

МОНГОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

**ЛХАМСУРЭН Энхтор**

**Ближний порядок и статические смещения в бинарных  
поликристаллических твердых растворах замещения с  
различными кристаллическими структурами**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Улан-Батор – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 5  |
| ГЛАВА I. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ.   |    |
| СТАТИСТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА.....  | 14 |
| §1.1. Параметры ближнего порядка и флуктуации концентрации .....   | 14 |
| §1.2. Статистическая теория ближнего порядка в бинарных сплавах замещения.....   | 18 |
| §1.3. Особенности исследований ближнего порядка методом диффузного рассеяния<br>рентгеновских лучей в моно- и поликристаллических сплавах.....                   | 25 |
| §1.4. Методика расчета энергий упорядочения в бинарных сплавах методом<br>псевдопотенциала .....   | 34 |
| Заключение Главы I.....  | 38 |
| ГЛАВА II. УЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ В ДИФFUЗНОМ РАССЕЙАНИИ<br>РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НЕУПОРЯДОЧЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ.....                                      | 40 |
| §2.1. Учет статических смещений на первых координационных сферах<br>поликристаллических твердых растворов при исследовании ближнего порядка<br>методом ДРРЛ..... | 40 |
| §2.2. Учет статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей при<br>исследовании ближнего порядка в монокристаллических твердых растворах.....      | 45 |
| §2.3. Учет статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей методом<br>флуктуационных волн.....  | 48 |
| §2.4. Методика расчета вкладов побочных компонент в интенсивность ДРРЛ .....   | 61 |
| Заключение Главы II.....   | 64 |
| ГЛАВА III. РАСЧЕТЫ ДИНАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ, ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ,<br>МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ И СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....                                     | 66 |
| §3.1. Выражения динамических матриц и модулей упругости ГЦК, ОЦК и ГПУ металлов<br>в модели Борна-Кармана.....   | 66 |
| §3.2. Выражения динамических матриц и модулей упругости ГЦК, ОЦК и ГПУ металлов<br>в модели Де Лане.....   | 69 |
| §3.3. Результаты расчетов силовых постоянных и модулей упругости металлов и сплавов<br>методом псевдопотенциала .....  | 74 |

|   |     |
|---|-----|
| §3.4. Выражения динамических матриц и модулей упругости ОЦК, ГЦК металлов и сплавов с учетом взаимодействия в произвольной координационной сфере и их применение..... | 81  |
| §3.5. Выражения динамических матриц и модулей упругости ГПУ металлов в модели Де Лане с учетом вклада восьми координационных сфер.....                                | 88  |
| §3.6. Оценки силовых постоянных и модулей упругости Cs, Ni, $\alpha$ -Fe, $\gamma$ -Fe и Y из фононных спектров.....  | 95  |
| Заключение Главы III.....   | 110 |
| <b>ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ.....</b>  |     |
| §4.1. Обзор исследований ближнего порядка в сплавах на основе Ni.....   | 111 |
| §4.2. Ближний порядок в разбавленном твердом растворе Ni -1.6 ат. % W .....   | 113 |
| §4.3. Ближний порядок в сплаве Ni -6 ат. % W и расчет устойчивости кристаллической структуры.....   | 117 |
| §4.4. Ближний порядок в сплаве Ni-13.1ат.% W .....  | 123 |
| §4.5. Ближний порядок в сплаве Ni -14 ат. % Ir.....   | 131 |
| §4.6. Ближний порядок и его энергетические характеристики в сплаве Ni -14 ат.% Pt.....  | 135 |
| Заключение Главы IV.....  | 139 |
| <b>Глава V. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА.....</b>   |     |
| §5.1. Обзор исследований ближнего порядка в сплавах на основе Fe.....   | 141 |
| §5.2. Ближний порядок в сплавах Fe-Re и расчет энергий упорядочения .....   | 144 |
| §5.3. Ближний порядок в сплавах Fe-Rh .....   | 151 |
| Заключение Главы V.....   | 156 |
| <b>Глава VI. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ МЕДЬ-ЗОЛОТО.....</b>   |     |
| §6.1. Ближний порядок в сплавах Cu-Au.....  | 158 |
| §6.2. Расчет энергий упорядочения и критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в сплавах Cu-Au.....   | 166 |
| Заключение Главы VI.....  | 174 |
| <b>Глава VII. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВЕ С ГПУ СТРУКТУРОЙ..</b>   |     |
|   | 178 |

|   |     |
|---|-----|
| §7.1. Сведения о ближнем порядке и результатах расчетов энергий упорядочения в сплавах Mg-In .....                                    | 178 |
| §7.2. Исследование ближнего порядка в сплаве Mg-10 ат.% In с различием координационных сфер с близкими радиусами .....                | 182 |
| Заключение Главы VII.....   | 190 |
| <b>ГЛАВА VIII. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ УЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ В ИССЛЕДОВАНИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ДРРЛ.....</b>    |     |
| §8.1. Краткий обзор методов учета статических смещений атомов в бинарных твердых растворах.....                                       | 191 |
| §8.2. Фурье-образы квазиупругих сил для ОЦК, ОЦК и ГПУ металлов.....  | 194 |
| §8.3. Учет статических смещений на первых восьми координационных сферах сплава Ni-13.1ат.%W.....                                      | 198 |
| §8.4. Статические смещения и ближний порядок в сплаве Ni -14 ат. % Ir.....  | 202 |
| §8.5. Статические смещения и ближний порядок в ОЦК сплавах Fe -5 и 9 ат. % Re.....  | 205 |
| §8.6. Статические смещения и ближний порядок в сплаве Mg-10 ат.%In .....  | 211 |
| Заключение Главы VIII.....  | 213 |
| <b>ГЛАВА IX. УЧЕТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В РАСЧЕТАХ ЭНЕРГИЙ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА .....</b> |     |
| §9.1. Методика учета размерного эффекта в расчетах энергий упорядочения методом псевдопотенциала.....                                 | 215 |
| §9.2. Результаты расчетов энергий упорядочения и параметров ближнего порядка в ГЦК сплавах.....                                       | 217 |
| Заключение Главы IX.....  | 223 |
| <b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>   | 224 |
| Список публикаций по теме диссертации.....  | 226 |
| Литература .....  | 231 |
| Приложения.....   | 250 |

## ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена проблеме определения типа ближнего упорядочения в бинарных поликристаллических твердых растворах методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей с учетом статических смещений атомов, обусловленных размерным эффектом, а также оценкам энергий упорядочения с применением экспериментально определенных параметров ближнего порядка и расчетам их методом псевдопотенциала.

### **Актуальность исследования**

Ближний порядок в расположении атомов компонент металлических твердых растворов является фундаментальным явлением, от которого зависят прочность, электросопротивление, термо-эдс и магнитные свойства, определяющие применение сплава на практике. Исторически, исследования ближнего упорядочения развернулись в связи с проблемой К-состояния, в котором прочностные характеристики металлических систем достигались при определенном внутреннем устройстве, то есть при возникновении ближнего порядка в расположении атомов компонент. Ближний порядок подразумевает корреляцию во взаимном расположении атомов: при занятии некоторого узла кристаллической решетки атомом сорта А имеется вероятность преимущественного занятия соседних узлов атомами сорта В. Такая межатомная корреляция может распространяться на расстояние нескольких координационных сфер, что обуславливается межатомным взаимодействием.

Установление ближнего порядка в твердых растворах изучается в статистической теории фазовых переходов, в рамках которой Е.М.Лифшицем установлен критерий фазовых переходов первого и второго родов, что имеет важное значение для изучения границы между состоянием с ближним упорядочением и упорядоченным состоянием. Критерий устойчивости однородных твердых растворов связан с экстремумами Фурье-образов энергий упорядочения. А.Г.Хачатурян считал, что в связи с трудностями экспериментального определения параметров ближнего порядка целесообразно рассчитывать Фурье-образы энергий упорядочения непосредственно из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ). Это утверждение обусловлено тем, что раньше в должном уровне не был развит метод учета вклада статических смещений атомов в интенсивность ДРРЛ твердыми растворами, вследствие чего терялась достоверность экспериментально определяемых параметров ближнего порядка. С применением Фурье-образов энергий упорядочения имеются возможности оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Удачные попытки оценки критических температур по упомянутому А.Г.Хачатуряном методу достигнуты в стехиометрических сплавах, где статические смещения атомов, обусловленные различием размеров атомов компонент (т.е. размерным эффектом), малы. Между тем имеются возможности оценки Фурье-образов энергий

упорядочения в сплавах нестехиометрических составов со значительным размерным эффектом путем достоверного определения спектра параметров ближнего порядка. Для этого необходимо было разработать метод учета вклада статических смещений в интенсивность ДРРЛ.

Традиционными методами исследования ближнего порядка являются методы ДРРЛ, рассеяния электронов и нейтронографии. В последнее время стало применяться синхротронное излучение вместо рентгеновского излучения. Однако, проблема адекватного учета статических смещений атомов в интенсивностях рассеяний рентгеновского и синхротронного излучений, а также нейтронов твердыми растворами, окончательно не разрешена. При адекватном учете статических смещений атомов имеются возможности достоверного определения параметров ближнего порядка на необходимом числе координационных сфер, с использованием которых в рамках статистической теории упорядочения представляется возможным рассчитывать энергии упорядочения двойных сплавов. Однако А.Г.Хачатурян отмечал, что энергии упорядочения сплавов сложным и неявным образом зависят от параметров ближнего порядка. Хотя за последние тридцать лет предпринимались попытки уточнения уравнений, связывающих энергии упорядочения с параметрами ближнего порядка, эта задача все еще остается актуальной. С другой стороны, проблема прогноза существования ближнего порядка через значения энергий упорядочения, которые можно рассчитать теоретическими квантовомеханическими методами, полностью не решена. Для одной трети всех изученных двойных сплавов на предмет выявления ближнего порядка не удается корректно прогнозировать методом модельного потенциала существование ближнего порядка.

### **Степень разработанности темы исследования**

В странах Западной Европы, США и Японии преимущественно изучался ближний порядок в монокристаллических сплавах, компоненты которых обладают существенно различающимися атомными рассеивающими факторами, а также сплавы с малыми статическими смещениями атомов из узлов кристаллической решетки, которые обусловлены размерным эффектом. В исследованиях ближнего порядка в монокристаллических сплавах определяли параметры ближнего порядка методом ДРРЛ, нейтронографии и синхротронного излучения на максимально возможном количестве координационных сфер (иногда до 113 сфер), то есть стремились доказать и учесть дальное действие энергий упорядочения. На основании полученных экспериментальных значений параметров ближнего порядка в двойных сплавах рассчитывали методом Кривоглаза-Клэппа-Мосса и инверсным методом Монте-Карло спектр энергий упорядочения, которые использовались для оценки критических температур фазовых переходов порядок-беспорядок. Однако в подавляющем большинстве случаев результаты таких оценок не подтверждались экспериментальными данными, что говорит о потере достоверности определения значений

параметров ближнего порядка на большом количестве координационных сфер. Это обстоятельство, по – видимому, обусловлено недостаточным учетом вкладов статических смещений атомов в интенсивностях рассеяний рентгеновских лучей, нейтронов и синхротронного излучения твердыми растворами.

В Московском государственном университете исследования ближнего упорядочения в поликристаллических сплавах методом ДРРЛ были начаты в конце шестидесятых годов прошлого века профессорами В.И.Ивероновой и А.А.Кацнельсоном. Переход к исследованию поликристаллических сплавов позволил существенно расширить круг изучаемых твердых растворов. Однако в этих работах параметры ближнего порядка определялись на первых трех-четырёх координационных сферах из интенсивности ДРРЛ без учета или с учетом статических смещений атомов лишь на первой координационной сфере. Между тем, интенсивность ДРРЛ рассеяния сплавами обуславливается как ближним порядком, так и статическими смещениями атомов компонент из положений узлов “средней” кристаллической решетки сплава. Их учет особенно важен при отсутствии заметных диффузных максимумов в районе возможных сверхструктурных рефлексов. Так ранее не удавалось достоверно определять параметры ближнего порядка в разбавленных сплавах, в сплавах с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой, в сплавах с близкими атомными номерами компонент, а также в сплавах со значительными статическими смещениями из-за большого различия размеров атомов компонент.

В связи с развитием методов электронной микроскопии в последнее десятилетие появились работы, посвященные визуальному наблюдению доменов с ближним упорядочением и объяснению изменений прочностных свойств сплавов формированием доменов с ближним порядком. Однако такие исследования только качественно подтверждают влияние ближнего порядка на прочностные свойства. Для количественной характеристики влияния ближнего упорядочения на физические свойства необходимы численные значения параметров ближнего порядка и энергий упорядочения.

### **Цели и задачи**

Цель работы состояла в развитии экспериментальных и теоретических методов определения параметров ближнего порядка в поликристаллических сплавах с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами.

Достижение этой цели потребовало решения следующих задач:

1. Усовершенствование экспериментального метода ДРРЛ для определения параметров ближнего порядка в двойных поликристаллических сплавах с учетом вклада статических смещений атомов, обусловленных размерным эффектом.

2. Развитие метода расчета амплитуд волн статических смещений атомов компонент сплава с применением динамической матрицы и Фурье-образов квазиупругих сил межатомного взаимодействия.
3. Развитие методик расчетов силовых постоянных межатомного взаимодействия и модулей упругости металлов и сплавов на основе метода псевдопотенциала. Разработка методики оценки силовых постоянных и модулей упругости металлов и сплавов из экспериментальных данных фононных спектров с применением выражений динамических матриц.
4. Развитие методики расчета энергий упорядочения через экспериментальный спектр параметров ближнего порядка с применением уравнений статистической теории упорядочения сплавов. Апробация уравнений Каули и Кривоглаза-Клэппа-Мосса для оценки критических температур фазового перехода порядок-беспорядок в изученных сплавах с применением энергий упорядочения, полученных через экспериментальные значения параметров ближнего порядка.
5. Усовершенствование методики прогноза ближнего порядка в двойных сплавах замещения в рамках метода псевдопотенциала с учетом статических смещений атомов, обусловленных размерным эффектом.

#### **Объект исследования**

Объектом исследования являются двойные сплавы замещения систем Ni-W, Fe-Re, Fe-Rh, Cu-Au, Ni-Pt, Ni-Ir, Mg-In на предмет изучения типа ближнего упорядочения. С целью апробации новых выражений динамических матриц и модулей упругости через силовые постоянные межатомного взаимодействия в работе изучена динамика решетки Ni, Cs,  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, рассчитаны силовые постоянные и упругие модули Li, Na, K, Rb, Cs,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, Ni, Pd, Cu, Au, Re, Mg, Ti, Zr, Co и сплавов систем Fe-Re, Cu-Zn, Ni-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mo. В работе проведены расчеты энергий упорядочения сплавов Cu-Au, Fe-Ni, Ni-Pt, Ni-Cr методом модельного потенциала.

#### **Научная новизна**

1. Впервые при формировании картины ДРПЛ бинарными сплавами учтен вклад, обусловленный статическими смещениями атомов, путем расчета амплитуд волн статических смещений с применением силовых постоянных межатомного взаимодействия.
2. Развита методика расчета модулирующих функций ближнего порядка с учетом размерного эффекта и определения параметров ближнего порядка в поликристаллических сплавах с ГЦК и ОЦК решетками, а также в сплаве с ГПУ структурой с близкими



радиусами координационных сфер, из экспериментально измеренной интенсивности ДРРЛ.

3. Показано, что в рамках кинематической теории рассеяния методом ДРРЛ поликристаллическими сплавами при учете в них статических смещений атомов через значения модулей упругости в приближении упругого континуума, достоверно можно определить параметры ближнего порядка на первых четырех-шести координационных сферах в сплавах с ГЦК структурой и на четырех сферах в сплавах с ОЦК структурой.
4. Разработана методика определения параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах ГПУ сплава из интенсивности ДРРЛ с различием параметров ближнего порядка на сферах с практически одинаковыми радиусами.
5. Получены новые выражения для динамических матриц для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур, выраженные через радиальные и тангенциальные силовые постоянные межатомного взаимодействия. В длинноволновом приближении получены новые выражения для модулей упругости металлов и сплавов, которые позволяют рассчитать их теоретически или оценить из экспериментальных фононных спектров.
6. В рамках самосогласованного метода развита методика расчета критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в двойных сплавах замещения через спектр значений энергий упорядочения.
7. Реализована методика расчета энергий упорядочения ГЦК сплавов методом модельного потенциала с учетом статических смещений атомов компонент сплава, которая позволяет прогнозировать существование ближнего порядка.
8. Впервые экспериментально доказано существование ближнего порядка в сплавах систем Fe-Re и Fe-Rh. Установлена концентрационная зависимость параметров ближнего порядка на первой координационной сфере в сплавах Fe-3, 5, 7, 9 ат. % Re.

Совокупность развитых в диссертационной работе подходов и полученных через них результатов можно квалифицировать как научное достижение в области физики сплавов, связанное с решением проблемы определения типа ближнего упорядочения в бинарных сплавах методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Развитые в работе методы учета вклада статических смещений атомов сплава в ДРРЛ, экспериментального определения параметров ближнего порядка в поликристаллических сплавах, выражения для динамических матриц, методика расчетов энергий упорядочения и оценки критических температур фазового перехода порядок-беспорядок представляют полную систему для изучения ближнего упорядочения двойных сплавов замещения.

## **Достоверность результатов исследований**

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается использованием общепринятых моделей и соответствием результатов численных расчетов с данными физических экспериментов, а также с теоретическими расчетами и экспериментальными данными, полученными в работах других авторов.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в диссертационной работе результаты являются основой уточненных теоретических и экспериментальных методов исследования ближнего порядка в сплавах с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами и могут применяться как при создании сплавов с особыми физико-химическими свойствами, так и для уточнения фазовых диаграмм двойных сплавов в научно-исследовательских и производственных организациях.

Практически могут быть использованы:

1. Метод определения параметров ближнего порядка в двойных поликристаллических сплавах из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей.
2. Методика учета вклада статических смещений атомов в интенсивность ДРРЛ двойными поликристаллическими сплавами.
3. Методики расчета динамики кристаллической решетки и модулей упругости металлов и сплавов через значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных межатомного взаимодействия.
4. Методика оценки радиальных и тангенциальных силовых постоянных металлов и сплавов из экспериментальных фононных спектров.
5. Методика расчета энергий упорядочения в двойных сплавах замещения через экспериментально определенные параметры ближнего порядка.
6. Метод оценки критических температур фазового перехода порядок-беспорядок в двойных сплавах замещения с применением спектра энергий упорядочения, рассчитанных через экспериментально определенные параметры ближнего порядка.
7. Методика прогноза типа ближнего упорядочения в бинарных сплавах замещения с применением спектра энергий упорядочения, рассчитанных методом модельного потенциал с учетом статических смещений атомов.

## **Методология исследования**

Ближний порядок в двойных сплавах изучен экспериментальным методом ДРРЛ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. После вычета из интенсивности ДРРЛ побочных компонентов параметры ближнего порядка определялись методом наименьших квадратов, учет размерного эффекта проведен методом флуктуационных волн. Необходимые для расчетов

амплитуд волн статических смещений атомов значения силовых постоянных и модулей упругости металлов и сплавов рассчитывались методом модельного потенциала или оценивались из экспериментальных фононных спектров. Значения энергий упорядочения изученных сплавов рассчитывались в рамках статистической теории упорядочения через экспериментальные значения параметров ближнего порядка, а также методом модельного потенциала. Все расчеты проводились на персональном компьютере на языке Фортран.

### **Положения, выносимые на защиту**

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) имеется возможность достоверного определения параметров ближнего порядка на первых четырех-шести координационных сферах в бинарных поликристаллических сплавах замещения с ГЦК структурой и на четырех сферах в сплавах с ОЦК структурой при учете статических смещений атомов с применением значений модулей упругости сплава, рассчитанных методом псевдопотенциала, или матрицы сплава. Таким путем имеется возможность достоверного определения параметров ближнего порядка в разбавленных сплавах, и в сплавах ГПУ структурой с различением близких координационных сфер. Данный метод позволяет проследить зависимость параметров ближнего порядка на первых координационных сферах сплавов Ni-W и Fe-Re от концентрации. Определить тенденцию типа упорядочения двойного сплава замещения сплава с применением экспериментальных параметров ближнего порядка.
2. Разработанный метод расчета амплитуд волн статических смещений атомов с применением значений силовых постоянных межатомного взаимодействия позволяет достоверно определить параметры ближнего порядка и статические смещения атомов из положений “средней решетки” на первых семи координационных сферах ГЦК сплавов и шести – девяти сферах ОЦК сплавов.
3. Полученные новые общие выражения элементов динамической матрицы для ОЦК и ГЦК структур с учетом произвольного числа координационных сфер позволяют рассчитать модули упругости металлов и сплавов методом псевдопотенциала или оценить их из экспериментальных фононных спектров. Для применения динамической матрицы в расчетах амплитуд волн статических смещений атомов компонент сплава, в описании экспериментальных фононных спектров, в оценке значений модулей упругости металлов и сплавов достаточно учесть межатомное взаимодействие на первых трех-девяти координационных сферах.

4. Разработанный с применением статистической теории упорядочения метод оценки критических температур фазового перехода порядок – беспорядок позволяет уточнить фазовые диаграммы равновесия бинарных сплавов с использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка, определенных методом ДРРЛ. Для оценки предельной критической температуры фазовых переходов порядок-беспорядок достаточно использовать значения энергий упорядочения на первых восьми координационных сферах в сплавах с ГЦК структурой, четырех – с ОЦК структурой, восьми – с ГПУ структурой.
5. Учет статических смещений атомов в расчетах энергий упорядочения бинарных сплавов методом модельного потенциала позволяет оценить параметры ближнего порядка и повышает их сходимость с экспериментальными результатами. Также дает возможность прогнозирования существования ближнего порядка в бинарных сплавах замещения.

#### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты исследований доложены, обсуждены и одобрены на конференциях и семинарах:

Межгосударственный семинар “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий” г.Обнинск 1995, 1997, 2003, 2005, 2011, 2015, 2019 гг.; VII Собрание по кристаллохимии неорганических соединений, Санкт -Петербург 27-30 июня 1995 г.; Конференция “Ломоносовские чтения” МГУ 2003, 2005, 2014 гг.; Международная конференция, посвященная академику Г.В.Курдюмову г.Черноголовка 2014, 2015, 2016 гг.; International Conference on Contemporary Physics, Ulan-Bator, Mongolia, June 3-6, 2013; International Scientific Conference “Nano materials and Technologies-VI” Russia, Ulan-Ude, August 22-26, 2016; 8<sup>th</sup> International Symposium on Natural Sciences, Incheon National University, South Korea, 2016; The VII International Conference on Material Science. Erenhot. China. 2018, International Conference on Material Science, Ulan-Bator, Mongolia 2012, 2014, 2017, 2021 гг.; 3-rd Joint Chinese-Mongolian-Russian International Conference on Functional Materials, Hohhot, China 2023; International Conference of X-ray Analysis , Ulan-Bator, Mongolia, 2012, 2014, 2018, 2023 гг.; Научная Конференция Монгольского Физического Общества, Улан-Батор, Монголия, 2023, 2024 гг.

Материалы диссертации также представлялись на семинарах кафедры физики Твердого тела физического факультета МГУ в 2015, 2023 гг., на семинаре Факультета Естественных наук Уральского Федерального университета в 2018 г., на трех семинарах кафедры физики Монгольского государственного университета с 2015 по 2019 гг., на научном семинаре Института Физики и Технологии Монгольской Академии наук в 2024 г.

## **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 33 статьи, из них 22 - в рецензируемых журналах, зарегистрированных в Web of Science, Scopus, в списках ВАК и РИНЦ России. Также опубликованы 3 препринта, 4 статьи в сборниках и трудах конференций, тезисы к 21 докладу на конференциях.

## **Личный вклад автора**

Новые выражения для динамических матриц, модулей упругости, Фурье-образов квазиупругих сил и критических температур фазовых переходов получены лично автором. Автор лично разработал и применил в исследованиях ближнего порядка изученных сплавов метод учета вклада статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей через силовые постоянные межатомного взаимодействия. Обработка экспериментальных фононых спектров металлов с ОЦК и ГЦК структурой с последующей оценкой силовых постоянных проведены лично автором. Подготовка к литью образцов Fe-Re и Fe-Rh, их шлифовка, полировка, термообработка проведены автором. Интенсивности рассеяния на образцах Fe-Re, Fe-Rh, Ni-W, Ni-Pt измерены автором на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Расчеты параметров ближнего порядка в сплавах Fe-Re, Fe-Rh, Ni-W, Ni-Pt, Cu-Au, Ni-Ir, Mg-In из интенсивностей ДРРЛ проведены автором. Теоретические расчеты энергий упорядочения и параметров ближнего порядка методами статической теории упорядочения, а также псевдопотенциальные расчеты, автор непосредственно проводил на языке Фортран.

## **Структура и объем диссертации**

Текст диссертации состоит из введения, девяти глав, списка литературы, основных результатов и выводов и четырех приложений. Объем диссертации составляет 263 страниц, включает 40 рисунков и 67 таблиц. Список литературы включает 281 наименований.

# ГЛАВА I. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Данная глава содержит обзор литературных данных по теме диссертации. Изложен метод флуктуационных волн, даны определения параметра корреляции и параметра ближнего порядка. Кратко описаны основные уравнения статистической теории ближнего порядка в сплавах замещения, связывающие параметры ближнего порядка и энергии упорядочения. Приведен обзор исследований ближнего порядка в моно- и поликристаллических бинарных сплавах. В конце главы приведена сводка прогноза существования ближнего порядка в бинарных сплавах замещения, проведенного расчетами энергий упорядочения методом модельного потенциала.

## §1.1. Параметры ближнего порядка и флуктуации концентрации

Ближний порядок или межатомная корреляция в твердых растворах является фундаментальным явлением, от которого зависят многие физические свойства, как электросопротивление, механические и магнитные свойства .

Ближний порядок в твердых растворах замещения характеризуется занятостью узлов кристаллической решетки атомами растворителя и примеси, при которой соблюдается преимущественное соседство атомов разных сортов. В неупорядоченных растворах такое расположение определяется вероятностью заполнения узлов решетки атомами того или иного сорта, и поэтому в рассмотрении ближнего порядка применяется статистический подход.

При возникновении ближнего порядка в неупорядоченных твердых растворах преимущественно возникают небольшие области с парами разноименных атомов с повышенной концентрацией атомов сорта  $A$  или  $B$  по сравнению со средней концентрацией соответствующей компоненты. Подобные отклонения являются флуктуациями состава. Для установления связи между флуктуациями состава и параметрами корреляции используется Фурье-представление [1].

Распределение атомов бинарного твердого раствора по узлам кристаллической решетки можно определить с помощью чисел заполнения [1]:

$$c_{n\gamma} = \begin{cases} 1, & \text{если в узле с индексом } n\gamma \text{ находится атом сорта } A, \\ 0, & \text{если в узле с индексом } n\gamma \text{ находится атом сорта } B, \end{cases} \quad (1.1)$$

где  $n$  - номер узла в элементарной ячейке  $\gamma$ - подрешетки. Поскольку усредненная вероятность замещения атомами сорта  $A$  узлов  $\gamma$ - подрешетки равна  $\langle c_{n\gamma} \rangle = c_{\gamma A}$ , то разность  $c_{n\gamma} - c_{\gamma A}$  представляет избыточную вероятность замещения узла  $n\gamma$  атомами сорта  $A$  или флуктуацию состава.

В неупорядоченных твердых растворах с одним атомом в элементарной ячейке индекс  $\gamma$  опускается:

$$c_n = \begin{cases} 1, & \text{если в } n - \text{ом узле находится атом сорта } A, \\ 0, & \text{если в } n - \text{ом узле находится атом сорта } B. \end{cases} \quad (1.2)$$

Согласно [1] с использованием чисел заполнения вводятся параметры корреляции  $\varepsilon(\rho)$  между атомами, отделенными вектором  $\rho$ . Этот параметр вводится как разность фактической вероятности  $P_{AA}(\rho)$  в растворе и вероятности ее замещения при хаотическом распределении атомов. Поскольку произведение  $c_n c_{n'}$  отлично от нуля лишь когда на узлах  $n$  и  $n'$  находятся атомы сорта  $A$ , то вероятность  $P_{AA}(\rho)$  можно представить в виде среднего значения этого произведения  $\langle c_n c_{n'} \rangle |_{\rho}$ , где усреднение проводится по парам узлов, отделенных вектором  $\rho$ .

При хаотическом распределении атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки вероятности замещение узлов  $n$  и  $n'$  атомами сорта  $A$  независимы и равны  $c_A$ . В этом случае  $\langle c_n c_{n'} \rangle |_{\rho} = c_A^2$ . Поэтому для неупорядоченного твердого раствора параметр корреляции между узлами, отделенными вектором  $\rho$ , определяется следующим образом:

$$\varepsilon(\rho) = P_{AA}(\rho) - c_A^2 = \langle c_n c_{n'} \rangle |_{\rho} - c_A^2$$

или

$$\varepsilon(\rho) = \langle (c_n - c_A)(c_{n'} - c_A) \rangle |_{\rho}. \quad (1.3)$$

Выражение (1.3) можно записать через условную вероятность  $P(AR|A0)$ , которая равна вероятности реализации двух событий- нахождения атомов сорта  $A$  в начале отсчета и в узле с радиус-вектором  $R$  [2]:

$$\varepsilon(\rho) = P_{AA}(\rho) - c_A^2 = c_A P(AR|A0) - c_A^2. \quad (1.4)$$

С учетом (1.4) параметр корреляции можно выразить в следующем виде:

$$\varepsilon(\rho) = \varepsilon(AR|A0) = \begin{cases} c_A P(AR|A0) - c_A^2, & \text{при } R \neq 0; \\ c_A c_B, & \text{при } R = 0. \end{cases} \quad (1.5)$$

Из выражения (1.5) можно получить параметры ближнего порядка Каули [3] делением данного выражения на произведение  $c_A c_B$ :

$$\alpha(R) = \frac{\varepsilon(AR|A0)}{c_A c_B} = \begin{cases} \frac{P(AR|A0)}{c_B} - \frac{c_A}{c_B}, & \text{при } R \neq 0; \\ 1, & \text{при } R = 0. \end{cases} \quad (1.6)$$

Из последнего выражения с учетом равенства  $P(AR|A0) + P(BR|A0) = 1$  получается

$$\alpha(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 - \frac{P(AR|A0)}{c_B}, & \text{при } \mathbf{R} \neq 0; \\ 1, & \text{при } \mathbf{R} = 0. \end{cases} \quad (1.7)$$

Параметр ближнего порядка Каули на  $i$ -той координационной сфере часто выражают в виде:

$$\alpha_i = 1 - \frac{N_i^{AB}}{N c_A c_B c_i} = 1 - \frac{p_i^{AB}}{c_B}, \quad (1.8)$$

где  $N_i^{AB}$  - число пар атомов  $A$  и  $B$ , находящихся на расстоянии  $\rho_i$  один от другого;  $N c_A c_B c_i$  - число пар атомов  $A$  и  $B$ , которые будут располагаться на расстоянии  $\rho_i$  при полностью неупорядоченном расположении атомов по узлам решетки;  $N$  - общее количество атомов в кристалле;  $c_i$  - число узлов на  $i$ -той координационной сфере;  $c_A$  и  $c_B$  - концентрации атомов сорта  $A$  и  $B$ ;  $p_i^{AB}$  - вероятность нахождения атома  $B$  на  $i$ -той координационной сфере около атома  $A$ , находящегося в начале координат. При этом  $p_i^{AB}$  является усредненным по всем атомам  $i$ -той координационной сферы значением вероятности нахождения атома  $B$  около атома  $A$ .

Фурье - компоненты флуктуаций состава  $c_{n\gamma} - c_{\gamma A}$  можно представить в виде [1]:

$$c_{k\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (c_{n\gamma} - c_{\gamma A}) e^{i\mathbf{kR}_{n\gamma}}, \quad (1.9)$$

где суммирование ведется по всем  $N$  ( $n=1, \dots, N$ ) узлам  $\gamma$ - подрешетки. Тогда флуктуации состава  $c_{n\gamma} - c_{\gamma A}$  выражаются через  $c_{k\gamma}$ :

$$c_{n\gamma} - c_{\gamma A} = \sum_{\mathbf{k}} c_{k\gamma} e^{-i\mathbf{kR}_{n\gamma}}, \quad (1.10)$$

где  $\mathbf{R}_{n\gamma}$  есть радиус-вектор атома, находящегося в  $n\gamma$ - узле кристаллической решетки. При замене  $\mathbf{k}$  на  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ , где  $\mathbf{G}$  - произвольный вектор обратной решетки, экспонента  $e^{-i\mathbf{kR}_{n\gamma}}$  остается неизменной. Поэтому сумма по  $\mathbf{k}$  в (1.10) проводится по всем векторам  $\mathbf{k}$ , лежащим в первой зоне Бриллюэна и удовлетворяющим условию цикличности. Для  $c_{k\gamma}$  выполняются соотношения

$$c_{k\gamma}^* = c_{-k\gamma} \quad \text{и} \quad c_{k\gamma} = 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{k} = 0. \quad (1.11)$$

Для заданного значения  $\mathbf{k}$  находят средние значения квадратов  $\langle c_{k\gamma} c_{k\gamma}^* \rangle$  или произведений величин  $c_{k\gamma}$ . При  $\gamma = \gamma'$  из (1.9) получается:



$$\langle c_{k\gamma} c_{k\gamma}^* \rangle = \frac{1}{N^2} \left[ \sum_n \langle (c_{n\gamma} - c_{\gamma A})^2 \rangle + \sum \sum_{n \neq n'} \langle (c_{n\gamma} - c_{\gamma A})(c_{n'\gamma} - c_{\gamma A}) \rangle e^{ik(\mathbf{R}_{n\gamma} - \mathbf{R}_{n'\gamma})} \right]. \quad (1.12)$$

Так как  $c_{n\gamma}$  равно 0 или 1, то  $c_{n\gamma}^2 = c_{n\gamma}$  и  $\langle c_{n\gamma}^2 \rangle = c_{\gamma A}$ . Откуда следует:

$$\langle (c_{n\gamma} - c_{\gamma A})^2 \rangle = c_{\gamma A}(1 - c_{\gamma A}). \quad (1.13)$$

С учетом параметра корреляции в виде  $\langle (c_{n\gamma} - c_{\gamma A})(c_{n'\gamma} - c_{\gamma A}) \rangle \Big|_{\rho} = \varepsilon_{\gamma\gamma'}(\rho)$  выражение (1.12) переписывается в виде [1]:

$$\langle |c_{k\gamma}|^2 \rangle = \frac{1}{N} [c_{\gamma A}(1 - c_{\gamma A}) + \sum_{\rho} \varepsilon_{\gamma\gamma}(\rho) e^{ik\rho}], \quad (1.14)$$

где суммирование по  $\rho$  ведется по всем векторам решетки кроме нулевого.

Согласно [1] при  $\gamma \neq \gamma'$  получается:

$$\langle c_{k\gamma} c_{k\gamma'}^* \rangle = \frac{1}{N} [\sum_{\rho} \varepsilon_{\gamma\gamma'}(\rho) e^{ik\rho}]. \quad (1.15)$$

В результате оказывается возможным простым образом связать средние квадраты компонент Фурье флуктуаций концентраций  $c_{n\gamma} - c_{\gamma A}$  в разных подрешетках с компонентами Фурье параметров корреляций  $\varepsilon_{\gamma\gamma'}(\rho)$ .

В выражении (1.9) разложение флуктуаций состава  $c_{n\gamma} - c_{\gamma A}$  записано с суммированиями отдельно по узлам каждой подрешетки. Однако можно ввести также наряду с Фурье-компонентами  $c_{k\gamma}$  Фурье-компоненты  $c_k$  с суммированием по всем узлам кристаллической решетки:

$$c_k = \frac{1}{N\nu} \sum_{n=1}^N \sum_{\gamma=1}^{\nu} (c_{n\gamma} - c_{\gamma A}) e^{ik\mathbf{R}_{n\gamma}} = \frac{1}{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} c_{k\gamma}, \quad (1.16)$$

где  $\nu$  - количество подрешеток.

При обобщении формулы (1.3) на упорядоченные твердые растворы с  $\rho = \mathbf{R}_{n\gamma} - \mathbf{R}_{n'\gamma'}$  параметры корреляции записываются следующим образом [1]:

$$\varepsilon_{\gamma\gamma'}(\rho) = \langle (c_{n\gamma} - c_{\gamma A})(c_{n'\gamma'} - c_{\gamma' A}) \rangle \Big|_{\rho\gamma\gamma'} \quad (1.17)$$

или

$$\varepsilon(\rho) = \langle (c_{n\gamma} - c_{\gamma A})(c_{n'\gamma'} - c_{\gamma' A}) \rangle \Big|_{\rho} = \langle c_{n\gamma} c_{n'\gamma'} \rangle \Big|_{\rho} - c_A^2.$$

В первом выражении (1.17) усреднение проводится только по парам отделенных вектором  $\rho$  узлам  $n\gamma$  и  $n'\gamma'$  в подрешетках  $\gamma$  и  $\gamma'$ . В то время как для  $\varepsilon(\rho)$  усреднение проводится по парам узлов, принадлежащих любым подрешеткам твердого раствора.

