). Також проаналізовано температурну залежність структурних факторів для рідкого In з врахуванням його мікронеоднорідної будови. Інтерпретація проводилася згідно припущення, що структура рідкого In складається з кластерів з різним розподілом атомів.

**Ключові слова:** структурний фактор, ближній порядок, рідкий індію

### 1 Вступ

Відомо, що метод дифракції рентгенівських променів є ефективним у структурних дослідженнях і широко застосовується для дослідження рідких металів. Інформація, отримана з використанням цього методу, дозволила зробити основні висновки про структуру рідких металів. На жаль, до сьогодні немає повного розуміння характеру розплавлених металів та варіації структури з температурою. Більш детальні подальші дослідження необхідні для формулювання загальної теорії рідких металів, що описує поведінку експериментальних даних, особливо температурну залежність структури. Крім того, сьогодні немає повної теорії рідкого стану, здатної також пояснити зв'язок між фізичними властивостями розплавів та їхньою структурою. З цієї причини необхідно не тільки накопичувати результати дифракційних досліджень, але й знаходити нові методи їхньої інтерпретації. Це особливо важливо для аналізу профілю дифракційних піків у СФ та парних кореляційних функцій (ПКФ). Внаслідок широкого використання моделей мікронеоднорідної структури рідких металів необхідно продемонструвати, як параметри таких неоднорідностей пов'язані з характеристиками профілю СФ та ПКФ, а також знайти кількісний опис такої мікрогетерогенної структури. У цій роботі ми намагаємося отримати деякі результати, пов'язані з цією проблемою.

Оскільки СФ є вихідними результатами стосовно ПКФ, які зазвичай розраховуються з СФ, ми зосередили нашу увагу на описі останнього. Іншою причиною,

яка мотивує подальше дослідження чистих рідких металів, є суттєва невідповідність структурних параметрів, опублікованих різними авторами. Аналіз СФ та ПКФ для більшості металевих розплавів ґрунтується, в основному, на квазікристалічному підході структури або моделі твердої сфери [1,2]. Перший з них припускає схожість розподілу атомів в твердому та рідкому стані, а другий розглядає структуру рідкого металу відмінну від твердого. Модель твердої сфери передбачає, що атоми взаємодіють лише за допомогою сил відштовхування як тверді кульки і не враховує сил притягання. Використання обох моделей показало їхню обмежену здатність опису структури різних рідких металів у широкому інтервалі температур, особливо тих, що мають неоднорідну структуру. Більшість проблем пов'язані з аналізом основних структурних характеристик і, зокрема, профілю максимуму в СФ або функції радіального розподілу. До цих пір не цілком зрозуміла природа асиметрії першого максимуму та наявність «плеча» на його правій вітці, яка найбільш виражена в таких розплавах, як Ga, Bi, Sb та Sn. Ми отримали СФ для рідкого In за допомогою рентгенівської дифракції при різних температурах, а потім використовували їх для обчислення ПКФ за допомогою перетворення Фур'є. Враховуючи асиметрію основного піка СФ, ми припускали, що вона обумовлена наявністю більш складної структури порівняно з простими рідкими металами, основні піки яких мають симетричну форму. Беручи до уваги численні дані літератури про дослідження структури методами дифракції та результати вимірювань структурно чутливих фізичних властивостей (в'язкість, густина тощо), ми вважаємо, що на відміну від кристалічної структури, що описує один порядок сусідніх атомів у рідкому стані, тут є принаймні два типи структур ближнього порядку. З цієї причини структура повинна бути відображена в профілі основних піків у групі зазначених вище металів. Ми також передбачали, що два різновиди структурних одиниць розсіюють рентгенівські промені при дифракційному дослідженні самостійно. Тому можна розглянути профіль основного піка як результат адитивних внесків від одиниць структури кожного типу (кластерів).

