

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ НАУКИ**  
**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ НАУКИ**  
**FUNDAMENTAL SCIENCES**

---

УДК 539.26:669.225

**Т. І. Бабюк к. ф-м. н., доц.; С. Г. Авдєєв, доц.; П. М. Зузяк д. ф-м. н., проф.**

**Т. И. Бабюк к. ф-м. н., доц.; С. Г. Авдеев, доц.; П. М. Зузяк, д. ф-м. н., проф.**

**T. Babiuk, Cand. Sc. (Ph.-Math.), Assist. Prof.; S. Avdieiev, Assist. Prof.;**  
**P. Zuziak, Dr. Sc. (Ph.-Math.), Prof.**

**АНГАРМОНІЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ ТРЕТЬОГО ТА ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКІВ  
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn ВИЗНАЧЕНІ ЗА РЕНТГЕН-  
ДИФРАКТОМЕТРИЧНИМИ ДАНИМИ**

**АНГАРМОНИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ТРЕТЬЕГО И ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКОВ  
ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПО РЕНТГЕН-  
ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

**THE THIRD AND FORTH ORDER ANHARMONICITY COEFFICIENTS  
FOR Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn SOLID SOLUTIONS, DETERMINED BY X-RAY  
DIFFRACTOMETRY DATA**

*На основі експериментальних даних температурних залежностей відносних інтегральних інтенсивностей рентгенівських дифракцій  $\alpha$ -твердих розчинів Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn визначено концентраційну залежність рентгенівської характеристичної температури цих сплавів при 293 і 923 К.*

*Отримані дані використовувались для визначення коефіцієнта квазіпружної сили та ангармонічних коефіцієнтів третього та четвертого порядків вказаних сплавів. Проведено кількісний аналіз характеру міжатомної взаємодії в залежності від складу і валентності розчинених елементів в матриці сплаву та їх вплив на зміни форми кривої потенціальної енергії.*

*На основе экспериментальных данных температурных зависимостей относительных интегральных интенсивностей рентгеновских дифракций  $\alpha$ -твердых растворов Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn определена концентрационная зависимость рентгеновской характеристической температуры этих сплавов при 293 и 923 К.*

*Полученные данные использовались для определения коэффициента квазиупругой силы и ангармонических коэффициентов третьего и четвертого порядков указанных сплавов. Проведен количественный анализ характера междуатомного взаимодействия в зависимости от состава и валентности растворенных элементов в матрице сплава и их влияние на изменения формы кривой потенциальной энергии.*

*On the base of experimental data of thermal dependencies of relative integral intensities of x-ray diffractions for  $\alpha$ -solid solutions of Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn concentration dependencies of x-ray characteristic temperature for these alloys at 293 and 923 K are determined.*

*The obtained data were used for determination of quasielastic force coefficients and for determination of anharmonicity coefficients of 3-th and 4-th orders for denoted alloys. Quantitative analysis of the interatomic interactions character depending on the composition and the valency of soluble elements in alloy matrix and their influence on change of potential energy curve shape is carried out.*

**Вступ та постановка задачі**

В роботах [1—2] вперше розглянуто вплив ангармонізму теплових коливань атомів кристалічної ґратки на послаблення інтенсивності основних дифракційних максимумів та відповідне зростання

інтенсивностей теплового дифузного розсіювання рентгенівського випромінювання. Для тривимірної ґратки у загальному випадку вплив ангармонізму на температурне послаблення рентгенівських інтерференцій детально розглянуто в [2] і показано, що ангармонічні ефекти можуть бути виявлені експериментально. В роботах [3—4] було показано, що рентгенографічна методика визначення температурних залежностей періоду ґратки  $a(T)$  та характеристичної температури  $\theta_p(T)$ , з урахуванням ангармонічних ефектів, дозволяє одержати принципово важливу інформацію про міжатомну взаємодію у твердому тілі. Для твердих розчинів це дає можливість визначити зміни рівня сил міжатомної взаємодії в залежності від природи домішок, їхньої концентрації та температури.

Дослідження температурних залежностей рентгенівських характеристичних температур  $\alpha$ -твердих розчинів названих систем [3—5] показали, що заміщення атомів Cu атомами Zn, Al і Sn приводить до послаблення рівня сил міжатомної взаємодії і до збільшення ангармонічних ефектів. Оскільки  $\theta_p$  є параметром, який характеризує жорсткість зв'язку в кристалічній решітці [6], можна припустити, що збільшення концентрації розчинених елементів послаблює зв'язок атомів в сплаві і зміщує їх частоти коливань в «червону» частину спектра.

В цій роботі на основі експериментальних даних робіт [3—5] температурних залежностей рентгенівських характеристичних температур  $\alpha$ -твердих розчинів системи Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn визначені коефіцієнти квазіпружної сили та ангармонічні коефіцієнти 3-го і 4-го порядків названих систем за методикою, описаною в [7]. Вхідними даними для розрахунку ангармонічних параметрів були рентгенівські характеристичні температури  $\theta_p$  і їх температурні залежності  $\theta_p(T)$ , отримані з аналізу температурних залежностей інтенсивності і зсуву рентгенівських інтерференцій в широких інтервалах температур [3—5].