С учетом (1.13) и равенства  $\varepsilon(-\rho) = \varepsilon(\rho)$  средние квадраты компонент Фурье  $\langle |c_k|^2 \rangle$  выражаются через Фурье-компоненты параметров корреляции  $\varepsilon(\rho)$ :

$$\langle |c_k|^2 \rangle = \frac{1}{N\nu} \left[ \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^{\nu} c_{\gamma} (1 - c_{\gamma}) + \sum_{\rho \neq 0} \varepsilon_{\gamma\gamma'}(\rho) e^{ik\rho} \right]. \quad (1.18)$$

В случае неупорядоченного твердого раствора с одним узлом в элементарной ячейке  $\nu=1$ , и поэтому выражение (1.18) с учетом соотношения (1.6) представляется в виде [1]:

$$\begin{aligned} \langle |c_k|^2 \rangle &= \frac{1}{N} [c(1-c) + \sum_{i \neq 0} \varepsilon(\rho_i) \cos(\mathbf{k}\rho_i)] = \\ &= \frac{1}{N} c(1-c) [1 + \sum_{i \neq 0} \varepsilon(\rho_i) \cos(\mathbf{k}\rho_i)] = \frac{c(1-c)}{N} \sum_{i=0}^N \alpha_i \cos(\mathbf{k}\rho_i). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Здесь учтено, что  $\alpha_0 \equiv 1$ , и обозначено  $c_A = c$ . Согласно (1.19) средние значения Фурье-компонент флуктуации состава твердого раствора с точностью до множителя  $\frac{c(1-c)}{N}$  есть Фурье-образ параметров ближнего порядка.

В случае идеального неупорядоченного раствора  $\varepsilon(\rho_i) = 0$  или  $\alpha_{i \neq 0} = 0$ , то есть при отсутствии корреляции в расположении атомов разного сорта на узлах кристаллической решетки твердого раствора, средние значения Фурье-компонент флуктуации состава твердого раствора не зависят от  $k$ :

$$\langle |c_k|^2 \rangle = \frac{1}{N} c(1-c). \quad (1.20)$$

В результате суммирования по первой зоне Бриллюэна получается [1]:

$$\sum_k \langle |c_k|^2 \rangle = c(1-c) = \frac{1}{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} c_{\gamma} (1 - c_{\gamma}). \quad (1.21)$$

Из приведенных в этом разделе выражений видно, что параметры корреляции (1.3) и параметры ближнего порядка (1.8) связаны с волнами концентрации (1.10).

## §1.2. Статистическая теория ближнего порядка в бинарных сплавах замещения

Наибольший прогресс в статистической теории ближнего порядка достигнут в модели парного взаимодействия. Согласно этой модели энергия твердого раствора представляется в виде

суммы взаимодействий пар атомов и разбивается на две части: зависящую и независящую от расположения атомов [4].

Если  $V_{nn'}^{AB}$  - энергия взаимодействия между атомами  $A$  и  $B$ , находящимися в  $n$ - и  $n'$ - узлах кристалла,  $V_{nn'}^{AA}$  и  $V_{nn'}^{BB}$  - соответственно энергии для пар  $AA$  и  $BB$ , энергией упорядочения между этими узлами называют величину [4]:

$$W_{nn'} = W(r_i) = W_i = \frac{V_{nn'}^{AA} + V_{nn'}^{BB}}{2} - V_{nn'}^{AB}, \quad (1.22)$$

где  $r_i$  - расстояние между атомами в  $n$ - и  $n'$ - узлах или модуль радиус-вектора  $r_i$  между центральным атомом и атомом, находящимся на  $i$ -той координационной сфере. В простейшем рассмотрении значения  $W_i$  отличны от нуля лишь для ближайших соседей, однако для большинства твердых растворов  $W_i \neq 0$  для более удаленных атомов.

На основе квазихимических представлений установлена связь между параметром ближнего порядка на первой сфере  $\alpha_1$  и энергией упорядочения на этой сфере  $W$  соотношением [5-7]:

$$\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2} = c_A c_B \left[ \exp\left(-\frac{2W}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (1.23)$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура. В этом приближении можно провести только качественную оценку  $\alpha_1$ , если известно значение энергии упорядочения на первой координационной сфере, и наоборот, оценить порядок величины  $W$  с использованием экспериментального значения  $\alpha_1$ .

Более строгая теория ближнего порядка разработана Каули [8,9]. Формулы Каули, связывающие параметры ближнего порядка с энергиями упорядочения, имеют вид:

$$-2 \sum_{n'} \alpha_{n'} W_{nn'} - k_B T \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_n}{c_A c_B (1-\alpha_n)^2} \right\} = 0, \quad (1.24)$$

где  $\alpha_n$  - параметр ближнего порядка атома, находящегося на  $n$ -ой координационной сфере относительно центрального атома,  $\alpha_{n'}$  - параметр ближнего порядка атома на  $n'$ -ом узле относительно атома, который находится на  $n$ -ой координационной сфере относительно центрального атома.  $W_{nn'}$  есть энергия упорядочения между атомом, который находится на  $n$ -ой координационной сфере относительно центрального атома, и атомом на узле с индексом  $n'$  относительно атома, находящегося на  $n$ -ой координационной сфере относительно центрального атома. В уравнении (1.24) суммирование ведется по индексу  $n'$ , с учетом количества учитываемых сфер.

Для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  формулы Каули (1.24) представлены в виде системы четырех уравнений в [4,8]:

$$\ln \left\{ 1 + \frac{16\alpha_1}{3(1-\alpha_1)^2} \right\} = -\frac{2}{k_B T} \{ (1+4\alpha_1+2\alpha_2+4\alpha_3+\alpha_4)W_1 + (2\alpha_1+2\alpha_3+2\alpha_5)W_2 + (4\alpha_1+2\alpha_2+4\alpha_3+4\alpha_4+4\alpha_5+2\alpha_6+4\alpha_7)W_3 + (\alpha_1+4\alpha_3+2\alpha_5+4\alpha_7+\alpha_9)W_4 \},$$

$$\ln \left\{ 1 + \frac{16\alpha_2}{3(1-\alpha_2)^2} \right\} = -\frac{2}{k_B T} \{ (4\alpha_1+4\alpha_3+4\alpha_5)W_1 + (1+4\alpha_4+\alpha_8)W_2 + (4\alpha_1+8\alpha_3+8\alpha_7+4\alpha_9)W_3 + (4\alpha_2+4\alpha_6+4\alpha_{10})W_4 \},$$

$$\ln \left\{ 1 + \frac{16\alpha_3}{3(1-\alpha_3)^2} \right\} = -\frac{2}{k_B T} \{ (2\alpha_1+\alpha_2+2\alpha_3+2\alpha_4+2\alpha_5+\alpha_6+2\alpha_7)W_1 + (\alpha_1+2\alpha_3+2\alpha_7+\alpha_9)W_2 + (1+2\alpha_1+2\alpha_2+2\alpha_3+\alpha_4+4\alpha_5+4\alpha_7+\alpha_8+2\alpha_9+2\alpha_{10}+2\alpha_{11}+\alpha_{12})W_3 + (2\alpha_1+\alpha_3+2\alpha_5+2\alpha_7+2\alpha_9+\alpha_{11}+2\alpha_{13})W_4 \}.$$

$$\ln \left\{ 1 + \frac{16\alpha_4}{3(1-\alpha_4)^2} \right\} = -\frac{2}{k_B T} \{ (\alpha_1+4\alpha_3+2\alpha_5+4\alpha_7+\alpha_9)W_1 + (2\alpha_2+2\alpha_6+2\alpha_{10})W_2 + (4\alpha_1+2\alpha_3+4\alpha_5+4\alpha_7+4\alpha_9+2\alpha_{11}+4\alpha_{13})W_3 + (1+4\alpha_4+2\alpha_8+4\alpha_{12}+\alpha_{16})W_4 \}. \quad (1.25)$$

С применением экспериментальных значений параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах Каули из системы уравнений (1.25) рассчитал значения энергии упорядочения на первых трех координационных сферах в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [8]. Из второго уравнения системы (1.25) Каули получил выражение для оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок [8]:

$$T_c = \frac{8c_A c_B}{k_B} \left( W_1 - \frac{3}{2} W_2 \right). \quad (1.26)$$

Согласно (1.26) имеются возможности оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок с применением значений энергии упорядочения, которые можно рассчитать из системы уравнений (1.25) с использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка. Но для более точного прогноза выражения (1.26) недостаточно, так как в нем учитывается только взаимодействие на первых двух координационных сферах. Отметим, что на диаграммах равновесного состояния бинарных сплавов зависимости критических температур фазовых переходов типа порядок-беспорядок от концентрации часто неизвестны и нанесены пунктиром, как гипотетические линии. Поэтому проблема уточнения фазовых диаграмм состояния является актуальной.

Формулы Каули (1.24) не раз подвергались критике [7,10], однако серия модельных расчетов, проведенных в [11] для ОЦК сплавов показала, что теория Каули может успешно применяться для оценки энергии упорядочения в разбавленных сплавах, но переоценивает энергию упорядочения на ближайшей координационной сфере при больших концентрациях.

Выражения (1.25) и (1.26) записаны с учетом вклада четырех и двух координационных сфер соответственно, и могут быть дополнены вкладом необходимого числа координационных сфер (см. §6.2. Главы VI данной работы).

Теория ближнего порядка в Фурье-представлении впервые развита Кривоглазом М.А. [12,13], согласно которой средние значения Фурье-компонент флуктуации состава твердого раствора выражаются в виде:

$$\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{c(1-c)}{N \left\{ 1 + \frac{2c(1-c)}{k_B T} \sum r_i W(r_i) \cos \mathbf{k} r_i \right\}}. \quad (1.27)$$

где  $N$ -общее число узлов,  $\mathbf{r}_i$ - радиус-вектор атома, находящегося на  $i$ -ой координационной сфере по отношению к центральному атому.

С использованием интегральной формы Фурье-представления в [14] Клэппом и Моссом были получены выражения, аналогичные выражению (1.27):

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{\text{const}}{1 + \frac{2c(1-c)}{k_B T} W(\mathbf{k})}, \quad (1.28)$$

$$\text{const} = \frac{1}{V_k} \int \alpha(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k}, \quad (1.29)$$

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{V_r} \int \alpha(\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} r_i} d^3 \mathbf{r}_i. \quad (1.30)$$

$$W(\mathbf{k}) = \frac{1}{V_r} \int W(\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} r_i} d^3 \mathbf{r}_i, \quad (1.31)$$

где  $\alpha(\mathbf{k}) = \frac{N}{c(1-c)} \langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$  и  $W(\mathbf{k})$  являются соответственно Фурье-представлениями параметров ближнего порядка и энергий упорядочения,  $V_r$  - объем элементарной ячейки в прямом пространстве, а  $V_k$  - объем элементарной ячейки в обратном пространстве.

В литературе выражение (1.28) принято называть приближением Кривоглаза-Клэппа-Мосса. В [15] выражение (1.28) применялось для расчетов энергии упорядочения сплавов системы Cu-Au, а также сплавов CuPt, Au<sub>3</sub>Mn, Ni<sub>4</sub>Mo, CuNi и  $\beta$ -CuZn. Для сплавов Cu-Au, CuPt, CuNi в [15] получены аналогичные к (1.26) выражения для оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок  $T_c$  через соотношения  $W_2/W_1$ ,  $W_3/W_1$ . Однако для

исследуемых сплавов полученные выражения использовались не для расчетов критической температуры  $T_c$ , а применялись для оценки соотношений  $W_2/W_1$ ,  $W_3/W_1$  из данных диффузного рассеяния рентгеновских лучей, тепловых нейтронов и электронов. Согласно [16,17] соотношения (1.27) или (1.28) справедливы при температурах, превышающих критическую температуру фазового перехода порядок-беспорядок  $T_c$  не менее чем на  $T_c/c_1$ , где  $c_1$  – координационное число для первой координационной сферы.

В работе [18] приближение Кривоглаза-Клэппа-Мосса применялось в расчетах энергий упорядочения на первых трех координационных сферах сплавов Cu-Zn и Ni-Cr с использованием параметров ближнего порядка, полученных методом диффузного рассеяния нейтронов (ДРН) [19,20,21]. Рассчитанные значения энергии упорядочения сравнивались результатами расчетов, проведенных инверсным методом Монте-Карло [22] и методом  $\gamma$ -расширения [23]. Показано, что в рамках приближения Кривоглаза-Клэппа-Мосса наилучшие результаты расчетов энергии упорядочения соответствуют случаю, когда константа нормализации в числителе выражения (1.28) равна единице согласно Кривоглазу [24]. В итоге результаты расчетов энергий упорядочения, полученные методом Фурье – преобразования, совпали с результатами расчетов, полученными инверсным методом Монте-Карло. Авторы [19,20,21,25,26] сравнительным анализом расчетов энергий упорядочения в сплавах Cu-Zn, Ni-Cr, Ag-Au доказали адекватность результатов расчетов, проведенных в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса и инверсным методом Монте-Карло.

Рейнхард и Мосс в работе [11] модельными расчетами энергии упорядочения с применением формулы Каули (1.24), приближения Кривоглаза-Клэппа-Мосса [14], метода  $\gamma$ -расширения [23] и инверсного метода Монте-Карло показали, что приближение Кривоглаза-Клэппа-Мосса точнее формулы Каули в случае экваторного сплава.

В [27] методом рассеяния нейтронов для сплава Ni-48ат.%Pt определены параметры ближнего порядка на первых 35 координационных сферах и параметры статических смещений на первых 15 сферах. Спектр значений параметров ближнего порядка указывал на тенденцию сплава к упорядочению по типу  $L1_0$  при низких температурах. В приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса рассчитаны энергии упорядочения на первых 35 координационных сферах.

Хачатурян в работе [2] получил выражения (1.27) и (1.28) из уравнения самосогласованного поля, полученного в модели Изинга методом концентрационных волн. Уравнение самосогласованного поля согласно Хачатуряну имеет вид:

$$P(AR|A0) = \left\{ \frac{1-c_A}{c_A} \exp \left[ \frac{W(R)}{k_B T} (1 - c_A) + \sum_{R' \neq 0} \frac{W(R-R')}{k_B T} (P(AR'|A0) - c_A) + 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (1.32)$$

где  $P(AR|A0)$ -условная вероятность для узла с радиус-вектором  $\mathbf{R}$ ,  $W(\mathbf{R})$  – энергия упорядочения между центральным атомом и атомом с радиус-вектором  $\mathbf{R}$ ,  $W(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ - энергия упорядочения между атомами с радиус-векторами  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$ . Хачатурян отметил, что уравнение (1.32) по своему виду напоминает уравнение Каули (1.24). В общем случае решение (1.32) может быть найдено в результате использования вычислительных методов. Однако в случае слабого ближнего порядка уравнение (1.32) можно линеаризовать. Для этого необходимо разложить экспоненту в (1.32) в ряд относительно ее аргумента. В результате получаются уравнения (1.27) и (1.28).

Результат обобщения теорий упорядочения для предсказания интенсивности рассеяния сплавами, куда входят сферическая модель [28] и теория самосогласованного поля [2,14,16], может быть представлен в форме [4]:

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{G_2(T)}{1+G_1(T)W(\mathbf{k})}, \quad (1.33)$$

где  $G_1(T)$  и  $G_2(T)$  являются факторами, зависящими от температуры. При этом  $G_2(T)$  удовлетворяет условию

$$\int \alpha(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 1.$$

Следуя заключениям Клэппа и Мосса [15] о стремлении знаменателя в (1.33) к нулю при критической температуре  $T_c$ , Вилкинс [29] представил фактор  $G_1(T)$  в виде:

$$\frac{G_1(T_c)}{G_1(T)} = \left(\frac{T}{T_c}\right) X(T),$$

где функция  $X(T)$  зависит от применяемого приближения. В [29] предполагалось, что в методе самосогласованного поля  $X(T) \equiv 1$  при  $T \geq T_c$ . Для расчетов  $X(T)$  и отношений  $W_i/W_1$  ( $i = 1, \dots, 8$ ) из экспериментальных значений параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  Вилкинс оптимизировал по искомым параметрам сумму квадратов  $(\alpha_i - \alpha_i(\text{теор.}))^2$ , где теоретические значения  $\alpha_i(\text{теор.})$  рассчитывались из Фурье-преобразования выражения (1.33). В результате работы [29] был подтвержден осциллирующий характер энергии упорядочения на первых восьми координационных сферах сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

В [30] при расчетах значений критических температур фазового перехода порядок-беспорядок в системе  $\text{Cu-Au}$  пользовались следующим выражением  $\alpha(\mathbf{k})$  при сохранении членов разложения до третьей степени  $W/(k_B T)$  и с учетом взаимодействия на первых трех координационных сферах:

$$\alpha(\mathbf{k}) = G[1 + \chi(\mathbf{k})]^{-1},$$

$$\begin{aligned}
G &= \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [1 + \chi(\mathbf{k})]^{-1} \right\}^{-1}, \\
\chi(\mathbf{k}) &= 4\beta\rho[2A + W_{21}B + 4W_{31}C]W_1 - \\
&- 16\beta^2 M^2 \rho [2A + W_{21}^2 B + 4W_{31}^2 C]W_1^2 - \\
&- 256\beta^3 M^2 \rho^2 [(2 + W_{21} + 4W_{31} + 2W_{21}W_{31})A + \\
&+ (W_{21} + 2W_{21}W_{31}^2 + 2W_{21}W_{31})B + \\
&+ (2W_{31} + 2W_{21}W_{31} + 4W_{31}^2 + 4W_{21}W_{31}^2)]W_1^3 + \\
&+ 96\beta^3 \rho \left( \frac{1}{6} - \rho \right)^2 [2A + W_{21}^2 B + 4W_{31}^2 C]W_1^3 - \\
&- 96\beta^3 \rho^3 (2 + W_{21}^2 + 4W_{31}^2)(2A + W_{21}B + 4W_{31}C)W_1^3. \tag{1.34}
\end{aligned}$$

Здесь  $\rho = c_{ACB}$ ,  $M = (c_A - c_B)/2$ ,  $W_{i1} = W_i/W_1$ ,  $\beta = 1/k_B T$ ,

$A = \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 + \cos\pi h_2 \cos\pi h_3 + \cos\pi h_3 \cos\pi h_2$ ,  $B = \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3$ ,

$C = \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \cos\pi h_1 \cos 2\pi h_2 \cos\pi h_3 + \cos 2\pi h_1 \cos\pi h_2 \cos\pi h_3$ .

В [30] с использованием интерполяции была оценена энергия упорядочения для сплавов Cu - Au. Из этих оценок была предсказана функция критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок  $T_c$  от концентрации сплава, которая сравнивалась с экспериментальными данными [15,17]. Теоретически предсказанные значения критической температуры  $T_c$  удовлетворительно совпали с экспериментальными данными в диапазоне сплавов от  $\text{Cu}_3\text{Au}$  до  $\text{CuAu}$ , и в частности, был воспроизведен экспериментально обнаруженный минимум  $T_c$ .

Штейнберг в [31] рассмотрел вопрос о выводе уравнений теории ближнего порядка, связанный с применением выражений статистики Ферми-Дирака, показал различия и связь разных подходов к определению корреляционных функций бинарного сплава. В [31] на основании численных решений уравнений Хачатуряна [2], Кривоглаза-Клэппа-Мосса [14], Тахира-Кели [32] и применения метода Монте-Карло [33] сделаны качественные выводы о пределах применимости и возможностях теоретических методов. В работе [31] обратным методом Монте-Карло, разработанным в [34], были проведены расчеты энергии упорядочения на первых пяти координационных сферах сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{Au}_6\text{Pd}_4$  и  $\text{NiPd}$  с применением экспериментальных значений параметров ближнего порядка [15,35-38]. Результаты расчетов энергий упорядочения сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{NiPd}$ , сравнивались с результатами, полученными в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса. Однако для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  значение энергии упорядочения на первой сфере  $W_1$  на порядок превышает значение, полученное в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса. А для сплава  $\text{NiPd}$  сравниваемые значения  $W_1$  различаются по знаку.

В данном разделе вкратце рассмотрены основные уравнения, связывающие параметры ближнего порядка с энергиями упорядочения. Сравнительным анализом и применением этих уравнений для конкретных сплавов [4,11,14,18,27,31] показано, что приближение Кривоглаза-



Клэппа-Мосса является наиболее часто применяемым методом в расчетах энергий упорядочения из экспериментальных данных параметров ближнего порядка. Для разбавленных сплавов имеются возможности применения уравнений Каули в оценках энергий упорядочения и критических температур фазовых переходов порядок-беспорядок ввиду их простоты и доступности. В последнее время наряду с приближением Кривоглаза-Клэппа-Мосса часто применяется инверсный метод Монте-Карло. Примеры таких исследований приведены в следующем разделе.

### **§1.3. Особенности исследований ближнего порядка методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей в моно- и поликристаллических сплавах**

В литературе последних лет были сделаны попытки оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в бинарных сплавах замещения моделированием по методу Монте-Карло [38] с применением значений энергии упорядочения. Значения энергий упорядочения в основном рассчитываются инверсным методом Монте-Карло [22] или в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса [14] с применением экспериментальных значений параметров ближнего порядка сплава, измеренных методами диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ), синхротронного излучения (СИ) и диффузного рассеяния нейтронов (ДРН). Рассмотрим результаты некоторых работ, в которых реализована такая методика.

Методом ДРРЛ исследован ближний порядок в монокристаллическом ГЦК сплаве Ag-13.4 ат.% Al и определены параметры ближнего порядка на первых 27 координационных сферах [40]. Инверсным методом Монте-Карло были рассчитаны энергии упорядочения на первых 18 координационных сферах, с использованием которых моделированием по методу Монте-Карло была предсказана критическая температура фазового перехода для предполагаемой структуры типа  $A_5B$ , которая равна приблизительно 135 К и близка к значению 220 К, полученным расчетами электронной структуры [41]. Но существование фазы типа  $A_5B$  в системе Ag-Al не подтверждено экспериментом. Методом ДРРЛ в [42] исследован ГПУ монокристалл Ag-36.7 ат.% Al, для которого определены параметры ближнего порядка на первых 41 координационных сферах, а также инверсным методом Монте-Карло рассчитаны значения энергии упорядочения на первых 12 сферах. Моделированием по методу Монте-Карло проведена оценка критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок для предполагаемой структуры Неймана [43], которая приблизительно равна 100 К.

В [44] монокристалл Ni-20 ат.% Cr был изучен методом СИ с применением излучений с тремя разными длинами волн. С учетом статических смещений  $3\lambda$  методом были определены

параметры ближнего порядка на первых 22 координационных сферах, посредством которых инверсным методом Монте-Карло рассчитаны энергии упорядочения на первых десяти сферах. Моделированием по методу Монте-Карло для сплава  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  рассчитана критическая температура фазового перехода порядок-беспорядок приблизительно равная 460К, что значительно меньше экспериментального значения 845 К [45]. Этот факт авторы [44] объяснили недостаточным учетом размерного эффекта в моделировании. Подобное несовпадение было выявлено в [21], где моделированием по методу Монте-Карло был предсказан распад сплава  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  на  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  и  $\text{Ni}_2\text{Cr}_2$  при температуре 400К, который не подтвержден экспериментом. Известно, что сплав  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  стабилен ниже 853К и не существует соединения  $\text{Ni}_2\text{Cr}_2$ . Авторы [21] предположили, что значения энергии упорядочения, рассчитанные для сплава Ni-11 ат.%Cr, не годятся расчетов критической температуры для соединения  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ .

В [26] методом ДРПЛ исследован ближний порядок в монокристаллических сплавах Au-25, 48, 75 ат.% Ag с учетом статических смещений. Из экспериментально определенных параметров ближнего порядка на первых девяти координационных сферах сплава Au-ат.% Ag, на двенадцати сферах сплава Au-48 ат.% Ag и на пяти сферах сплава Au-75 ат.% Ag инверсным методом Монте-Карло, а также в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса, рассчитывались значения энергий упорядочения на первых координационных сферах изученных сплавов, на основе которых сделан вывод об устойчивости низкотемпературных фаз  $L_{10}$  и  $L_{12}$ . Для стехиометрических составов моделированием по методу Монте-Карло гипотетически предсказана критическая температура фазового перехода порядок-беспорядок в интервале 100~200К.

Методом диффузного рассеяния нейтронов (ДРН) определены параметры ближнего порядка на первых 40 координационных сферах монокристаллического сплава Cu-31.1 ат.%Zn [19]. Инверсным методом Монте-Карло и в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса рассчитаны значения энергии упорядочения на первых 20 координационных сферах. Моделированием по методу Монте-Карло предсказана структура  $\text{DO}_3$  для стехиометрического сплава  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ , а также критическая температура перехода порядок-беспорядок для этой структуры ~330К. Но существование структуры  $\text{DO}_3$  экспериментально не доказано.

Ближний порядок и микроструктура в системе Ni-Pt исследовались Шонфельдом и его коллегами методами ДРПЛ и малоуглового рассеяния фотонов [46-49]. Методом ДРПЛ в [46] определены параметры ближнего порядка на первых 12 координационных сферах монокристаллического сплава Ni-87.5 ат.%Pt, значения которых сравнивались с параметрами ближнего порядка для сверхструктур  $\text{Ni}_7\text{Pt}$ ,  $L_{10}$  и  $L_{12}$  для установления типа низкотемпературной фазы. Анализом спектра параметров ближнего порядка не удалось установить тенденцию типа упорядочения. Инверсным методом Монте-Карло и в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса

с поправкой  $\gamma$ - расширения, а также с учетом размерного эффекта были рассчитаны значения энергии упорядочения на первых 12 координационных сферах, которые использовались в моделировании по методу Монте-Карло. Модельными расчетами установлено, что при низких температурах вместо предполагаемой сверхструктуры  $Ni_7Pt$  сплав  $Ni-87.5\text{ат.}\%Pt$  должен разделиться на фазу  $Ni_3Pt$  со структурой  $L1_2$  и матрицу, обогащенную платиной. С учетом значений энергий упорядочения была рассчитана критическая температура перехода порядок-беспорядок в сплаве  $Ni-87.5\text{ат.}\%Pt$ , которая равна 625К при пренебрежении размерным эффектом и равна 565К при учете размерного эффекта. Эти значения сопоставимы с экспериментально установленным в той же работе [46] значением критической температуры для сплава  $Ni-75\text{ат.}\%Pt$  равным 650К.

Методом ДРПЛ определены параметры ближнего порядка на первых 16 координационных сферах монокристаллического сплава  $Ni-23\text{ат.}\%Pt$  [47]. Инверсным методом Монте-Карло и в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса, скорректированном методом  $\gamma$ - расширения, были рассчитаны значения энергии упорядочения на первых 8 координационных сферах, которые использовались в моделировании по методу Монте-Карло. Моделированием предсказаны значения критической температуры перехода порядок-беспорядок для сплавов  $Ni-23\text{ат.}\%Pt$  и  $Ni-25\text{ат.}\%Pt$ , которые соответственно равны 865К и 835К. Эти значения близки к значению 853К, известному из диаграммы фазового равновесия системы  $Ni-Pt$  [50].

Упорядочение в монокристаллических сплавах  $Ni-25.6\text{ат.}\%Pt$  и  $Ni-87.8\text{ ат.}\%Pt$  изучалось методом ДРПЛ. С использованием параметров ближнего порядка этих сплавов инверсным методом Монте-Карло были рассчитаны энергии упорядочения на первых 12 сферах [48], на основании которых вывод о возможной сверхструктуре  $L1_2$  для сплава  $Ni_3Pt$ . Моделированием по методу Монте-Карло получена критическая температура перехода порядок-беспорядок для сплава  $Ni_3Pt$  равная 650К.

Ближний порядок изучался в монокристалле  $Ni-25.6\text{ат.}\%Pt$  методом ДРПЛ [49]. Инверсным методом Монте-Карло с применением полученных значений параметров ближнего порядка были рассчитаны энергии упорядочения на первых десяти координационных сферах. Моделированием по методу Монте-Карло для сплавов  $Ni_3Pt$  и  $NiPt_3$  были предсказаны значения критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок равные соответственно 750К и 625К. Эти значения сравнивались с экспериментальными значениями 853К [50] и 650К [46]. Для сплава  $Ni_3Pt$  рассчитанное значение критической температуры на 103К отличается от экспериментального значения.

Из вышеприведенных примеров расчета критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок видно, что только для стехиометрических сплавов  $Ni_3Pt$  [47] и  $NiPt_3$  [46,49] расчетные значения близки к соответствующим экспериментальным значениям, а для сплавов

$\text{Cu}_3\text{Zn}$  [19],  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  [21],  $\text{Ag-Au}$  [26],  $\text{Ag-Al}$  [40,42],  $\text{Ni}_7\text{Pt}$  [48] рассчитаны гипотетические температуры фазового перехода для некоторых предполагаемых сверхструктур. По нашему мнению, для случая сплава  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  [44] большое различие результатов расчетов критической температуры от эксперимента можно объяснить тем, что в сплаве системы  $\text{Ni-Cr}$  энергия упорядочения сильно зависит от концентрации и поэтому нельзя применить рассчитанные для сплавов  $\text{Ni-11ат.}\% \text{Cr}$  [21] и  $\text{Ni-20 ат.}\% \text{Cr}$  [44] значения энергии упорядочения для расчетов критической температуры стехиометрического сплава  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ .

Параметры ближнего порядка применяются для определения атомно-кристаллической структуры сплава, то есть в пространственном распределении атомов компонент по узлам кристаллической решетки, что позволяет построить трехмерную модель кристаллической решетки. Для этой цели в работах [51-55,20] воспользовались моделированием по методу Вильямса [56], согласно которому сначала в узлах кристаллической решетки хаотически распределяются атомы компонент и попеременно меняют занятость узлов атомами двух компонент для достижения совпадения модельных параметров ближнего порядка с экспериментальными значениями параметров ближнего порядка. В [51] с применением значений параметров ближнего порядка на первых 16 координационных сферах монокристаллического сплава  $\text{Cu-25ат.}\% \text{Mn}$ , определенных из диффузного рассеяния нейтронов, была смоделирована кристаллическая решетка размером  $20 \times 10 \times 10$  ячеек, которая охватывает 80000 узлов решетки. С применением периодических граничных условий Гелена и Коэна [56] было определено количество атомов  $\text{Mn}$ , имеющих на первой и второй координационных сферах дискретное число атомов  $\text{Mn}$ . Например, согласно модели 58 атомов  $\text{Mn}$  не имеют на первой сфере атом  $\text{Mn}$ , а на второй сфере имеют 2 атома  $\text{Mn}$ . В результате такого анализа установлено, что сплав  $\text{Cu-25ат.}\% \text{Mn}$  имеет тенденцию к упорядочению по типу  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ . Методом ДРПЛ в [51] определены параметры ближнего порядка на 78 координационных сферах сплава  $\text{Au-25ат.}\% \text{Mn}$  и моделированием решетки размером  $20 \times 10 \times 10$  ячеек по методу Вильямса выявлены вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  цепочки атомов  $\text{Mn}$ , чем объяснены ферромагнитные свойства сплава.

Ошима и его коллеги методом ДРПЛ исследовали монокристаллические сплавы систем  $\text{Au-Mn}$ ,  $\text{Cu-Pd}$  и  $\text{Cu-Pt}$ , для которых на первых 50 координационных сферах определили параметры ближнего порядка и построили картины трехмерного распределения атомов  $\text{Mn}$  в сплаве  $\text{Au-15ат.}\% \text{Mn}$  [53], атомов  $\text{Pd}$  в сплаве  $\text{Cu-13ат.}\% \text{Pd}$  [54] и атомов  $\text{Pt}$  в сплавах  $\text{Cu-16ат.}\% \text{Pt}$  и  $\text{Cu-24.5 ат.}\% \text{Pt}$  [55]. Распределением атомов  $\text{Mn}$  в сплаве  $\text{Au-15ат.}\% \text{Mn}$  были объяснены свойства спиновых стекол, присущие этому сплаву. В результате моделирования в сплавах  $\text{Cu-Pd}$  были определены количества пар атомов  $\text{Pd-Pd}$  на первой и второй координационных сферах и из анализа их соотношений установлено существование малых

областей, упорядоченных по типу  $\text{Cu}_3\text{Au}$  в неупорядоченной матрице сплава, которые объясняют расщепление диффузного максимума.

В [20] с применением параметров ближнего порядка монокристаллического сплава Ni-20-ат.%Cr на первых 22 сферах смоделировали по методу Вильямса кристалл, содержащий 13104 атомов Ni и Cr, и показали расположение атомов на плоскости (100) по сравнению с расположением атомов в полностью неупорядоченном состоянии. Соседство атомов в направлениях  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  обуславливал отрицательный знак параметров  $\alpha_{110}$ ,  $\alpha_{220}$  и положительный знак параметров  $\alpha_{200}$ ,  $\alpha_{400}$ . В рамках построенной модели были рассмотрены конфигурации Клэппа [58] для координационных сфер 110, 200 и 220 около атомов Ni и Cr.

В работе [25] показано расположение атомов Fe и Cr на плоскости (110), которое получено моделированием кристалла с  $64^3$  атомами с применением параметров ближнего порядка на первых 20 координационных сферах монокристаллического сплава Fe-47ат.%Cr. Из сравнения полученной картины с расположением атомов в полностью разупорядоченном случае выявлено, что области богатые атомами Fe и Cr имеют большие размеры по сравнению с полностью разупорядоченными областями. Такая картина является демонстрацией ближнего расслоения в сплаве Fe-47ат.%Cr, которое экспериментально установлено синхротронным методом в той же работе [25].

В Табл. 1.1 дана сводка результатов исследований монокристаллических твердых растворов с целью выявления особенностей этих исследований. Видно, что для сплавов Cu-Pd, Cu-Pt, Cu-Mn получены значения параметров ближнего порядка на 50 координационных сферах, а для Cu-31.1ат.%Zn - параметры ближнего порядка на 71 сфере. Эти результаты якобы указывают на дальнедействующий характер межатомной корреляции в бинарных сплавах замещения. Однако, достоверность полученных параметров должно проверяться расчетами энергий упорядочения и с использованием последних оценками критических температур фазового перехода- порядок, которые можно сравнить с экспериментальными данными. Из обзора данных Табл.1.1 можно заключить, что в основном изучались сплавы с составами близкими к стехиометрическим составам.

Из вышеприведенного краткого обзора, а также из данных Табл. 1.1 можно заключить, что определенные успехи достигнуты в изучении ближнего порядка монокристаллических сплавов экспериментальными и теоретическими методами. Однако немаловажное значение имеет изучение ближнего порядка в поликристаллических сплавах ввиду их практического применения в технике.

Табл. 1.1. Особенности исследований ближнего порядка в монокристаллических сплавах

| №  | Сплав                   | Метод исследования | Число $\alpha_i$ | Число парам. линейн. размер. эффекта $\gamma$ | Число парам. квадрат. размер. эффекта $\delta, \varepsilon$ | Число рассчитанных $W_i$ | Теор. оценка $T_c$          | Эксп. значение $T_c$ |
|----|-------------------------|--------------------|------------------|---|---|--------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1  | Ag-13.4ат.%Al [40]      | ДРРЛ               | 27               | -   | -   | 18                       | 135К                        | -                    |
| 2  | Ag-36.7ат.%Al [42]      | ДРРЛ               | 40               | 18  | -   | 13                       | 100К                        | -                    |
| 3  | Al-5.02ат.%Ag[59]       | ДРРЛ               | 27               | 49  | 103   |                          |                             |                      |
| 4  | Au-25,48,75ат.% Ag [26] | ДРРЛ               | 5-12             | 4   | -   | 3                        | 100К-200К                   | -                    |
| 5  | Au-25ат.%Mn[52]         | ДРРЛ               | 78               | -   | -   | -                        | -                           | -                    |
| 6  | Au-15ат.%Mn[53]         | ДРРЛ               | 50               | -   | -   | -                        | -                           | -                    |
| 7  | Au-48ат.%Pd[60]         | ДРРЛ               | 25               | -   | -   | 25                       | 150К                        | -                    |
| 8  | Cu-14.6ат.%Al[61]       | ДРРЛ               | 12               | 9   | 16  | -                        | -                           | -                    |
| 9  | Cu-25ат.%Au [62]        | ДРРЛ               | 27               | 49  | 103   | -                        | -                           | -                    |
| 10 | Cu-75ат.%Au [63]        | ДРРЛ               | 113              | 17  | 25  | -                        | -                           | -                    |
| 11 | Cu-17.2ат.%Mn [64]      | СИ                 | 25               | 13  | -   | -                        | -                           | -                    |
| 12 | Cu-25ат.%Mn [51]        | ДРН                | 16               | -   | -   | -                        | -                           | -                    |
| 13 | Cu-16.6ат.%Mn[65]       | ДРН                | 40               | 13  | -   | -                        | -                           | -                    |
| 14 | Cu-13ат.%Pd [54]        | ДРРЛ               | 50               | -   | -   | -                        | -                           | -                    |
| 15 | Cu-24.5ат.%Pt [55]      | ДРРЛ               | 50               | -   | -   | -                        | -                           | -                    |
| 16 | Cu-31.1ат.%Zn [19]      | ДРН                | 71               | 22  | -   | 21                       | 330К                        | -                    |
| 17 | Fe-19.5ат.%Al [66]      | СИ                 | 4                | 4   | 7   | -                        | -                           | -                    |
| 18 | Fe-47ат.%Cr [25]        | СИ                 | 20               | 9   | -   | 11                       | -                           | -                    |
| 19 | Ni-8.4ат.%Au [67]       | ДРН                | 17               | 18  | $\delta$ -7, $\varepsilon$ -1                               | 7                        | -                           | -                    |
| 20 | Ni-12.7ат.%Al [68]      | ДРРЛ               | 12               | 11  | 15  |                          |                             |                      |
| 21 | Ni-23.5ат.%Fe [69]      | ДРН                | 44               | 19  | 34  | -                        | -                           | -                    |
| 22 | Ni-20ат.%Cr [20]        | ДРН                | 22               | 15  | -   | 10                       | -                           | -                    |
| 23 | Ni-20ат.%Cr [44]        | СИ                 | 22               | 13  | -   | 9                        | 460К для Ni <sub>2</sub> Cr | 845К [45]            |
| 24 | Ni-48ат.%Pt [27]        | ДРН                | 35               | 15  | -   | 35                       | -                           | -                    |

|    |                                |             |          |   |   |    |                                   |          |
|----|--------------------------------|-------------|----------|---|---|----|-----------------------------------|----------|
| 25 | Ni-25ат.%Pt [49]               | ДРРЛ        | 14       | 8 | - | 10 | 750К<br>для<br>Ni <sub>3</sub> Pt | 853К[50] |
| 26 | Ni-25.6, 87.8<br>ат. % Pt [48] | ДРРЛ        | 12<br>27 | - | - | 12 | -                                 | -        |
| 27 | Ni-87.8ат.%Pt [46]             | ДРРЛ        | 12       | 8 | - | 12 | 625К                              | 650К[45] |
| 28 | Ni-23ат.%Pt [47]               | ДРРЛ        | 16       | 8 | - | 16 | -                                 | -        |
| 29 | Pt-47ат.%Rh [70]               | ДРРЛ<br>ДРН | 9        | 5 | - | 6  | -                                 | -        |

В Табл.1.2 приведены краткие данные об исследованиях ближнего порядка в поликристаллических двойных сплавах замещения методами ДРРЛ и ДРН. Из данных таблицы видно, что в большинстве поликристаллических сплавов число определяемых параметров ближнего порядка меньше чем в монокристаллических сплавах. Это обстоятельство обусловлено дополнительными трудностями в изучении ближнего порядка в поликристаллах методами диффузного рассеяния, среди которых выделяется адекватный учет статических смещений, обусловленных размерным эффектом.