## 2 Теоретичні основи

Структурні дослідження рідких металів дифракційними методами мають довгу історію і основні результати, отримані за допомогою цих методів, опубліковані в кількох монографіях, серед яких найбільш відомі [1,4]. Ці результати найбільш ефективно вплинули на розвиток загальних постулатів у фізиці рідких металів. Підходи, що ґрунтуються на подібності рідких та кристалічних фаз, є успішними для опису структури та властивостей металів з щільно упакованою атомною структурою та металевими зв'язками (Cu, Al, Pb та ін.). У цьому випадку рідкий метал має бути таким, що складається зі структурних одиниць у вигляді кластерів, структура яких близька до певної кристалічної ґратки. Деяка частина атомів повинна бути абсолютно неупорядкованою, як у газоподібній фазі, і частка цієї фази зменшується при нагріванні. Спроби визначити частку кластерів при будь-якій температурі та описати структурно чутливі властивості з використанням цього підходу не можуть бути успішними з різних причин, але основним з них є те, що складно враховувати зміну структури кластерів і взаємодію між атомами сусідів при переході від твердого стану

в рідкий або навпаки. Одним з методів такого підходу є метод Принца-Глаубермана для інтерпретації функцій радіального розподілу атомів [3]. Цей метод ґрунтується на процедурі перетворення атомарного розподілу ідеальної кристалічної ґратки в розподіл в ближнього порядку в рідкому стані за допомогою топологічного та дифузійного розпорядкування. На жаль, ця модель не може описати структуру з меншою щільністю упаковки металів в рідкому стані, і асиметрію основного піку СФ, а також має проблеми з описом температурних залежностей структури. Інша модель, про яку вже згадувалося раніше, ґрунтується на припущенні, що рідина має власні властивості, якими не володіють кристалічні тіла і гази. Взаємодія між атомами описується згідно виразу:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

де  $\varphi(r)$  - парний потенціал,  $\sigma$  - діаметр твердої кульки, визначений за експериментальними даними.

Ця модель дозволила отримати розв'язок рівняння статистичної теорії рідин, в якому парний потенціал пов'язаний з парною кореляційною функцією і отримати формулу для СФ та використовувалася для розрахунку СФ для багатьох рідких металів, які порівнювалися з експериментальними СФ і в більшості випадків показали задовільне узгодження. Але, як у випадку квазікристалічних підходів, ця модель має труднощі при описі структури рідких металів з асиметричним головним піком СФ. Таким чином, аналізуючи результати, отримані з допомогою різних наближень, можна стверджувати, що жодне з них не здатне дати загальний опис і повне уявлення про структуру рідких металів. Однією з головних цілей є також пошук більш ефективних способів інтерпретації результатів.

Структура рідкого індію досліджувалась багатьма дослідницькими групами; однак, вони не дають чіткої відповіді про структурні перетворення, викликані нагріванням або охолодженням розплаву. У ранніх роботах було встановлено, що поблизу точки плавлення найімовірніша міжатомна відстань змінюється від 3.13 Å до 3.30 Å [4-7]. У [6] зроблено висновок про те, що розподіл атомів у рідкому In може бути приблизно описаним вище згаданою моделлю твердої сфери з щільністю упаковки 0,45 в порівнянні з 0,74 в твердому тілі. Також зазначено, що найбільш імовірні міжатомні відстані і кількість найближчих сусідів зменшуються з збільшенням температури. Такі варіації, як вважалося, є наслідком наявності вільного об'єму в рідині. В останніх роботах [8,9] також було зроблено висновок, що збільшення температури призводить до зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней. Така поведінка була пояснена збільшенням вільного об'єму в рідинах та еволюцією висококоординованих кластерів з більшою довжиною зв'язку між центральним атомом та атомами в першій координаційній сфері в низькокоординовані кластери, що, в свою чергу, збільшує в розплаві вільний об'єм. Подібні результати описують Бар'яхтар і співавт. [10] для рідкого олова. У своїй роботі автори пояснюють термічне розширення рідкого олова в основному за рахунок збільшення вільного об'єму отворів, без збільшення міжатомної відстані. До сих пір немає чіткого розуміння зв'язку між коефіцієнтом термічного розширення з температурною варіацією структурних параметрів, як це існує для кристалічних матеріалів.