### Введение и постановка задачи

В работах [1—2] впервые рассмотрено влияние ангармонизма тепловых колебаний атомов кристаллической решетки на ослабление интенсивности основных дифракционных максимумов и соответствующие возрастания интенсивностей теплового диффузного рассеяния рентгеновского излучения. Для трехмерной решетки в общем случае влияние ангармонизма на температурное ослабление рентгеновских интерференций подробно рассмотрено в [2] и показано, что ангармонические эффекты могут быть выявлены экспериментально. В работах [3—4] было показано, что рентгенографическая методика определения температурных зависимостей периода решетки  $a(T)$  и характеристической температуры  $\theta_p(T)$ , с учетом ангармонических эффектов, позволяет получить принципиально важную информацию о межуатомном взаимодействии в твердом теле. Для твердых растворов это дает возможность определить изменение уровня сил межуатомного взаимодействия в зависимости от природы примесей, их концентрации и температуры.

Исследование температурных зависимостей рентгеновских характеристических температур  $\alpha$ -твердых растворов названных систем [3—5] показали, что замещение атомов Cu атомами Zn, Al и Sn приводит к ослаблению уровня сил межуатомного взаимодействия и к увеличению ангармонических эффектов. Поскольку  $\theta_p$  является параметром, который характеризует жесткость связи в кристаллической решетке [6], можно предположить, что увеличение концентрации растворенных элементов ослабляет связь атомов в сплаве и сдвигает их частоты колебаний в «красную» часть спектра.

В данной работе на основе экспериментальных данных работ [3—5] температурных зависимостей рентгеновских характеристических температур  $\alpha$ -твердых растворов системы Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn определены коэффициенты квазиупругой силы и ангармонические коэффициенты 3-го и 4-го порядков названных систем по методике, описанной в [7]. Входными данными для расчета ангармонических параметров являются рентгеновские характеристические температуры  $\theta_p$  и их температурные зависимости  $\theta_p(T)$ , полученные из анализа температурных зависимостей интенсивности и сдвига рентгеновских интерференций в широких интервалах температур [3—5].

### Introduction and problem statement

The influence of crystalline lattice thermal oscillations of atoms anharmonicity on the weakening of the intensity of the main diffraction maxima and corresponding increase of x-ray radiation thermal diffusion scattering intensities were for the first time considered in works [1—2]. For three-dimensional lattice in general case the influence of anharmonicity on thermal decrease of x-ray interferences was carefully considered in [2] and it was showed, that anharmonicity effects can be detected experimentally. In [3—4] it was observed, that the x-ray methods of the lattice parameter thermal dependences of  $a(T)$  and characteristic temperature  $\theta_p(T)$ , taking into account

anharmonicity effects, permits to obtain important information about interatomic interaction in solids. For solid solutions it gives the possibility to determine changes of interatomic interaction forces level depending on dope nature, their concentration and temperature.

Investigations of x-ray characteristic temperatures of  $\alpha$ -solid solutions thermal dependencies in above-mentioned systems [3—5] showed, that the substitution of Cu atoms by atoms of Zn, Al and Sn leads to decrease of interatomic interaction forces level and to increase of anharmonicity effects. Since  $\theta_p$  is the parameter, which determines the rigidity of links in crystalline lattice [6], we may assume, that the increase of soluble elements concentration reduces the connection of atoms in alloy and shifts their oscillation frequencies to the «red» edge of spectrum.

In this work on the base of experimental data from [3—5] of the thermal dependencies of x-ray characteristic temperatures of  $\alpha$ -solid solutions of Cu—Sn, Cu—Al, Cu—Sn system coefficients of quasielastic force and anharmonicity coefficients of 3-th and 4-th order were determined for above-mentioned systems by methods, described in [7].

The input data for calculation of anharmonicity parameters were x-ray characteristic temperatures  $\theta_p$  and their thermal dependencies  $\theta_p(T)$ , obtained from the analysis of intensity and x-ray interferential shift of thermal dependencies in a wide ranges of temperatures [3—5].

### Результати експерименту та їхнє обговорення

Концентраційна залежність  $\theta_p$  сплавів досліджуваних систем для 293 та 923 К показана на рис. 1. Загальна закономірність зміни  $\theta_p(C)$  для всіх твердих розчинів систем зі збільшенням концентрації, як видно з рисунка, має спадний характер. Причому, більш різке зменшення  $\theta_p(C)$  відбувається в області малих концентрацій легувальних домішок. За ступенем впливу на послаблення рівня сил міжатомної взаємодії в ґратці Cu легуючі домішки розміщуються в ряд Sn, Zn, Al для 293 та Sn, Al, Zn для 923 К. Привертає до себе увагу форма кривої, яка описує ційну залежність  $\theta_p$  алюмінію.