Табл. 1.2. Особенности исследований ближнего порядка в поликристаллических сплавах

| № | Сплав            | Метод исследования | Число $\alpha_i$ | Число парам. лин. разм. эффекта | Число парам. квадрат. разм. эффекта | Число рассчитанных $W_i$ | Теор. оценка $T_c$       | Эксп. значение $T_c$     |
|---|------------------|--------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | Ag-11ат.%Al [77] | ДРРЛ               | 4                | 1                               | 1                                   | 1                        | -                        | -                        |
| 2 | Ag-12ат.%Zn[78]  | ДРРЛ               | 3                | 1                               | 1                                   | -                        | -                        | -                        |
| 3 | Au-Ag [79]       | ДРРЛ               | 2                | 1                               | 1                                   | -                        | -                        | -                        |
| 4 | Au-25ат.%Fe [71] | ДРРЛ               | 2                | 2                               | -                                   |                          | $T_K=271К$<br>$T_K=314К$ | $T_K=283К$<br>$T_K=308К$ |
| 5 | Au-Ni [80]       | ДРРЛ               | 1                | 1                               | -                                   | -                        | -                        | -                        |
| 6 | Au-Pd [81]       | ДРРЛ               | 4                | 1                               | 1                                   | 1                        | -                        | -                        |
| 7 | Cu-3ат.%Pt[82]   | ДРРЛ               | 4                | 1                               | 1                                   | -                        | -                        | -                        |
| 8 | Co-Ir [83]       | ДРРЛ               | 2                | -                               | -                                   | 1                        | -                        | -                        |
| 9 | Co-Os [84]       | ДРРЛ               | 3                | 1                               | 1                                   | -                        | -                        | -                        |

|    |                     |      |    |   |   |   |        |   |
|----|---------------------|------|----|---|---|---|--------|---|
| 10 | Co-Pt [85]          | ДРРЛ | 1  | 1 | - | 1 | -      | - |
| 11 | Co-25ат.%Re[86]     | ДРРЛ | 2  | - | - | 1 | -      | - |
| 12 | Cu-14.5ат.%Al [72]  | ДРРЛ | 7  | 2 | - | - | -      | - |
| 13 | Cu-Au [75]          | ДРРЛ | 10 | 1 | 1 | - | -      | - |
| 14 | Cu-Ni [87]          | ДРН  | 9  | - | - | 2 | -      | - |
| 15 | Cu-Pt [88]          | ДРРЛ | 5  | - | - | 2 | -      | - |
| 16 | Fe-Al[74]           | ДРРЛ | 3  | 3 | - | - | -      | - |
| 17 | Fe-Al[89]           | ДРРЛ | 4  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 18 | Fe-2ат.%W[90]       | ДРРЛ | 3  | 1 | - | - | -      | - |
| 19 | Mg-Cd [96-98]       | ДРРЛ | 4  | 1 | - | - | -      | - |
| 20 | Mg-3.4ат.%Dy [91]   | ДРРЛ | 5  | 1 | - | - | -      | - |
| 21 | Mg-6.4ат.%Er [92]   | ДРРЛ | 3  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 22 | Mg-21ат.%Ga [93]    | ДРРЛ | 4  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 23 | Mg-Gd [92]          | ДРРЛ | 4  | 1 | - | - | -      | - |
| 24 | Mg-In [94,95]       | ДРРЛ | 4  | 1 | - | 2 | -      | - |
| 25 | Mg-27 ат.% In [95]  | ДРРЛ | 8  | 1 | - | - | -      | - |
| 26 | Nb-Ta [99,100]      | ДРРЛ | 2  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 27 | Nb-V [99]           | ДРРЛ | 2  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 28 | Ni-6.3ат.%Al [101]  | ДРРЛ | 4  | 1 | - | 4 | 1700°C | - |
| 29 | Ni-41.4ат.%Cu[102]  | ДРН  | 7  | - | - | - | -      | - |
| 30 | Ni-25ат.%Fe [103]   | ДРН  | 2  | - | - | - | -      | - |
| 31 | Ni-Ir [104]         | ДРРЛ | 3  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 32 | Ni-1.5ат.%Os [84]   | ДРРЛ | 3  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 33 | Ni-Pd [105]         | ДРРЛ | 4  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 34 | Ni-Rh [106]         | ДРРЛ | 3  | 1 | - | - | -      | - |
| 35 | Ni-7ат.%Ta [107]    | ДРРЛ | 3  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 36 | Ni-13.1ат.%W [108]  | ДРРЛ | 12 | 1 | 1 | - | -      | - |
| 37 | Pd-15ат.%Co [109]   | ДРРЛ | 7  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 38 | Ti-Mo[73]           | ДРРЛ | 4  | 2 | - | - | -      | - |
| 39 | Ti-50ат.%Zr [111]   | ДРРЛ | 3  | 1 | - | - | -      | - |
| 40 | Ti-50ат.%Hf [111]   | ДРРЛ | 3  | 1 | - | - | -      | - |
| 41 | V-Ta [99]           | ДРРЛ | 2  | 1 | 1 | - | -      | - |
| 42 | V-50ат.%Nb [100]    | ДРРЛ | 2  | - | - | - | -      | - |
| 43 | Zr-25,75ат.%Hf[111] | ДРРЛ | 2  | 1 | - | - | -      | - |



|    |                  |      |   |   |   |   |   |   |
|----|------------------|------|---|---|---|---|---|---|
| 44 | Mo-44ат.%W [101] | ДРПЛ | 4 | - | - | 1 | - | - |
|----|------------------|------|---|---|---|---|---|---|

Из данных Табл. 1.2 видно, что в поликристаллических сплавах размерный эффект в основном учитывался на первой координационной сфере за исключением сплавов Au-25ат.%Fe [71], Cu-14.5ат.%Al [72], Ti-Mo[73], Fe-Al[74], где определены параметры линейного размерного эффекта на первых двух-трех сферах. В поликристаллическом сплаве стехиометрического состава Cu-25ат.%Au [75], где статические смещения малы, определены параметры ближнего порядка на первых десяти координационных сферах, значения которых согласуются с соответствующими значениями для монокристаллического сплава того же состава, полученными в [76]. Этот указывает равносильность монокристаллических и поликристаллических методов исследования ближнего порядка.

Ввиду ограниченности числа координационных сфер, на которых определяются параметры ближнего порядка в поликристаллических сплавах, имеется трудности в расчетах критических температур. В единичных случаях удается правильно оценить критическую температуру фазового перехода второго рода. В сплаве Au-25ат.%Fe [71] с использованием параметров ближнего порядка в закаленном от 900°C и отожженном при 75°C образцах рассчитаны значения температуры Кюри, которые согласуются с результатами магнитных измерений.

Система уравнений (1.25) была использована в [101] расчетах энергии упорядочения сплава Ni-6.3ат.%Al с применением значений параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах, которые были определены методом ДРПЛ. Методом наименьших квадратов были рассчитаны значения энергии упорядочения на первых четырех координационных сферах сплава Ni-6.3ат.%Al, которые применялись в оценке возможной критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве Ni<sub>3</sub>Al согласно выражению (1.26). В результате оценки получена температура  $T_c = 1700^\circ\text{C}$ , которая засчитана авторами [101] вполне разумной поскольку сплав Ni<sub>3</sub>Al не разупорядочивается до температуры плавления, близкой к 1400°C.

С использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка для сплавов Ag-11ат.%Al [77], Co-Ir [83], Co-Pt [85], Au-Pd [81], Co-25ат.%Re [86] рассчитаны значения энергии упорядочения на первой координационной сфере, а для сплавов Cu-Ni [87], Cu-Pt [88], Mo-44ат.%W [110], Mg-In [94,85] – на первых двух сферах.

Из обзора данных Табл. 1.2 можно заключить, что в случае поликристаллических сплавов на должном уровне не развита методика учета статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей и нейтронов. Это обстоятельство ограничивает число определяемых

параметров ближнего порядка и сужает возможности для проведения оценок энергий упорядочения и критических температур фазового перехода порядок-беспорядок.

#### §1.4. Методика расчета энергий упорядочения в бинарных сплавах методом псевдопотенциала

Метод псевдопотенциала успешно применяется в расчетах энергий упорядочения в бинарных сплавах замещения, которые позволяют предсказать наличие ближнего порядка в сплавах и анализировать энергетическую стабильность структур. Рассмотрим основные выражения для расчета энергии упорядочения бинарных сплавов методом псевдопотенциала [112,113].

Доля энергии твердого раствора, обусловленная ближним порядком, представляется в виде:

$$E_{\text{БП}} = \frac{c_A c_B}{N} \sum_i c_i \alpha_i W_i, \quad (1.35)$$

где  $N$  - количество атомов в кристалле,  $c_i$  - число атомов на  $i$ -той координационной сфере,  $\alpha_i$  - параметр ближнего порядка и  $W_i$  - энергия упорядочения на  $i$ -той координационной сфере. Энергия упорядочения состоит из электростатической энергии и энергии зонной структуры [113]:

$$W(R_i) = \sum_{\mathbf{q}} \left[ \frac{2\pi(\Delta Z^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |\Delta w^0(\mathbf{q})|^2 \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \right] e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i}, \quad (1.36)$$

где  $R_i$  - радиус  $i$ -той координационной сферы,  $\mathbf{R}_i$  - радиус-вектор атома на  $i$ -той сфере,  $\bar{\Omega}_0$  - объем, приходящийся на один атом в сплаве,  $\Delta Z^*$  - разность эффективных валентностей компонент,  $\eta$  - параметр Эвальда,  $\Delta w^0(\mathbf{q})$  - разность незранированных формфакторов модельных потенциалов компонент,  $\varepsilon(\mathbf{q})$  - диэлектрическая функция:  $\chi(\mathbf{q})$  - функция Линдхардта. Выражение в квадратных скобках (1.36) называется характеристической функцией упорядочения [113]:

$$F_{\text{уп}}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi(\Delta Z^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |\Delta w^0(\mathbf{q})|^2 \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}). \quad (1.37)$$

Поскольку разрешенные вектора  $\mathbf{q}$  находятся на расстояниях  $\sim N^{-1}$ , то суммирование по ним может быть заменено на интегрирование по обратному пространству. Если при этом предположить, что энергии упорядочения  $W(R_i)$  будут зависеть лишь от модуля  $|\mathbf{R}_i|$ , но не от ориентации  $\mathbf{R}_i$ , получается:

$$W(R_i) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} q^2 dq. \quad (1.38)$$

Данное выражение можно переписать следующим образом [113]:

$$\begin{aligned} W(R_i) &= \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \left[ \frac{2\pi(Z_B^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |w_B^0(\mathbf{q})|^2 \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \right] dq - \\ &- \frac{2\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \left[ \frac{2\pi(Z_A^* Z_B^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} w_A^0(\mathbf{q}) w_B^0(\mathbf{q}) \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \right] dq + \\ &+ \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \left[ \frac{2\pi(Z_A^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |w_A^0(\mathbf{q})|^2 \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \right] dq = \\ &= V_{AA}(R_i) + V_{BB}(R_i) - 2V_{AB}(R_i). \end{aligned} \quad (1.39)$$

Каждый из интегралов (1.39) представляет собой вклад в энергию упорядочения  $W(\rho_i)$  энергий межатомного взаимодействия отдельных пар атомов и может быть записан в виде:

$$V_{AB}(R_i) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \left[ \frac{2\pi(\Delta Z^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} w_A^0(\mathbf{q}) w_B^0(\mathbf{q}) \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \right] dq. \quad (1.40)$$

С учетом (1.40) выражение (1.39) для энергии упорядочения  $W(R_i)$  можно привести к вышеприведенному выражению (1.22). Необходимо отметить, что (1.39) выражают энергию упорядочения без учета статических смещений. Энергия упорядочения, как энергия парного взаимодействия имеет характер фриделевских осцилляций при больших значениях межатомного расстояния. С применением теоретически рассчитанных значений энергии упорядочения имеются возможности предсказания параметров ближнего порядка с помощью методов, описанных в параграфе §1.2.

В работе [113, 114] проведены расчеты энергий упорядочения бинарных сплавов с применением модельного потенциала Хейне-Абаренкова-Анималу [115] во втором порядке теории возмущений, результаты которых представлены в Табл.1.3, где знак больше или меньше нуля выражает знак параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  на первой координационной сфере данного сплава. Первым элементом пары является растворитель. Результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными [116-130] о знаке параметров ближнего порядка на первой координационной сфере. В случае совпадения результата расчета и эксперимента пара элементов обозначена жирным шрифтом. Видно, что для системы переходных металлов между собой за исключением двух систем наблюдается согласие расчета и эксперимента. Если обзреть таблицу в целом, то совпадение экспериментальных данных с результатами расчета достигается примерно в 2/3 случаев. В [113] показано, что с учетом вкладов третьего порядка возмущений, размерного эффекта и эффектов  $d$ -электронов достигается согласие по знаку рассчитываемых

энергий  $W(R_1)$  с экспериментально наблюдаемыми лишь для сплавов благородных металлов между собой, а также для сплавов благородных и переходных металлов с простыми. В этих случаях с использованием резонансных E-зависящих модельных потенциалов [131,132] удастся решить проблему.

Табл. 1.3. Сводка данных [113] о рассчитанных теоретически и установленных экспериментально знаках параметров ближнего порядка  $\alpha_1$  бинарных твердых растворов ( по осям валентности компонент)

|   | 1                                | 2   | 3  | 4   | 5  | 6   |
|---|----------------------------------|---|--|---|--|---|
| 1 | Cu-Au < 0<br>Ag-Au < 0           | <b>Cu-Ni &gt; 0</b><br><b>Cu-Pd &lt; 0</b><br><b>Cu-Pt &lt; 0</b><br>Ag-Mg < 0<br>Ag-Zn < 0<br>Cu-Zn < 0        | Cu-Al < 0<br>Ag-Al < 0<br>Au-Fe < 0  |   |  |   |
| 2 | <b>Ni-Au &gt; 0</b><br>Pd-Au < 0 | <b>Mg-Cd &lt; 0</b><br><b>Co-Pt &lt; 0</b><br><b>Ni-Pt &lt; 0</b><br><b>Pd-Co &lt; 0</b><br><b>Pd-Pt &lt; 0</b> | <b>Mg-In &lt; 0</b><br><b>Ni-Cr &lt; 0</b><br><b>Ni-Fe &lt; 0</b><br><b>Mg-Er &lt; 0</b><br><b>Mg-Ho &lt; 0</b><br>Ni-Al < 0<br>Pd-Al < 0<br><b>Ni-Rh &lt; 0</b><br><b>Mg-Cd &lt; 0</b><br><b>Mg-Tb &lt; 0</b> | Ni-Si < 0<br><b>Ni -Ir &lt; 0</b><br><b>Ni -Os &lt; 0</b><br><b>Co -Ir &lt; 0</b><br><b>Co -Os &lt; 0</b> | <b>Ni -Ta &lt; 0</b>   | <b>Ni -Mo &lt; 0</b><br><b>Ni -W &lt; 0</b><br>Pd-W < 0 |
| 3 | <b>Al-Ag &gt; 0</b>              | <b>Al-Zn &lt; 0</b><br><b>Fe-Pd &lt; 0</b>  | Fe-Al < 0  | Fe-Si   |  | Fe-Mo > 0   |
| 4 |                                  |   |  | <b>Si -Ge &gt; 0</b>  | Ti-Nb > 0  | <b>Ti -Mo &lt; 0</b>                                    |
| 5 |                                  |   |  |   | <b>V -Nb &lt; 0</b><br><b>V -Ta &lt; 0</b><br><b>Nb -Ta &gt; 0</b> |   |
| 6 |                                  |   | <b>V-Rh &lt; 0</b>   | Mo-Ti < 0   |  | <b>Se -Te &lt; 0</b><br><b>Mo-W &gt; 0</b>              |

В [113] сделан вывод, что с помощью различных подходов, использующих формфакторы модельных потенциалов переходных металлов (МППМ) Анималу [133,134] и формфакторов резонансных потенциалов удается описать почти всю совокупность имеющихся экспериментальных данных по знакам энергий упорядочения  $W(R_1)$  сплавов с различной электронной структурой компонент. Из Табл. 1.3 видно, что твердые растворы на основе Ni сравнительно подробно экспериментально изучены на предмет выявления ближнего порядка и для сплавов Ni с переходными металлами результаты расчетов энергий упорядочения согласуются по знаку с экспериментальными значениями параметров ближнего порядка на первой сфере.

Сплавы на основе Fe мало изучены и совпадение расчета с экспериментом наблюдается только для сплава Fe-Pd, а для Fe-Al и Fe-Mo этого не наблюдается. Данные Табл. 1.3 необходимо дополнить работой [90], где были рассчитаны энергии упорядочения сплава Fe-2 ат.% W и экспериментально определены параметры ближнего порядка. Рассчитанные с применением МППМ Анималу во втором порядке теории возмущений значения энергии упорядочения  $W(R_1)$ ,  $W(R_2)$ ,  $W(R_3)$  были равны соответственно 0.024; 0.012; -0.002 а.е. С использованием последних по формуле Каули (1.24) были рассчитаны значения параметров ближнего порядка  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ , равные соответственно -0.02; -0.02; 0.02. Экспериментально определенные из ДРПЛ параметры ближнего порядка сплава Fe-2 ат.% W имели значения -0.04; -0.156; 0.069, которые качественно согласуются с теоретическими значениями. Примечательно, что экспериментальные значения ближнего порядка на первых двух сферах имеют отрицательные значения, что и предсказывалось значениями энергий упорядочения.

Примером успешного применения МППМ Анималу для расчета стабильности сплавов переходных металлов является анализ устойчивости твердых растворов Ni-Ir [104]. В работе [104] в качестве конкурирующих рассматривались ГЦК, ОЦК и ГПУ структуры с упорядоченным расположением атомов по типу  $L1_2$ ,  $DO_{19}$  и  $DO_3$  соответственно. Для сплава Ni-5 ат.% Ir вычислялась сумма энергии “среднего” кристалла и энергии дальнего порядка для конкурирующих структур. Сопоставление значений рассчитанных энергий показало, что в сплавах Ni-Ir соответствующих составов должна возникать сверхструктура, причем наиболее устойчивыми должны быть сплавы со сверхструктурой типа  $L1_2$ , возникающей на базе ГЦК структуры. Этот результат находится в качественном согласии с экспериментальными данными [135], где для стехиометрических составов в системе Ni-Ir было установлено существование упорядоченных фаз. Из результатов расчетов можно сделать вывод, что эффекты дальнего упорядочения играют значительную “стабилизирующую” роль в формировании экспериментально наблюдаемой ГЦК структуры. В работе [104] из расчета разностной характеристической функции в соответствии с [121] был сделан вывод, что в сплавах Ni-Ir выше

критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок должен существовать ближний порядок в расположении атомов компонент. Этот вывод экспериментально доказан методом ДРРЛ определением параметров ближнего порядка в сплавах Ni-2,3,5 и 10 ат.% Ir. В работе [128] с применением МППМ Анималу с учетом эффектов  $d-d$  рассеяния и вкладов в энергию во втором и третьем порядках теории возмущений были рассчитаны энергии упорядочения  $W(R)$  в сплавах Ni-2 ÷ 10 ат.% Ir. Экспериментально определенные из ДРРЛ значения параметров ближнего порядка на первых трех координационных сферах сплава Ni-5% ат. Ir, отожженного при 1200°C, находятся в качественном согласии с рассчитанными значениями энергий упорядочения  $W(R_i)$ . Расчет энергии ближнего порядка по формуле (1.35) указывает о значительной “стабилизирующей” роли ближнего упорядочения в формировании кристаллической структуры сплава. Таким образом, эффекты дальнего и ближнего упорядочения выполняют важную роль в формировании ГЦК структуры в сплавах Ni-Ir с содержаниями до 10 ат. % Ir [104].

### Заключение Главы I

В данной главе изложены основы статистической теории ближнего порядка и показано, что, используя экспериментальные значения параметров ближнего порядка, можно рассчитать энергии упорядочения для необходимого числа координационных сфер. Обзором работ по расчету энергий упорядочения показана равносильность приближения Кривоглаза-Клэппа-Мосса и инверсного метода Монте-Карло. С использованием достоверно рассчитанных значений энергии упорядочения оказывается возможным оценка значений критических температур фазовых переходов типа порядок-беспорядок, что является важным для уточнении фазовых диаграмм сплавов. Но не всегда это удается. Из рассмотренных примеров оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в монокристаллических сплавах моделированием по методу Монте-Карло видно, что для стехиометрических сплавов Ni<sub>3</sub>Pt и NiPt<sub>3</sub> рассчитанные значения близки к соответствующим экспериментальным значениям, а для сплавов Ag-Au, Ag-Al, Cu<sub>3</sub>Zn, Ni<sub>2</sub>Cr, Ni<sub>7</sub>Pt оценены гипотетические температуры фазового перехода порядок-беспорядок для некоторых предполагаемых сверхструктур, которые не подтверждены экспериментально. А для сплава Ni<sub>2</sub>Cr предсказанная критическая температура отличается от экспериментального значения на 385K. Подобные расхождения можно объяснить пренебрежением в модельных расчетах зависимостью энергий упорядочения от концентрации сплава и неадекватным учетом статических смещений при определении из эксперимента параметров ближнего порядка. В поликристаллических сплавах сделаны единичные попытки оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Между тем

результаты оценок критической температуры можно использовать для установления достоверности значений параметров ближнего порядка и рассчитанных с применением последних значений энергий упорядочения. Для монокристаллических сплавов систем Cu-Mn, Au-Mn, Cu-Pt, Cu-Pd, Ni-Cr, Fe-Cr сделаны попытки определения типа атомно-кристаллической структуры моделированием по методу Вильямса с применением значений экспериментально определенных параметров ближнего порядка. Однако такие модельные расчеты охватывают в основном монокристаллические сплавы по составу близких к стехиометрическим, с малыми статическими смещениями. Достоверность моделирования зависит от надежности параметров ближнего порядка, которая свою очередь зависит от адекватности учета статических смещений в сплаве. Для поликристаллических сплавов моделирование атомно-кристаллической структуры не проводилось. Из обзора данных об исследованиях ближнего порядка в поликристаллических сплавах методом диффузного рассеяния видно, что число определяемых параметров ближнего порядка мало и это обстоятельство обусловлено недостаточным развитием методов учета размерного эффекта в поликристаллических сплавах. Между тем поликристаллические сплавы широко применяются в технике и остается актуальным не только обнаружение новых сплавов с ближним порядком, но и достоверность определяемых параметров ближнего порядка. Из содержания главы можно заключить, что при адекватном учете статических смещений с помощью метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей в перспективе окажется возможным нахождение атомно-кристаллической структуры неупорядоченных твердых растворов и проведение оценок значений критической температуры фазового перехода типа порядок-беспорядок. В конце Главы I показана возможность теоретического предсказания существования ближнего порядка расчетами энергий упорядочения методом псевдопотенциала, а также анализа стабильности конкурирующих структур в двойных сплавах.

## ГЛАВА II. УЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ В ДИФФУЗНОМ РАССЕЯНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НЕУПОРЯДОЧЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ

В данной главе описываются теории диффузного рассеяния, применявшиеся в определении параметров ближнего порядка с учетом статических смещений атомов в поликристаллических и монокристаллических неупорядоченных твердых растворах, их особенности и недостатки. В третьем параграфе изложена теория Кривоглаза М.А. и в заключении сформулированы задачи данной работы, решение которых позволит разработать методы учета статических смещений на необходимом числе координационных сфер и определения на этой основе параметров ближнего порядка. Кроме этого описана методика исключения побочных компонент из интенсивности ДРРЛ.

### §2.1. Учет статических смещений на первых координационных сферах поликристаллических твердых растворов при исследовании ближнего порядка методом ДРРЛ

Интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) твердым раствором после вычета комптоновского, двойного брэгговского, теплового рассеяний состоит из двух частей. Первая из них обусловлена ближним порядком в расположении атомов компонент по узлам кристаллической решетки, а вторая обусловлена статическими смещениями атомов из положений узлов решетки, вызванными различием размеров атомов, то есть размерным эффектом. Без учета статических смещений интенсивность рассеяния на поликристаллическом образце представляется в виде:

$$I_{ДР} = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 \sum_{i=0} c_i \alpha_i \frac{\sin(q_1 R_i)}{q_1 R_i}, \quad (2.1)$$

где  $q_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$  - модуль вектора рассеяния,  $\lambda$ -длина волны монохроматического рентгеновского излучения,  $\theta$ -угол рассеяния,  $R_i$  - радиус  $i$ -ой координационной сферы в неискаженной решетке,  $c_i$ - координационное число на  $i$ -ой координационной сфере,  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации компонент раствора,  $f_A$  и  $f_B$  – формфакторы рассеяния атомов компонент,  $N$ - число атомов в элементарной ячейке,  $\alpha_i$  – параметр ближнего порядка на  $i$ -ой координационной сфере.

Уоррен и Авербах для учета линейного размерного эффекта в выражении (2.1) ввели дополнительные члены следующим образом [136]:



$$I_{\text{ДР}} = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 \left\{ 1 + \sum_{i \neq 0} \left[ c_i \alpha_i \frac{\sin(q_1 R_i)}{q_1 R_i} - c_i \beta_i \left( \frac{\sin(q_1 R_i)}{q_1 R_i} - \cos(q_1 R_i) \right) \right] \right\}, \quad (2.2)$$

где фигурирует коэффициент  $\beta_i$  линейного размерного эффекта, который имеет вид

$$\beta_i = [1/(\eta - 1) \{ -[(c_A/c_B) + \alpha_i] \epsilon_{AA}^i + [(c_B/c_A) + \alpha_i] \eta \epsilon_{BB}^i \}]. \quad (2.3)$$

Здесь  $\eta = f_B/f_A$ ,  $\epsilon_{AA}^i$  и  $\epsilon_{BB}^i$  есть относительные смещения атомов из положений идеальной решетки на  $i$ -той координационной сфере с радиусом  $R_i$ , которые определяются из соотношений  $r_{AA}^i = (1 + \epsilon_{AA}^i) R_i$ ,  $r_{BB}^i = (1 + \epsilon_{BB}^i) R_i$ , где  $r_{AA}^i$ -расстояние между атомом  $A$  на  $i$ -ой координационной сфере по отношению к атому  $A$  и  $r_{BB}^i$ -расстояние между атомом  $B$  на  $i$ -ой координационной сфере по отношению к атому  $B$ . По вышеприведенным формулам (2.2) и (2.3) авторы [136] впервые определили параметр ближнего порядка  $\alpha_1 = -0.05$  для поликристаллического сплава  $\text{Ni}_3\text{Au}_2$  с гранцентрированной кубической структурой (ГЦК) при учете статических смещений с коэффициентом  $\beta_1 = +0.05$ .

С использованием выражений (2.2) и (2.3) методом ДРРЛ в поликристаллических сплавах  $\text{Cu} - 14.5 \text{ ат.}\% \text{Al}$  были определены параметры ближнего порядка на первых семи координационных сферах  $\alpha_i$ , а также коэффициенты линейного размерного эффекта на первых двух сферах  $\beta_1 = -0.014$  и  $\beta_2 = -0.037$  [72]. По этой же методике были исследованы поликристаллические сплавы в системах  $\text{Mg-In}$  [94,95] и  $\text{Mg-Cd}$  [96-98]. В [94] определены параметры ближнего порядка сплава  $\text{Mg-13.2 ат.}\% \text{In}$  с гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ) на первых шести координационных сферах с объединением соответственно третьей и четвертой сфер, пятой и шестой сфер, которые имеют близкие радиусы. В этом сплаве коэффициент линейного размерного эффекта  $\beta_2 = 0.013$  на второй сфере оказался на порядок выше, чем  $\beta_1 = 0.002$  на первой сфере. В работе [96] методом ДРРЛ определены параметры ближнего порядка  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{3-4}, \alpha_{5-6}$  в поликристаллических сплавах  $\text{Mg-10,15,20,25,50,60,75 ат.}\% \text{Cd}$  с учетом коэффициента  $\beta_1$  линейного размерного эффекта и сделан вывод, что размерный эффект в этих сплавах мал из-за близости атомных радиусов магния и кадмия. Значения параметра  $\alpha_1$  и коэффициента  $\beta_1$  для сплавов  $\text{Mg-25,50 ат.}\% \text{Cd}$  согласуются с соответствующими значениями, полученными в работах [97,98]. Германов и Шиврин в [137] методом ДРРЛ исследовали ближний порядок в сплавах  $\text{Mg-5} \div \text{20 ат.}\% \text{Cd}$  и определили значение параметра ближнего  $\alpha_1(c) \approx -0.070 \div -0.090$ , параметр линейного размерного эффекта  $\beta_1 = 0.020$ . Однако, если исходить из радиусов атомов  $r_{\text{Mg}} = 1.401 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{Cd}} = 1.367 \text{ \AA}$ ,

параметр  $\beta_1$  должен быть отрицательным. С учетом экспериментально определенного значения  $\beta_1$  наряду с измерениями параметра решетки изучаемых сплавов был сделан вывод, что в сплавах Mg-5÷20 ат.%Cd атом с большим радиусом уменьшается, а атом с меньшим радиусом увеличивается в размере.

Экспериментально методом ДРРЛ и теоретически методом псевдопотенциала ближний порядок был исследован в сплавах Ni-Os и Co-Os в работе [84], где установлено существование локального ближнего порядка в сплавах Ni-1.5ат.%Os и Co-1.5, 1.3, 0.5 ат.% Os при учете коэффициента линейного размерного эффекта  $\beta_1$  на первой сфере. Для ГЦК структуры в сплаве Ni-1.5ат.% Os получены параметры  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и коэффициент  $\beta_1$  равные соответственно -0.07, -0.18, -0.09 и 0.03, а для ГПУ структуры –  $\alpha_1$ ,  $\alpha_{2-3-4}$ ,  $\alpha_5$  и  $\beta_1$  равные соответственно -0.03, -0.20, 0.20 и 0.03. Для сплава Co -1.5ат.% Os определены  $\alpha_1$ ,  $\alpha_{2-3-4}$ ,  $\alpha_5$  и  $\beta_1$  равные соответственно -0.06, -0.13, 0.16 и 0.03. В [84] методом псевдопотенциала с учетом размерного эффекта проведен расчет энергий упорядочения и параметров ближнего порядка на первой координационной сфере, и тем самым установлен значительный вклад размерного эффекта в энергию упорядочения, а также получено совпадение рассчитанных и измеренных параметров ближнего порядка.

В работе [74] методом ДРРЛ определены параметры ближнего порядка  $\alpha_i$  и параметры линейного размерного эффекта  $\beta_i$  на первых трех координационных сферах сплавов Fe-14.8, 18.2, 20.0 ат.%Al. Во всех сплавах параметр  $\beta_1$  имеет отрицательный знак так как атомы алюминия по размеру больше, чем атомы железа. Из интенсивности ДРРЛ оценена температура Дебая для изученных сплавов, которая равна 435К.

В вышерассмотренных работах учет линейного размерного эффекта по Уоррену и Авербаху [136] позволяет из ДРРЛ определять параметры ближнего порядка на трех-восьми первых координационных сферах сплавов с малым размерным эффектом. При этом удастся определить параметр линейного размерного эффекта на двух-трех первых координационных сферах, что недостаточно для полного учета размерного эффекта. Для сплавов со значительным размерным эффектом необходим учет квадратичного размерного эффекта, что впервые предложено Кривоглазом [13].

В работе [138] отметили, что ДРРЛ поликристаллическими сплавами, атомы которых смещены из идеальных положений в решетке, рассчитано в [136,139] в предположении, что величина смещений зависит лишь от сорта рассматриваемых атомов, но не зависит от сорта соседей. В [140] проведен анализ особенностей диффузного фона вблизи рефлексов без этого ограничения, однако не получено общее выражение для любого угла отражения. Поэтому в [138] выполнен расчет

ДРРЛ поликристаллами без ограничений, принятых в работах [136,139]. Для усреднения интенсивности ДРРЛ по всем ориентировкам кристалла в [138] использовалось выражение, полученное в Кривоглазом в работе [13]. В результате были получены выражения интенсивности диффузного рассеяния поликристаллом с учетом линейного  $I_{ДПЛ}$  и квадратичного  $I_{ДПК}$  размерных эффектов [4]:

$$I_{ДПЛ} = N c_A c_B (f_A - f_B) \langle f \rangle a_q \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{2 X X_{hkl}} \left\{ \frac{X_{max}^2}{2} + \frac{(X - X_{hkl})^2}{2} + (X^2 - X_{hkl}^2) \ln \frac{X_{max}}{X - X_{hkl}} \right\} = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 a_q \mathcal{E}(q_1); \quad (2.4)$$

$$I_{ДПК} = N c_A c_B \langle f^2 \rangle a_q^2 \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{8 X X_{hkl}} \left\{ \frac{X_{max}^2}{2} + 2 X X_{hkl} - \frac{X^2 - X_{hkl}^2}{2 X_{hkl}^2} + 2(X^2 - X_{hkl}^2) \ln \frac{X_{max}}{X - X_{hkl}} \right\} = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 a_q^2 \mathcal{P}(q_1), \quad (2.5)$$

где  $X = aS$ ,  $a$ - параметр решетки,  $S = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $X_{hkl} = a G_{hkl}$ ,  $G_{hkl}$  – вектор обратной решетки,  $X_{max} = a g_{max}$ ,  $g_{max}$  – радиус сферы, равновеликой первой зоне Бриллюэна, а  $P_{hkl}$ - фактор повторяемости семейства плоскостей  $\{hkl\}$ ,  $a_q$  и  $a_q^2$  – соответственно параметры линейного и квадратичного размерных эффектов,  $\mathcal{E}(q_1)$  и  $\mathcal{P}(q_1)$  – функции, описывающие вклад линейного и квадратичного размерных эффектов. Здесь суммирование ведется по всем присутствующим на дифрактограмме отражениям  $(hkl)$ . Характер зависимостей  $I_{ДПЛ}$  и  $I_{ДПК}$  от угла скольжения оказался аналогичным зависимостям, полученным в [136] для линейного и в [139] квадратичного размерных эффектов.

С применением выражений (2.4) и (2.5) в работе [108] было исследовано локальное упорядочение в сплавах Ni-W и Pd-Co в предположении о влиянии ближнего порядка на электросопротивление. При обработке данных ДРРЛ сплавов Ni-13.1 ат. %W были проведены четыре варианта расчета ближнего порядка с учетом размерного эффекта. Сначала с учетом  $a_q$  и  $a_q^2$  рассчитали параметры ближнего порядка на первых трех, шести и двенадцати координационных сферах, затем без учета квадратичного размерного эффекта рассчитали параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах. Во всех вариантах расчета в сплавах Ni-13.1 ат. %W, отожженных при 1000°C и 700°C вычисленное значение параметра  $\alpha_1$  превышало предельно допустимое значение для данного состава. Авторы [108] объяснили этот факт тем, что в исследуемом материале при отжиге возникли области, обогащенные атомами вольфрама и имеющие высокую степень ближнего порядка. Анализируя спектр параметров ближнего порядка сплава Ni-13.1 ат. %W, они выдвинули предположение о том, что в одних участках кристаллической решетки

осуществляется ближнее упорядочение по типу  $Ni_3W$ , а в других – по  $Ni_4W$ . По нашему мнению, это маловероятно так как при длительном отжиге в высоких температурах образец должен стать гомогенным. В сплаве Pd-25ат. %Со констатировали локальный порядок из-за особенностей распределения атомов, которое является промежуточным между обычным дальним и ближним порядком. В заключении сделан вывод, что обоих сплавах непосредственно рост параметров ближнего порядка после отжига не может полностью объяснить наблюдающуюся картину изменения электросопротивления.