### 3 Експеримент

Експериментальні криві інтенсивності були отримані в високотемпературній рентгенодифракційній камері для дослідження розплавів металів.  $\text{CuK}\alpha$  - випромінювання, монохроматизоване монокристалічним графітом, встановлене у первинний промінь відповідно до геометрії фокусування Бреґга-Брентано [11]. Експериментальні криві розсіювання коректували на некогерентному розсіюванні та поляризації відповідно до процедури, описаної в [11-13]. Після процедури нормалізації були обчислені структурні фактори:

$$a(q) = \frac{I(q)}{NF^2(q)} \quad (2)$$

де  $a(q)$  - структурний фактор,  $N$  - кількість атомів,  $F^2(q)$  - коефіцієнт атомного розсіювання,

$$q = \frac{4\pi \sin\Theta}{\lambda} \quad (3)$$

- хвильовий вектор,  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівських променів,  $\Theta$  - кут половинного розсіювання, який залежить від кристалу та довжини хвилі [13].

Функції атомної розподілу були обчислені з СФ за допомогою інтегрального перетворення Фур'є:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} q[a(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (4)$$

де  $r$  - відстань між атомами,  $4\pi r^2 \rho(r)$  - функція радіального розподілу,  $\rho_0$  - середня атомна густина.

### 4 Результати та обговорення

Структурні фактори для рідкого індію були отримані в широкому інтервалі температур, і деякі з них показані на рис. 1. Видно, що піки не є абсолютно симетричними, особливо перші з них. Ми спостерігали асиметрію головного піка, що є свідченням іншої структури, ніж у рідинах з симетричним максимумом. Для того, щоб інтерпретувати цей максимум, пов'язаний з структурними неоднорідностями, ми представляємо її як суму парціальних гаусових кривих, параметри яких визначаються положеннями максимумів та півшириною і використовуються для оцінки основних параметрів структури - найбільш імовірної відстані до сусідніх атомів і середнього розміру кластерів:

$$r_1 = \frac{7.73}{q_1} \quad (5)$$

$$L = \frac{2\pi}{\Delta s} \quad (6)$$

Температурна залежність положень першого та другого підпіків в СФ представлена на рис. 2. Бачимо зменшення цього параметра зі зростанням температури для другого типу структурних одиниць, які, згідно з першою формулою, відповідають

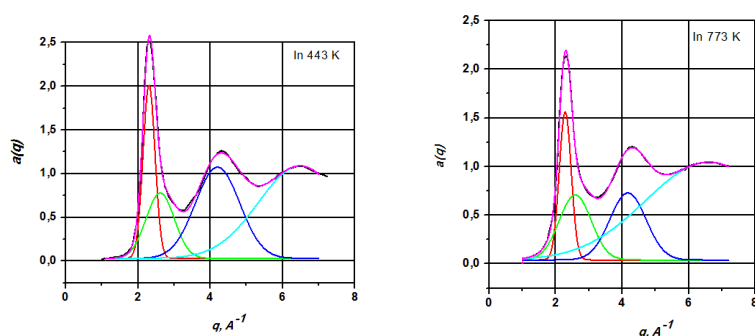


Рис. 1: Інтерпретація СФ рідкого індію при різних температурах

збільшенню відстані до найближчих атомів в кластері. Слід зазначити, що для першого типу кластерів температурна залежність  $q_1$  показує деяку аномальну поведінку. Для кожного типу структурних одиниць ми проаналізували температурну зале-