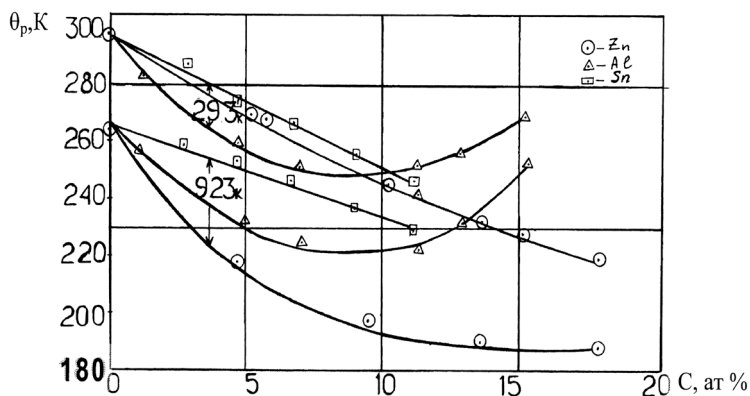


Рис. 1. Концентраційна залежність рентгенівської характеристичної температури сплавів Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn для 293 К і 923 К

Рис. 1. Концентрационная зависимость рентгеновской характеристической температуры сплавов Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn при 293 К и 923 К

Fig. 1. Concentration dependence of x-ray characteristic temperature for alloys Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn at 293 and 923 K

алюмінію.

В області концентрації від 9 до 15 % Al спостерігається зростання  $\theta_p$  з ростом концентрації алюмінію в розчині і є наслідком наявності та розвитку в цій області ближнього порядку, що, очевидно, веде до зростання сил міжатомного зв'язку. Таким чином, температурна залежність характеристичної температури, яка є безпосередньою мірою ангармонічності [6], дає можливість отримати ряд додаткових відомостей про характеристики міжатомної взаємодії. Останнє дає також можливість з'ясувати питання про вплив природи легувального компонента та його концентрації на зміну таких характеристик, як сукупність параметрів взаємодії —  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , що фігурують в розкладанні потенціалу парної міжатомної взаємодії за ступенем зміщень.

Відповідне цьому сплаву значення  $\theta_p$  дорівнює 250 К, тобто на 48° менше за  $\theta_p$  міді. Зменшення  $\theta_p$  в області 0...9 % Al свідчить про зменшення міцності міжатомного зв'язку в решітці сплаву. Такий висновок випливає також редньо з характеру залежності модуля пружності для мідно-алюмінієвих сплавів [8] і, очевидно, є наслідком збільшення числа тивізованих електронів на атом, тобто ефекту тиску електронного газу в кристалах твердого розчину в результаті розчинення в ньому

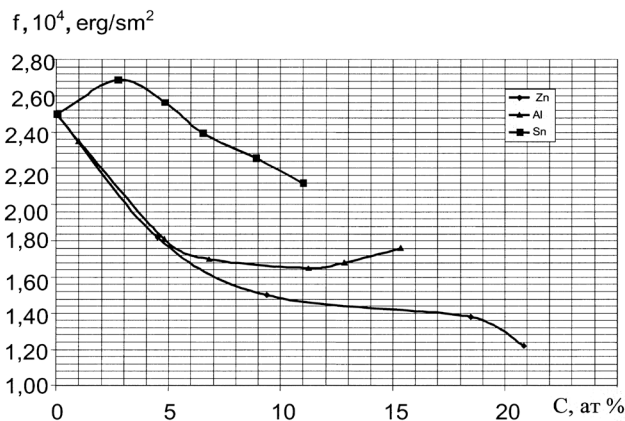


Рис. 2. Концентраційна залежність коефіцієнта  $f$  в сплавах Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента  $f$  в сплавах Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn

Fig. 2. Concentration dependence of coefficient  $f$  in Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn alloys

розчинів системи Cu—Zn і Cu—Al  $f$  зменшується, а для твердих розчинів Cu—Sn до 3 ат. %  $f$  збільшується і з подальшим збільшенням концентрація зменшується. Отримані результати добре узгоджуються з даними концентраційної залежності коефіцієнтів термічного розширення вказаних систем [3], де для твердих розчинів Cu—Sn замість звичайного збільшення  $\alpha(C)$  у вказаній області виявлено зменшення. Якщо взяти до уваги, що згідно з [8]

$$\alpha = -\frac{k\sqrt{2}}{4} g / f^2 - k / af, \tag{1}$$

то зменшення  $\alpha$  твердих розчинів Cu—Sn, яке об'єктивно спостерігається, пояснюється змінами форми потенціальної кривої. Ці висновки знаходяться у відповідності з повнішими висновками про зміну характеру міжатомної взаємодії, які можуть бути зроблені на основі одночасного вивчення температурних залежностей  $\alpha(T)$  і  $\theta_p(T)$  і використання узагальненої міри ангармонічності  $d \ln \theta / dT = n\gamma\beta$  [10].