Сплавы Cu-Au являются широко изучаемыми на предмет формирования дальнего и ближнего порядка. В работе [75] изучены диффузное рассеяние и ближний порядок в поликристаллических сплавах Cu -10, 17, 25, 75, 83, 90 ат.%. Au. На картине интенсивности ДРРЛ сплавов Cu- 10, 17, 25 ат.%. Au были обнаружены размытые диффузные максимумы, модулирующие относительно лауэвского фона и характерные для сплавов с ближним порядком. Для этих сплавов с использованием метода регуляризации [141], где учитываются линейный и квадратичный размерные эффекты через параметры  $a_q$  и  $a_q^2$  были рассчитаны параметры ближнего порядка на первых десяти координационных сферах, свидетельствующие о значительном ближнем порядке, степень которого зависит от термообработки. Параметры ближнего порядка сплава Cu-25 ат.%. Au, отожженного при 460°C в течение 8 часов, оказались сходными с полученными Моссом для монокристаллического сплава такого же состава в [76], и поэтому авторы [75] засчитали использованную методику корректной. Однако для другой группы исследованных сплавов с содержаниями 10, 17, 25 ат.%. Cu, то есть богатых золотом, на картине ДРРЛ не были обнаружены ярко выраженные максимумы. Также для этих сплавов выявлены существенные расхождения между синтезированными и экспериментальными кривыми. Поэтому полученные положительные значения параметров  $\alpha_i$  ( в том числе  $\alpha_1$ ) и аномально большие значения параметров размерных эффектов  $a_q$  и  $a_q^2$  авторы [75] засчитали ненадежными и не стали публиковать.

Превышение предельно допустимого значения параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  сплава Ni-13.1 ат. %W в [108], а также неудачи в исследовании ближнего порядка в сплавах Au-10, 17, 25 ат.%. Cu [75], можно объяснить недостаточностью учета размерного эффекта через параметры  $a_q$  и  $a_q^2$  в этих сплавах так как эти параметры учитываются лишь на первой координационной сфере. Поэтому в исследованиях ближнего порядка методом ДРРЛ было необходимо развивать методику для учета статических смещений на всех рассматриваемых координационных сферах. В настоящее время в ряде работ по исследованию ближнего порядка в монокристаллических сплавах сделаны попытки учета статических смещений на дальних сферах.

## §2.2. Учет статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей при исследовании ближнего порядка в монокристаллических твердых растворах

В исследованиях ближнего порядка в монокристаллических сплавах с кубической структурой широко применяется метод Бори-Спаркса[142], согласно которой интенсивность диффузного рассеяния выражается в виде суммы десяти компонент, одна из которых соответствует ближнему порядку, а другие компоненты соответствуют первым и вторым моментам статических смещений атомов. Выражение интенсивности диффузного рассеяния в точке обратного пространства с координатами  $h_1, h_2, h_3$  имеет вид:

$$I_D(h_1, h_2, h_3) = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 [I_{\text{БП}} + h_1 Q_x + h_2 Q_y + h_3 Q_z + h_1^2 R_x + h_2^2 R_y + h_3^2 R_z + h_1 h_2 S_{xy} + h_2 h_3 S_{yz} + h_3 h_1 S_{zx}], \quad (2.6)$$

где

$$\begin{aligned} I_{\text{БП}} &= \sum_l \sum_m \sum_n \alpha_{lmn} \cos(2\pi h_1 l) \cos(2\pi h_2 m) \cos(2\pi h_3 n); \\ Q_x &= \sum_l \sum_m \sum_n \gamma_{lmn}^x \sin(2\pi h_1 l) \cos(2\pi h_2 m) \cos(2\pi h_3 n); \\ R_x &= \sum_l \sum_m \sum_n \delta_{lmn}^x \cos(2\pi h_1 l) \cos(2\pi h_2 m) \cos(2\pi h_3 n); \\ S_{xy} &= \sum_l \sum_m \sum_n \varepsilon_{lmn}^{xy} \sin(2\pi h_1 l) \sin(2\pi h_2 m) \cos(2\pi h_3 n). \end{aligned}$$

Аналогичный вид имеют компоненты  $Q_y, Q_z, R_y, R_z, S_{yz}, S_{zx}$  и суммирование ведется по координатам атомов  $l, m, n$ . Фурье - коэффициенты имеют вид:

$$\gamma_{lmn}^x = -2\pi \left[ \eta \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_{lmn}^{AA} \rangle - \zeta \left( \frac{c_B}{c_A} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_{lmn}^{BB} \rangle \right]; \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \delta_{lmn}^x &= 4\pi^2 \left[ \eta^2 \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_0^A x_{lmn}^A \rangle + 2\eta\zeta (1 - \alpha_{lmn}) \langle x_0^A x_{lmn}^B \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \zeta^2 \left( \frac{c_B}{c_A} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_0^B x_{lmn}^B \rangle \right]; \quad (2.8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{lmn}^{xy} &= 8\pi^2 + \left[ \eta^2 \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_0^A y_{lmn}^A \rangle + 2\eta\zeta (1 - \alpha_{lmn}) \langle x_0^A y_{lmn}^B \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \zeta^2 \left( \frac{c_B}{c_A} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_0^B y_{lmn}^B \rangle \right], \quad (2.9) \end{aligned}$$

где  $\eta = \frac{f_A}{f_A - f_B}$ ,  $\zeta = \frac{f_B}{f_A - f_B}$ . Аналогично выражаются остальные параметры  $\gamma_{lmn}^y, \gamma_{lmn}^z, \delta_{lmn}^y, \delta_{lmn}^z, \varepsilon_{lmn}^{yz}, \varepsilon_{lmn}^{xz}$ . В выражениях (2.7-2.9) скобки  $\langle \dots \rangle$  указывают на усреднение по решетке, и поэтому  $\langle x_{lmn}^{AA} \rangle$  представляет усредненное значение статического смещения в направлении  $x$  атома  $A$ , находящегося в узле координатами  $l, m, n$  относительно начала отсчета, где находится атом  $A$ . Член  $\langle x_0^A x_{lmn}^A \rangle$  выражает корреляцию смещений атомов, находящихся в двух различных узлах, и является усреднением произведения статических смещений атома  $A$  в узле с координатами  $l, m, n$  и центрального атома  $A$  в начале отсчета.

Компоненты в выражении (2.6) псевдопериодичны и каждый из них имеет различную симметрию в обратном пространстве. Однако, в работе [143] утверждается, что анализ выражений (2.7-2.9) указывает на реализацию упомянутых свойств при условии постоянства параметров  $\eta$  и  $\zeta$  или когда они слабо зависят от  $\sin\theta/\lambda$ . Отметим, что компоненты в выражении (2.6) с  $Q_x, Q_y, Q_z$  соответствуют линейному размерному эффекту, а компоненты с  $R_x, R_y, R_z, S_{xy}, S_{yz}, S_{xz}$  - квадратичному размерному эффекту.

Вследствие кубической симметрии имеются следующие соотношения для компонентов выражения (2.6):

$$Q_x(h_1, h_2, h_3) = Q_y(h_2, h_1, h_3) = Q_z(h_3, h_2, h_1).$$

Похожие соотношения выполняются также для  $R$  и  $S$  компонент. С учетом этого выражение (2.6) содержит только компоненты  $I_{\text{БП}}$  и  $Q_x, R_x, S_{xy}$ . Поэтому согласно [142] эти компоненты можно выразить через линейные комбинации интенсивностей диффузного рассеяния в виде:

$$\begin{aligned} S_{xy}(h_1, h_2, h_3) &= [I_D(h_1, h_2, h_3) - I_D(2 - h_1, h_2, h_3) - \\ &\quad - I_D(h_1, 2 - h_2, h_3) - I_D(2 - h_1, 2 - h_2, h_3)]/4; \\ R_x(h_1, h_2, h_3) &= [I_D(2 + h_1, h_2, h_3) - 2I_D(h_1, h_2, h_3) + I_D(2 - h_1, h_2, h_3)]/8; \\ Q_x(h_1, h_2, h_3) &= [I_D(h_1, h_2, h_3) - I_D(2 - h_1, h_2, h_3) - 4(h_2 - 1)R_x(h_1, h_2, h_3) - \\ &\quad - 2h_2S_{xy}(h_1, h_2, h_3) - 2h_3S_{xy}(h_3, h_2, h_1)]/2. \\ I_{\text{БП}} &= I_D(h_1, h_2, h_3) - h_1Q_x(h_1, h_2, h_3) - h_2Q_x(h_2, h_3, h_1) - h_3Q_x(h_3, h_1, h_1) - \\ &\quad - h_1^2R_x(h_1, h_2, h_3) - h_2^2R_x(h_2, h_3, h_1) - h_3^2R_x(h_3, h_1, h_2) - \\ &\quad - h_1h_2S_{xy}(h_1, h_2, h_3) - h_2h_3S_{xy}(h_2, h_3, h_1) - h_3h_1S_{xy}(h_3, h_1, h_2). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Согласно методике [142], с использованием выражений (2.10), последовательно комбинируя координаты  $h_1, h_2, h_3$ , перебирают все точки минимального объема обратного пространства, а затем с помощью операций симметрии заполняют элементарную ячейку обратного пространства. Фурье-преобразованием получают коэффициенты  $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ . Анализ, проведенный в [144], показал, что метод Бори-Спаркса удовлетворителен во многих случаях, когда экспериментальные ошибки находятся в разумных пределах. Однако, когда  $\eta$  и  $\zeta$  значительно меняются в зависимости от  $\sin\theta/\lambda$ , этот метод не точен, что выявлено в системах с ближним расслоением. Считается, что преимуществом метода Бори-Спаркса является возможность акцентирования одних коэффициентов и пренебрежения других ввиду их малости. Однако из-за этого применение данного метода в основном ограничивается сплавами с малыми статическими смещениями, то есть сплавами с концентрациями компонент близкими к стехиометрическому составу, что видно из данных Табл. 1.1. Методом Бори-Спаркса в основном оцениваются лишь параметры  $\gamma_{lmn}^x, \gamma_{lmn}^y, \gamma_{lmn}^z$ , которые выражают линейный размерный эффект. Так для сплавов Ag-36.7ат.%Al [42], Au-25,48,75ат.%Ag[26], Cu-17.2ат.%Mn[64], Cu-16.6ат.%Mn[65], Cu-31.1ат.%Zn[19], Ni-23.5ат.%Fe [69], Ni-20ат.%Cr [20,44], Ni-23,25,48,87.8ат.%Pt [27, 45-49] и Pt-47ат.%Rh [70] учтен линейный размерный эффект, но количество координационных сфер, где учитывается размерный эффект меньше количества сфер, на которых определены параметры ближнего порядка. В исследованиях ближнего порядка методом диффузного рассеяния нейтронов ограничиваются лишь учетом линейного размерного эффекта. Попытки учета квадратичного эффекта сделаны в исследованиях кубических сплавов Cu-Al [61], CuAu<sub>3</sub> [63], Fe-19.5ат.%Al [66], Fe-47ат.%Cr [25], Ni-8.4ат.%Au [67] и Ni-12.7ат.%Al [68], но не на всех рассматриваемых координационных сферах определены коэффициенты  $\delta_{lmn}^x$  и  $\varepsilon_{lmn}^{xy}$ . Полное число этих коэффициентов определены для двух сплавов Al-5.02ат.%Ag [59] и CuAu<sub>3</sub> [63]. Вычисление полного набора этих коэффициентов методом наименьших квадратов математически неустойчиво, так как в методе Бори-Спаркса на каждой сфере необходимо определять 10 неизвестных параметров.

Следуя Тиббалсу [145], Георгопулос и Коэн в [143] переписали выражение (2.6) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{I_D}{c_A c_B (f_A - f_B)^2} = & I_{\text{БП}} + h_1 \eta Q_x^{AA} + h_1 \zeta Q_x^{BB} + h_2 \eta Q_y^{AA} + h_2 \zeta Q_y^{BB} + h_3 \eta Q_z^{AA} + h_3 \zeta Q_z^{BB} + \\ & + h_1^2 \eta^2 R_x^{AA} + 2h_1^2 \eta \zeta R_x^{AB} + h_1^2 \zeta^2 R_x^{BB} + h_2^2 \eta^2 R_y^{AA} + 2h_2^2 \eta \zeta R_y^{AB} + h_2^2 \zeta^2 R_y^{BB} + h_3^2 \eta^2 R_z^{AA} + \\ & + 2h_3^2 \eta \zeta R_z^{AB} + h_3^2 \zeta^2 R_z^{BB} + h_1 h_2 \eta^2 S_{xy}^{AA} + 2h_1 h_2 \zeta \eta S_{xy}^{AB} + h_1 h_2 \zeta^2 S_{xy}^{BB} + h_2 h_3 \eta^2 S_{xy}^{AA} + \end{aligned}$$

$$+2h_2h_3\zeta\eta S_{yz}^{AB} + h_2h_3\zeta^2 S_{yz}^{BB} + h_3h_1\eta^2 S_{zxy}^{AA} + 2h_3h_1\zeta\eta S_{zx}^{AB} + h_3h_1\zeta^2 S_{zx}^{BB}. \quad (2.11)$$

Компоненты этой интенсивности имеют вид:

$$Q_x^{AA} = -2\pi \sum_l \sum_m \sum_n \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_{lmn}^{AA} \rangle \sin(2\pi h_1 l) \cos(2\pi h_2 m) \cos(2\pi h_3 n);$$

$$R_x^{AA} = 4\pi^2 \sum_l \sum_m \sum_n \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_{lmn} \right) \langle x_0^A x_{lmn}^A \rangle \cos(2\pi h_1 l) \cos(2\pi h_2 m) \cos(2\pi h_3 n) \quad (2.12)$$

и т.д. для других компонентов. Авторы [143] считают, что все члены в (2.12) строго периодичны, поэтому аналогичные методу Бори-Спаркса процедуры расчета приемлемы. С применением значений интенсивности диффузного рассеяния, измеренных в при различных значениях  $h_1, h_2, h_3$ , составляются линейные уравнения по компонентам  $Q_x^{AA}, Q_x^{BB}, Q_y^{AA}$  и т.д. Процесс расчета неизвестных параметров трудоемкий, так как необходимы двадцать пять точек с координатами  $h_1, h_2, h_3$  для решения уравнений методом наименьших квадратов. Преимуществом метода Георгопулоса -Козна [143] считается, что компоненты (2.12) позволяют отдельно определять статические смещения атомов разных сортов, и даже при значительных ошибках оценки параметров статических смещений удастся получить приемлемые значения интенсивности  $I_{\text{БП}}$ . Метод Георгопулоса -Козна применялся в наряду с методом Бори-Спаркса в исследованиях ближнего порядка в сплавах ДРРЛ Ni-87.7ат.%Pt[46], Au-48ат.%Pd [60]. В применении данного метода имеются трудности для достоверного определения двадцати пяти неизвестных параметров с применением метода наименьших квадратов, связанные с зависимостью аномальной дисперсии от угла рассеяния. Для разрешения этой проблемы предложен  $3\lambda$  метод, описанный в обзоре [146]. Поэтому метод Георгопулоса -Козна в основном применялся в исследовании ближнего порядка в сплавах Fe-47ат.%Cr [25], Ni-20ат.%Cr [44], Cu17.2ат%Mn[64] с применением синхротронного излучения с тремя разными длинами волн. Однако в этих исследованиях не удалось полностью учесть размерный эффект на всех рассматриваемых координационных сферах.

### 2.3. Учет статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей методом флуктуационных волн

Для наиболее полного учета размерного эффекта в интенсивности ДРРЛ целесообразно применить метод флуктуационных волн Кривоглаза [24,147]. Выражение для интенсивности рассеяния монохроматического излучения монокристаллом имеет вид [24]:



$$I = \left| \sum_{n=1}^N \sum_{\gamma=1}^{\nu} [c_{n\gamma} f_A + (1 - c_{n\gamma}) f_B] e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{n\gamma}} e^{i\mathbf{q}_1 \delta \mathbf{R}_{n\gamma}} \right|^2, \quad (2.13)$$

где  $\delta \mathbf{R}_{n\gamma}$  - смещения атома из узла идеальной решетки с радиус-вектором  $\mathbf{R}_{n\gamma}$ .

Если статические искажения в однородных твердых растворах невелики, то можно провести разложение выражения (2.13) по степеням  $\mathbf{q}_1 \delta \mathbf{R}_{n\gamma}$  и ограничиться первыми членами разложения [24]. При этом в выражении амплитуды рассеяния можно ограничиться линейными членами относительно величин  $(f_A - f_B)$  и  $\mathbf{q}_1 \delta \mathbf{R}_{n\gamma}$ . Тогда Фурье-представление статических смещений  $\delta \mathbf{R}_{n\gamma}$  примет вид:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{R}_{n\gamma} &= i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{R}_{k\gamma} e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}}; \\ \mathbf{R}_{k\gamma} &= -\frac{i}{N} \sum_n \delta \mathbf{R}_{n\gamma} e^{i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где  $\mathbf{k}$  - волновой вектор волны смещений,  $N$  - число атомов кристалла,  $\mathbf{R}_{n\gamma}$  - радиус вектор  $n$ -го узла идеальной решетки кристалла,  $\gamma$  - индекс подрешетки, мнимая единица  $i$  введена для упрощения последующих выражений. В выражении (2.14)  $\mathbf{R}_{k\gamma}^* = -\mathbf{R}_{k\gamma}$ .

В случае неупорядоченных твердых растворов с одним атомом в элементарной ячейке  $\nu=1$  и индекс символ  $\gamma$  в сериях (1.9) и (1.10)  $c_{k\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (c_{n\gamma} - c_{\gamma}) e^{i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}}$ ,  $c_{n\gamma} - c_{\gamma} = \sum_{\mathbf{k}} c_{k\gamma} e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}}$  и  $\delta \mathbf{R}_{k\gamma}$  (2.14) может быть опущен. Если статические смещения вызваны лишь флуктуациями концентрации, то смещения атомов можно представить в виде суперпозиции смещений для отдельных флуктуационных волн [24]:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{R}_n &= i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{R}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_n} = i \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_n}; \\ \mathbf{R}_{\mathbf{k}} &= A_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}; \\ A_{-\mathbf{k}} &= -A_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

В параграфе §1.1 Главы I показано, что при рассмотрении статических смещений концентрационные волны задаются через средние  $\langle |c_{\mathbf{k}}^2| \rangle$ . Поэтому задача нахождения Фурье-компонент  $\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$  сводится к нахождению векторных коэффициентов  $A_{\mathbf{k}}$ , которые представляют амплитуды волн статических смещений.

С учетом Фурье разложения флуктуаций  $c_{n\gamma} - c_{\gamma} = \sum_{\mathbf{k}} c_{k\gamma} e^{i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}}$  (1.10) и смещений  $\delta \mathbf{R}_{n\gamma} = i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{R}_{k\gamma} e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}}$ , представив  $\mathbf{q}_1$  в виде суммы  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{G}_n + \mathbf{q}$  ( $\mathbf{G}_n$  - ближайший к  $\mathbf{q}_1$  вектор обратной решетки) и  $\mathbf{R}_{n\gamma}$  в виде  $\mathbf{R}_{n\gamma} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_{\gamma}$ , можно получить [24]:

$$I = \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} e^{iG_n R_{\gamma}} \sum_{n=1}^N \{ f_{\gamma} + \sum_{\mathbf{k}} [(f_A - f_B) c_{k\gamma} - f_{\gamma} \mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{k\gamma}] e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_{n\gamma}} \} e^{i\mathbf{q} \mathbf{R}_{n\gamma}} \right|^2. \quad (2.16)$$

Поскольку в пределе бесконечного кристалла сумма  $\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\mathbf{R}_{n\gamma}}$  равна нулю при  $\mathbf{q} \neq \mathbf{k}$  и равна  $N$  при  $\mathbf{q} = \mathbf{k}$  (считается, что  $\mathbf{q}$  удовлетворяет условиям цикличности), можно записать  $I = I_0 + I_1$  в виде суммы двух слагаемых. Первое из них ( $I_0$ ) описывает интенсивность брэгговских рефлексов, а второе ( $I_1$ ) описывает диффузное рассеяние и определяется выражением

$$I_1 = N^2 \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} e^{iG_n R_{\gamma}} [f_{\gamma} \mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{q\gamma} - (f_A - f_B) c_{q\gamma}] \right|^2. \quad (2.17)$$

Квадрат первого слагаемого в (2.17) определяет рассеяние, обусловленное искажениями, квадрат второго слагаемого – рассеяние, обусловленное различием атомных факторов, а удвоенное произведение определяет интерференционный член, связанный и с искажениями, и с различием  $f_A$  и  $f_B$ . В формулах (2.16) и (2.17) подразумевается усреднение по конфигурациям атомов, соответствующим заданным значениям  $c_{\gamma}$  и параметров корреляции.

В случае неупорядоченных твердых растворов с одним атомом в элементарной ячейке ( $\nu=1$ ), в которых статические смещения вызываются только флуктуациями концентрации, выражение (2.17) существенно упрощается. В этом случае, как видно из (2.15),  $\mathbf{R}_{\mathbf{k}} \sim c_{\mathbf{k}}$  и получается выражение [24]:

$$I_1 = N^2 \langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle [f \mathbf{q}_1 \mathbf{A}_{\mathbf{q}} - (f_A - f_B)]^2. \quad (2.18)$$

Для исследования диффузного рассеяния неупорядоченными растворами необходимо воспользоваться выражениями (1.14-1.19) для  $\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$  и выражениями для амплитуд волн статических смещений  $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}$ .

В отсутствие статических искажений в выражении (2.18) для интенсивности диффузного рассеяния неупорядоченными твердыми растворами с одним атомом в ячейке следует положить  $\mathbf{A}_{\mathbf{q}} = 0$ . Определяя квадрат компоненты Фурье  $\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$  по формуле (1.19), можно выразить  $I_1$  через параметры корреляции  $\varepsilon(\boldsymbol{\rho})$ :

$$I_1 = N(f_A - f_B)^2 [c(1 - c) + \sum_{\boldsymbol{\rho}=0} \varepsilon(\boldsymbol{\rho}) \cos(\mathbf{q}\boldsymbol{\rho})]. \quad (2.19)$$

Если корреляция в твердом растворе отсутствует,  $\varepsilon(\boldsymbol{\rho}) = 0$ , то интенсивность диффузного рассеяния таким идеальным раствором определяется известной формулой Лауэ:

$$I_1 = N(f_A - f_B)^2 c(1 - c). \quad (2.20)$$

В случае искаженных монокристаллических двухкомпонентных ОЦК и ГЦК твердых растворов с одним атомом в элементарной ячейке выражение (2.18) интенсивности диффузного рассеяния  $I_1$  с учетом (1.15) и (1.6) имеет вид [24]:

$$I_1(\mathbf{q}_1) = N c_A c_B \sum_n \alpha(\mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_n} [\langle f \rangle \mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q - (f_A - f_B)]^2, \quad (2.21)$$

где  $\mathbf{R}_n = \boldsymbol{\rho}$ ,  $n$  - индекс узла кристаллической решетки в прямом пространстве,  $\alpha(\mathbf{R}_n)$ - параметр ближнего порядка,  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{G}_n$  есть вектор рассеяния, приведенный к первой зоне Бриллюэна,  $c_A$  и  $c_B$  - концентрации компонент  $A$  и  $B$ ,  $\langle f \rangle$  - средний форм-фактор рассеяния кристалла.

Для определения параметров ближнего порядка  $\alpha(\mathbf{R}_n)$  из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в искаженных поликристаллических неупорядоченных твердых растворах выражение (2.21) усредняется по всем ориентациям вектора  $\mathbf{q}_1$ . С учетом разбиения на координационные сферы оно имеет вид :

$$I_D(\mathbf{q}_1) = N c_A c_B \sum_i C_i \alpha(R_i) \langle e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_i} [\langle f \rangle \mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q - (f_A - f_B)]^2 \rangle_{\varphi, \gamma}, \quad (2.22)$$

где  $C_i$  - координационное число для  $i$ -ой координационной сферы с радиусом  $R_i$ . Здесь  $\langle \dots \rangle_{\varphi, \gamma}$  - усреднение по всем ориентировкам вектора рассеяния (в сферических координатах по углам  $\varphi, \gamma$ ).

Для расчетов амплитуд волн статических смещений  $\mathbf{A}_q$  Кривоглаз М.А. предложил систему трех алгебраических уравнений [24]:

$$D_{qij} A_{qj} = P_{qi}, \quad (i = 1, 2, 3), \quad (2.23)$$

где

$$D_{qij} = \sum_{n'n''=1}^N V_{nn''} e^{i\mathbf{q}(R_n - R_{n''})},$$

$$P_{qi} = -i \sum_{n'n''=1}^N W_{nn''} e^{i\mathbf{q}(R_n - R_{n''})}.$$

Для их использования необходимо знать константы межатомного взаимодействия  $V_{nn''}$  и  $W_{nn''}$ . Эти величины можно вычислить теоретически или определить из фононных спектров твердого раствора.

Если из экспериментальных фононных спектров известны частоты колебаний для разных  $\mathbf{q}$ , то можно определить  $V_{nn'}$  и считать элементы динамической матрицы  $D_{kij}$  в (2.23) известными.

В растворах замещения с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой М.А.Кривоглаз воспользовался приближением Борна и Бегби [148], в котором учел нецентральное взаимодействие на первой координационной сфере. Для ГЦК структур элементы динамической матрицы  $D_{qij}$  и компоненты Фурье-образа квазиупругих сил  $P_{qi}$  в уравнении (2.23) определяются выражениями [24]:

$$\begin{aligned}
 D_{qxx} &= ac_{11} \left[ 2 - \cos \frac{aq_x}{2} \left( \cos \frac{aq_y}{2} + \cos \frac{aq_z}{2} \right) \right] + a(2c_{44} - c_{11}) \left[ 1 - \cos \left( \frac{aq_y}{2} \right) \cos \left( \frac{aq_z}{2} \right) \right]; \\
 D_{qxy} &= D_{kyx} = a(c_{12} + c_{44}) \sin \frac{aq_x}{2} \sin \frac{aq_y}{2}; \\
 P_{qx} &= \frac{a^2}{12} (c_{11} + 2c_{12}) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} \sin \frac{aq_x}{2} \left( \cos \frac{aq_y}{2} + \cos \frac{aq_z}{2} \right).
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Соответственно для ОЦК решетки :

$$\begin{aligned}
 D_{qxx} &= 4ac_{44} \left[ 1 - \cos \frac{aq_x}{2} \cos \frac{aq_y}{2} \cos \frac{aq_z}{2} \right] + a(c_{11} - c_{44}) [1 - \cos(aq_x)]; \\
 D_{qxy} &= D_{kyx} = 2a(c_{12} + c_{44}) \sin \frac{aq_x}{2} \sin \frac{aq_y}{2} \cos \frac{aq_z}{2}; \\
 P_{qx} &= \frac{a^2}{3} (c_{11} + 2c_{12}) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} \sin \frac{aq_x}{2} \cos \frac{aq_y}{2} \cos \frac{aq_z}{2}.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Остальные члены динамической матрицы  $D_{\mathbf{q}}$  и компоненты  $\mathbf{P}_{\mathbf{q}}$  можно получить посредством циклической перестановки индексов ( $x \rightarrow y \rightarrow z$ ). В выражениях (2.24) и (2.25) модули упругости сплава  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  представляют константы межатомного взаимодействия  $V_{nn'}$  и  $W_{nn'}$ , а параметром искажений кристалла является  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$ , где  $v$ -объем элементарной ячейки кристалла.

С применением выражений (2.22-2.25) в работе [149] разработана методика учета статических смещений в сплавах с кубической структурой. При этом выражение (2.22) было представлено через модулирующие функции ближнего порядка, которые соответствуют каждой рассматриваемой координационной сфере. Рассмотрим построение модулирующих функций ближнего порядка, описанную в работе [149].

В сумме выражения (2.22) можно отделить нулевую координационную сферу от остальных сфер и переписать в следующем виде через обозначения модулирующих функций:

$$I_D(\mathbf{q}_1) = \Phi_0^{AB}(\mathbf{q}_1) - \frac{1}{2} N c_A c_B \sum_i C_i [\alpha(R_i) \Phi_i^{AB}(\mathbf{q}_1)], \quad (2.26)$$

где модулирующие функции ближнего порядка, связанные со статическими смещениями нулевой и других координационных сферах, имеют вид:

$$\Phi_0^{AB}(\mathbf{q}_1) = \langle [(f_A - f_B) + \langle f \rangle (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q^{AB})]^2 \rangle_{\varphi, \gamma}, \quad (2.27)$$

$$\Phi_i^{AB}(\mathbf{q}_1) = \langle \sum_{R_i} [(f_A - f_B) + \langle f \rangle (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q^{AB}) \cos(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_i)]^2 \rangle_{\varphi, \gamma}. \quad (2.28)$$

Как видно, вышеприведенные модулирующие функции рассчитываются усреднением по всем ориентировкам вектора рассеяния. В случае кристаллов кубической сингонии расчет можно сократить в 48 раз при усреднении по телесному углу ограниченному плоскостями  $Z=0$ ,  $X-Y=0$ ,  $Y-Z=0$ , а интегрирование проводить с использованием выражений [149]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q \rangle_{\varphi, \gamma} &= \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q) \cos \gamma d\gamma, \\ \langle (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q)^2 \rangle_{\varphi, \gamma} &= \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q)^2 \cos \gamma d\gamma, \\ \gamma_0 &= \frac{\pi}{2} - \arcsin \left( \frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 + \sin^2 \varphi}} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Амплитуды волн статических смещений  $\mathbf{A}_q$  можно вычислить из уравнения (2.23) с применением (2.24) или (2.25) в зависимости от типа структуры.

Согласно [149] выражение интенсивности (2.25), обусловленной статическими смещениями и ближним порядком, можно записать в виде трех членов:

$$I_1(\mathbf{q}_1) = I_{\Pi}(\mathbf{q}_1) + I_{\text{лрз}}(\mathbf{q}_1) + I_{\text{крз}}(\mathbf{q}_1), \quad (2.30)$$

где

$$I_{\Pi}(\mathbf{q}_1) = N c_A c_B (f_B - f_A)^2 \sum_{R_n} \alpha(\mathbf{R}_n) \cos(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_n); \quad (2.31)$$

$$I_{\text{лрз}}(\mathbf{q}_1) = N c_A c_B (f_B - f_A) \langle f \rangle \sum_{R_n} \alpha(\mathbf{R}_n) \cos(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_n) (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q); \quad (2.32)$$

$$I_{\text{крэ}}(\mathbf{q}_1) = N c_A c_B \langle f \rangle^2 \sum_{\mathbf{R}_n} \alpha(\mathbf{R}_n) \cos(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_n) (\mathbf{q}_1 \mathbf{A}_q)^2. \quad (2.33)$$

Усреднение по всем ориентировкам вектора рассеяния аналитически можно сделать для  $I_{\Pi}$ , которое имеет вид

$$I_{\Pi} = N c_A c_B (f_B - f_A)^2 \sum_i C_i \alpha_i \frac{\sin(|\mathbf{q}_1| \cdot |\mathbf{R}_i|)}{(|\mathbf{q}_1| \cdot |\mathbf{R}_i|)}, \quad (2.34)$$

где  $\alpha_i$  – параметр ближнего порядка на  $i$ -ой координационной сфере,  $|\mathbf{R}_i|$  – радиус  $i$ -ой координационной сферы.

В [149] функции, выраженные через (2.32) и (2.33), рассчитаны для ГЦК и ОЦК решеток на основе модели Борна и Бегби [148], в рамках которой можно рассчитать диффузное рассеяние поликристаллами, если известны модули упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  и производная объема от концентрации  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$ . Так как амплитуды волн статических смещений  $\mathbf{A}_q$  зависят лишь от соотношений  $C_{12}/C_{11}$ ,  $C_{44}/C_{11}$ , то эти соотношения полностью определяют вклад в интенсивность за счет линейного размерного эффекта  $I_{\text{лрэ}}$  и квадратичного размерного эффекта  $I_{\text{крэ}}$ . После усреднения по всем ориентировкам вектора рассеяния по формулам (2.29) эти вклады выражаются в следующем виде:

$$\begin{aligned} I_{\text{лрэ}}(i, x) &= -2[f_A(x) - f_B(x)][c_A f_A(x) + c_B f_B(x)] N c_A c_B \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c_A} I_{\text{лр}}^N(i, x); \\ I_{\text{крэ}}(i, x) &= [c_A f_A(x) + c_B f_B(x)]^2 N c_A c_B \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c_A}\right)^2 I_{\text{кр}}^N(i, x). \end{aligned} \quad (2.35)$$

где  $i$  – номер координационной сферы,  $N$  – число атомов в элементарной ячейке (рассеяние рассчитывается на одну ячейку),  $x = a q_1 / 2\pi$ ,  $a$  – параметр решетки,  $q_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ ,  $I_{\text{лр}}^N(i, x)$  – нормированная функция линейного размерного эффекта,  $I_{\text{кр}}^N(i, x)$  – нормированная функция квадратичного размерного эффекта. В [149] эти функции рассчитаны для первых четырех координационных сфер в зависимости от соотношений  $C_{12}/C_{11}$ ,  $C_{44}/C_{11}$  изучаемого сплава и затабулированы в таблицах.

Для расчета параметров ближнего сплава методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей ОЦК и ГЦК сплавов с применением методики, описанной в [149], интенсивность диффузного рассеяния в электронных единицах после вычета всех побочных компонент нормируют на Лаэувское рассеяние в виде:

$$K^{\text{экс}}(x) = \frac{I_D}{Nc_Ac_B(f_A-f_B)^2}. \quad (2.36)$$

Расчет параметров ближнего порядка методом наименьших квадратов подразумевает минимальное отклонение вычисленных значений  $K^{\text{теор}}(x)$  от измеренных  $K^{\text{экс}}(x)$ , т.е.

$$\sum_j [K^{\text{экс}}(x) - K^{\text{теор}}(x)]^2 = \min. \quad (2.37)$$

Теоретическая приведенная интенсивность  $K^{\text{теор}}(x)$  выражается через модулирующие функции  $E_i(x)$  и  $F_i(x)$  в виде:

$$K^{\text{теор}}(x) = \sum_{i=0}^i \alpha_i \left[ C_i \frac{\sin q_i r_i}{q_i r_i} + E_i(x) + F_i(x) \right], \quad (2.38)$$

где

$$\begin{aligned} E_0(x) &= \frac{I_{\text{лр}\bar{a}}(0,x)}{\{Nc_Ac_B[f_A(x)-f_B(x)]^2\}}; \\ E_i(x) &= \frac{10I_{\text{лр}\bar{a}}(i,x)}{\{Nc_Ac_B[f_A(x)-f_B(x)]^2\}}; \\ F_0(x) &= \frac{I_{\text{кр}\bar{a}}(0,x)}{\{Nc_Ac_B[f_A(x)-f_B(x)]^2\}}; \\ F_i(x) &= \frac{10I_{\text{кр}\bar{a}}(i,x)}{\{Nc_Ac_B[f_A(x)-f_B(x)]^2\}}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

В выражении (2.38) неизвестные параметры ближнего порядка  $\alpha_i$  входят линейно в  $K^{\text{теор}}(x)$ , поэтому использование метода наименьших квадратов приводит к системе линейных уравнений относительно  $\alpha_i$ . Предложенная в [149] методика применялась для исследования методом ДРРЛ ближнего порядка в двойных металлических растворах Cu-3ат.%Pt[82], Fe-2ат.%W[90] и Mn-21ат.%Ga [93]. Для ГЦК сплава Cu-3ат.%Pt определены параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах, а для ОЦК сплава Fe-2ат.%W – на первых трех сферах. Методом ДРРЛ определены для сплава Mn-21ат.%Ga с ГЦК структурой параметры ближнего порядка на первых четырех сферах и значение дебаевской температуры 200°С. Таким образом, с применением затабулированных функций  $E_i(x)$ ,  $F_i(x)$  линейного и квадратичного размерного эффекта удастся определить из ДРРЛ параметры ближнего порядка на трех-четыре первых координационных сферах.

В случае ГПУ твердых растворов роль учета статических смещений при определении параметров ближнего порядка возрастает. В отличие от ГЦК и ОЦК решеток растворов, ГПУ кристаллическая решетка состоит из двух подрешеток. В ГПУ решетке имеются координационные сферы с близкими радиусами, что обуславливает математическую неустойчивость задачи

определения параметров ближнего порядка. Эта трудность преодолевалась в ряде работ с помощью объединения координационных сфер с близкими радиусами [84,86,92,95,111,137,150]. Невозможность получения истинных значений параметров ближнего порядка для ГПУ твердых растворов существенным образом снижало ценность полученных в этих работах результатов. Обобщение теории на случай монокристаллов ГПУ твердых растворов было сделано М.А. Кривоглазом и Тю Хао [151]. Первая попытка определения параметров ближнего порядка в ГПУ сплавах без объединения первых двух координационных сфер с практически одинаковыми радиусами была сделана в работе [152].