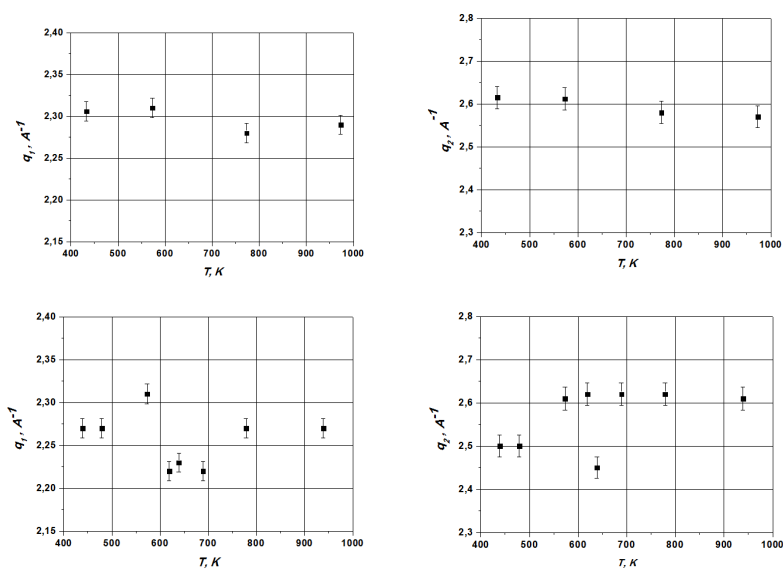


Рис. 2: Температурна залежність парціальних піків першого максимуму СФ для кластерів двох типів. Верхні графіки отримані за допомогою роботи [4], нижні - дані авторів.

жність розміру кластера (рис. 3,4). Як можна бачити, при температурі, близькій до температури плавлення розміри кластерів першого роду досить великі і становить близько 1,5 нм, тоді як при тій же температурі розміри кластерів другого типу при-

близько втричі менші. Для кластерів першого типу температурна залежність їхнього розміру виявляє майже лінійну функцію до 619 К. При 639 К відбувається різке збільшення розміру кластерів. Це може бути зумовлено структурними перетвореннями в рідкому індії в цьому інтервалі температур[14]. Далі нагрівання сприяє зменшенню розміру кластеру внаслідок зростання інтенсивності атомних коливань, що обумовлює переміщення найбільш активних атомів з кластерів. Розміри друго-

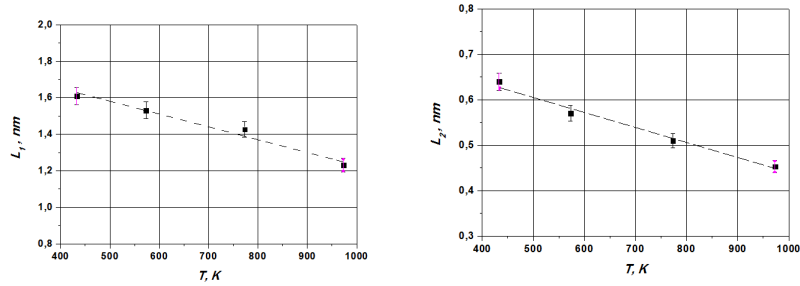


Рис. 3: Температурна залежність розміру кластер в структурних одиницях двох типів. Дані, отримані за допомогою результатів [4]

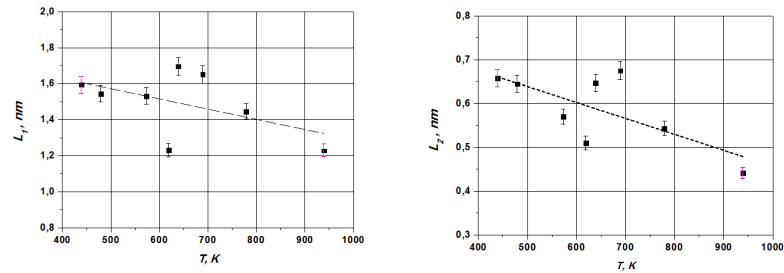


Рис. 4: Температурна залежність в розміру кластер в структурних одиницях двох типів. Дані авторів.

го типу кластерів значно менші за розміри кластерів першого типу. Видно, що при нагріванні також спостерігається майже лінійне зменшення розміру кластерів аж до температури 619 К, після якої відбувається перетворення в структурі ближнього порядку. Такі залежності дозволили нам припустити, що структурні одиниці першого і другого типу є металевими кластерами з металевими зв'язками, але ступінь металічності в кластерах другого типу є менший. Наші дані узгоджуються з результатами інтерпретації даних зі структури рідких металів, що розглянуті в [14]. З отриманих нами даних випливає, що деякі рідкі метали можуть виявляти складний механізм теплового розширення і, крім домінуючого внеску вільного об'єму, слід враховувати зміну міжатомних відстаней в кластерах різного типу та зміну їхніх розмірів.