За ступенем впливу на зниження рівня сил міжатомної взаємодії в решітці Cu легувальні домішки розміщуються в ряд Zn, Al, Sn згідно зі зростанням різниці мас і валентності компонентів сплаву.

Далі перейдемо до ангармонічного наближення. Член  $(1/3!)(r - r_0)^3$  в (2) [7] через свою непа-

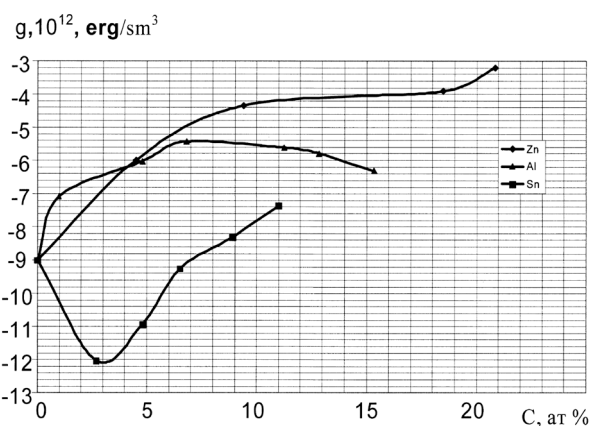


Рис. 3. Концентраційна залежність ангармонічного коефіцієнта  $g$  в сплавах Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn

Рис. 3. Концентрационная зависимость ангармонического коэффициента  $g$  в сплавах Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn

Fig. 3. The concentration dependence of anharmonicity coefficient  $g$  in alloys of Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn

Якщо обмежитися спочатку гармонічним наближенням, тобто в розкладанні потенціалу (2) в [7] відкинути члени, які включають зміщення третього і вищих ступенів, то частина  $\Phi(r)$ , яка залишилась, є рівнянням параболи. Оскільки гармонічний коефіцієнт  $f$  за величиною обернено пропорційний фокальному параметру параболи і у її вершині дорівнює її радіусу кривизни, то, беручи до уваги зміну  $f$  (рис. 2), можна зробити висновок: розчинення Zn, Al, Sn в міді приводить до послідовного збільшення радіуса кривизни кривої потенціальної енергії, тобто потенціальні криві твердих розчинів стають ширшими.

Із рис. 2 видно, що коефіцієнт квазіпружної сили різко змінюється в області малих концентрацій (в межах 5 %). Для твердих

ривності відносно  $(r - r_0)$  визначає асиметрію кривої потенціальної енергії. Виходячи з того, що  $g$  — від'ємна величина, що цілком природно для додатного знаку теплового розширення, крива  $\Phi(r)$  зліва буде проходити крутіше, а справа — пологіше у порівнянні з параболою. Оскільки, починаючи з міді, з ростом концентрації легувальних елементів в твердих розчинах  $g$  зменшується (за абсолютною величиною), то в такій же послідовності буде зменшуватися і асиметрія кривих потенціальної енергії  $\alpha$  твердих розчинів системи Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn. Залежності зміни  $g$  від концентрації легувальних елементів показані на рис. 3.

З рис. 3 видно, що з ростом концентрації Zn, Al і Sn ангармонічні коефіцієнти зменшуються (за абсолютною величиною). В дійсності,  $g$   $\alpha$ -твердих розчинів названих систем

зменшується і це зменшення з точністю до масштабу графіка відображає залежності коефіцієнтів  $f$  від

концентрації легувальних елементів (див. рис. 2).

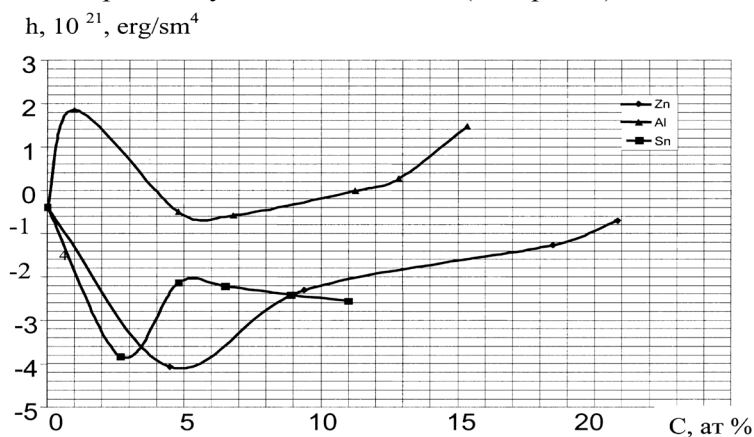


Рис. 4. Концентраційна залежність ангармонічного коефіцієнта  $h$  в сплавах Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn

Рис. 4. Концентрационная зависимость ангармонического коэффициента  $h$  в сплавах Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn

Fig. 4. Concentration dependence of anharmonicity coefficient  $h$  in Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn alloys

дає сплавам середніх концентрації  $\alpha$ -фази, що відповідає максимальним значенням  $g$ . Від'ємні значення  $h$  пояснюються, очевидно, впливом далекодійних сил, а також їх нецентральною характером, на динаміку руху атомів в ґратці вказаних сплавів.