Для поликристаллических ГПУ твердых растворов выражение интенсивности ДРРЛ, обусловленного ближним порядком и статическими смещениями имеет вид [151]:

$$I = N \sum_{\gamma\gamma'=1,2} B_{q\gamma} B_{q\gamma'}^* \left[ c_A c_B + \sum_{\rho_{\gamma\gamma'}} \varepsilon(\rho_{\gamma\gamma'}) e^{iq\rho_{\gamma\gamma'}} \right], \quad (2.40)$$

где  $\varepsilon(\rho_{\gamma\gamma'})$ - параметры корреляции,  $\rho_{\gamma\gamma'}$ - радиус-вектор, соединяющий узлы  $\gamma$  и  $\gamma'$ ,

$$B_{q\gamma} = \langle f \rangle \mathbf{q}_1 \mathbf{A}_{q1\gamma} e^{i\mathbf{G}_n \mathbf{R}_1} + \langle f \rangle \mathbf{q}_1 \mathbf{A}_{q2\gamma} e^{i\mathbf{G}_n \mathbf{R}_2} - (f_A - f_B), \quad (2.41)$$

где  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{G}_n$  - вектор рассеяния, приведенный к зоне Бриллюэна в обратном пространстве,  $\mathbf{G}_n$ - вектор ближайшего к  $\mathbf{q}_1$  узла в обратном пространстве,  $\mathbf{A}_{q\gamma\gamma'}$  - амплитуды волн статических смещений, определяемые выражением:

$$\mathbf{R}_{q\gamma} = \mathbf{A}_{q1\gamma} c_{q\gamma1} + \mathbf{A}_{q2\gamma} c_{q\gamma2}, \quad (2.42)$$

где  $c_{q\gamma}$ ,  $\mathbf{R}_{q\gamma}$  есть Фурье-компоненты флуктуаций концентрации и статических смещений  $\delta \mathbf{R}_{n\gamma}$  для подрешетки  $\gamma$ .

Выражение (2.40) содержит четыре типа параметров межатомных корреляций  $\varepsilon(\rho_{11})$ ,  $\varepsilon(\rho_{12})$ ,  $\varepsilon(\rho_{21})$ ,  $\varepsilon(\rho_{22})$ . В неупорядоченном ГПУ твердом растворе типа  $\alpha$ -Mg-In в первой подрешетке ( $\gamma = \gamma'$ ) располагаются шесть эквивалентных узлов (Рис. 2.1). Эквивалентных узлов, соединяемых радиусами – векторами  $\rho_{12}$  также шесть. Поскольку  $\rho_{12} = -\rho_{21}$  и  $\rho_{11} = \rho_{22}$ , то в (2.40) можно выделить вклады в интенсивность ДРРЛ трех видов, первый из которых не зависит от параметров корреляции, второй обусловлен вкладом пар атомов, оба из которых, располагаются в узлах либо первой, либо второй подрешетки, и третье слагаемое, обусловленное вкладом пар атомов, один из



которых располагается в узлах первой подрешетки, а второй в узлах другой подрешетки, соединяемых радиусами-векторами  $\rho_{12}$  и  $\rho_{21}$ :

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{q}) &= N c_A c_B \{ (B_{q_1} B_{q_1}^* + B_{q_2} B_{q_2}^*) [1 + \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) e^{i\mathbf{q}\rho_{11}}] + \\
 &\quad + \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) [B_{q_1} B_{q_2}^* e^{i\mathbf{q}\rho_{12}} + B_{q_2} B_{q_1}^* e^{-i\mathbf{q}\rho_{12}}] \} = \\
 &= N c_A c_B \{ F_0(\mathbf{q}) + \sum_{\rho_{11}} \alpha(\rho_{11}) F(\mathbf{q}, \rho_{11}) + \sum_{\rho_{12}} \alpha(\rho_{12}) F(\mathbf{q}, \rho_{12}) \}, \quad (2.43)
 \end{aligned}$$

где  $\alpha(\rho_{\gamma\gamma'})$ - параметры ближнего порядка ( $\alpha(\rho_{\gamma\gamma'}) = \varepsilon(\rho_{\gamma\gamma'}) / (c_A c_B)$ ),

$$F_0(\mathbf{q}) = (B_{q_1} B_{q_1}^* + B_{q_2} B_{q_2}^*),$$

$$F(\mathbf{q}, \rho_{11}) = (B_{q_1} B_{q_1}^* + B_{q_2} B_{q_2}^*) e^{i\mathbf{q}\rho_{11}},$$

$$F(\mathbf{q}, \rho_{12}) = (B_{q_1} B_{q_2}^* e^{i\mathbf{q}\rho_{12}} + B_{q_2} B_{q_1}^* e^{-i\mathbf{q}\rho_{12}}).$$

При получении (2.43) было учтено, что

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

Из выражения (2.43) видно, что даже при одинаковых или близких значениях радиусов координационных сфер ( $\rho_{11} \approx \rho_{22}$ ) функции  $F(\mathbf{q}, \rho_{11})$  и  $F(\mathbf{q}, \rho_{12})$  имеют существенные отличия. Так радиусы-векторы  $\rho_{11}$  первых шести соседей располагаются в плоскости  $z = 0$ , а радиусы-векторы  $\rho_{12}$  заканчиваются в узлах второй подрешетки, располагающихся при  $z = c/2$ . С другой стороны множители перед экспонентами в  $F(\mathbf{q}, \rho_{11})$  и в  $F(\mathbf{q}, \rho_{12})$  также различны.

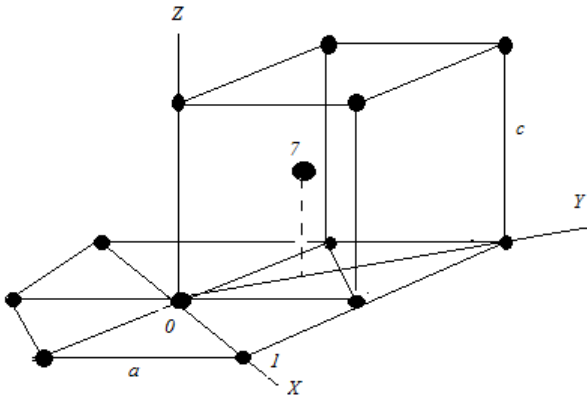


Рис. 2.1. Элементарная ячейка кристалла с ГПУ решеткой

При исследовании поликристаллического неупорядоченного ГПУ твердого раствора функции  $F_0(\mathbf{q})$ ,  $F(\mathbf{q}, \boldsymbol{\rho}_{11})$  и  $F(\mathbf{q}, \boldsymbol{\rho}_{12})$  необходимо усреднить по всем ориентировкам вектора рассеяния, т.е. по сфере радиуса  $q$ . Окончательное выражение для интенсивности ДРРЛ поликристаллического ГПУ твердого раствора выглядит следующим образом:

$$I(\mathbf{q}) = N c_A c_B \{ \alpha_0 F_0(\mathbf{q}) + \sum_i \alpha_i F_{11}^i(\mathbf{q}) + \sum_i \alpha_i F_{12}^i(\mathbf{q}) \}, \quad (2.44)$$

где

$$F_0(\mathbf{q}) = \langle F_0(\mathbf{q}) \rangle |_{\theta, \varphi},$$

$$F_{11}^i(\mathbf{q}) = \langle F(\mathbf{q}, \boldsymbol{\rho}_{11}) \rangle |_{\theta, \varphi},$$

$$F_{12}^i(\mathbf{q}) = \langle F(\mathbf{q}, \boldsymbol{\rho}_{12}) \rangle |_{\theta, \varphi}.$$

Выражение (2.44) может использоваться для определения параметров ближнего порядка в поликристаллических ГПУ неупорядоченных твердых растворах. Для его применения в [151] Кривоглаз М.А и Тю Хао разработали методику расчета амплитуд волн статических смещений  $\mathbf{A}_{q\gamma\gamma'}$ , которые могут быть найдены из системы линейных уравнений (с учетом  $\mathbf{q} = \mathbf{k}$ ):

$$\widehat{D}_{kij}^{11} \mathbf{A}_{kj1\gamma} + \widehat{D}_{kij}^{12} \mathbf{A}_{kj2\gamma} = P_{ki}^{1\gamma}, \quad (2.45)$$

$$\widehat{D}_{kij}^{21} \mathbf{A}_{kj1\gamma} + \widehat{D}_{kij}^{22} \mathbf{A}_{kj2\gamma} = P_{ki}^{2\gamma}.$$

Конкретные выражения для динамических матриц  $D_{kij}^{\gamma\gamma'}$  и Фурье-образов квазиупругих сил  $P_{ki}^{\gamma\gamma'}$  были получены в модели Борна-Бегби, согласно которой для ГПУ кристаллов элементы динамической матрицы  $D_{kij}$  имеют вид [151]:

$$D_{kxx}^{11} = -3(\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\beta}_1 + \tilde{\alpha}_2 + \tilde{\beta}_2) + (\tilde{\alpha}_1 + 3\tilde{\alpha}_2)C_x C_y + 2\tilde{\alpha}_1 C_{xx},$$

$$D_{kyy}^{11} = -3(\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\beta}_1 + \tilde{\alpha}_2 + \tilde{\beta}_2) + (\tilde{\alpha}_2 + 3\tilde{\alpha}_1)C_x C_y + 2\tilde{\alpha}_2 C_{xx},$$

$$D_{kzz}^{11} = -6(\tilde{\alpha}_3 + \tilde{\beta}_3) + 2\tilde{\alpha}_3(C_x C_y + C_{xx}),$$

$$D_{kxy}^{11} = -\sqrt{3}(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)S_x S_y - i\tilde{\alpha}_4 S_x (C_x - C_y),$$

$$D_{kxy}^{11} = -\sqrt{3}(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)S_x S_y + i\tilde{\alpha}_4 S_x (C_x - C_y),$$

$$D_{kxz}^{11} = D_{kzx}^{11} = D_{kyz}^{11} = D_{kzy}^{11} = 0, \quad (2.46)$$

$$D_{kxx}^{21} = 2\tilde{\beta}_1 C_z e^{i2y_1} + (\tilde{\beta}_1 + 3\tilde{\beta}_2) C_x C_z e^{-iy_1},$$

$$D_{kyy}^{21} = 2\tilde{\beta}_2 C_z e^{i2y_1} + (\tilde{\beta}_2 + 3\tilde{\beta}_1) C_x C_z e^{-iy_1},$$

$$D_{kzz}^{21} = 2\tilde{\beta}_3 C_z (e^{i2y_1} + C_x e^{-iy_1}),$$

$$D_{kxy}^{21} = D_{kyx}^{21} = i\sqrt{3}(\tilde{\beta}_1 - \tilde{\beta}_2) C_z S_x e^{-iy_1},$$

$$D_{kxz}^{21} = D_{kzx}^{21} = -2\sqrt{3}\tilde{\beta}_2 S_z S_x e^{-iy_1},$$

$$D_{kyz}^{21} = D_{kzy}^{21} = -i \cdot 2\tilde{\beta}_4 S_z (C_x e^{-iy_1} - e^{i2y_1}),$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор, приведенный к первой зоне Бриллюэна;  $a$  и  $c$  – параметры кристаллической решетки; ;  $x = \frac{k_x a}{2}$ ;  $y = \frac{k_y a \sqrt{3}}{2}$ ;  $z = \frac{k_z c}{2}$ ;  $\chi = 2x$ ;  $y_1 = \frac{y}{3}$ ;  $C_x = \cos(x)$ ;  $C_y = \cos(y)$ ;  $C_z = \cos(z)$ ;  $C_{xx} = \cos(2x)$ ;  $S_x = \sin(x)$ ;  $S_y = \sin(y)$ ;  $S_z = \sin(z)$ ;  $\tilde{\alpha}_i$  и  $\tilde{\beta}_i$  есть силовые постоянные на первых двух координационных сферах. Эти силовые постоянные в системе координат, показанной на Рис. 2.1, составляют тензор констант межатомного взаимодействия  $V_{nm}$ . Для атомов, принадлежащих одной первой подрешетке узлов 0 и 1 :

$$V(0,1) = \begin{vmatrix} \tilde{\alpha}_1 & \tilde{\alpha}_4 & 0 \\ -\tilde{\alpha}_4 & \tilde{\alpha}_2 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\alpha}_3 \end{vmatrix}. \quad (2.47)$$

Для узлов 0 и 7 , принадлежащих соответственно первой и второй подрешеткам:

$$V(0,7) = \begin{vmatrix} \tilde{\beta}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\beta}_2 & \tilde{\beta}_4 \\ 0 & \tilde{\beta}_4 & \tilde{\beta}_3 \end{vmatrix}. \quad (2.48)$$

Силовые постоянные  $\tilde{\alpha}_i$  и  $\tilde{\beta}_i$  на первых двух сферах связаны между собой соотношением [151]:

$$3\tilde{\alpha}_3 + \tilde{\beta}_3 = \frac{3c^2}{4a^2} (\tilde{\beta}_1 + \tilde{\beta}_2),$$

вытекающим из требования отсутствия внутренних напряжений.

Фурье-образы квазиупругих сил  $P_{ki}^{\gamma\gamma'}$  определяются силовыми постоянными  $W$  и  $W'$ :

$$\begin{aligned} P_{kx}^{11} &= 2W(S_{xx} + S_x C_y), \\ P_{ky}^{11} &= 2\sqrt{3}S_x C_y, \\ P_{kz}^{11} &= 0, \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$P_{kx}^{12} = K \cdot 4\sqrt{3}aW'S_x C_z e^{iy_1},$$

$$P_{ky}^{12} = iK \cdot 4aW'C_z (e^{i2y_1} - C_x e^{-iy_1}),$$

$$P_{kz}^{12} = K \cdot 2\sqrt{3}cW'S_z (e^{-i2y_1} + 2C_x e^{iy_1}),$$

где  $K = 1/\sqrt{4a^2 + 3c^2}$ . Силовые постоянные  $W$  и  $W'$  можно выразить через величины, характеризующие зависимость параметров решеток  $a$  и  $c$  от состава раствора  $C$  [151]:

$$W = \frac{1}{4\sqrt{3}}ca \left[ (c_{11} + c_{12}) \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial C} + c_{13} \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial C} \right] - \frac{1}{3\sqrt{3}}a^2 \left[ 2c_{13} \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial C} + c_{33} \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial C} \right]; \quad (2.50)$$

$$W' = \frac{a^2 \sqrt{4a^2 + 3c^2}}{12c} \left[ 2c_{13} \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial C} + c_{33} \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial C} \right],$$

где  $c_{ij}$ - модули упругости ГПУ твердого раствора.

Использование вышеприведенных выражений позволило в [152] провести расчеты модулирующих функций линейного и квадратичного размерных эффектов на первой и второй координационных сферах ГПУ решетки с близкими радиусами. Для поликристаллического сплава Mg-2.9ат.% Tb выявлен существенно различный характер зависимостей модулирующих функций размерных эффектов для первой и второй координационных сфер от угла скольжения. Рассчитанные из измеренных значений интенсивности ДРРЛ этого сплава параметры ближнего порядка  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_{5-6}$  оказались соответственно равным  $-0.011, 0.018, 0.05, 0.84, -0.13$ . Полученные результаты указывали на то, что учет эффектов статических смещений при определении параметров ближнего порядка в твердых растворах с двумя подрешетками дает реальную возможность разделения вкладов координационных сфер с близкими радиусами.

В приведенных выше выражениях (2.24), (2.25), (2.45-2.50) для расчетов амплитуд волн статических смещений  $A_{ky}$  в модели Борна-Бегби учитывается взаимодействие только между соседними атомами и в них используются значения модулей упругости, которые являются

макроскопическими параметрами. Также отмечено в [147], что формулы типа (2.24) и (2.25) при больших  $k$  могут давать заметные погрешности. В связи с этими обстоятельствами в [147] вместо модулей упругости рекомендуется использовать силовые постоянные межатомного взаимодействия, которые являются микроскопическими параметрами и дают возможность учета дальнего действия межатомных сил. Значения последних можно оценить теоретически или определить из экспериментальных фононных спектров.

#### §2.4. Методика расчета вкладов побочных компонент в интенсивность ДРРЛ

Для расчета вкладов побочных компонент в интенсивность ДРРЛ твердыми растворами предварительно интенсивность рассеянного излучения приводится к электронным единицам с помощью измерений интенсивности рассеяния от плавленого кварца (SiO) на угле  $2\theta = 90^\circ$ . Измеренная интенсивность кварца выражается следующим образом:

$$I_{\text{КВ}}^{\text{ИЗМ}} = k \frac{1}{\mu_{\text{КВ}}} \frac{A \rho_{\text{КВ}}}{M_{\text{КВ}}} P_{\text{КВ}}(\theta) I_{\text{КВ}}, \quad (2.51)$$

где  $k$  - множитель, зависящий только от геометрии съемки,  $\mu_{\text{КВ}}$  - линейный коэффициент поглощения кварца,  $M_{\text{КВ}}$  - молекулярный вес кварца,  $\rho_{\text{КВ}}$  - плотность кварца,  $A$  - число Авогадро,  $P(\theta)$  - поляризационный множитель, который при использовании плоского монохроматора выражается через угол Брэгга  $\alpha$  монохроматора следующим образом:

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha) \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha)}, \quad (2.52)$$

$I_{\text{КВ}}$  - интенсивность рассеяния молекулой кварца в электронных единицах:

$$I_{\text{КВ}} = f_{\text{Si}}^2 + 2f_{\text{O}}^2 + I_{\text{Si}}^{\text{K}} + 2I_{\text{O}}^{\text{K}}, \quad (2.53)$$

где  $I_{\text{Si}}^{\text{K}}, I_{\text{O}}^{\text{K}}$  - интенсивности комптоновского рассеяния Si и O,  $f_{\text{Si}}, f_{\text{O}}$  - атомные факторы рассеяния Si и O.

Интенсивность рассеяния образцом имеет вид:

$$I_{\text{обр}}^{\text{ИЗМ}} = k \frac{1}{\mu_{\text{обр}}} \frac{A \rho_{\text{обр}}}{M_{\text{обр}}} P_{\text{обр}}(\theta) I_{\text{обр}}^{\text{э.е.}}. \quad (2.54)$$

Интенсивность ДРРЛ образца приводится к электронным единицам по формуле:

$$I_{\text{обр}}^{\text{э.е.}} = \frac{I_{\text{обр}}^{\text{ИЗМ}}}{I_{\text{КВ}}^{\text{ИЗМ}}} k_{\alpha} \frac{1}{1 + \cos^2(2\theta_{\text{обр}}) \cos^2(2\alpha)}, \quad (2.55)$$

где  $k_{\alpha}$  - константа абсолютизации, зависящая только от постоянных множителей :

$$k_{\alpha} = I_{\text{КВ}}^{\text{э.е.}} N \frac{M_{\text{обр}}(\mu/\rho)_{\text{обр}}}{M_{\text{КВ}}(\mu/\rho)_{\text{КВ}}} (1 + \cos^2(2\theta_{\text{КВ}}) \cos^2(2\alpha)), \quad (2.56)$$

$(\mu/\rho)$ -массовый коэффициент поглощения,  $M$ - масса элементарной ячейки.

После вычитания интенсивностей, обусловленных шумом регистрирующей системы и рассеяния воздухом, из измеренных значений интенсивности ДРРЛ исключаются следующие побочные компоненты:

- двойное Брэгговское рассеяние;
- комптоновское рассеяние ;
- тепловое диффузное рассеяние.

Интенсивность двойного Брэгговского рассеяния образцом оценивается по формуле:

$$I_{\text{ДБР}}^{\text{э.е.}} = N \frac{Z_{\text{обр}}^4 \lambda^6 (\mu\nu^3)_{\text{Cu}}}{(\mu\nu^3)_{\text{обр}} Z_{\text{Cu}}^4 \lambda_{\text{Cu}}^6} I_{\text{ДБР}}^{\text{Cu}}, \quad (2.57)$$

где  $I_{\text{ДБР}}^{\text{Cu}}$ - теоретически рассчитанная в [153] интенсивность рассеяния меди:

$$I_{\text{ДБР}}^{\text{Cu}} = \begin{cases} 4.0 & \text{при } 10^\circ < 2\theta < 40^\circ; \\ 4.5 & \text{при } 40^\circ < 2\theta < 90^\circ. \end{cases} \quad (2.58)$$

В выражении (2.57)  $Z = c_A Z_A + c_B Z_B$ ,  $Z_A$  и  $Z_B$  - атомные номера компонент  $A$  и  $B$ ,  $c_A$  и  $c_B$  атомные концентрации компонент сплава,  $\nu$ - объем элементарной ячейки, который равен  $\nu = a^3$  для ОЦК,  $\nu = 2a^3$  для ГЦК,  $\nu = a^2 c (3/2)^{1/2}$  для ГПУ решеток,  $N$ - число атомов в элементарной ячейке,  $\mu_{\text{обр}}$  – средний линейный коэффициент поглощения образца, который равен  $\mu_{\text{обр}} = c_A \mu_A + c_B \mu_B$ ,  $\mu_A$  и  $\mu_B$  – линейные коэффициенты поглощения компонент.

Интенсивность Комптоновского рассеяния рассчитывается согласно [154]:

$$I_{\text{Комп}} = \frac{1}{B^3} N (c_A I_{\text{Комп}}^A + c_B I_{\text{Комп}}^B), \quad (2.59)$$

где  $B = 1 + \frac{h\lambda}{8\pi^2 mc} S^2$ ,  $S = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ ,  $N$  - число атомов в элементарной ячейке,  $I_{\text{Комп}}^A$  и  $I_{\text{Комп}}^B$

-интенсивности Комптоновского рассеяния компонент сплава с учетом или без учета релятивистской поправки [155].

Атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей  $f_0$  берутся из [153]. При учете поправок на аномальную дисперсию  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$ , которые приведены [156], использовалось выражение :

$$f = f_0 + \Delta f' + \frac{1}{2} \frac{(\Delta f'')^2}{f_0 + \Delta f'} . \quad (2.58)$$

Тепловое диффузное рассеяние дает наибольший вклад в экспериментально измеряемое диффузное рассеяние, особенно вблизи брэгговских отражений. Наиболее полная теория теплового рассеяния была развита в [157]. Для кубических кристаллов интенсивность теплового диффузного рассеяния имеет вид:

$$I_{\text{ТДР}} = N \langle f \rangle^2 \{ 1 + [(1 - M)^2 - C_1(M + M^2)] e^{-2M} \}, \quad (2.59)$$

где  $M = B \left[ \frac{\sin \theta}{\lambda} \right]^2$ ;  $B(\chi) = \frac{6\hbar^2}{k_B m T_D} \left[ \frac{\Phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right]$ ;  $\Phi(\chi) = \frac{1}{\chi} \int_0^\chi \frac{tdt}{e^t - 1}$ ;  $\chi = \frac{T_D}{T}$ ;  $T_D$  – температура Дебая,  $m$  – атомная масса исследуемого образца,  $k_B$  – постоянная Планка,  $\langle f \rangle$  – средний атомный фактор рассеяния сплава,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $C_1$  – функция, связанная с вероятностью однофононного рассеяния рентгеновского кванта:

$$C_1 = \frac{g_{\max}}{6 \left[ \frac{\Phi(\chi) + 1}{\chi} + \frac{1}{4} \right]} \frac{1}{\chi} \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{X_{hkl}} \ln \left[ \frac{\text{sh} \left( \frac{\chi}{2} \right)}{\text{sh} \left( \frac{\chi}{2} \frac{X - X_{hkl}}{g_{\max}} \right)} \right] .$$

Здесь  $P_{hkl}$  – фактор повторяемости,  $g_{\max}$  – радиус сферы, равновеликой объему первой зоны Бриллюэна, заданной в координатах  $\chi$  (для ГЦК решеток  $g_{\max} = \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$ , для ОЦК-  $g_{\max} = \left( \frac{1.5}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$ );  $X = 2a \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ,  $X_{hkl} = 2a \frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} = (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол Вульфа-Брэгга,  $a$  – параметр решетки,  $h, k, l$  – индексы Миллера для семейства плоскостей.

Для ГПУ кристаллов интенсивность теплового диффузного рассеяния имеет вид [158]:

$$I_{\text{ТДР}} = N \langle f \rangle^2 \{ 1 - e^{-2M} [ 1 + M(M + 2)(1 - C) ] \}, \quad (2.60)$$

где

$$C = \frac{1}{12 \left[ \frac{\Phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right]} \frac{a_0^2}{\pi |\mathbf{K}|} \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{|\mathbf{H}|} L \ln \frac{a_0}{|\mathbf{H}-\mathbf{K}|} - \frac{R}{2} + \frac{\chi^2}{24} \left[ L - \frac{2\pi}{a_0^2} (\mathbf{H} - \mathbf{K})^2 \right],$$

где  $\langle f \rangle$  -средний атомный форм-фактор сплава,  $N$ - число атомов в элементарной ячейке,  $M = B \left[ \frac{\sin \theta}{\lambda} \right]^2$ ;  $B(\chi) = \frac{6\hbar^2}{k_B m T_D} \left[ \frac{\Phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right]$ ;  $\Phi(\chi) = \frac{1}{\chi} \int_0^\chi \frac{tdt}{e^t - 1}$ ;  $P_{hkl}$  – фактор повторяемости;  $\mathbf{H}$  –вектор обратной решетки,  $|\mathbf{H}| = 2a \frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda}$ ;  $\mathbf{K}$  -вектор рассеяния,  $|\mathbf{K}| = 2a \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ;  $\chi = \frac{T_D}{T}$ ;  $T_D$  – температура Дебая;  $L = \int_0^{2\pi} \frac{d\gamma}{U}$  и  $R = \int_0^{2\pi} \frac{\ln U d\gamma}{U}$ ,  $U = \cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma \left[ \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha \left( \frac{a_0}{c_0} \right)^2 \right]$ ,  $a_0$  - полуось эллипсоида вращения,  $c_0$ - полуось эллипсоида,  $\alpha$ -угол между вектором  $\mathbf{H}$  и вертикальной полуосью эллипсоида.

## Заключение Главы II

В данной главе рассмотрены методы учета статических смещений атомов, обусловленных размерным эффектом, в двойных сплавах замещения. Метод учета линейного размерного эффекта Уоррена-Авербаха позволяет определить параметры ближнего порядка на трех-восьми первых координационных сферах поликристаллических сплавов с малым размерным эффектом. При этом удастся определить лишь параметр линейного размерного эффекта на первых двух-трех координационных сферах, что недостаточно для полного учета размерного эффекта. Учет линейного и квадратичного размерного эффекта через  $a_q$  и  $a_q^2$  на первой координационной сфере поликристаллических сплавов тоже недостаточно для достоверного определения параметров ближнего порядка в поликристаллах и ограничивает число этих параметров, определяемых из ДРРЛ. Далее рассмотрены методы Бори-Спаркса и Георгпоулоса-Коэна для учета статических смещений в монокристаллических сплавах и результаты их применения в определении параметров ближнего порядка методами диффузного рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. В большинстве случаев, в том числе в исследованиях методом диффузного рассеяния нейтронов, ограничиваются лишь учетом линейного размерного эффекта ввиду трудностей в определении по методу Бори-Спаркса десяти неизвестных параметров на каждой сфере, а по методу Георгпоулоса-Коэна – двадцати пяти параметров. Для некоторых сплавов сделаны попытки учета квадратичного размерного эффекта, но за исключением единичных случаев, параметры линейного и квадратичного размерных эффектов учитывается не на всех сферах, на которых определяются параметры ближнего порядка. Методы Бори-Спаркса и Георгпоулоса-Коэна не применяются для исследования ближнего порядка в поликристаллических сплавах из-за дополнительных трудностей, связанными усреднением выражений интенсивности диффузного рассеяния по всем ориентациям вектора



рассеяния. Метод флуктуационных волн, предложенный Кривоглазом имеет преимущества по сравнению с методами учета искажений в монокристаллических сплавах, так как параметрами для учета статических смещений можно взять силовые постоянные межатомного взаимодействия, число которых существенно меньше чем число параметров размерного эффекта в методах Бори-Спаркса и Георгпоулоса-Коэна. Также в рамках метода флуктуационных волн имеются возможности построения модулирующих функций ближнего порядка для поликристаллических сплавов с учетом статических смещений через линейный и квадратичный размерные эффекты. Ввиду того, что эти модулирующие функции строятся посредством амплитуд волн статических смещений  $A_q$ , которые рассчитываются из уравнений через силовые постоянные межатомного взаимодействия, необходимо развивать методику расчета силовых и модулей упругости теоретическими методами, а также определения их из экспериментальных фононных спектров.

Таким образом, применение теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей, учитывающей статические смещения в произвольной координационной сфере, которая развита Кривоглазом М.А. имеет преимущества по сравнению с другими теориями. Эти преимущества заключаются как в уменьшении числа параметров, описывающих статические смещения, так и в появлении новых возможностей расчетов амплитуд волн статических смещений  $A_q$ . Однако к настоящему времени для применения этой теории при определении параметров ближнего порядка необходимо решить следующие задачи:

- 1) с учетом взаимодействия на необходимом числе координационных сфер получить выражения динамических матриц и квазиупругих сил для ГЦК, ОЦК и ГПУ кристаллических решеток;
- 2) методом модельного потенциала провести расчеты модулей упругости и силовых постоянных ряда металлов и сплавов;
- 3) разработать метод определения силовых постоянных металлов и сплавов из их фононных спектров;
- 4) провести экспериментальные исследования ближнего порядка в ряде неупорядоченных поликристаллических твердых растворов с ГЦК, ОЦК и ГПУ кристаллическими решетками;
- 5) с целью проверки достоверности используемых в работе методов провести расчеты критических температур изучаемых сплавов.

## **ГЛАВА III. РАСЧЕТЫ ДИНАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ, ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ, МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ И СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

В теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей, развитой Кривоглазом М.А., для учета статических смещений атомов в сплавах необходимы выражения динамических матриц и Фурье-образов квазиупругих сил, в которых параметрами являются модули упругости при учете размерного эффекта на первой сфере, а при учете размерного эффекта на дальних сферах - силовые постоянные межатомного взаимодействия. Между тем, известно, что измерение полного набора модулей упругости методом ультразвуковых волн возможно лишь для монокристаллов, а для поликристаллических образцов не удастся измерить все типы модулей упругости постоянных. Поэтому задача теоретической оценки модулей упругости металлов и сплавов является остающейся актуальной. В данной главе рассмотрены приближения Борна-Кармана и де Лане, получение необходимых выражений динамических матриц и модулей упругости для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур, а также расчеты силовых и модулей упругости некоторых металлов и сплавов методом модельного потенциала. В конце главы предложена методика оценки силовых и модулей упругости ГЦК и ОЦК металлов из экспериментальных данных фоновых частот.

Автор диссертации лично получил новые общие выражения для динамической матрицы для ОЦК и ГЦК структур с учетом произвольного числа координационных сфер, расширил выражения для элементов динамической матрицы для ГПУ структур с учетом первых восьми координационных сфер. Автор применил полученные выражения с обработке фоновых спектров ОЦК и ГПУ металлов и показал, что в модели де Лане имеется возможность адекватной оценки силовых постоянных межатомного взаимодействия из экспериментальных фоновых спектров. Автором получены выражения, связывающие модули упругости кристаллов с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами с радиальными и тангенциальными силовыми постоянными межатомного взаимодействия. Результаты автора опубликованы в статьях [A4], [A9], [A11-A13], [A23], [A27-A32], [A34-A36].

### **§3.1. Выражения динамических матриц и модулей упругости ГЦК, ОЦК и ГПУ металлов в модели Борна-Кармана**

Силовые постоянные межатомного взаимодействия в твердых телах имеют важное значение и в практическом, и теоретическом плане, так как через них можно рассчитать динамику кристаллической решетки, упругость и теплоемкость тел [159]. Значения силовых постоянных несут информацию о природе и дальнем действии межатомных сил, характеризуют потенциал межатомного взаимодействия. Эти постоянные зависят от конфигурации решетки, поэтому они важны в расчетах устойчивости кристаллических структур и энтропийного вклада

во внутреннюю энергию решетки. В расчетах динамики решетки и силовых постоянных межатомного взаимодействия наиболее широко применяются силовые постоянные Борна-Кармана и, в частности, радиальные и тангенциальные силовые постоянные.

Силовые постоянные  $\Phi_{ij}^s$  в модели Борна-Кармана выражают силу, которая действует в  $i$ -ом направлении на находящийся в начале отсчета атом, когда ближайший  $s$ -ый атом перемещается на единицу длины в  $j$ -ом направлении ( $i, j = x, y, z$ ). Поэтому массив силовых постоянных  $\Phi_{ij}^s$  представляется в виде [160]:

$$\Phi_{ij}^s = \begin{vmatrix} \check{\alpha}_1^s & \check{\beta}_3^s & \check{\beta}_2^s \\ \check{\beta}_3^s & \check{\alpha}_2^s & \check{\beta}_1^s \\ \check{\beta}_2^s & \check{\beta}_1^s & \check{\alpha}_3^s \end{vmatrix}. \quad (3.1)$$

В случае аксиально симметричных сил набор силовых констант для любого соседнего атома зависит только от двух независимых параметров, которые можно выбрать как радиальную  $\Phi_r^s$  и  $\Phi_t^s$  тангенциальную силовые постоянные. Эти постоянные определяются в виде [161]:

$$\begin{aligned} \Phi_r^s &= \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r^s}; \\ \Phi_t^s &= \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r^s}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Здесь  $V$  – потенциал межатомного взаимодействия,  $r^s$  – равновесное положение  $s$ -ого соседнего атома относительно начала отсчета и выражается в случае кубических решеток в виде:

$$\mathbf{r}^s = \frac{1}{2} a (h_1^s \hat{\mathbf{i}} + h_2^s \hat{\mathbf{j}} + h_3^s \hat{\mathbf{k}}), \quad (3.3)$$

где  $a$  – параметр решетки,  $h_1^s, h_2^s, h_3^s$  – целые числа,  $\hat{\mathbf{i}}; \hat{\mathbf{j}}; \hat{\mathbf{k}}$  – орты вдоль направлений осей координат. Силовые постоянные  $\Phi_{ij}^s$  можно построить по формуле [161]:

$$\Phi_{ij}^s = \frac{a^2 h_i^s h_j^s}{4(r^s)^2} (\Phi_r^s - \Phi_t^s) + \delta_{ij} \Phi_t^s, \quad (3.4)$$

где  $\delta_{ij}$  – символ Кронеккера. Существует также обозначение  $K_{ij} = \Phi_{ij}^s$  для конкретной сферы. Количество независимых силовых постоянных на конкретной координационной сфере в массиве  $\Phi_{ij}^s$ , как следует из выражения (3.4), зависит от координат атомов  $h_1^s, h_2^s, h_3^s$  на данной сфере. Например, для ГЦК структуры на первой сфере определяются три типа силовых постоянных  $\check{\alpha}_1^1, \check{\alpha}_3^1, \check{\beta}_3^1$ , на второй – два типа  $\check{\alpha}_1^2, \check{\alpha}_2^2$ , на третьей – четыре типа  $\check{\alpha}_1^3, \check{\alpha}_2^3, \check{\beta}_3^3, \check{\beta}_3^3$ . Максимальное число таких независимых силовых постоянных равно шести.

Сквайрес [160] получил общую формулу для расчета элементов динамической матрицы ГЦК и ОЦК кристаллов через силовые постоянные Борна-Кармана в виде:

$$D_{ii} = \frac{8}{M} \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \check{\alpha}_j^s \{2 - C_{j,i}^s [C_{j+1,i+1}^s C_{j+2,i+2}^s + C_{j+2,i+1}^s C_{j+1,i+2}^s]\};$$

$$D_{i,i+1} = \frac{8}{M} \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \check{\beta}_j^s C_{j,i+2}^s [S_{j+1,i}^s S_{j+2,i+1}^s + S_{j+2,i}^s S_{j+1,i+1}^s], \quad (3.5)$$

где  $\check{\alpha}_j^s$  и  $\check{\beta}_j^s$  - силовые постоянные в тензоре (3.1),  $C_{j,i}^s = \cos(\pi a h_j^s q_i)$ ,  $S_{j,i}^s = \sin(\pi a h_j^s q_i)$ ,  $a$  - параметр решетки,  $h_j^s$  - координаты атома на  $s$ -ой координационной сфере по формуле (3.3),  $i = 1, 2, 3$ , и когда  $i+1$  больше 3, оно соответствует  $i-2$ , в аналогичном случае  $i+2$  соответствует  $i-1$ , тоже самое и для индекса  $j$ .

Соотношения между силовыми постоянными межатомного взаимодействия и упругими постоянными  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  получены в длинноволновом приближении из выражений (3.5). Для ГЦК структуры эти соотношения имеют вид [160]:

$$aC_{11} = 8 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j (h_j^s)^2 \check{\alpha}_j^s;$$

$$aC_{44} = 4 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j [(h_{j+1}^s)^2 + (h_{j+2}^s)^2] \check{\alpha}_j^s;$$

$$a(C_{12} + C_{44}) = 16 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j h_{j+1}^s h_{j+2}^s \check{\beta}_j^s. \quad (3.6)$$

Для ОЦК структуры результаты расчетов  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  нужно делить на 2. Последние выражения широко используются при расчетах модулей упругости ОЦК и ГЦК металлов и сплавов, когда известны значения силовых постоянных в модели Борна-Кармана.