## Висновки

Асиметрія першого максимуму в СФ рідкого індію пов'язана з його мікронеоднорідною структурою. Основний пік СФ можна інтерпретувати як суму двох максимумів, заданих функціями Гауса, параметри яких різні та залежать від температури. Аналіз отриманих значень парціальних структурних параметрів та їхніх температурних залежностей привів до висновку, що структура рідкого індію складається з двох типів кластерів з металевим зв'язком, але різним ступенем його металічності. Температурні залежності середнього розміру в кластерах кожного типу виявляють аномалію в інтервалі температур 600-700 К, що може бути пов'язано зі структурними перетвореннями у розплаві.

## Список використаної літератури

1. *D.R Wilson* The Structure of Liquid Metals and Alloys. // Metallurgical Reviews. – 1965. – Vol. 10, № 40.
2. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. // Ленинград: Наука – 1975.
3. *Глауберман А* Коллективное спонтанное излучение (сверхизлучение Дике) // ЖЕФТ – 1952. – Т. 132. – С. 249.
4. *Waseda Y, Suzuki K.* Structure factor and atomic distribution in liquid metals by X-ray diffraction. // Phys Stat Sol (B). – 1972. – Vol. 49. – P. 339–347.
5. *Kim YS, Standley CL, Kruh RF, et al.* X-ray diffraction study of liquid mercury-indium alloys. // J Chem Phys. – 1961. – Vol. 34. – P. 1464–1465.
6. *Orton BR, Smith SP.* An X-ray diffraction investigation of liquid indium. // Philos. Mag – 1966. – Vol. 14. – P. 873–877.
7. *Ocken H, Wagner CNJ.* Temperature dependence of the structure of liquid indium. // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 149. – P. 122–130.
8. *Lou H, Wang X, Cao Q, et al.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts. // Pnas. – 2013. – Vol. 110. – P. 10068-10072.
9. *Durisin J, Saksl K, Bednarcik J et al.* Atomic Structure of Liquid Low Melting Metals.
10. *Bar'yakhtar VG, Mikhailova LE, Il'inskiy AG, et al.* Thermal expansion mechanism of liquid metals. // Sov. Phys Jetp. – 1989. – Vol. 68. – P. 811–815.
11. *Cromer DT, Waber JT.* Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. // Acta Crystallogr. – 1965. – Vol. 18. – P. 104–109.
12. *Furukawa K.* The radial distribution curves of liquids by diffraction methods. // Rep Prog Phys. – 1962. – Vol. 25. – P. 395–441.
13. *Waseda Y.* The structure of non-crystalline materials // New York (NY): McGraw-Hill. – 1980.
14. *Stepan Mudry, Ihor Shtablayvi and Uliana Liudkevych.* The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium // Physics and Chemistry of Liquids – 2016. – Vol. 54. – P. 254–263.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2017  
прийнята до друку 27.06.2017

## Microinhomogeneous structure of liquid indium

R. Bilyk,<sup>1</sup> U. Liudkevych<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: roman\_bilyk7@ukr.net*

The structure of liquid indium in a wide range of temperatures has been studied. Analysis of the data obtained by diffraction methods allowed to make some conclusions about the structural features of liquid indium. In particular, there is a weakly expressed asymmetry of the first maximum of the structural factor (SF). The temperature dependence of structural factors for liquid In was analyzed too, taking into account its microinhomogeneous structure. The interpretation was carried out in accordance with the assumption that the structure of the liquid In consists of clusters with different atomic distributions.

**Key words:** structure factor, short range order, liquid indium

## Микронеоднородная структура жидкого индия

Р. Билик,<sup>1</sup> У. Людкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: roman\_bilyk7@ukr.net*

Исследовалась структура жидкого индия в широком интервале температур. Анализ данных, полученных методом дифракции рентгеновских лучей, позволил сделать некоторые выводы о структурных особенностях жидкого индия. В частности, наблюдается слабо выраженная асимметрия первого максимума структурного фактора (СФ). Также проанализирована температурная зависимость структурных факторов для жидкого In с учетом его микронеоднородного строения. Интерпретация проводилась согласно предположение, что структура жидкого In состоит из кластеров с различным распределением атомов.

**Ключевые слова:** структурный фактор, ближний порядок, жидкий индий