На завершення відмітимо, що характерні для цих сплавів зміни  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , в залежності від складу і валентності розчинних елементів в матриці сплаву, будуть супроводжуватися відповідними змінами форми кривої потенціальної енергії: її кривизни, асиметрії крутизни гілок тощо. Можливі причини виявлення особливостей поведінки ангармонізму  $\alpha$ -твердих розчинів, що вивчаються, вказані авторами в [7, 10]. Загальна похибка визначення  $f$ ,  $g$ ,  $h$  складає 20 % [4]. Вона пов'язана з похибкою теоретичної моделі і експерименту, а також знехтуванням анізотропного внеску в М-фактор.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Концентрационная зависимость  $\theta_p$  сплавов исследуемых систем при 293 и 923 К представлена на рис. 1. Общая закономерность изменения  $\theta_p(C)$  для всех твердых растворов систем с увеличением концентрации, как видно из рисунка, имеет убывающий характер. Причем, более резкое уменьшение  $\theta_p(C)$  происходит в области малых концентраций легирующих примесей. По степени влияния на ослабление уровня сил межатомного взаимодействия в решетке Cu легирующие примеси размещаются в ряд Sn, Zn, Al при 293 и Sn, Al, Zn при 923 К. Обращает на себя внимание форма кривой, которая описывает концентрационную зависимость  $\theta_p$  алюминия. Минимум на кривой соответствует содержанию алюминия в сплаве порядка 9 %. Соответствующее этому сплаву значения  $\theta_p$  равняется 250 К, то есть на  $48^\circ$  меньше чем  $\theta_p$  меди. Уменьшение  $\theta_p$  в области 0...9 % Al свидетельствует об уменьшении прочности межатомной связи в решетке сплава. Такой вывод следует также непосредственно из характера зависимости модуля упругости для медно-алюминиевых сплавов [8] и, очевидно, является следствием увеличения числа коллективизированных электронов на атом, то есть эффекта давления электронного газа в кристаллах твердого раствора при растворении в нем алюминия.

В области концентрации от 9 до 15 % Al наблюдается возрастание  $\theta_p$  с ростом концентрации алюминия в растворе и является следствием наличия и развития в этой области ближнего порядка, который, очевидно, ведет к возрастанию сил межатомной связи. Таким образом, температурная зависимость характеристической температуры, которая является непосредственной мерой ангармонизма [6], дает возможность получить ряд дополнительных сведений о характеристиках межатомного взаимодействия. Последнее дает также возможность выяснить вопрос о влиянии природы легирующего компонента и его концентрации на изменение таких характеристик, как совокупность параметров взаимодействия —  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , фигурирующих в разложении потенциала парного межатомного взаимодействия по степеням смещений.

Если ограничиться сначала гармоничным приближением, то есть в разложении потенциала (2)

Вплив члена четвертого степеня зводиться до зміни кривизни потенціальної кривої без зміни її симетрії, або до «пом'якшення» коливань для великих амплітуд.

Останнє є наслідком парності  $(1/4!)(r - r_0)^4$  відносно  $(r - r_0)$ . Згідно з цим для твердих розчинів, у яких  $h < 0$  (рис. 4) криві потенціальної енергії будуть в обидві сторони положішими порівняно з їх крутизною, яка задана сумарною дією  $f$  і  $g$ , і навпаки, обидві вітки будуть крутішими для твердих розчинів з  $h > 0$ .

Зміна  $h$  сплавів Cu—Al описується кривою з максимумом і мінімумом. Максимум розміщений в області малих концентрацій, а мінімум відповідає

в [7] отбросить члены, которые включают смещения третьего и высших степеней, то часть  $\Phi(r)$ , которая осталась, представляет собой уравнение параболы. Гармоничный коэффициент  $f$  по величине обратно пропорциональный фокальному параметру параболы и в ее вершине равняется ее радиусу кривизны. Принимая во внимание изменение  $f$  (рис. 2), можно сделать вывод: растворение Zn, Al, Sn в меди приводит к последовательному увеличению радиуса кривизны кривой потенциальной энергии. В этом случае потенциальные кривые твердых растворов становятся более широкими.

Из рис. 2 видно, что коэффициент квазиупругой силы резко изменяется в области малых концентрации (в пределах 5 %). Для твердых растворов системы Cu—Zn и Cu—Al  $f$  уменьшается, а для твердых растворов Cu—Sn до 3 ат. %  $f$  увеличивается и при дальнейшем увеличении концентрации уменьшается. Полученные результаты хорошо согласуются с данными концентрационной зависимости коэффициентов термического расширения указанных систем [3], где для твердых растворов Cu—Sn вместо обычного увеличения  $\alpha(C)$  в указанной области выявлены уменьшения. Если принять во внимание, что согласно [8] (см. (1)), то уменьшение  $\alpha$  твердых растворов Cu—Sn, которое объективно наблюдается, следует отнести за счет изменения формы потенциальной кривой. Эти выводы находятся в соответствии с более полными выводами об изменении характера межуатомных взаимодействий, которые могут быть сделаны на основе одновременного изучения температурных зависимостей  $\alpha(T)$  и  $\theta_p(T)$  и использования обобщенной меры ангармоничности  $d \ln \theta / dT = n\gamma\beta$  [10].