В работе [151] элементы динамической матрицы для ГПУ решетки представлены выражениями (2.46) через силовые постоянные  $\check{\alpha}_1, \check{\alpha}_2, \check{\beta}_1, \check{\beta}_2, \check{\beta}_3, \check{\beta}_4$ , которые входят в тензоры (2.47) и (2.48). Они связаны с упругими постоянными через соотношения :

$$c_{11} = -\frac{\sqrt{3}}{2c} \left( 3\check{\alpha}_1 + \check{\alpha}_2 + \frac{2\check{\beta}_2(\check{\beta}_1 + \check{\beta}_2)}{(\check{\beta}_1 - \check{\beta}_2)} \right),$$

$$c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = -\frac{1}{2\sqrt{3}c} \left( 3(\check{\alpha}_1 + 3\check{\alpha}_2) + (3\check{\beta}_1 + \check{\beta}_2) + \frac{(\check{\beta}_1 - \check{\beta}_2)^2}{(\check{\beta}_1 + \check{\beta}_2)} \right),$$

$$c_{33} = -\frac{\sqrt{3}c}{a^2} \check{\beta}_3,$$

$$c_{44} = -\frac{2\sqrt{3}}{c} \check{\alpha}_3,$$

$$c_{13} + c_{44} = -\frac{2}{a} \check{\beta}_4. \quad (3.7)$$

Для расчета модулей упругости ГПУ металлов в модели Борна-Кармана, в гармоническом приближении, с учетом первых четырех координационных сфер предложены следующие выражения [162,163]:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \sqrt{3}(3\alpha - A_1 - L)/2c; \\
 C_{12} &= C_{11} - \frac{1}{\sqrt{3}c} [3(\alpha - 3A_1) - 3B_1 - B_2 - 12G_1 - 4G_2 + P]; \\
 C_{13} &= \frac{2}{a}(2G_4 - B_4) - C_{44}; \\
 C_{33} &= \frac{c}{\sqrt{3}a^2} [-3(B_3 + G_3) + 4\delta]; \\
 C_{44} &= -\frac{2}{\sqrt{3}c} [3A_3 + B_3 + 4G_3],
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

где 
$$L = \frac{(2B_2 + G_2 + 3G_1)(3B_1 + B_2 + 8G_2) + 2G_2(3B_1 + B_2)}{3(B_1 + B_2 + G_1 + G_2)}, \quad P = \frac{(B_1 - B_2 - 2G_1 + 2G_2)^2}{B_1 + B_2 + G_1 + G_2},$$

$$\alpha = -[k_1(1) + C_B(1)], \quad A_1 = A_2 = C_B(1), \quad A_3 = 0,$$

$$B_1 = C_B(2), \quad B_2 = \frac{1}{3}(K_1(2) + 3C_B(2)), \quad B_3 = 2B_2 - B_1,$$

$$B_4 = \sqrt{2}(B_2 - B_1), \quad G_1 = C_B(3), \quad G_2 = \frac{1}{3}(2K_1(3) + 3C_B(3)),$$

$$G_3 = \frac{1}{2}(G_1 + G_2), \quad G_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(G_2 - G_1), \quad \delta = -(K_1(4) + C_B(4)),$$

$$K_1(S) = \Phi_r^s - \Phi_t^s, \quad C_B(S) = \Phi_t^s.$$

В этих выражениях  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$  и  $C_{44}$  - модули упругости,  $a$  и  $c$  - параметры кристаллической решетки,  $\Phi_r^s$  и  $\Phi_t^s$  ( $s=1,4$ ) – тангенциальные и радиальные силовые постоянные, определенные в (3.2). Выражения (3.8) впервые были получены Ж. Бегби [164] при учете взаимодействия с первыми двумя соседними атомами. В работе [165] они получены Слацки и Гарландом при учете центрального взаимодействия с тремя первыми соседними атомами.

### §3.2. Выражения динамических матриц и модулей упругости ГЦК, ОЦК и ГПУ металлов в модели Де Лане

В модели Де Лане [166] учитываются силовые постоянные Гука радиальных и тангенциальных сил межатомного взаимодействия. В вышеприведенном определении (3.2) радиальные и тангенциальные силовые постоянные обозначены через  $\Phi_r^s$  и  $\Phi_t^s$ , а в модели Де Лане их мы обозначили через  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  ( $n = s$ ).

Динамическая матрица  $\mathbf{D}(\mathbf{q})$  в случае ГЦК кристаллических решеток имеет размерность  $3 \times 3$ . Ее элементы  $D_{ij}(\mathbf{q})$  в модели Де Лане с учетом радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  ( $n=1, \dots, 10$ ) силовых постоянных на первых десяти координационных сферах и имеют вид [167]:

$$\begin{aligned}
D_{11} = & 2(\bar{\alpha}_1 + \bar{\beta}_1)(2 - C_1C_2 - C_1C_3) + 4\bar{\beta}_1(1 - C_2C_3) + 2(\bar{\alpha}_2 - \bar{\beta}_2)(1 - C_{21}) + \\
& + 2\bar{\beta}_2(3 - C_{21} - C_{22} - C_{23}) + \frac{4}{3}(\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3)(6 - C_1C_2C_{23} - C_1C_{22}C_3 - 4C_{21}C_2C_3) + \\
& + 8\bar{\beta}_3(3 - C_1C_2C_{23} - C_1C_{22}C_3 - C_{21}C_2C_3) + 2(\bar{\alpha}_4 - \bar{\beta}_4)(2 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23}) + \\
& + 4\bar{\beta}_4(3 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23} - C_{22}C_{23}) + \frac{18}{3}(\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5)(2 - C_{31}C_2 - C_{31}C_3) + \\
& + \frac{2}{5}(\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5)(2 - C_1C_{32} - C_1C_{33}) + 4\bar{\beta}_5(6 - C_{31}C_2 - C_{31}C_3 - C_1C_{32} - C_1C_{33} - \\
& - C_{32}C_3 - C_2C_{33}) + \frac{8}{3}(\bar{\alpha}_6 - \bar{\beta}_6)(1 - C_{21}C_{22}C_{23}) + 8\bar{\beta}_6(1 - C_{21}C_{22}C_{23}) + \\
& + \frac{36}{7}(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)(2 - C_{31}C_{22}C_3 - C_{31}C_2C_{23}) + \frac{16}{7}(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)(2 - C_{21}C_{32}C_3 - C_{21}C_2C_{33}) + \\
& + \frac{4}{7}(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)(2 - C_1C_{22}C_{33} - C_1C_{32}C_{23}) + 8\bar{\beta}_7(6 - C_{31}C_{22}C_3 - C_{31}C_2C_{23} - \\
& - C_{21}C_{32}C_3 - C_{21}C_2C_{33} - C_1C_{22}C_{33} - C_1C_{33}C_{21}) + 2(\bar{\alpha}_8 - \bar{\beta}_8)(1 - C_{41}) + \\
& + 2\bar{\beta}_8(3 - C_{41} - C_{42} - C_{43}) + \frac{4}{9}(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)(2 - C_1C_2C_{43} - C_1C_{42}C_3) + \\
& + \frac{64}{9}(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)(1 - C_{41}C_2C_3) + 8\bar{\beta}_9(3 - C_1C_2C_{43} - C_1C_{42}C_3 - C_{41}C_2C_3) + \\
& + 2(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)(2 - C_{31}C_{32} - C_{31}C_{33}) + 4\bar{\beta}_9(3 - C_{31}C_{32} - C_{31}C_{33} - C_{32}C_{33}) + \\
& + \frac{4}{5}(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})(2 - C_{21}C_{42} - C_{21}C_{43}) + \frac{16}{5}(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})(2 - C_{41}C_{22} - C_{41}C_{23}) + \\
& + 4\bar{\beta}_{10}(6 - C_{21}C_{42} - C_{21}C_{43} - C_{41}C_{22} - C_{41}C_{23} - C_{22}C_{43} - C_{42}C_{23}). \tag{3.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{12} = & 2(\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1)S_1S_2 + \frac{4}{3}(\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3)(S_1S_2C_{23} + 2S_1S_{22}C_3 + 2S_{21}S_2C_3) + \\
& + (\bar{\alpha}_4 - \bar{\beta}_4)S_{21}S_{22} + \frac{6}{5}(\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5)(S_{31}S_2 - S_1S_{32}) + \frac{8}{3}(\bar{\alpha}_6 - \bar{\beta}_6)S_{21}S_{22}C_{23} + \\
& + \frac{24}{7}(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)(S_{31}S_{22}C_3 - S_{21}S_{32}C_3) + \frac{8}{7}(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)(S_{21}S_2C_{33} + S_{22}S_1C_{33}) + \\
& + \frac{12}{7}(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)(S_1S_{32}C_{23} + S_2S_{31}C_{23}) + 2(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)S_{31}S_{32} + \\
& + \frac{4}{9}(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)S_1S_2C_{43} + \frac{16}{9}(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)(S_{41}S_2C_3 + S_1S_{42}C_3) + \\
& + \frac{8}{5}(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})(S_{21}S_{42} - S_{41}S_{22}), \tag{3.10}
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
C_i &= \cos\left(\frac{aq_i}{2}\right), \quad S_i = \sin\left(\frac{aq_i}{2}\right), \quad C_{2i} = \cos(aq_i), \quad C_{2i} = \sin(aq_i), \\
C_{3i} &= \cos\left(\frac{3aq_i}{2}\right), \quad S_{3i} = \sin\left(\frac{3aq_i}{2}\right), \quad C_{4i} = \cos(2aq_i), \quad C_{4i} = \sin(2aq_i), \quad i = 1, 2, 3.
\end{aligned}$$

Для расчетов модулей упругости с использованием элементов динамической матрицы  $D_{ij}(\mathbf{q})$  применяется длинноволновое приближение. В результате перехода к пределу при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  получаются следующие соотношения [167]:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= \frac{1}{a} (2\bar{\alpha}_1 + 2\bar{\beta}_1 + 4\bar{\alpha}_2 + 12\bar{\alpha}_3 + 12\bar{\beta}_3 + 8\bar{\alpha}_4 + 8\bar{\beta}_4 + \\
&+ \frac{164}{5}\bar{\alpha}_5 - \frac{328}{5}\bar{\beta}_5 + \frac{16}{3}\bar{\alpha}_6 + \frac{32}{3}\bar{\beta}_6 + 56\bar{\alpha}_7 + 56\bar{\beta}_7 + 32\bar{\alpha}_8 - 16\bar{\beta}_8 + \\
&+ \frac{226}{3}\bar{\alpha}_9 - \frac{136}{3}\bar{\beta}_9 + \frac{256}{5}\bar{\alpha}_{10} + \frac{144}{5}\bar{\beta}_{10}), \\
C_{12} &= \frac{1}{a} (\bar{\alpha}_1 - 5\bar{\beta}_1 - 4\bar{\beta}_2 + 6\bar{\alpha}_3 - 30\bar{\beta}_3 + 4\bar{\alpha}_4 - 20\bar{\beta}_4 + \\
&+ \frac{54}{5}\bar{\alpha}_5 + 22\bar{\beta}_5 + \frac{16}{3}\bar{\alpha}_6 - \frac{64}{3}\bar{\beta}_6 - \frac{268}{7}\bar{\alpha}_7 + \frac{124}{7}\bar{\beta}_7 - 16\bar{\beta}_8 + \\
&+ \frac{49}{3}\bar{\alpha}_9 - \frac{139}{3}\bar{\beta}_9 + 80\bar{\beta}_{10}), \\
C_{44} &= \frac{1}{a} (\bar{\alpha}_1 + 3\bar{\beta}_1 + 4\bar{\alpha}_2 + 6\bar{\alpha}_3 + 18\bar{\beta}_3 + 4\bar{\alpha}_4 + 12\bar{\beta}_4 + \\
&+ \frac{18}{5}\bar{\alpha}_5 - \frac{182}{5}\bar{\beta}_5 + \frac{16}{3}\bar{\alpha}_6 + \frac{32}{3}\bar{\beta}_6 + 28\bar{\alpha}_7 + 84\bar{\beta}_7 + 16\bar{\beta}_8 + \\
&+ \frac{49}{3}\bar{\alpha}_9 + \frac{41}{3}\bar{\beta}_9 + \frac{64}{5}\bar{\alpha}_{10} + \frac{336}{5}\bar{\beta}_{10}). \tag{3.11}
\end{aligned}$$

Эти выражения позволяют по значениям радиальных и тангенциальных силовых постоянных проводить расчет модулей упругости металлов и сплавов с гранецентрированной кубической решеткой.

В рамках модели Де Лане в работе [168] для ОЦК структур выражены элементы динамической матрицы  $D_{ij}(\mathbf{q})$  с учетом взаимодействия на первых трех координационных сферах через “связь растягивающие”  $A_n$  и “связь сгибающие”  $B_n$  ( $n=1,2,3$ ) силовые постоянные:

$$\begin{aligned}
D_{ii} &= \frac{8}{3}A_1(1 - C_i C_j C_k) + 2A_2(1 - C_{2i}) + 4A_3(2S_i^2 + S_j^2 + S_k^2 - 2S_i^2 S_j^2 - 2S_j^2 S_k^2) + \\
&+ 8B_1(1 - C_i C_j C_k) + 2B_2(3 - C_{2i} - C_{2j} - C_{2k}) + \\
&+ 16B_3(S_i^2 + S_j^2 + S_k^2 - S_i^2 S_j^2 - S_j^2 S_k^2 - S_i^2 S_k^2), \\
D_{ij} &= \frac{8}{3}A_1 S_i S_j C_k + 8A_3 S_i S_j C_j C_k, \tag{3.12}
\end{aligned}$$

где  $C_i = \cos(aq_i/2)$ ,  $S_i = \sin(aq_i/2)$ ,  $C_{2i} = \cos(aq_i)$ ,  $i=1,2,3$  и значению 1 соответствует ось  $x$ , значению 2- ось  $y$ , значению 3- ось  $z$ . Заметим, что в обозначении радиальных и тангенциальных постоянных  $A_n = \bar{\alpha}_n - \bar{\beta}_n$  и  $B_n = \bar{\beta}_n$ .

В концепции аксиально- симметричных сил в [168] выведены соотношения между упругими постоянными  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  и силовыми постоянными  $A_1, A_2, B_1, B_2$  для ОЦК металлов:

$$\begin{aligned} aC_{11} &= \frac{2}{3}A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2; \\ aC_{12} &= \frac{2}{3}A_1 - 2B_1 - 2B_2; \\ aC_{44} &= \frac{2}{3}A_1 + 2B_1 + 2B_2. \end{aligned} \quad (3.13)$$

В работе [168] значения трех силовых постоянных вычислялись из уравнений (3.13), а значение четвертого - через частоту  $\nu_T$  поперечной фононной моды в направлении  $\{100\}$  на границе зоны:

$$4\pi^2 m \nu_T^2 = \frac{16}{3} (A_1 + 3B_1),$$

где  $m$  - масса атома.

С использованием вышеописанной методики авторы [168] для щелочных металлов Li, Na, K и Rb рассчитали  $A_1, A_2, B_1, B_2$  через соответствующие каждому металлу экспериментальные значения  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  и  $\nu_T$ . Расширяя аксиально-симметричную модель и учтя шесть типов силовых постоянных  $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ , авторы [168] рассчитали через них фононные спектры рассматриваемых металлов и пришли к выводу, что в общем случае учет межатомного взаимодействия до третьей сферы не улучшает описание фононного спектра щелочных металлов, что указывает на доминирование двухчастичного взаимодействия в этих металлах.

Компактные формулы расчетов модулей упругости  $C_{11}, C_{12}$  для ОЦК металлов через производные парного потенциала межатомного взаимодействия  $V(r)$  предложены в [169]:

$$\begin{aligned} c_{11} &= (6\Omega_0)^{-1} \sum'_{l,\alpha} x_\alpha^4(n) \left[ \frac{d^2V}{dR^2} - \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \right]_{R=R_n}; \\ c_{12} &= (6\Omega_0)^{-1} \sum'_{l,\alpha \neq \beta} x_\alpha^2(n) x_\beta^2(l) \left[ \frac{d^2V}{dR^2} - \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \right]_{R=R_n}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

где  $\Omega_0$ - атомный объем;  $R_n$  - радиус  $n$  – той координационной сферы; индексы  $\alpha$  и  $\beta$  могут набирать значения 1, 2, 3, а значению 1 соответствует ось  $x$ , значению 2- ось  $y$ , значению 3- ось  $z$ . Обозначению  $x_\alpha^2(n)$  –соответствует проекция на ось  $\alpha$  атома, находящегося на  $n$  – ой координационной сфере. Штрих у знака суммы означает, что исключается слагаемое с  $n = 0$ .

Для вычисления значения упругой постоянной  $C_{44}$  можно применить соотношение [169]:

$$\bar{\omega}^2 = a \frac{(2C_{44} + C_{11})}{M}, \quad (3.15)$$

где  $\bar{\omega}^2$  -второй момент фононных частот;  $a$  – параметр решетки;  $M$  –атомная масса. Второй момент фононных частот выражается через производные парного потенциала  $V(r)$  следующим образом [169]:



$$\bar{\omega}^2 = (3M)^{-1} \sum_n N_n \left( 2 \frac{dV}{RdR} + \frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_n}. \quad (3.16)$$

Здесь  $N_n$ - число атомов на  $n$ -той координационной сфере радиуса  $R_n$ . Описанная методика была применена в [170] для расчета модулей упругости щелочных металлов, но удалось удовлетворительно рассчитать только значение  $C_{12}$  для калия, рубидия и цезия.

Дисперсия фононов ГПУ металлов в модели потенциала парного центрального ион-ионного взаимодействия исследована в работе [171], где модули упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{13}$ , вторые моменты фононных частот  $\omega_{LO}^2(\Gamma)$ ,  $\omega_{TO}^2(\Gamma)$ ,  $\omega_{LA}^2(A)$ ,  $\omega_{TA_{\perp}}^2(M)$ ,  $\omega_{TO_{\perp}}^2(M)$  выражались через модуль всестороннего сжатия электронов  $K_e$ , функцию  $G$  и параметры  $\ddot{\alpha}_j$  и  $\ddot{\beta}_j$  ( $j=1, \dots, 5$ ):

$$\begin{aligned} \ddot{\alpha}_j &= \frac{A_j}{r_j}; \quad \ddot{\beta}_1 = B_1 - \frac{A_1}{r_1}; \quad \ddot{\beta}_2 = \frac{B_2 - A_2/r_2}{1+3c^2/4a^2}; \quad \ddot{\beta}_3 = \frac{B_3 - A_3/r_3}{1+3c^2/16a^2}; \\ \ddot{\beta}_4 &= B_4 - \frac{A_4}{r_4}; \quad \ddot{\beta}_5 = \frac{B_4 - A_4/r_4}{1+3c^2/28a^2}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Вышеприведенные параметры определяются через первые и вторые производные от потенциала ион-ионного парного взаимодействия на первых пяти координационных сферах:  $A_j = \frac{d\phi_j^i}{dr_j}$  и  $B_j = \frac{d^2\phi_j^i}{dr_j^2}$ . Для Mg, Sc, Zr и Ho с использованием экспериментальных значений  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{13}$ ,  $\omega_{LO}^2(\Gamma)$ ,  $\omega_{TO}^2(\Gamma)$ ,  $\omega_{LA}^2(A)$ ,  $\omega_{TA_{\perp}}^2(M)$ ,  $\omega_{TO_{\perp}}^2(M)$  были рассчитаны значения  $K_e$ ,  $\ddot{\alpha}_j$  и  $\ddot{\beta}_j$  ( $j=1, \dots, 5$ ), посредством которых были выражены элементы динамической матрицы и построены фононные спектры этих металлов, хорошо согласующиеся с соответствующими экспериментальными кривыми.

Модель Де Лане была расширена на ГПУ металлы в работе [172], где из экспериментальных данных модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{13}$  и  $\nu_{LA}(0001)$ ,  $\nu_{TO_{\perp}}(01\bar{1}0)$  были извлечены значения силовых постоянных  $\bar{\alpha}_n, \bar{\beta}_n$  ( $n=1, \dots, 4$ ) на первых четырех сферах с использованием соотношений:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{2c\sqrt{3}} \left[ 9\bar{\alpha}_2 + 3\bar{\beta}_2 + 12\bar{\beta}_3 - \frac{(\bar{\beta}_1 - 2\bar{\beta}_3)^2}{\bar{\alpha}_2 + \bar{\beta}_3} \right]; \\ C_{12} &= \frac{1}{2c\sqrt{3}} \left[ 9\bar{\alpha}_2 + 3\bar{\beta}_2 + 12\bar{\beta}_3 - \frac{(\bar{\beta}_1 - 2\bar{\beta}_3)^2}{\bar{\alpha}_2 + \bar{\beta}_3} - 6\bar{\alpha}_1 - \frac{18\bar{\beta}_1\bar{\alpha}_3}{\bar{\beta}_1 + \bar{\alpha}_3} \right]; \\ C_{11} - C_{12} &= \frac{1}{2c\sqrt{3}} \left[ 6\bar{\alpha}_1 - \frac{18\bar{\beta}_1\bar{\alpha}_3}{\bar{\beta}_1 + \bar{\alpha}_3} \right]; \\ C_{44} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{c}{a^2} \left[ 3(\bar{\beta}_2 + \bar{\beta}_3) - 2(\bar{\beta}_1 + \bar{\alpha}_3) \right]; \\ C_{33} &= \frac{c}{a\sqrt{3}} \left\{ \frac{9}{4} \frac{c^2}{a^2} (\bar{\beta}_2 + \bar{\beta}_3) + 4\bar{\alpha}_4 \right\}; \\ C_{11} - C_{44} &= 3 \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{c}{a^2} \left[ (\bar{\beta}_2 - \bar{\beta}_1) + (\bar{\beta}_3 - \bar{\alpha}_3) \right], \end{aligned} \quad (3.18)$$

где последнее соотношение выражает модуль всестороннего сжатия электронного газа. В [172] с использованием значений силовых постоянных  $\bar{\alpha}_n, \bar{\beta}_n$  были построены элементы динамической матрицы и рассчитаны фононные спектры Zr, Sc, Ta, Nb и Tr, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными фононных частот.

### §3.3. Результаты расчетов силовых постоянных и модулей упругости металлов и сплавов методом псевдопотенциала

В рамках теории псевдопотенциала энергию межатомного взаимодействия в кристалле можно представить в виде [173]:

$$V(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty G(q) \frac{\sin qr}{qr} dq. \quad (3.19)$$

Здесь  $Z$  - валентность,  $e$  - заряд электрона,  $q$  - модуль волнового вектора,  $r$  - межатомное расстояние,  $G(q)$  - нормированная характеристическая функция :

$$G(q) = \left[ \frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 q^2} \right]^{-2} \frac{W^{bare}(q)^2}{1-f(q)} (1 - 1/\varepsilon(q)), \quad (3.20)$$

где  $W^{bare}(q)$  - неэкранированный ионный потенциал,  $\Omega$  - атомный объем,

$$\varepsilon(q) = 1 + [1 - f(q)] \frac{4\pi Z e^{*2}}{\Omega_0 q^2} \left( \frac{2}{3} E_F \right)^{-1} \left[ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right], \quad (3.21)$$

$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$ ,  $k_F$  - импульс Ферми,  $m^*$  - эффективная масса электрона,  $e^{*2} = (1 + \alpha_{eff})e^2$ ,  $f(q)$

– поправка на обмен и корреляцию электронов. Эта функция имеет вид по Хаббарду и Шэму:

$$f(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_F^2 + k_S^2)}, \quad k_S^2 = \frac{2k_F}{\pi}; \quad (3.22)$$

по Шоу :

$$f(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \exp \left[ -0.535 \left( \frac{q}{k_F} \right) \right] \right\}. \quad (3.23)$$

В случае центральных взаимодействий, исходя из межатомного потенциала  $V(r)$ , можно определить два типа силовых постоянных [173]:

$$\bar{\beta} = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = -\frac{Z^2 e^2}{r^3} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi r^2} \int_0^\infty G(q) \left( \cos qr - \frac{\sin qr}{qr} \right) dq, \quad (3.24)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{d^2 V}{dr^2} = -\frac{2Z^2 e^2}{r^3} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi r} \int_0^\infty G(q) \left( \frac{2 \sin qr}{qr^2} - \frac{2 \cos qr}{r} - q \sin qr \right) dq. \quad (3.25)$$

В работе [174] по вышеописанной методике с применением модельного потенциала переходных металлов (МППМ) Анималу [133] были рассчитаны радиальные и тангенциальные силовые Ni и Pd, с использованием которых построены фоннные спектры посредством элементов динамической матрицы (3.9) и (3.10), а также рассчитаны модули упругости этих металлов по формулам (3.11). Результаты [174] расчетов модулей упругости Ni, Pd приведены в Табл. 3.1 при сравнении с экспериментальными данными [175,176]. Теоретически рассчитанные значения модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  никеля удовлетворительно согласуются с соответствующими экспериментальными значениями. В Табл. 3.2 приведены значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных никеля, посредством которых в [174] рассчитаны модули упругости никеля.

Табл. 3.1. Результаты расчетов модулей упругости некоторых металлов при сравнении с экспериментальными данными ( $10^{10}\text{Н/м}^2$ )

| Металл       | Ссылка     | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ |
|--------------|------------|----------|----------|----------|
| Ni           | [A31]      | 23.52    | 15.08    | 8.54     |
|              | [174]      | 22.78    | 17.84    | 8.70     |
|              | [179]      | 21.11    | 19.14    | 14.48    |
|              | Эксп.[176] | 24.60    | 15.00    | 12.20    |
| Pd           | [A31]      | 23.48    | 17.65    | 6.93     |
|              | [174]      | 24.37    | 17.57    | 8.55     |
|              | [179]      | 17.07    | 13.38    | 11.42    |
|              | Эксп.[175] | 22.70    | 17.59    | 7.17     |
| Cu           | [A31]      | 16.68    | 13.20    | 9.05     |
|              | [180]      | 16.10    | 11.82    | 7.70     |
|              | [179]      | 14.66    | 12.74    | 8.03     |
|              | Эксп.[182] | 16.84    | 12.14    | 7.54     |
| Ag           | [A31]      | 12.20    | 9.74     | 3.85     |
|              | [180]      | 11.82    | 10.21    | 4.99     |
|              | [179]      | 11.52    | 8.19     | 5.19     |
|              | Эксп.[181] | 12.40    | 9.37     | 4.61     |
| Au           | [180]      | 18.88    | 16.34    | 4.85     |
|              | [179]      | 14.09    | 9.07     | 6.02     |
|              | Эксп.[182] | 18.6     | 15.7     | 4.20     |
| $\alpha$ -Fe | [A11]      | 24.8     | 15.2     | 12.9     |

|              |             |       |       |       |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|
|              | [179]       | 19.97 | 15.67 | 6.58  |
|              | [184]       | 23.0  | 15.7  | 12.7  |
|              | Эксп. [183] | 23.31 | 13.54 | 11.78 |
| $\gamma$ -Fe | [A32]       | 15.95 | 16.49 | 6.41  |
|              | [184]       | 21.0  | 16.1  | 13.8  |
|              | Эксп. [185] | 15.4  | 12.2  | 7.7   |

Значения модулей упругости Pd, рассчитанные в [174], удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [175]. Значения силовых постоянных Pd, которые применялись в расчетах модулей упругости, даны в Табл. 3.3. Для сравнения там же приведены силовые постоянные Pd, рассчитанные в [177], где парное взаимодействие атомов выражено с учетом  $s$ - $s$ ,  $d$ - $d$ ,  $s$ - $d$  вкладов, а наложение  $d$ -состояний соседних ионов и  $s$ - $d$  гибридизация учтены в приближении [178]. При этом эффективный потенциал выбран быстросходящимся. Из данных Табл. 3.3 видно, что значения радиальных силовых постоянных палладия на первой сфере, полученные в [174] и [177], достаточно близки между собой, а значения тангенциальных силовых постоянных на первой сфере различаются более чем в два раза. На других сферах сравниваемые значения силовых постоянных различаются по знаку или по порядку величин.

Табл. 3.2. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные Ni ( $10^{-3}$ Н/м<sup>2</sup>)

| Номер сферы $n$ | [174]            |                 | [A31]            |                 |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                 | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
| 1               | 42076.8          | -3503.4         | 41745.3          | -3441.6         |
| 2               | 292.9            | -28.2           | 303.2            | -28.1           |
| 3               | 60.2             | 95.3            | 31.0             | 94.9            |
| 4               | -652.3           | 10.8            | -655.8           | 9.9             |
| 5               | 182.7            | -14.3           | 186.0            | -13.9           |
| 6               | 160.4            | 8.3             | 151.8            | 8.6             |
| 7               | -167.6           | 6.0             | -170.3           | 5.7             |
| 8               | -92.0            | -4.6            | -100.7           | -4.8            |
| 9               | 97.9             | -3.8            | 105.7            | -3.6            |
| 10              | 83.7             | 2.0             | 84.1             | 2.2             |
| 11              | -                | -               | -40.1            | 2.9             |

С применением эффективного парного потенциала, разработанного [177], в работе [179] рассчитаны фононные спектры Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt и  $\alpha$ -Fe в модели Борна- Кармана. Для этих металлов обнаружено хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально полученными значениями частот нормальных мод за исключением фононного спектра  $\alpha$ -Fe. В Табл. 3.1 приведены модули упругости Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt и  $\alpha$ -Fe, рассчитанные в [179] по формулам Сквайреса (3.5) с учетом силовых постоянных на первых 32 координационных сферах, откуда видно, что рассчитанные значения модулей упругости в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Успех расчетов модулей упругости зависит от выбора модельного потенциала, что видно из данных Табл.3.1. Из результатов расчетов модулей упругости меди методом однородной деформации с использованием голого ионного модельного потенциала с одним параметром [180] видно, что рассчитанное значение  $C_{11}$  ближе к экспериментальным значениям [181], чем результат [179] для  $C_{11}$ . В Табл. 3.1 также приведены результаты расчетов модулей упругости Ag, рассчитанные в [180], при сравнении с результатами эксперимента [182]. Результаты расчетов модулей упругости Au методом однородной деформации с использованием потенциала [180] лучше согласуются с экспериментом [181], чем результаты вышеупомянутой работы [179].

Табл. 3.3. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные Pd ( $10^3\text{Н/м}^2$ )

| Номер сферы $n$ | [174]            |                 | [A31]            |                 | [177]            |                 |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                 | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
| 1               | 46123.4          | -5817.9         | 43169.6          | -2240.9         | 45933.6          | -5732.3         |
| 2               | 1482.9           | 21.7            | -2632.1          | 269.5           | 1454.9           | 23.9            |
| 3               | -504.3           | 99.2            | 162.1            | 52.4            | -515.4           | 98.7            |
| 4               | -518.0           | -14.6           | -222.0           | 48.9            | -501.7           | -15.0           |
| 5               | 419.8            | -10.6           | -225.8           | 14.5            | 417.7            | -9.9            |
| 6               | 51.4             | 17.9            | -8.4             | 3.8             | 46.9             | 18.0            |
| 7               | -319.4           | 2.9             | 20.1             | 4.9             | -310.7           | 2.5             |
| 8               | -28.7            | -10.4           | -                | -               | -27.4            | -10.5           |
| 9               | 221.6            | -2.9            | -                | -               | 213.7            | -2.6            |
| 10              | 74.3             | 6.0             | -                | -               | 72.2             | 6.2             |
| 11              | -                | -               | -                | -               | -133.5           | 3.9             |

Модули упругости  $\alpha$ -Fe, рассчитанные нами в [A11] по формулам (3.14)-(3.16), представлены в Табл. 3.1 при сопоставлении с экспериментальными данными [183] и с результатами расчетов [179] и [184]. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные  $\alpha$ -Fe на первых десяти координационных сферах, рассчитанные в [A11] с применением МППМ Анималу [133] и использованные в расчетах модулей упругости, приведены в Табл. 3.4. Из данных Табл. 3.1 видно, что результаты [A11] расчетов модулей упругости  $\alpha$ -Fe в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, и близки к результатам расчетов [184], где исходили из первых принципов в приближении локальной плотности (LDA) в рамках теории функционала плотности и динамической теории усредненного поля, которые позволяют рассчитывать электронные и структурные свойства материалов с учетом корреляции электронов и в парамагнитной, и в магнитноупорядоченной фазе. В работе [184] значения модулей упругости  $\alpha$ -Fe получены при длинноволновом приближении из теоретически рассчитанного фононного спектра. Также в приближении локальной плотности (LDA) в рамках теории функционала плотности и динамической теории усредненного поля авторы [184] рассчитали фононный спектр  $\gamma$ -Fe в направлениях  $\{100\}$  и  $\{110\}$  и, оценив скорости звуковых волн, получили значения модулей упругости, которые приведены в Табл.3.1. В указанной таблице рассчитанные значения модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  для  $\gamma$ -Fe приведены при сравнении с экспериментальными значениями [185], которые получены из измеренного фононного спектра.

Табл. 3.4. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные  $\alpha$ -Fe и Re ( $10^{-3}$ Н/м<sup>2</sup>)

| Номер сферы $n$ | $\alpha$ -Fe [A11] |                 | Re [A11]         |                 |
|-----------------|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                 | $\bar{\alpha}_n$   | $\bar{\beta}_n$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
| 1               | 63274.0            | -6956.0         | 461452.7         | -67507.0        |
| 2               | 15090.0            | -1608.0         | 240034.5         | -13643.5        |
| 3               | -2234.0            | 237.5           | 23131.7          | -1505.6         |
| 4               | -5.4               | -62.8           | -19863.3         | 824.9           |
| 5               | 894.4              | -38.8           | -21092.0         | -158.0          |
| 6               | -541.1             | 31.0            | 8872.0           | 367.9           |
| 7               | -299.2             | -22.5           | -10709.9         | -49.8           |
| 8               | 71.5               | -24.4           | -5329.2          | -264.1          |
| 9               | 278.6              | 10.3            | 5191.8           | 152.2           |
| 10              | -295.9             | 7.8             | -6296.8          | 53.9            |

Расчеты модулей упругости Mg, Zr и Ti с ГПУ структурой проведены в работе [186] по формулам (3.8) с применением МППМ Анималу. Модули упругости Mg, Zr и Ti, рассчитанные

в [186] при учете силовых постоянных на первых четырех координационных сферах, сравнивались с экспериментальными значениями [187,188]. В работе [186] сделан вывод, что расчет модулей упругости Mg методом модельного потенциала дает, так же как и расчет в [189] методом функционала плотности электронных состояний, удовлетворительное совпадение с экспериментом. Для Ti и Zr также получено удовлетворительное сходство рассчитанных значений модулей упругости с экспериментальными данными. Более близкими с экспериментом оказались значения модулей упругости  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ . Расхождение теоретических значений модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{44}$  от соответствующих экспериментальных значений не превышает 15%. Авторы [186] отметили, что подобное расхождение с экспериментальными значениями может быть обусловлено ограничением в расчетах модулей упругости четырьмя координационными сферами.

Модули упругости сплавов  $Pd_{1-x}Fe_x$  ( $x= 0.04, 0.1, 0.28$ ) с ГЦК структурой рассчитывались в работе [177] по формулам Сквайреса (3.6). Значения модулей упругости сплавов  $Pd_{1-x}Fe_x$  приведены в Табл.3.5 при сопоставлении с экспериментальными данными [190,191]. При этом силовые постоянные сплава находились усреднением силовых постоянных компонент по концентрации. Рассчитанные в [177] радиальные и тангенциальные силовые постоянные для Pd представлены в Табл. 3.3, а для Fe- $\gamma$  они представлены в Табл. 3.6. Силовые постоянные рассчитывались методом псевдопотенциала с учетом вкладов  $s$  и  $d$  электронов, и их достоверность проверялась расчетами фононных спектров и модулей упругости соответствующих металлов. Автор [177] заключил, что учет вкладов  $s$  и  $d$  электронов в сплавах на основе железа правомочен.