По степени влияния на снижение уровня сил межуатомного взаимодействия в решетке Cu легирующие примеси располагаются в ряд Zn, Al, Sn согласно возрастанию разности масс и валентности компонентов сплава.

Дале переходим к ангармоническому приближению. Член  $(1/3!)(r - r_0)^3$  в (2) [7] в силу своей непарности относительно  $(r - r_0)$  определяет асимметрию кривой потенциальной энергии. Исходя из того, что  $g$  — отрицательная величина, что естественно при положительном знаке теплового расширения, кривая  $\Phi(r)$  слева будет проходить круче, а справа — более полого по сравнению с параболой. Поскольку, начиная с меди, с ростом концентрации легирующих элементов в твердых растворах  $g$  уменьшается (по абсолютной величине), то в такой же последовательности будет уменьшаться и асимметрия кривых потенциальной энергии  $\alpha$ -твердых растворов системы Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn. Зависимости изменения  $g$  от концентрации легирующих элементов показаны на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что с ростом концентрации Zn, Al и Sn ангармонические коэффициенты увеличиваются (по абсолютной величине). В действительности,  $g$   $\alpha$ -твердых растворов названных систем уменьшается и это уменьшение с точностью до масштаба графика отображает зависимости коэффициентов  $f$  от концентрации легирующих элементов (см. рис. 2).

Влияние члена четвертой степени сводится к изменению кривизны потенциальной кривой без изменения ее симметрии, или к «смягчению» колебаний при больших амплитудах. Последнее есть следствием парности  $(1/4!)(r - r_0)^4$  относительно  $(r - r_0)$ . Следовательно для твердых растворов, в которых  $h < 0$  (см. рис. 4) кривые потенциальной энергии будут в обе стороны более пологими сравнительно с их крутизной, которая задана результирующим действием  $f$  и  $g$ , и наоборот, обе ветки будут более крутыми для твердых растворов с  $h > 0$ .

Изменение  $h$  сплавов Cu—Al описывается кривой с максимумом и минимумом. Максимум размещен в области малых концентраций, а минимум соответствует сплавам средних концентраций  $\alpha$ -фазы, что соответствует максимальным значениям  $g$ . Отрицательные значения  $h$  обусловлены, очевидно, влиянием дальнедействующих сил, а также их нецентральный характером, на динамику движения атомов в решетке указанных сплавов.

В заключение отметим, что характерные для этих сплавов изменения  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , в зависимости от состава и валентности растворимых элементов в матрице сплава, будут сопровождаться соответствующими изменениями формы кривой потенциальной энергии: ее кривизны, асимметрии крутизны веток и т. п. Возможные причины выявления особенностей поведения ангармонизма изучаемых  $\alpha$ -твердых растворов, указаны авторами в [7, 10]. Общая погрешность определения  $f$ ,  $g$ ,  $h$  составляет 20 % [4]. Она связана с погрешностью теоретической модели и эксперимента, а также пренебрежением анизотропного вклада в М-фактор.

## Experimental results and discussion

Concentration dependence of  $\theta_p$  for investigated alloys systems at 293 and 923 K is presented in Fig. 1. The general regularity of  $\theta_p(C)$  changing for all solid solutions of systems with increasing of concentration, as one may see in the Fig., has decreasing character.

In addition, more sharp decreasing of  $\theta_p(C)$  takes place in the region of small concentrations of doping elements. By the degree of influence on the weakening of interatomic interaction in Cu lattice doping elements are arranged as Sn, Zn, Al at 293 and Sn, Al, Zn at 923 K. The form of the curve, describing concentration dependence of aluminum should be paid special attention to. The curve has a minimum at the content of aluminum by 9 %. The value, corresponding to this alloy is equal to 250 K, which is less than  $\theta_p$  for copper by 48. Decreasing of  $\theta_p$  in the range of 0...9 % for Al testifies about decreasing of interatomic links strength in alloy lattice. Such conclusion follows also directly from the character of elastic modulus dependence for copper-aluminum alloys [8] and, evidently, is the result of the increase of the number of shared electrons per atom, i. e. the electron gas pressure effect in crystals of solid solution during dissolution of aluminum in it. In concentration region from 9 up to 15 % of Al the growth of  $\theta_p$  is observed, which is the result of presence and development of the local order in this region, which, evidently, leads to growth of interatomic links forces. Thus, the thermal dependence of characteristic temperature, which is the direct measure of anharmonicity [6], gives the possibility to obtain a number of additional data about characteristics of interatomic interaction. The latter also gives the possibility to clear out the problem dealing with the influence of doping component nature and its concentration on changing of such characteristics, as a set of interaction parameters –  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , figuring in decomposition of a couple interatomic interaction potential by degrees of displacements.