Табл. 3.5. Модули упругости ( $10^{11}$  н/м<sup>2</sup>) сплавов  $Pd_{1-x}Fe_x$  при  $T = 300$  К

|          | $x=0.04$        |                | $x=0.10$        |                | $x=0.28$        |                |
|----------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
|          | Расчет<br>[177] | Эксп.<br>[190] | Расчет<br>[177] | Эксп.<br>[190] | Расчет<br>[177] | Эксп.<br>[191] |
| $C_{11}$ | 1.71            | 2.30           | 1.72            | 2.29           | 1.79            | 1.40±0.20      |
| $C_{12}$ | 1.28            | 1.53           | 1.29            | 1.65           | 1.38            | 1.34±0.18      |
| $C_{44}$ | 1.01            | 0.78           | 1.00            | 0.86           | 0.99            | 0.80±0.02      |

Табл. 3.6. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные  $\gamma$ -Fe ( $10^{-3}\text{H}/\text{M}^2$ )

| Номер сферы $n$ | [177]            |                 | [A32]            |                 |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                 | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
| 1               | 42707.5          | -4250.9         | 46963.3          | -5135.6         |
| 2               | -886.2           | 149.9           | 2315.9           | 316.5           |
| 3               | 4.0              | 45.3            | -1951.6          | 1.4             |
| 4               | -196.6           | 27.5            | 1059.5           | 2.8             |
| 5               | -89.4            | 7.3             | -581.2           | 30.0            |
| 6               | 3.7              | 4.1             | -157.8           | -22.8           |
| 7               | -13.1            | 3.6             | -                | -               |

Методика расчетов силовых и модулей упругости ГЦК сплавов методом псевдопотенциала в рамках модели Де Лане предложена в работах [167,174], где МППМ Анималу [133,114] применен для сплавов Co-8ат.%Fe и Ni-45ат.%Pd. При этом радиальные и тангенциальные силовые постоянные сплава рассчитывались методом усреднения по концентрации силовых постоянных компонент. С использованием последних были построены фоновые спектры, функции плотности фоновых состояний, температурные зависимости теплоемкости и дебаевской температуры сплавов Co-8ат.%Fe и Ni-45ат.%Pd. Рассчитанные в [167,174] значения модулей упругости сплавов Co-8ат.%Fe и Ni-45ат.%Pd приведены в Табл. 3.7. Там же приведены значения модулей упругости сплава Co-8ат.%Fe, рассчитанные через силовые постоянные Борна-Кармана на первых четырех координационных сферах, которые извлечены из экспериментально измеренного фонового спектра [192]. Для этого сплава рассчитанное значение упругой постоянной  $C_{11}$ , близко к результату [192], а для остальных двух модулей упругости наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных значений с результатами эксперимента [192].

Табл.3.7. Модули упругости сплавов Co-8ат.%Fe и Ni-45ат.%Pd ( $10^{10}\text{H}/\text{M}^2$ )

| Сплав       | Ссылка      | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ |
|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| Co-8ат.%Fe  | [167]       | 21.8     | 16.7     | 8.3      |
|             | Эксп. [192] | 22.1     | 14.7     | 12.4     |
| Ni-45ат.%Pd | [174]       | 22.4     | 19.43    | 7.4      |

В данном параграфе дан обзор двух методик расчета динамики кристаллической решетки: модели Борна-Кармана и модели Де Лане. Эти модели отличаются определениями силовых



постоянных межатомного взаимодействия. В модели Борна-Кармана силовые постоянные имеют вид тензора, а в модели Де Лане они определяются через первые и вторые производные парного потенциала межатомного взаимодействия, которые именуется как тангенциальные и радиальные силовые постоянные. Однако между этими двумя определениями ними существует взаимосвязь, которую можно использовать при сравнении результатов этих двух методик расчета.

Сравнение результатов расчетов силовых постоянных для конкретного металла с использованием различных видов модельного потенциала показывает, что наборы силовых постоянных в общем случае различаются, за исключением силовых постоянных на первой координационной сфере. Этот факт можно объяснить тем, что взаимодействие атома, находящегося в начале отсчета, и его ближайшего атома наиболее сильное, и энергия этого взаимодействия учитывается в форм-факторе модельного потенциала. Методом доказательства достоверности теоретически определенных силовых постоянных является расчет по ним фононного спектра данного металла и сравнение с экспериментальным спектром. Из рассчитанного фононного спектра в длинноволновом приближении можно оценить модули упругости металла и сравнить с соответствующими экспериментальными значениями. В общем, можно констатировать, что метод псевдопотенциала позволяет оценить силовые и модули упругости металлов и сплавов.

Из приведенных результатов расчетов модулей упругости кубических металлов и сплавов методом псевдопотенциала можно заключить, что значение  $C_{11}$  почти всегда близко к экспериментальному значению, а какое либо из  $C_{12}$  и  $C_{44}$  заметно отличается от экспериментального значения.

На примере расчетов модулей упругости  $\gamma$ -Fe видно, что теория псевдопотенциала не уступает теории функционала плотности электронных состояний в расчетах динамики решетки, и предоставляет информацию о силовых постоянных межатомного взаимодействия.

#### **§3.4. Выражения динамических матриц и модулей упругости ОЦК, ГЦК металлов и сплавов с учетом взаимодействия в произвольной координационной сфере и их применение**

В модели Де Лане [166] нами получены элементы динамической матрицы для ОЦК структуры через силовые постоянные на первых десяти координационных сферах  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  ( $n=1, \dots, 10$ ) в виде [A9]:

$$D_{11} = 8\bar{\beta}_1(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + \frac{8}{3}(\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1)(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + 2\bar{\beta}_2[3 - (C_{21} + C_{22} + C_{23})] + 2(\bar{\alpha}_2 - \bar{\beta}_2)(1 - C_{21}) + 4\bar{\beta}_3[3 - (C_{21}C_{22} + C_{21}C_{23} + C_{22}C_{23})] +$$

$$\begin{aligned}
& +2(\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3)[2 - (C_{21}C_{22} + C_{21}C_{23})] + 8\bar{\beta}_4[3 - (C_{31}C_{12}C_{13} + C_{11}C_{32}C_{13} + C_{11}C_{12}C_{33})] + \\
& +(\bar{\alpha}_4 - \bar{\beta}_4)\left\{\frac{72}{11}(1 - C_{31}C_{12}C_{13}) + \frac{8}{11}[2 - (C_{11}C_{32}C_{13} + C_{11}C_{12}C_{33})]\right\} + \\
& +8\bar{\beta}_5(1 - C_{21}C_{22}C_{23}) + \frac{8}{3}(\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5)(1 - C_{21}C_{22}C_{23}) + \\
& +2\bar{\beta}_6[3 - (C_{41} + C_{42} + C_{43})] + 2(\bar{\alpha}_6 - \bar{\beta}_6)(1 - C_{41}) + \\
& +8\bar{\beta}_7[3 - (C_{31}C_{32}C_{13} + C_{31}C_{12}C_{33} + C_{11}C_{32}C_{33})] + \\
& +(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)\left\{\frac{8}{19}(1 - C_{11}C_{32}C_{33}) + \frac{72}{19}[2 - (C_{31}C_{32}C_{13} + C_{31}C_{12}C_{33})]\right\} + \\
& +4\bar{\beta}_8[6 - (C_{41}C_{22} + C_{41}C_{23} + C_{21}C_{42} + C_{21}C_{43} + C_{42}C_{23} + C_{22}C_{43})] + \\
& +4(\bar{\alpha}_8 - \bar{\beta}_8)\left\{\frac{4}{5}[2 - (C_{41}C_{22} + C_{41}C_{23})] + \frac{1}{5}[2 - (C_{21}C_{42} + C_{21}C_{43})]\right\} + \\
& +8\bar{\beta}_9[3 - (C_{41}C_{22}C_{23} + C_{21}C_{22}C_{43} + C_{21}C_{42}C_{23})] + \\
& +8(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)\left\{\frac{2}{3}(1 - C_{41}C_{22}C_{23}) + \frac{1}{6}[2 - (C_{21}C_{22}C_{43} + C_{21}C_{42}C_{23})]\right\} + \\
& +8\bar{\beta}_{10}(1 - C_{31}C_{32}C_{33}) + \frac{8}{3}(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})(1 - C_{31}C_{32}C_{33}) + \\
& +8\bar{\beta}_{10}[3 - (C_{51}C_{12}C_{13} + C_{11}C_{52}C_{13} + C_{11}C_{12}C_{53})] + \\
& +(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})\left\{\frac{200}{27}(1 - C_{51}C_{12}C_{13}) + \frac{8}{27}[2 - (C_{11}C_{52}C_{13} + C_{11}C_{12}C_{53})]\right\}. \quad (3.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{12} = & \frac{8}{3}(\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1)S_{11}S_{12}C_{13} + 2(\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3)S_{21}S_{22} + \\
& +8(\bar{\alpha}_4 - \bar{\beta}_4)\left\{\frac{1}{11}S_{11}S_{12}C_{33} + \frac{3}{11}(S_{31}S_{12}C_{13} + S_{11}S_{32}C_{13})\right\} + \\
& +\frac{8}{3}(\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5)S_{21}S_{22}C_{23} + 8(\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7)\left\{\frac{9}{19}S_{31}S_{32}C_{13} + \frac{3}{19}(S_{31}S_{12}C_{33} + S_{11}S_{32}C_{33})\right\} + \\
& +\frac{8}{5}(\bar{\alpha}_8 - \bar{\beta}_8)(S_{41}S_{22} + S_{21}S_{42}) + 8(\bar{\alpha}_9 - \bar{\beta}_9)\left\{\frac{1}{6}S_{21}S_{22}C_{43} + \frac{1}{3}(S_{41}S_{22}C_{23} + S_{21}S_{42}C_{23})\right\} + \\
& +\frac{8}{3}(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})S_{31}S_{32}C_{33} + 8(\bar{\alpha}_{10} - \bar{\beta}_{10})\left\{\frac{1}{27}S_{11}S_{12}C_{53} + \frac{5}{27}(S_{51}S_{12}C_{13} + S_{11}S_{52}C_{13})\right\}, \quad (3.27)
\end{aligned}$$

где  $C_{1i} = \cos(aq_i/2)$ ,  $S_{1i} = \sin(aq_i/2)$ ,  $C_{2i} = \cos(aq_i)$ ,  $S_{2i} = \sin(aq_i)$ ,  $C_{3i} = \cos(3aq_i/2)$ ,  $S_{3i} = \sin(3aq_i/2)$ ,  $C_{4i} = \cos(2aq_i)$ ,  $S_{4i} = \sin(2aq_i)$ ,  $C_{5i} = \cos(5aq_i/2)$ ,  $S_{5i} = \sin(5aq_i/2)$ ,  $i=1,2,3$  и  $a$ -параметр решетки. (Приложении I дан вывод элементов  $D_{11}$  и  $D_{12}$  для первой координационной сферы.)

Выражения для расчетов модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  можно получить из выражений для элементов динамической матрицы  $D_{ij}$  при длинноволновом приближении  $q \rightarrow 0$ . Сначала получают выражения  $D_{ij}$  в направлениях  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  в пространстве  $\mathbf{q}$  и сопоставляются с аналогичными выражениям (2.25) для элементов динамической матрицы в модели Борна-Бегби. В результате получают следующие выражения для модулей упругости ОЦК структур [A9]:

$$\begin{aligned}
c_{11} &= \frac{1}{2a} \left[ \frac{4}{3} \bar{\alpha}_1 + \frac{8}{3} \bar{\beta}_1 + 4\bar{\alpha}_2 + 8\bar{\alpha}_3 + 8\bar{\beta}_3 + \frac{332}{11} \bar{\alpha}_4 + \frac{152}{11} \bar{\beta}_4 + \frac{16}{3} \bar{\alpha}_5 + \frac{32}{3} \bar{\beta}_5 + 16\bar{\alpha}_6 + \frac{652}{19} \bar{\alpha}_7 + \right. \\
&+ \left. \frac{792}{19} \bar{\beta}_7 + \frac{272}{5} \bar{\alpha}_8 + \frac{128}{5} \bar{\beta}_8 + 48\bar{\alpha}_9 + 48\bar{\beta}_9 + 12\bar{\alpha}_{10} + 24\bar{\beta}_{10} + \frac{2508}{37} \bar{\alpha}_{10} + \frac{408}{27} \bar{\beta}_{10} \right]; \\
c_{12} &= \frac{1}{a} \left[ \frac{2}{3} \bar{\alpha}_1 - \frac{8}{3} \bar{\beta}_1 - 2\bar{\beta}_2 + 2\bar{\alpha}_3 - 10\bar{\beta}_3 + \frac{38}{11} \bar{\alpha}_4 - \frac{280}{11} \bar{\beta}_4 + \frac{8}{3} \bar{\alpha}_5 - \frac{32}{3} \bar{\beta}_5 - 8\bar{\beta}_6 + \frac{198}{19} \bar{\alpha}_7 - \right. \\
&- \left. \frac{920}{19} \bar{\beta}_7 + \frac{32}{5} \bar{\alpha}_8 - \frac{232}{5} \bar{\beta}_8 + 12\bar{\alpha}_9 - 60\bar{\beta}_9 + 6\bar{\alpha}_{10} - 24\bar{\beta}_{10} + \frac{102}{27} \bar{\alpha}_{10} - \frac{1560}{27} \bar{\beta}_{10} \right]; \\
c_{44} &= \frac{1}{2a} \left[ \frac{4}{3} \bar{\alpha}_1 + \frac{8}{3} \bar{\beta}_1 + 4\bar{\beta}_2 + 4\bar{\alpha}_3 + 12\bar{\beta}_3 + \frac{76}{11} \bar{\alpha}_4 + \frac{408}{11} \bar{\beta}_4 + \frac{16}{3} \bar{\alpha}_5 + \frac{32}{3} \bar{\beta}_5 + 16\bar{\beta}_6 + \frac{316}{19} \bar{\alpha}_7 + \right. \\
&+ \left. \frac{1048}{19} \bar{\beta}_7 + \frac{64}{5} \bar{\alpha}_8 + \frac{336}{5} \bar{\beta}_8 + 24\bar{\alpha}_9 + 72\bar{\beta}_9 + 12\bar{\alpha}_{10} + 24\bar{\beta}_{10} + \frac{204}{27} \bar{\alpha}_{10} + \frac{2712}{27} \bar{\beta}_{10} \right]. \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Апробация этих выражений проведена в [А9] расчетами модулей упругости щелочных металлов методом псевдопотенциала при сопоставлении с экспериментальными данными.

Аналогично общим формулам (3.5) Сквайреса [160] для элементов динамической матрицы ГЦК и ОЦК кристаллов мы обобщили выражение (3.9) с (3.26), выражение (3.10) с (3.27) и получили общие выражения для элементов динамической матрицы ГЦК и ОЦК кристаллов в виде [А31]:

$$\begin{aligned}
D_{11} &= \frac{1}{6} \sum_n N_n \{ \bar{\beta}_n [6 - C_{h1}C_{k2}C_{l3} - C_{h1}C_{l2}C_{k3} - C_{k1}C_{h2}C_{l3} - C_{k1}C_{l2}C_{h3} - \\
&- C_{l1}C_{h2}C_{k3} - C_{l1}C_{k2}C_{h3}] + \frac{(\bar{\alpha}_n - \bar{\beta}_n)}{h^2 + k^2 + l^2} [h^2(2 - C_{h1}C_{k2}C_{l3} - C_{h1}C_{l2}C_{k3}) + \\
&+ k^2(2 - C_{k1}C_{h2}C_{l3} - C_{k1}C_{l2}C_{h3}) + l^2(2 - C_{l1}C_{h2}C_{k3} - C_{l1}C_{k2}C_{h3})] \}; \\
D_{11} &= D_{22} = D_{33}; \quad (3.29)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{12} &= \frac{1}{6} \sum_n N_n \frac{(\bar{\alpha}_n - \bar{\beta}_n)}{h^2 + k^2 + l^2} \{ hk(S_{h1}S_{k2}C_{l3} + S_{k1}S_{h2}C_{l3}) + hl(S_{h1}S_{l2}C_{k3} + S_{l1}S_{h2}C_{k3}) + \\
&+ kl(S_{k1}S_{l2}C_{h3} + S_{l1}S_{k2}C_{h3}) \};
\end{aligned}$$

$$D_{12} = D_{23} = D_{13}, \quad (3.30)$$

где  $N_n$ -число атомов на  $n$ -ой координационной сфере,  $h, k, l$ - координаты атомов, как в формуле (3.3),  $C_{hj} = \cos(haq_j/2)$ ,  $C_{kj} = \cos(kaq_j/2)$ ,  $C_{lj} = \cos(laq_j/2)$ ,  $S_{hj} = \sin(haq_j/2)$ ,  $S_{kj} = \sin(kaq_j/2)$ ,  $S_{lj} = \sin(laq_j/2)$ ,  $j=1,2,3$  ( $q_1 = q_x$ ;  $q_2 = q_y$ ;  $q_3 = q_z$ ),  $a$ -параметр решетки.

Для вывода выражений модулей упругости  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  мы в длинноволновом приближении  $q \rightarrow 0$  выразили элементы динамической матрицы  $D_{ij}$  в направлениях  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  в пространстве  $\mathbf{q}$  и сопоставили с выражениями (2.24) и (2.25) элементов динамической матрицы в модели Борна-Бегби. В результате для ОЦК структуры получены выражения [А31]:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= \frac{1}{12a} \sum_n N_n \left\{ \bar{\beta}_n (h^2 + k^2 + l^2) + [\bar{\alpha}_n - \bar{\beta}_n] \frac{h^4 + k^4 + l^4}{h^2 + k^2 + l^2} \right\}; \\
C_{44} &= \frac{1}{12a} \sum_n N_n \left\{ \bar{\beta}_n (h^2 + k^2 + l^2) + [\bar{\alpha}_n - \bar{\beta}_n] \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right\}; \\
C_{12} + C_{44} &= \frac{1}{6a} \sum_n N_n [\bar{\alpha}_n - \bar{\beta}_n] \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (3.31)
\end{aligned}$$

Для ГЦК структуры результаты расчетов  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  нужно умножить на 2.

Достоверность выражений (3.31) проверялась в [A31] расчетами модулей упругости щелочных и некоторых переходных металлов методом псевдопотенциала при сопоставлении с экспериментальными данными. В расчетах модулей упругости ГЦК металлов применялся МППМ Анималу [133,134]. Формфактор незранированного МППМ Анималу имеет вид [133]:

$$W^{bare}(\mathbf{q}) = F(\mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F + \mathbf{q}) + B(\mathbf{q}). \quad (3.32)$$

$$B(\mathbf{q}) = -\frac{8\pi A_2}{\Omega_0 q^3} \left[ \sin(qR_m) - qR_m \cos(qR_m) - \frac{8\pi Z}{\Omega_0 q^2} \cos(qR_m) \right] + \\ + \left[ \frac{4\pi |E_c|}{\Omega_0 q^3} - \frac{24\pi Z \alpha_{eff}}{\Omega_0 q^2 (qR_c)^3} \right] [\sin(qR_c) - qR_c \cos(qR_c)]. \quad (3.33)$$

Для  $|\mathbf{k}_F + \mathbf{q}| = k_F$

$$F(\mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F + \mathbf{q}) = -\frac{4\pi R_m^3}{\Omega_0} \sum_l (2l+1)(A_l - C) [j_l^2(x) - j_{l-1}(x)j_{l+1}(x)] R_l(\cos\theta),$$

для  $|\mathbf{k}_F + \mathbf{q}| \neq k_F$

$$F(\mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F + \mathbf{q}) = -\frac{8\pi R_m^3}{\Omega_0(x^2 - y^2)} \sum_l (2l+1)(A_l - C) [xj_{l+1}(x)j_l(y) - j_{l+1}(y)j_l(x)] R_l(\cos\theta'), \quad (3.34)$$

где  $x = k_F R_m, y = |\mathbf{k}_F - \mathbf{q}| R_m, C = \frac{z}{R_m}, \cos\theta = \left(1 - \frac{q^2}{2k_F^2}\right), \cos\theta' = \frac{(x^2 + y^2 - (qR_m)^2)}{2xy}$ ,

$j_l$  - сферические функции Бесселя,  $R_l(\cos\theta)$  - полиномы Лежандра,  $\Omega_0$  - атомный объём.

Экранированный квазилокальный формфактор получается делением незранированного потенциала  $W^{bare}$  на диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(q)$ :

$$W(q) = \frac{W^{bare}(q)}{\varepsilon(q)}. \quad (3.35)$$

Как упомянуто в §3.3, этот же потенциал применялся в [174] при расчете модулей упругости Ni и Pd. Из Табл.3.1 видно, что для никеля результаты расчетов [A31] модулей упругости  $C_{11}, C_{12}$  по формулам (3.31) лучше совпадают с экспериментом [176], чем результаты расчетов работы [174], хотя в обоих случаях использовался МППМ Анималу [133]. Значения силовых постоянных никеля, рассчитанные в [A31] почти совпадают с соответствующими значениями, рассчитанными в [174], что видно из данных Табл. 3.2. Из данных Табл. 3.3 можно заключить, что для Pd результаты расчетов радиальных и тангенциальных силовых постоянных, полученных в [174] и [A31] с применением МППМ Анималу, хорошо согласуются между собой, и рассчитанные по ним значения модулей упругости близки к экспериментальным данным [175], согласно данным Табл. 3.1.

В [A31] для Cu с применением МППМ Анималу [133] не удалось достичь согласия с экспериментом [181], но с применением потенциала Мориарти [193] удалось приблизиться к экспериментальным данным, что представлено в Табл.3.1. Из результатов расчетов модулей

упругости меди методом однородной деформации с использованием голого ионного модельного потенциала с одним параметром [180] видно, что расчетное значение  $C_{44}$  ближе к экспериментальным, чем результат [A31] для  $C_{44}$ . А для серебра подходящим оказался МППМ Анималу, так как результаты [A31] расчетов  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  более близки к эксперименту [182], чем результаты расчетов, полученные при использовании голого ионного потенциала с одним параметром [180].

В Табл. 3.6 приведены силовые постоянные  $\gamma$ -Fe, рассчитанные нами в [A32] с применением МППМ Анималу. Для сравнения там же приведены радиальные и тангенциальные силовые постоянные  $\gamma$ -Fe, рассчитанные в [177], где парное взаимодействие атомов выражено с учетом  $s$ - $s$ ,  $d$ - $d$ ,  $s$ - $d$  вкладов, а наложение  $d$ -состояний соседних ионов и  $s$ - $d$  гибридизация учтены в приближении [178]. Видно, что только на первой сфере сравниваемые величины находятся в согласии. С применением силовых постоянных из [A32], которые приведены в Табл. 3.6, мы рассчитали модули упругости  $\gamma$ -Fe по формулам (3.31) и представили в Табл. 3.1, откуда видно, что полученные значения  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  близки к экспериментальным данным [185].

В наших работах [A9,A31] на примере щелочных металлов Li, Na, K, Rb и Cs, расчетами модулей упругости с использованием модельного потенциала Ашкрофта [194,195] были апробированы формулы (3.28) для ОЦК металлов и общие формулы (3.31). Результаты этих работ идентичны и приведены в Табл.3.8 в сопоставлении с результатами расчетов других авторов и с экспериментальными данными.

Табл. 3.8. Результаты расчетов модулей упругости щелочных металлов ( $10^{10}$ Н/м<sup>2</sup>)

| Металл | Ссылки            | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ |
|--------|-------------------|----------|----------|----------|
| Li     | [A9,A31]          | 1.480    | 1.297    | 1.056    |
|        | [173]             | 4.055    | 3.377    | 1.562    |
|        | [197]             | 1.362    | 1.151    | 0.901    |
|        | Эксп.(78К) [196]  | 1.486    | 1.274    | 1.048    |
| Na     | [A9,A31]          | 1.005    | 0.834    | 0.633    |
|        | [173]             | 1.008    | 0.842    | 0.637    |
|        | Эксп.(78К) [198]  | 0.993    | 0.823    | 0.56     |
| K      | [A9,A31]          | 0.414    | 0.350    | 0.262    |
|        | [173]             | 0.413    | 0.345    | 0.268    |
|        | Эксп.(4.2К) [199] | 0.416    | 0.341    | 0.286    |
| Rb     | [A9,A31]          | 0.296    | 0.259    | 0.194    |
|        | [173]             | 0.283    | 0.235    | 0.190    |

|    |                  |       |       |       |
|----|------------------|-------|-------|-------|
|    | Экс. (80К) [200] | 0.296 | 0.250 | 0.171 |
| Cs | [A9,A31]         | 0.218 | 0.183 | 0.142 |
|    | [173]            | 0.221 | 0.185 | 0.143 |
|    | Экс.(78К)[201]   | 0.247 | 0.206 | 0.148 |

Из обзора данных Табл. 3.8, можно сделать вывод, что модельный потенциал Ашкрофта приемлем для расчетов модулей упругости щелочных металлов. В случае Li мы варьировали параметр  $r_c$  потенциала Ашкрофта до наилучшей сходимости результатов расчета модулей упругости с экспериментальными значениями [196] и выбрали значение  $r_c=1.284$ , при котором получены значения модулей упругости, приведенные в Табл. 3.8. Из данных этой таблицы видно, что значения модулей упругости лития  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , рассчитанные в работе [173] по формулам Сквайреса (3.6) с применением потенциала Ашкрофта, сильно расходятся с экспериментом, что можно объяснить выбранным там значением параметра  $r_c=1.678$ . В [197] рассчитаны модули упругости лития с применением модифицированного встроенного аналитического потенциала, которые хуже согласуются с экспериментом [196], чем модули упругости, рассчитанные в [A9,A31]. Авторы [197] не указали каким методом рассчитаны модули упругости, хотя они пользовались силовыми постоянными Борна-Кармана.

Табл. 3.9. Радиальные  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальные  $\bar{\beta}_n$  силовые постоянные Na ( $10^{-3}$  Н/м)

| Номер сферы $n$ | $\bar{\alpha}_n$ |         | $\bar{\beta}_n$ |         |
|-----------------|------------------|---------|-----------------|---------|
|                 | [A9,A31]         | [173]   | [A9,A31]        | [173]   |
| 1               | 4762.06          | 4764.66 | -311.08         | -310.61 |
| 2               | 943.85           | 940.68  | 72.46           | 72.47   |
| 3               | -164.58          | -163.24 | 7.41            | 7.41    |
| 4               | 20.74            | 20.48   | -0.02           | -0.14   |
| 5               | 21.85            | 22.39   | 1.01            | 0.82    |
| 6               | -13.70           | -13.68  | 1.25            | 1.17    |
| 7               | -11.42           | -11.23  | -0.00           | -0.11   |
| 8               | -7.22            | -7.00   | -0.27           | -0.34   |
| 9               | 5.08             | 5.25    | -0.25           | -0.30   |
| 10              | 4.62             | 4.62    | 0.08            | 0.04    |
| 11              | 5.09             | -       | -0.17           | -       |
| 12              | -1.71            | -       | 0.16            | -       |

Из данных Табл. 3.8 видно, что для Na, K, Rb и Cs результаты [A9,A31] расчетов модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  близки к соответствующим результатам [173] и согласуются с экспериментальными данными [198-201]. Значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных для каждого из этих металлов, рассчитанные в [A9,A31] и [173] с применением модельного потенциала Ашкрофта очень близки, что продемонстрировано на примере натрия в Табл. 3.9. Авторы [173] преобразовали значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных в силовые постоянные Борна-Кармана и по формулам Сквайреса (3.6) рассчитали модули упругости Na, K, Rb и Cs, которые приведены в табл. 3.8. Ввиду того, что значения последних согласуются с соответствующими результатами расчетов по общим формулам (3.31), можно констатировать формулы (3.31) и (3.6) равносильны в случае расчетов модулей упругости щелочных металлов.

В [A4] мы по формулам (3.11) с применением МППМ Анималу рассчитали модули упругости некоторых сплавов, которые приведены в Табл. 3.10 при сопоставлении с соответствующими экспериментальными данными. При этом силовые постоянные сплава рассчитывались усреднением силовых постоянных компонентов по формулам:

$$\bar{\alpha}_n^{\text{сплав}} = \sum_j \bar{\alpha}_{nj} C_j, \quad \bar{\beta}_n^{\text{сплав}} = \sum_j \bar{\beta}_{nj} C_j, \quad (3.36)$$

где  $C_j$ -атомная концентрация  $j$ - той компоненты,  $n$ - номер координационной сферы. Обозрев данные Табл. 3.10, можно сделать вывод, что результаты расчетов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [202-213]. Отметим, что расчеты модулей упругости для приведенных сплавов по общим формулам (3.31) дают те же результаты, что и расчеты по формулам (3.11) для ГЦК структуры.

Табл.3.10. Результаты расчетов модулей упругости некоторых ГЦК сплавов ( $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>)

| Сплав                                   | Ссылки     | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ |
|---|------------|----------|----------|----------|
| Cu <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub>   | [A4]       | 14.7     | 13.0     | 5.0      |
|   | Эксп.[202] | 14.5     | 10.7     | 7.1      |
| Ni <sub>0.804</sub> Cr <sub>0.196</sub> | [A4]       | 24.5     | 19.1     | 8.8      |
|   | Эксп.[203] | 24.7     | 15.4     | 12.2     |
| Ni <sub>0.502</sub> Fe <sub>0.498</sub> | [A4]       | 20.7     | 14.1     | 7.4      |
|   | Эксп.[204] | 20.5     | 14.6     | 10.8     |
| Ni <sub>0.738</sub> Fe <sub>0.262</sub> | [A4]       | 22.4     | 16.3     | 7.8      |
|   | Эксп.[205] | 23.0     | 14.4     | 11.9     |

|   |            |      |      |      |
|---|------------|------|------|------|
| Ni <sub>0.892</sub> Fe <sub>0.108</sub>   | [A4]       | 23.0 | 18.1 | 8.6  |
|   | Эксп.[206] | 25.5 | 15.3 | 13.0 |
| Fe <sub>0.76</sub> Cr <sub>0.12</sub> Ni <sub>0.12</sub>                        | [A4]       | 22.9 | 15.0 | 8.2  |
|   | Эксп.[206] | 23.3 | 16.3 | 12.3 |
| Fe <sub>0.705</sub> Cr <sub>0.175</sub> Ni <sub>0.120</sub>                     | [A4]       | 22.2 | 15.2 | 8.2  |
|   | Эксп.[208] | 21.6 | 14.4 | 12.9 |
| Fe <sub>0.685</sub> Cr <sub>0.145</sub> Ni <sub>0.145</sub> Mo <sub>0.025</sub> | [A4]       | 22.6 | 12.9 | 7.3  |
|   | Эксп.[203] | 20.4 | 13.4 | 12.9 |

Расчеты силовых и модулей упругости ОЦК сплавов Fe-3, 5 и 7 ат.%Re с применением МППМ Анималу по формулам (3.14)-(3.16) нами проведены в [A11]. Результаты расчетов представлены в Табл. 3.11. Силовые постоянные данных сплавов рассчитывались усреднением по концентрации радиальных и тангенциальных силовых постоянных Fe и Re, которые представлены в Табл. 3.4. При этом силовые постоянные Re вычислялись в матрице железа. Рассчитанные значения модулей упругости сплавов Fe-3,5,7ат.%Re применялись в учете статических смещений в интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей данными сплавами [A11].

Табл. 3.11. Значения модулей упругости сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re [A11].

| Сплав      | Модули упругости<br>(10 <sup>10</sup> н/м <sup>2</sup> ) |                 |                 |
|------------|--|-----------------|-----------------|
|            | C <sub>11</sub>  | C <sub>12</sub> | C <sub>44</sub> |
| Fe 3ат.%Re | 24.9   | 15.2            | 12.8            |
| Fe 5ат.%Re | 24.1   | 14.7            | 12.2            |
| Fe 7ат.%Re | 23.3   | 14.1            | 12.1            |

### §3.5. Выражения динамических матриц и модулей упругости ГПУ металлов в модели Де Лане с учетом вклада восьми координационных сфер

Ввиду наличия двух атомов элементарной ячейке ГПУ структуры динамическая матрица имеет блочный вид:

$$D(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} D^{AA} & D^{AB} \\ D^{AB*} & D^{AA} \end{bmatrix}, \quad (3.37)$$



где  $D^{AA} = \begin{bmatrix} D_{xx}^{AA} & D_{xy}^{AA} & D_{xz}^{AA} \\ D_{yx}^{AA} & D_{yy}^{AA} & D_{yz}^{AA} \\ D_{zx}^{AA} & D_{zy}^{AA} & D_{zz}^{AA} \end{bmatrix}$ ,  $D^{AB} = \begin{bmatrix} D_{xx}^{AB} & D_{xy}^{AB} & D_{xz}^{AB} \\ D_{yx}^{AB} & D_{yy}^{AB} & D_{yz}^{AB} \\ D_{zx}^{AB} & D_{zy}^{AB} & D_{zz}^{AB} \end{bmatrix}$ , блочный элемент  $D^{AB*}$

комплексно-сопряжен к  $D^{AB}$ .

В рамках модели Де Лане [166] для ГПУ структуры нами были получены выражения динамических матриц с использованием радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  силовых постоянных на первых восьми координационных сферах в виде [A23]:

$$\begin{aligned}
D_{xx}^{AA} &= -6\beta_1 - (\alpha_1 - \beta_1) \frac{a^2}{\frac{a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}} - \beta_2 \left\{ 6 - 2\cos(aq_x) - 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right\} - \\
&- (\alpha_2 - \beta_2) \left\{ 2[1 - \cos(aq_x)] + \left[ 1 - \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right] \right\} - \\
&- 6\beta_3 - \frac{4a^2}{\frac{4a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}} (\alpha_3 - \beta_3) - 2\beta_4 \{1 - \cos(cq_z)\} - 12\beta_5 - (\alpha_5 - \beta_5) \frac{14a^2}{\frac{7a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}} - \\
&- \beta_6 \left\{ 6 - 4\cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) - 2\cos(a\sqrt{3}q_y) \right\} - \\
&- 3(\alpha_6 - \beta_6) \left\{ 1 - \cos\left(\frac{3a}{2}q_x\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right\} - \\
&- \beta_7 \left\{ 12 - \left[ 4\cos(aq_x) + 8\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right] \cos(cq_z) \right\} - \\
&- (\alpha_7 - \beta_7) \frac{a^2}{a^2+c^2} \left\{ 4[1 - \cos(aq_x)\cos(cq_z)] + 2 \left[ 1 - \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \cos(cq_z) \right] \right\} - \\
&- \beta_8 \{6 - 2\cos(2aq_x) - 4\cos(aq_x)\cos(a\sqrt{3}q_y)\} - \\
&- (\alpha_8 - \beta_8) \{2[1 - \cos(2aq_x)] + [1 - \cos(aq_x)\cos(a\sqrt{3}q_y)]\}; \\
D_{xx}^{AB} &= \beta_1 \left[ 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} + 2e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + (\alpha_1 - \beta_1) \frac{a^2}{\frac{a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \left\{ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) \right\} + \\
&+ \beta_3 \left\{ \left[ 4\cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} + 2e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) \right\} + \frac{4a^2}{\frac{4a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}} (\alpha_3 - \beta_3) \left\{ \cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) \right\} + \\
&+ \beta_5 \left\{ 4\cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) \left[ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}q_y} + \cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} + \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \right] \right\} + \\
&+ (\alpha_5 - \beta_5) \frac{a^2}{\frac{7a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \left\{ \left[ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}q_y} \right] + 4 \left[ \cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} \right] + 9 \left[ \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \right] \right\} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right); \\
D_{xy}^{AA} &= -(\alpha_2 - \beta_2) \sqrt{3} \sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) - \sqrt{3}(\alpha_6 - \beta_6) \sin\left(\frac{3aq_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) - \\
&- (\alpha_7 - \beta_7) \frac{2\sqrt{3}a^2}{a^2+c^2} \sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \cos(cq_z) - (\alpha_8 - \beta_8) \sqrt{3} \sin(aq_x) \sin(a\sqrt{3}q_y); \\
D_{xy}^{AB} &= -(\alpha_1 - \beta_1) \frac{ia^2}{\sqrt{3}\left(\frac{a^2+c^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(\alpha_3 - \beta_3) \frac{4ia^2}{\sqrt{3}\left(\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \sin(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}qy} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) - \\
& -(\alpha_5 - \beta_5) \frac{ia^2}{\sqrt{3}\left(\frac{7a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \left\{ 5\sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}qy} - 8\sin(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}qy} - 3\sin\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}qy} \right\} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right); \\
D_{xz}^{AA} &= -(\alpha_7 - \beta_7) \frac{4ac}{a^2+c^2} \left\{ \sin(aq_x) + \sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) \right\} \sin(cq_z); \\
D_{xz}^{AB} &= -(\alpha_1 - \beta_1) \frac{ac}{\left(\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}qy} \sin\left(\frac{cq_z}{2}\right) - \\
& -(\alpha_3 - \beta_3) \frac{2ac}{\left(\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \sin(aq_x) e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}qy} \sin\left(\frac{cq_z}{2}\right) - \\
& -(\alpha_5 - \beta_5) \frac{ac}{\left(\frac{7a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \left\{ \sin\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}qy} + 2\sin(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}qy} + 3\sin\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}qy} \right\} \sin\left(\frac{cq_z}{2}\right); \\
D_{yy}^{AA} &= -6\beta_1 - (\alpha_1 - \beta_1) \frac{a^2}{\left(\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} - \beta_2 \left\{ 6 - 2\cos(aq_x) - 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) \right\} - \\
& -3(\alpha_2 - \beta_2) \left\{ 1 - \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) \right\} - \\
& -6\beta_3 - \frac{4a^2}{\left(\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} (\alpha_3 - \beta_3) - 2\beta_4 \{1 - \cos(cq_z)\} - 12\beta_5 - (\alpha_5 - \beta_5) \frac{14a^2}{\frac{7a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} - \\
& -\beta_6 \left\{ 6 - 4\cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) - 2\cos(a\sqrt{3}qy) \right\} - \\
& -(\alpha_6 - \beta_6) \left\{ \left[ 1 - \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) \right] + 2[1 - \cos(a\sqrt{3}qy)] \right\} - \\
& -\beta_7 \left\{ 12 - \left[ 4\cos(aq_x) + 8\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) \right] \cos(cq_z) \right\} - \\
& -(\alpha_7 - \beta_7) \frac{6a^2}{a^2+c^2} \left\{ 1 - \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}qy\right) \cos(cq_z) \right\} - \\
& -\beta_8 \{6 - 2\cos(2aq_x) - 4\cos(aq_x)\cos(a\sqrt{3}qy)\} - (\alpha_8 - \beta_8) \{3[1 - \cos(aq_x)\cos(a\sqrt{3}qy)]\}; \\
D_{yy}^{AB} &= \beta_1 \left[ 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}qy} + 2e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}qy} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& +(\alpha_1 - \beta_1) \frac{a^2}{3\left(\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} \left[ 2e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}qy} + \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}qy} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& +\beta_3 \left[ 4\cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}qy} + 2e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}qy} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& +\frac{4a^2}{3\left(\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)} (\alpha_3 - \beta_3) \left\{ \cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}qy} + 2e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}qy} \right\} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& +4\beta_5 \left\{ \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) \left[ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}qy} + \cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}qy} + \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}qy} \right] \right\} + \\
& +(\alpha_5 - \beta_5) \frac{a^2}{\frac{7a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \left\{ \frac{25}{3} \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}qy} + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{16}{3} \cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} + \frac{1}{3} \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \left\} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right); \\
D_{yz}^{AA} & = -(\alpha_7 - \beta_7) \frac{4ac}{a^2+c^2} \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \sin(cq_z); \\
D_{yz}^{AB} & = -(\alpha_1 - \beta_1) \frac{iac}{\sqrt{3}\left(\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} \left\{ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} - e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} \right\} \sin\left(\frac{cq_z}{2}\right) - \\
& - \frac{2iac}{\sqrt{3}\left(\frac{4a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} (\alpha_3 - \beta_3) \left\{ \cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} - e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} \right\} \sin\left(\frac{cq_z}{2}\right) - \\
& - (\alpha_5 - \beta_5) \frac{iac}{\sqrt{3}\left(\frac{7a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} \left\{ 5\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}q_y} - 4\cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} - \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \right\} \sin\left(\frac{cq_z}{2}\right); \\
D_{zz}^{AA} & = -6\beta_1 - (\alpha_1 - \beta_1) \frac{3c^2}{2\left(\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} - \beta_2 \left\{ 6 - 2\cos(aq_x) - 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right\} - \\
& - 6\beta_3 - \frac{3c^2}{2\left(\frac{4a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} (\alpha_3 - \beta_3) - 2\alpha_4 \{1 - \cos(cq_z)\} - 12\beta_5 - (\alpha_5 - \beta_5) \frac{3c^2}{\frac{7a^2}{3}+\frac{c^2}{4}} - \\
& - \beta_6 \left\{ 6 - 4\cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) - 2\cos(a\sqrt{3}q_y) \right\} - \\
& - \beta_7 \left\{ 12 - \left[ 4\cos(aq_x) + 8\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right] \cos(cq_z) \right\} - \\
& - (\alpha_7 - \beta_7) \frac{c^2}{a^2+c^2} \left\{ 12 - \left[ 4\cos(aq_x) + 8\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}q_y\right) \right] \cos(cq_z) \right\} - \\
& - \beta_8 \{6 - 2\cos(2aq_x) - 4\cos(aq_x)\cos(a\sqrt{3}q_y)\}; \\
D_{zz}^{AB} & = \beta_1 \left[ 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} + 2e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& + (\alpha_1 - \beta_1) \frac{c^2}{4\left(\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} \left[ 4\cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} + 2e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& + \beta_3 \left[ 4\cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} + 2e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& + \frac{c^2}{4\left(\frac{4a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)} (\alpha_3 - \beta_3) \left[ 4\cos(aq_x) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}q_y} + 2e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} \right] \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) + \\
& + 4\beta_5 \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right) \left[ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}q_y} + \cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} + \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \right] + \\
& + (\alpha_5 - \beta_5) \frac{c^2}{\frac{7a^2}{3}+\frac{c^2}{4}} \left\{ \cos\left(\frac{aq_x}{2}\right) e^{-i\frac{5a}{2\sqrt{3}}q_y} + \cos(aq_x) e^{i\frac{2a}{\sqrt{3}}q_y} + \cos\left(\frac{3aq_x}{2}\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y} \right\} \cos\left(\frac{cq_z}{2}\right); \\
D_{xy}^{AA} & = D_{yx}^{AA}; D_{xz}^{AA} = D_{zx}^{AA}; D_{yz}^{AA} = D_{zy}^{AA}; \\
D_{xy}^{AB} & = D_{yx}^{AB}; D_{xz}^{AB} = D_{zx}^{AB}; D_{yz}^{AB} = D_{zy}^{AB}. \tag{3.38}
\end{aligned}$$

В вышеприведенных выражениях  $a$  и  $c$  – параметры кристаллической структуры. Выражения (3.38) отличаются простотой по сравнению с выражениями для элементов динамической матрицы, полученными в [164] с учетом силовых постоянных Борна-Кармана на первых двух

координационных сферах. Также первые слагаемые этих выражений совпадают с первыми слагаемыми выражений для элементов динамической матрицы, выведенных в работе [172].