If initially we confine to harmonic approximation, i. e. in potential decomposition (2) in [7] to reject terms, including third and higher degrees of displacements, the remaining part  $\Phi(r)$  represents the parabolic equation. Hence harmonic coefficient  $f$  by magnitude is inversely proportional to focal parameter of parabola, which at top of parabola is equal to curvature radii, thus taking into account the changing of  $f$  (Fig. 2) one may conclude: the dissolution of Zn, Al, Sn in copper leads to successive increase of curvature radius of potential energy curve, in this case solid solution potential curves become wider.

In Fig. 2 one may see, that the coefficient of quasielastic force sharply changes in the region of small concentrations (up to 5 %). For systems Cu—Zn and Cu—Al solid solutions  $f$  decreases, and for Cu—Sn within 3 at. %  $f$  increases and with further growth the concentration falls down. Obtained results well agree with data of concentration dependence of thermal expansion coefficients of mentioned systems [3], where for solid solutions Cu—Sn instead of ordinary increase of  $\alpha(C)$  in the given region the decrease was noted. If we take into account, that, according to [8](1) then the decrease of  $\alpha$  in Cu—Sn solid solutions, which is evident, must be related to change of potential curve form. These conclusions are in accordance with more complete conclusions regarding changes of interatomic interaction character, which may be made on the base of simultaneous study of  $\alpha(T)$  and  $\theta_p(T)$  thermal dependencies and application of anharmonicity generalized measure  $d \ln \theta / dT = n\gamma\beta$  [10].

By the degree of influence on the decrease of the interatomic interaction forces level in Cu lattice doping elements are ranged as Zn, Al, Sn according to growth of masses difference and alloy components valencies.

Let us pass further to anharmonicity approximation. The term  $(1/3!)(r - r_0)^3$  in (2) [7] due to its non-twoness relatively  $(r - r_0)$  determines the asymmetry of the potential energy curve. Proceeding from the assumption, that  $g$  — is negative quantity, which is quite natural at positive sign of thermal expansion, the  $\Phi(r)$  curve at left passes more steeply, and at right — more gentle comparatively with parabola. As, beginning from copper, with growth of concentration of doping elements in solid solutions  $g$  decreases (by absolute value), so in the same sequence the asymmetry of potential energy curves at  $\alpha$ -solid solutions of system Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn will decrease. Dependencies of  $g$  changing on doping elements concentration are presented in Fig 3.

It is seen in Fig. 3, that with growth of Zn, Al and Sn concentration anharmonicity coefficients (by the absolute value) will increase. Really,  $g$  for  $\alpha$ -solid solutions of mentioned systems has decreased and this decrease with accuracy of drawing scale reflects dependencies of coefficients  $f$  on doping elements concentration (see Fig. 2).

The influence of the forth order term has reduced to the change of potential curve curvature without changing of its symmetry, or to «softening» of oscillations at large amplitudes. This is the

result of twoness of  $(1/4!)(r - r_0)^4$  relatively  $(r - r_0)$ . Hence for solid solutions with  $h < 0$  (see Fig. 4) the potential energy curves will be more gentle in both directions comparatively with their steepness, which is given by resulting influence of  $f$  and  $g$ , and vice versa, both branches will be more steep for solid solutions with  $h > 0$ .

One can see, that change of  $h$  in Cu—Al alloys has maximum and minimum. The maximum is disposed in the region of small concentrations, whereas the minimum is related to alloys with average concentrations of  $\alpha$ -phase, corresponding to maximal values of  $g$ . Negative values of  $h$  may be explained, evidently, by the influence of far acting forces, and also by their non-central character, on the dynamics of atoms movement in the lattice of the given alloys.

In conclusion let us remark, that inherent to this alloys changes of  $f$ ,  $g$ ,  $h$  depending on composition and valency of soluble elements in a matrix of alloy will be accompanied by corresponding changes of the shape of potential energy curve: its curvature, the asymmetry of branches curvatures. Possible reasons of revealing of features of anharmonicity behavior in investigated  $\alpha$ -solid solutions are described by

The authors in [7, 10]. The error in determination of  $f$ ,  $g$ ,  $h$  makes up 20 %. It is connected with the error of theoretical model and experiment, and also with neglecting of anisotropy contribution in M-factor.

### Висновки

1. За експериментальними даними  $\theta_p$ ,  $\theta_p(T)$  і  $\alpha$  визначені коефіцієнти квазіпружної сили  $f$  та константи кубічного і четвертого ангармонізмів  $g$  і  $h$  для  $\alpha$ -твердих розчинів Cu—Zn, Cu—Al і Cu—Sn
2. Показано, що зміни  $f$ ,  $g$ ,  $h$  в залежності від складу і валентності розчинних елементів в матриці сплаву супроводжуються відповідними змінами форми кривої потенціальної енергії: її кривизни, асиметрії і крутизни гілок.
3. Встановлено, що за ступенем впливу на зменшення рівня сил міжатомної взаємодії в ґратці Cu легувальні домішки розміщуються в ряд Sn, Zn, Al при 293 K і Sn, Al, Zn при 923 K.

### Выводы

1. По экспериментальным данным  $\theta_p$ ,  $\theta_p(T)$  и  $\alpha$  определены коэффициенты квазиупругой силы  $f$  и константы третьего и четвертого ангармонизмов  $g$  и  $h$  для  $\alpha$ -твердых растворов Cu—Zn, Cu—Al и Cu—Sn.
2. Показано, что изменения  $f$ ,  $g$ ,  $h$  в зависимости от состава и валентности растворенных элементов в матрице сплава сопровождаются соответствующими изменениями формы кривой потенциальной энергии: ее кривизны, асимметрии и крутизны веток.
3. Установлено, что по степени влияния на уменьшение уровня сил межатомного взаимодействия в решетке Cu легирующие примеси располагаются в порядке Sn, Zn, Al при 293 K и Sn, Al, Zn при 923 K.

### Conclusions

1. By experimental data  $\theta_p$ ,  $\theta_p(T)$  and  $\alpha$  quasielastic force coefficients  $f$  and constants of cubic and fourth anharmonicity  $g$  and  $h$  for  $\alpha$ -solid solutions Cu—Zn, Cu—Al and Cu—Sn are determined.
2. It has been showed, that changing of  $f$ ,  $g$ ,  $h$  depending on composition and valency of soluble elements in matrix of alloy were accompanied by corresponding changes of potential energy curve shape: its curvature, asymmetry and steepness of branches.
3. It was defined, that by the degree of influence on decreasing of interatomic interaction forces level in the lattice of Cu doping precipitates are arranged as Sn, Zn, Al at 293 K and Sn, Al, Zn at 923 K.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

1. Кривоглаз М. А., Тихонова Е. А. Влияние ангармонизма на дебаеский фактор ослабления интенсивности на рентгенограмме // Кристаллография. — 1961. — Т. 6. — № 4. — С. 496—502.
2. Maradudin A. A., Flin P. A. Anharmonic M-factor of cubic structures // Phys. Rev. — 1963. — V. 129. — P. 2529—2538.
3. Babjuk T. I., Temofejeva N. P., Melnik M. D. Investigation of Cu—Zn, Cu—Al and Cu—Sn solid solutions thermal expansion concentrational dependence with x-ray measurements // Bul. Inst. Polit. Iasi. — 2000. — T. XLVI (L), f. 1—2. — P. 53—56.
4. Михальченко В. П. Про оцінку ангармонічних коефіцієнтів 3-го та 4-го порядків за експериментальними даними температурної залежності рентгенівських інтерференцій // УФЖ. — 1965. — Т. 10. — № 4. — С. 436—442.
5. Бабюк Т. И., Зузяк П. М., Авдеев С. Г. Про деякі параметри динаміки решітки  $\alpha$ -твердих розчинів міді-олово // Вісник Вінницького політехнічного інституту. — 2003. — № 5. — С. 100—104.
6. Михальченко В. П., Потоцкий В. Б. Об использовании рентгеновской характеристической температуры ванадия для оценки межатомной связи в кристаллической решетке // ФММ. — 1971. — Т. 32, вып. 6. — С. 1300—1302.
7. Бабюк Т. И., Михальченко В. Г., Шафранюк В. П. Ангармонічні коефіцієнти та пружні модулі термоелектричних матеріалів PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te // Термоелектрика. — 2001. — № 3. — С. 33—40.
8. Лейбфрід Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, М.—Л.: Физматгиз, 1963. — С. 230.
9. Бабюк Т. И., Авдеев С. Г., Зузяк П. М. Ангармонічні коефіцієнти та пружні модулі Cu—Sn, визначення за рентген-дифрактометричними даними // Вісник Вінницького політехнічного інституту. — 2005. — № 1. — С. 106—109.
10. Бабюк Т. И., Кушта Г. П., Рыбайло О. Н. Оценка коэффициентов квазиупругой силы и ангармонических коэффициентов для сплавов медь-алюминий по рентгеновским измерениям // ФММ. — 1971. — Т. 32. — Вып 5. — С. 1111—1112.

Рекомендована кафедрою фізики

Надійшла до редакції 7.06.05  
Рекомендована до друку 17.06.05

**Бабюк Тодор Ілліч** — доцент, **Авдеев Сергій Григорович** — доцент, **Зузяк Петро Михайлович** — завідувач кафедри.

Кафедра фізики, Вінницький національний технічний університет.

**Бабюк Тодор Ильич** — доцент, **Авдеев Сергей Григорьевич** — доцент, **Зузяк Петр Михайлович** — заведующий кафедрой.

Кафедра физики, Винницкий национальный технический университет.

**Todor Babiuck** — Assistant Professor, **Serhiy Avdieiev** — Assistant Professor, **Petro Zuziak** — Head of the Chair.

Chair of Physics, Vinnytsia National Technical University