Из выражений (3.3) в длинноволновом приближении  $q \rightarrow 0$  можно получить выражения для расчета модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{44}$ , которые имеют вид [A23, A34]:

$$\begin{aligned}
c_{11} &= \frac{1}{2\sqrt{3}c} \left\{ 4\bar{\beta}_1 + \frac{a^2}{\frac{a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1) + 12\bar{\beta}_2 + 9(\bar{\alpha}_2 - \bar{\beta}_2) + 16\bar{\beta}_3 + \frac{16a^2}{\frac{4a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3) + 56\bar{\beta}_5 + \right. \\
&+ \left. \frac{96a^2}{\frac{7a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5) + 36\bar{\beta}_6 + 27(\bar{\alpha}_6 - \bar{\beta}_6) + 24\bar{\beta}_7 + \frac{18a^2}{c^2+a^2} (\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7) + 48\bar{\beta}_8 + 33(\bar{\alpha}_8 - \bar{\beta}_8) \right\}; \\
c_{44} &= \frac{c}{2\sqrt{3}a^2} \left\{ 6\bar{\beta}_1 + \frac{a^2}{\frac{a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1) + 6\bar{\beta}_3 + \frac{4a^2}{\frac{4a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3) + 8\bar{\beta}_4 + 12\bar{\beta}_5 + 48\bar{\beta}_7 + \right. \\
&+ \left. \frac{24a^2}{c^2+a^2} (\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7) \right\}; \\
c_{33} &= \frac{c}{2\sqrt{3}a^2} \left\{ 6\bar{\beta}_1 + \frac{6c^2}{4\left(\frac{a^2+c^2}{3+4}\right)} (\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1) + 6\bar{\beta}_3 + \frac{6c^2}{4\left(\frac{4a^2+c^2}{3+4}\right)} (\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3) + 8\bar{\alpha}_4 + 12\bar{\beta}_5 + \right. \\
&+ \left. \frac{3c^2}{\frac{7a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5) + 48\bar{\beta}_7 + \frac{48a^2}{c^2+a^2} (\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7) \right\}; \\
c_{11} - c_{12} &= \frac{1}{c\sqrt{3}} \left\{ 4\bar{\beta}_1 + \frac{a^2}{3\left(\frac{a^2+c^2}{3+4}\right)} (\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1) + 12\bar{\beta}_2 + 3(\bar{\alpha}_2 - \bar{\beta}_2) + 16\bar{\beta}_3 + \frac{16a^2}{3\left(\frac{4a^2+c^2}{3+4}\right)} (\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3) + \right. \\
&+ 56\bar{\beta}_5 + \frac{100a^2}{3\left(\frac{7a^2+c^2}{3+4}\right)} (\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5) + 36\bar{\beta}_6 + 9(\bar{\alpha}_6 - \bar{\beta}_6) + 24\bar{\beta}_7 + \frac{6a^2}{c^2+a^2} (\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7) + 48\bar{\beta}_8 + \\
&+ \left. 12(\bar{\alpha}_8 - \bar{\beta}_8) \right\}; \\
c_{13} + c_{44} &= \frac{1}{a\sqrt{3}} \left\{ \frac{ac}{\frac{a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_1 - \bar{\beta}_1) + \frac{4ac}{\frac{4a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_3 - \bar{\beta}_3) + \frac{15ac}{\frac{7a^2+c^2}{3+4}} (\bar{\alpha}_5 - \bar{\beta}_5) + \frac{4ac}{c^2+a^2} (\bar{\alpha}_7 - \bar{\beta}_7) \right\}. \quad (3.39)
\end{aligned}$$

Апробация выражений (3.39) проводилась в работе [A34] на примере расчетов модулей упругости и силовых постоянных ГПУ металлов Mg, Ti, Zr и Co. Силовые постоянные межатомного взаимодействия упомянутых металлов рассчитывались двумя разными методами: методом псевдопотенциала и с применением экспериментальных значений модулей упругости решением системы уравнений (3.39). В расчетах методом псевдопотенциала применялся МППМ Анималу, параметры которого брались из [209]. В Табл. 3.12 приведены радиусы первых восьми координационных сфер  $R_n$ , значения радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  силовых постоянных для Mg, Ti, Zr и Co, которые рассчитаны методом псевдопотенциала и помечены как теоретические значения. Для сравнения в Табл. 3.12 приведены силовые постоянные тех же металлов, которые рассчитаны из выражений (3.39) с применением экспериментальных значений модулей упругости [187,188,210]. Они помечены как экспериментальные.

Из данных Табл. 3.12 можно заключить, что значения радиальных силовых постоянных  $\bar{\alpha}_1$  и  $\bar{\alpha}_2$  на первых двух координационных сферах Mg, Ti, Zr и Co, рассчитанные методом псевдопотенциала, хорошо согласуются со значениями, полученными с применением значений модулей упругости. Для всех элементов значения силовой постоянной  $\beta_1$  на первой сфере, рассчитанные методом псевдопотенциала, по знаку согласуются со значениями, полученными с применением значений модулей упругости.

Табл.3.12. Значения радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  силовых постоянных Mg, Ti, Zr и Co ( $10^{-3}$  Н/м) [А34] в зависимости от радиусов координационных сфер  $R_n$  (Å)

| Номер сферы $n$ |                         | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6      | 7      | 8      |
|-----------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Mg              | $R_n$                   | 3.197   | 3.210   | 4.530   | 5.210   | 5.552   | 5.560  | 6.119  | 6.420  |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –теор. | 15431.3 | 14641.2 | -1539.7 | 310.4   | 276.8   | 272.4  | -165.5 | -253.7 |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –эксп. | 18095.3 | 17295.1 | -2801.6 |         |         |        |        |        |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –теор.  | -20.8   | 40.2    | 56.3    | -1.1    | 19.0    | 19.4   | 21.8   | 10.2   |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –эксп.  | -57.1   | -469.8  |         |         |         |        |        |        |
| Ti              | $R_n$                   | 2.894   | 2.951   | 4.133   | 4.679   | 5.079   | 5.111  | 5.532  | 5.902  |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –теор. | 28580.6 | 25579.9 | -2361.1 | -2335.8 | 1401.5  | 1589.4 | 1178.9 | -797.3 |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –эксп. | 29564.1 | 24891.8 | 2447.6  |         |         |        |        |        |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –теор.  | -4875.4 | -4253.7 | 381.3   | -75.9   | -94.2   | -84.0  | 54.9   | 61.5   |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –эксп.  | -1243.7 | -3410.3 |         |         |         |        |        |        |
| Zr              | $R_n$                   | 3.176   | 3.223   | 4.525   | 5.147   | 5.555   | 5.582  | 6.073  | 6.446  |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –теор. | 32315.9 | 23299.6 | 2243.1  | -8404.1 | -1335.2 | -777.6 | 4190.7 | 887.9  |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –эксп. | 30044.4 | 25444.8 | 484.2   |         |         |        |        |        |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –теор.  | -2117.4 | -1681.2 | 919.6   | 154.5   | -248.0  | -251.9 | -14.9  | 150.6  |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –эксп.  | -1922.6 | -473.5  |         |         |         |        |        |        |
| Co              | $R_n$                   | 2.497   | 2.507   | 3.538   | 4.070   | 4.337   | 4.342  | 4.780  | 5.014  |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –теор. | 40172.0 | 38652.0 | 218.1   | 652.9   | -4.2    | -19.6  | -720.8 | -602.3 |
|                 | $\bar{\alpha}_n$ –эксп. | 45686.0 | 42894.3 | 417.4   |         |         |        |        |        |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –теор.  | -3233.5 | 3063.0  | -16.1   | 76.1    | -4.2    | 92.3   | 41.3   | 7.2    |
|                 | $\bar{\beta}_n$ –эксп.  | -1783.5 | -4750.7 |         |         |         |        |        |        |

Для радиальной силовой постоянной на третьей координационной сфере  $\bar{\alpha}_3$  не можем констатировать удовлетворительное согласие значений, рассчитанных методом

псевдопотенциала, со значениями, полученными с применением значений модулей упругости, что видно из данных Табл. 3.12. Это обстоятельство можно объяснить тем, что из экспериментальных значений  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  модулей упругости с применением выражений (3.39) можно получить только пять неизвестных параметров на первых трех координационных сферах. Между тем, из-за дальнего действия межатомных сил модули упругости могут зависеть от силовых постоянных на дальних сферах. Таким образом, невозможность учета  $\bar{\beta}_3$  и силовых постоянных на дальних сферах, начиная с четвертой, может обусловить неточность значений силовых постоянных  $\bar{\alpha}_3$ ,  $\bar{\beta}_2$ , полученных с применением значений модулей упругости.

Для расчетов силовых постоянных на дальних сферах может быть целесообразным добавить к выражениям (3.39) выражения фононных частот, как это предпринято в работах [171,172]. Для верификации значений силовых постоянных, рассчитанных методом псевдопотенциала, мы рассчитали по ним в [А34] модули упругости изучаемых металлов с применением выражений (3.39). Результаты расчетов модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  представлены в Табл. 3.13, где для сопоставления даны соответствующие экспериментальные данные [187,188,210]. Там же приведены результаты расчетов других авторов [186,189], которые применили выражения (3.8) в модели Борна-Кармана. В случае магния результаты расчетов [А34] в целом удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов [187,188] и с расчетами [186,189]. Для титана результаты расчетов [А34] модулей упругости  $C_{13}$  и  $C_{44}$  наиболее отличаются от экспериментальных значений, что может быть обусловлено различием по знаку значения силовой постоянной  $\bar{\alpha}_3$ , рассчитанной методом псевдопотенциала, от значения, полученного с применением модулей упругости (Табл. 3.12). Для этого металла в расчетах [186] наиболее отличается от эксперимента [188] значение  $C_{11}$ . Результаты [А34] расчетов модулей упругости циркония, проведенные с учетом силовых постоянных на первых трех координационных сферах, оказались наиболее схожими с экспериментальными данными [188], что представлено в Табл. 3.13. Из результатов расчетов [186] модулей упругости циркония видно, что теоретические значения  $C_{11}$  и  $C_{33}$  не более чем 20% отличаются от экспериментальных значений. Для кобальта в целом можно констатировать удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений модулей упругости.

Из результатов расчета модулей упругости рассматриваемых металлов можно заключить, что предложенные в данной работе выражения (3.39) модулей упругости для ГПУ металлов приемлемы не только для расчетов модулей упругости, но для оценок значений силовых постоянных с применением экспериментальных данных модулей упругости.

Табл. 3.13 .Модули упругости Mg, Ti, Zr и Co ( $10^{11}$ Н/м<sup>2</sup>)

|    |                   | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ |
|----|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mg | [187] эксперимент | 0.83     | 0.32     | 0.19     | 0.97     | 0.18     |
|    | [188]-эксперимент | 0.63     | 0.25     | 0.21     | 0.66     | 0.18     |
|    | [189]-расчет      | 0.59     | 0.26     | 0.21     | 0.62     | 0.16     |
|    | [186] расчет      | 0.71     | 0.32     | 0.34     | 0.84     | 0.17     |
|    | [A34] расчет      | 0.79     | 0.24     | 0.21     | 0.83     | 0.18     |
| Ti | [188]-эксперимент | 1.62     | 0.92     | 0.69     | 1.81     | 0.46     |
|    | [186]-расчет      | 2.17     | 0.81     | 0.75     | 2.06     | 0.59     |
|    | [A34] расчет      | 1.75     | 1.18     | 1.01     | 1.93     | 0.17     |
| Zr | [188]-эксперимент | 1.44     | 0.72     | 0.65     | 1.65     | 0.32     |
|    | [186]-расчет      | 1.75     | 0.63     | 0.61     | 1.98     | 0.25     |
|    | [A34] расчет      | 1.44     | 0.58     | 0.65     | 1.87     | 0.44     |
| Co | [210]-эксперимент | 2.95     | 1.59     | 1.11     | 3.35     | 0.71     |
|    | [A34] расчет      | 2.65     | 1.27     | 1.14     | 2.99     | 0.49     |

### §3.6. Оценки силовых постоянных и модулей упругости Cs, Ni, $\alpha$ -Fe, $\gamma$ -Fe и Y из фононных спектров

Предложенные нами выражения (3.26), (3.27), (3.29), (3.30), (3.38) для элементов динамической матрицы можно использовать для оценки силовых постоянных межатомного взаимодействия металлов и сплавов с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами из экспериментально измеренных фононных спектров путем описания последних теоретически построенными дисперсиями  $\nu(q)$  фононов.

В теоретическом описании экспериментальных фононных спектров через силовые постоянные межатомного взаимодействия популярна модель Борна-Кармана [159]. Впервые модель Борна-Кармана использовали в [211] при описании фононного спектра свинца с применением “интерпланарных” силовых постоянных, которые выражаются через линейные комбинации межатомных силовых постоянных. В [211] с применением метода наименьших квадратов удалось оценить лишь только два типа межатомных силовых постоянных на первой координационной сфере. В работах [212-214] из экспериментальных фононных спектров титана, циркония и лантана с ОЦК структурой определены силовые постоянные Борна-Кармана на первых пяти координационных сферах, с применением которых оценены значения модулей

упругости рассмотренных металлов. В случае цезия экспериментальное исследование методом неупругого рассеяния нейтронов и описание фононного спектра через силовые постоянные Борна – Кармана было проведено в [215] и с использованием последних рассчитаны плотность фононных состояний, температурная зависимость дебаевской характеристической температуры и модули упругости этого металла. С нашей точки зрения значения модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{12}$  цезия, рассчитанные в [215], не соответствуют экспериментальным значениям, что обусловлено неточностью значений силовых постоянных Борна–Кармана, которые определены с применением экспериментальных значений фононных частот. Фононный спектр цезия, измеренный в [215] показан на Рис. 3.1.

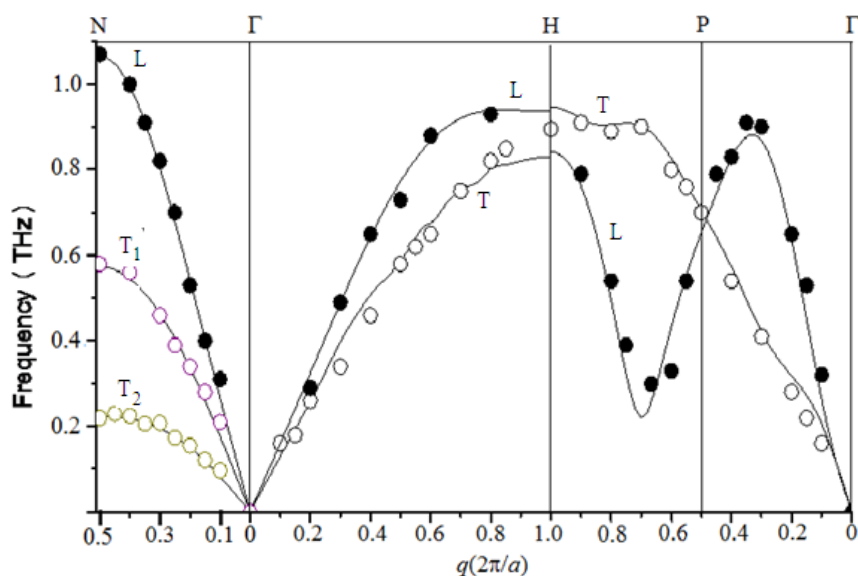


Рис. 3.1. Фононный спектр ОЦК цезия при температуре 280 К. Экспериментальные точки [215] показаны кружочками, а сплошные кривые соответствуют рассчитанным нами в [A12] фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых трех координационных сферах.

Фононный спектр  $\alpha$ -Fe экспериментально был измерен методом неупругого рассеяния нейтронов в работе [216] и сделан вывод, что он имеет обычный вид для переходных металлов и функция распределения плотности фононных состояний похож на функцию распределения калия. В [216] из данных дисперсии фононов в направлениях симметрии методом наименьших квадратов определены силовые постоянные Борна-Кармана на первых пяти координационных сферах. Для доказательства достоверности полученных значений силовых постоянных на графиках зависимостей  $\nu(q)$  (Рис. 3.2), рассчитанных с их применением, были построены прямые, углы наклона которых соответствуют скоростям звуковых волн, экспериментально измеренным методом ультразвуковых волн [183]. Этим авторы [216] стремились показать соответствие полученных из фононного спектра значений силовых постоянных значениям



модулей упругости  $\alpha$ -Fe, экспериментально определенных методом ультразвуковых волн в работе [183]. Непосредственный расчет модулей упругости  $\alpha$ -Fe с применением полученных силовых постоянных не был проведен.

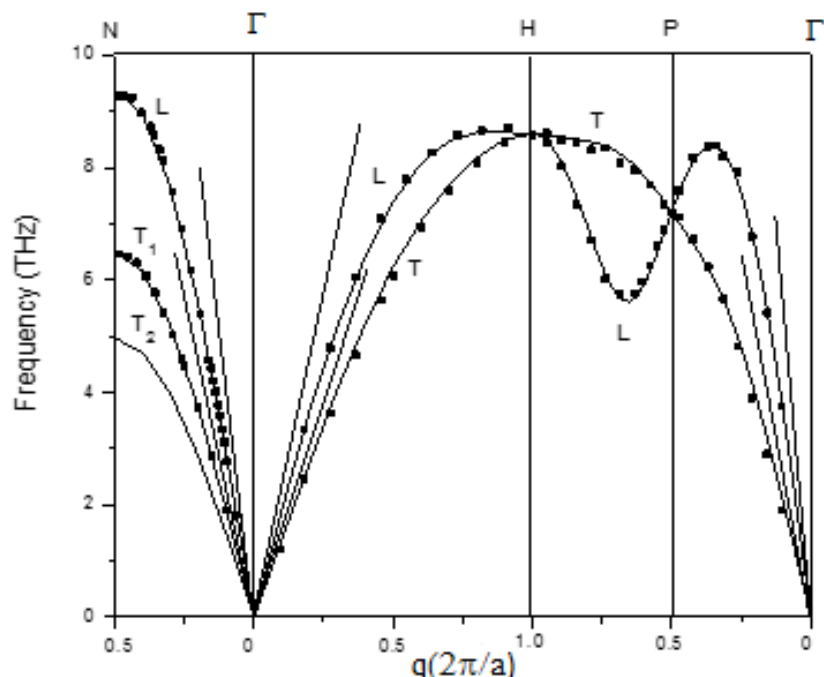


Рис. 3.2. Фононный спектр  $\alpha$ -Fe при температуре 280К. Экспериментальные точки [216] показаны квадратами, а сплошные кривые соответствуют рассчитанным нами в [А36] фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых шести координационных сферах.

В работе [217] для никеля проведена оценка силовых постоянных Борна-Кармана на первых четырех координационных сферах из фононного спектра, измеренного при температуре 296 К методом неупругого рассеяния нейтронов. При этом для описания фононного спектра использовались выражения (3.5) Сквайерса [160] для элементов динамической матрицы. С целью проверки достоверности полученных значений силовых постоянных в [217] были рассчитаны плотность фононных мод, температурная зависимость дебаевской температуры никеля при сопоставлении с соответствующими экспериментальными данными. Но авторам [217] не удалось рассчитать значения модулей упругости никеля, которые согласуются с экспериментальными данными [218], что они объяснили чувствительностью ультразвуковых методов измерений модулей упругости к наличию примесей в образце и режимам термообработки. Значения силовых постоянных для первых семи координационных сфер никеля в модели Борна-Кармана получены авторами [219] из обработки фононного спектра, с применением которых рассчитаны модули упругости никеля. В [219] сделан вывод о доминирующей роли силовых постоянных на первой сфере в динамике решетки никеля с ГЦК структурой.

Авторы [220] измерили при 295 К методом неупругого рассеяния нейтронов дисперсию фононов иттрия вдоль направлений симметрии и оценили из нее значения силовых постоянных на первых шести координационных сферах с применением модифицированной аксиально-симметричной модели [221]. Несмотря на то, что построенные с применением полученных силовых постоянных фононные ветви хорошо совпали с экспериментальной зависимостью, не удалось оценить модуль упругости  $C_{11}$ , то есть силовые постоянные достоверно не выражают упругие свойства иттрия. Поэтому в нашей работе [A23] с применением выражений (3.38) для элементов динамической матрицы для ГПУ структур был обработан фононный спектр иттрия, экспериментально измеренный в [220].

В этом параграфе даны результаты расчетов радиальных и тангенциальных силовых постоянных Cs,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, Ni и Y из экспериментально измеренных другими авторами фононных спектров с применением выражений для элементов динамических матриц (3.29), (3.30) и (3.38), полученных нами в рамках модели Де Лане. Теоретически дисперсию фононных частот  $\nu(\mathbf{q})$  в направлениях симметрии можно рассчитать решением секулярного уравнения:

$$|D(\mathbf{q}) - 4\pi^2 M \nu^2 I| = 0, \quad (3.40)$$

где  $D(\mathbf{q})$  - динамическая матрица порядка  $(3 \times 3)$ ,  $\mathbf{q}$  – волновой вектор,  $I$  – единичная матрица,  $M$  - масса иона. В Приложении II и III описаны методики расчетов радиальных и тангенциальных силовых постоянных ОЦК и ГЦК металлов из фононного спектра.

На Рис. 3.2 показан экспериментально измеренный в работе [215] фононный спектр цезия при 280 К, где кружочками показаны экспериментальные точки, соответствующие нормальным частотам  $\nu(\mathbf{q})$ . С применением частот нормальных мод в направлениях  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$  мы в работе [A12] рассчитали силовые постоянные цезия на первых трех координационных сферах, которые представлены в Табл. 3.14.

Табл. 3.14. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные цезия ( $10^{-3}$  Н/м) [A12]

| Номер сферы<br>$N$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
|--------------------|------------------|-----------------|
| 1                  | 1595.17          | -104.45         |
| 2                  | 370.01           | 0.86            |
| 3                  | -121.24          | 48.18           |

Из данных Табл. 3.14 видно, что модуль значений  $\bar{\alpha}_n$  убывает с расстоянием, что закономерно. Значение  $\bar{\beta}_2$  по модулю на четыре порядка меньше значения  $\bar{\alpha}_2$ , что можно объяснить центральным характером взаимодействия между атомом в начале отсчета и атомом с координатой (200) на второй координационной сфере. С целью сравнения с результатами работы [215] полученные нами значения силовых постоянных  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  были преобразованы с помощью формул (3.4) в силовые постоянные Борна-Кармана, которые приведены в Табл. 3.15 при сопоставлении с данными из работы [215].

Табл. 3.15. Силовые постоянные Cs в модели Борна-Кармана ( $10^{-3}$  Н/м)

| Номер сферы | Элементы $K_{ij}$ | Результаты [215] | Результаты [A12] |
|-------------|-------------------|------------------|------------------|
| 1           | $K_{xx}$          | 462.9±17.2       | 462.09           |
|             | $K_{xy}$          | 601.3±17.8       | 566.54           |
| 2           | $K_{xx}$          | 486.8±42.4       | 370.01           |
|             | $K_{yy}$          | -109.3±25.0      | 0.86             |
| 3           | $K_{xx}$          | 20.6±13.8        | -36.53           |
|             | $K_{zz}$          | 11.4±22.2        | 48.18            |
|             | $K_{xy}$          | -75.0±24.6       | -84.71           |

Из данных Табл. 3.15 видно, что значения  $K_{xx}$  на первой сфере и  $K_{xy}$  на третьей сфере согласуются с результатами [215]. А значения  $K_{xy}$  на первой сфере и  $K_{xx}$  на второй сфере совпадают по знаку и сопоставимы по величине с соответствующими значениями из [215]. Из обозрения результатов [215], которые приведены в Табл. 3.15, можно заметить, что ошибка значения  $K_{zz}$  на третьей сфере превышает само значение почти в два раза. В модели Борна-Кармана на некоторых сферах приходится определять более двух типов силовых постоянных, что может служить источником неточностей в расчете силовых постоянных из экспериментального фононного спектра методом наименьших квадратов.

Для проверки достоверности рассчитанных значений  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  мы рассчитали с применением выражений (3.29) и (3.30) для элементов динамической матрицы кривые  $v(q)$  вдоль направлений симметрии  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ , которые показаны на Рис.3.1 при сопоставлении со значениями фононных частот цезия [215]. Из Рис.3.1 видно, что в направлении  $\{110\}$  построенные ветви проходят через экспериментальные точки. В направлении  $\{100\}$  на границе зоны Бриллюэна поперечная ветвь на 7% расходится от экспериментального значения частоты, что является наибольшим расхождением в наших расчетах. В этой же точке  $\Gamma$  продольная ветвь

в направлении [111] также расходится от экспериментального значения частоты на 6%. В целом можно отметить удовлетворительное совпадение рассчитанных кривых фононных ветвей с экспериментальными значениями частот нормальных мод цезия.

Еще одним способом проверки достоверности полученных значений радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  силовых постоянных является расчет с их применением значений модулей упругости, которые можно сравнить с соответствующими экспериментальными данными. Применяя выражения (3.31), мы рассчитали в [A12] модули упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  цезия, которые приведены в Табл. 3.16 в сопоставлении с экспериментальными данными [201,222] и с результатами [215], где пользовались моделью Борна-Кармана при расчете модулей упругости из измеренного фононного спектра. Значения модулей упругости цезия, полученные нами в [A12], лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты работы [215]. Можно отметить удовлетворительное совпадение полученных нами значений  $C_{12}$  и  $C_{44}$  с соответствующими значениями из [228].

Табл. 3.16. Модули упругости цезия ( $10^9$  Н/м<sup>2</sup>)

| $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | Температура | Источник     |
|----------|----------|----------|-------------|--------------|
| 2.47     | 2.06     | 1.48     | 78К         | [201]-эксп.  |
| 2.59     | 2.18     | 1.60     | 263К        | [228] -эксп. |
| 1.60     | 0.99     | 1.44     | 280К        | [215]        |
| 2.23     | 2.11     | 1.58     | 280К        | [A12]        |

Из анализа данных Табл. 3.16 можно заключить, что полученные нами в [A12] радиальные и тангенциальные силовые постоянные, посредством которых рассчитаны модули упругости цезия, более достоверны, чем силовые постоянные в модели Борна-Кармана, полученные в работе [215].

Как выше отмечено, фононный спектр  $\alpha$ -Fe обрабатывался в рамках модели Борна-Кармана в работе [216], где не была проведена оценка модулей упругости с применением силовых постоянных, полученных из фононного спектра. В связи с этим в работе [A36] нами проведен расчет значений радиальных и тангенциальных силовых постоянных из фононного спектра, измеренного в [216] (Рис. 3.2). В работе [A36] с применением полученных силовых постоянных оценены модули упругости  $\alpha$ -Fe. В Табл. 3.17 даны значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных  $\alpha$ -Fe на первых шести координационных сферах, рассчитанные нами в [A36] методом наименьших квадратов из фононного спектра, измеренного в [216]. Из сравнения с данными Табл. 3.4 видно, что значения силовых постоянных  $\bar{\alpha}_1$  и  $\bar{\alpha}_2$ , полученные из фононного спектра, находятся в удовлетворительном согласии с

соответствующими значениями, которые рассчитаны для  $\alpha$ -Fe методом псевдопотенциала в [A11]. А значения  $\bar{\beta}_1$  и  $\bar{\beta}_2$  отличаются по знаку от значений, рассчитанных методом псевдопотенциала в [A11]. На остальных сферах значения силовых постоянных, полученные из фононного спектра, отличаются от соответствующих значений, рассчитанных методом псевдопотенциала, либо по знаку, либо по порядку величин.

Табл. 3.17. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe ( $10^{-3}$  Н/м)

| Номер<br>сферы<br>$n$ | $\alpha$ -Fe в [A36]         |                  |                 | $\gamma$ -Fe [A35]           |                  |                 |
|-----------------------|------------------------------|------------------|-----------------|------------------------------|------------------|-----------------|
|                       | Радиус<br>сферы<br>$r_n$ (Å) | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ | Радиус<br>сферы<br>$r_n$ (Å) | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
| 1                     | 2.482                        | 45509.91         | 2511.51         | 2.575                        | 27011.10         | -607.13         |
| 2                     | 2.867                        | 14311.85         | 635.04          | 3.642                        | -3058.11         | 956.23          |
| 3                     | 4.054                        | 1267.90          | 523.95          | 4.461                        | 1738.93          | -603.34         |
| 4                     | 4.754                        | -259.37          | 177.74          | 5.151                        | -186.65          | 970.61          |
| 5                     | 4.965                        | 261.40           | -811.63         |                              | -                | -               |
| 6                     | 5.733                        | 872.69           | -427.93         |                              | -                | -               |

Для сравнения с результатами работы [216] мы преобразовали полученные значения силовых постоянных  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  на первых шести координационных сферах  $\alpha$ -Fe с помощью формул (3.4) в силовые постоянные Борна-Кармана, которые приведены в Табл. 3.18 наряду с данными из работы [216]. Из Табл. 3.18 видно, на первых двух координационных сферах рассчитанные нами значения силовых постоянных близки к соответствующим значениям, полученным в [216]. То же самое можно отметить для силовых постоянных  $K_{xx}$  на третьей и четвертой сферах и для  $K_{yy}$  на пятой сфере. Полученные нами значения  $K_{xy}$  на третьей сфере,  $K_{yy}$  на четвертой сфере и  $K_{xx}$  на пятой сфере совпадают по знаку и имеют один порядок с соответствующими значениями из [216]. Несоответствие по знаку для сравниваемых значений замечено для силовой постоянной  $K_{zz}$  на третьей сфере, для  $K_{xy}$  и  $K_{yz}$  - на четвертой.

Для проверки достоверности полученных в [A36] силовых постоянных  $\alpha$ -Fe мы построили с их применением дисперсии фононов вдоль направлений  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ . Также рассчитали модули упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ , значения которых можно сопоставить с экспериментальными данными [183]. На Рис. 3.2 показан рассчитанный с применением силовых постоянных, полученных в [A36], фононный спектр  $\alpha$ -Fe. Из рисунка видно, что рассчитанные кривые фононных ветвей описывают экспериментальные точки, соответствующие фононным

частотам из [216]. С применением значений силовых постоянных, представленных в Табл. 3.17, мы рассчитали по формулам (3.31) значения модулей упругости  $\alpha$ -Fe, которые соответственно равны  $C_{11}=24.47 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ ,  $C_{12}=8.94 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$  и  $C_{44}=12.55 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ . Эти значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями  $C_{11}=23.31 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ ,  $C_{12}=13.54 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$  и  $C_{44}=11.78 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ , измеренными методом ультразвуковых волн в [183] при  $T=300 \text{ К}$ . Также можем отметить близость значений модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{44}$  к соответствующим значениям, рассчитанным методом псевдопотенциала в [A11] (Табл. 3.1).

Табл. 3.18. Силовые постоянные  $\alpha$ -Fe в модели Борна-Кармана (Н/м)

| Номер сферы | Элементы $K_{ij}$ | Результаты [216] | Результаты [A36] |
|-------------|-------------------|------------------|------------------|
| 1           | $K_{xx}$          | 16.88            | 16.84            |
|             | $K_{xy}$          | 15.01            | 14.33            |
| 2           | $K_{xx}$          | 14.63            | 14.31            |
|             | $K_{yy}$          | 0.55             | 0.63             |
| 3           | $K_{xx}$          | 0.92             | 0.89             |
|             | $K_{zz}$          | -0.57            | 0.52             |
|             | $K_{xy}$          | 0.69             | 0.37             |
| 4           | $K_{xx}$          | -0.12            | -0.15            |
|             | $K_{yy}$          | 0.03             | 0.14             |
|             | $K_{xy}$          | 0.01             | -0.12            |
|             | $K_{yz}$          | 0.52             | -0.04            |
| 5           | $K_{xx}$          | -0.29            | -0.15            |
|             | $K_{yy}$          | 0.32             | 0.36             |
| 6           | $K_{xx}$          | -                | 0.87             |
|             | $K_{yy}$          | -                | -0.43            |

В работах [A35, A13] нами проведена апробация выражений (3.29) и (3.30) для элементов динамической матрицы оценкой силовых постоянных  $\gamma$ -Fe и Ni с ГЦК структурой из фононных спектров, экспериментально измеренных в работах [185, 217]. В Приложении III описана методика расчета радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  силовых постоянных ГЦК металлов из фононного спектра. В последних двух столбцах Табл. 3.17 даны значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных  $\gamma$ -Fe на первых четырех координационных сферах, которые получены нами в [A35] методом наименьших квадратов из экспериментально

измеренного в [185] фононного спектра при температуре 280 К (Рис. 3.3). Если сравнить полученные значения силовых постоянных с рассчитанными методом псевдопотенциала в [A32] (Табл. 3.6), то можем отметить лишь соответствие сравниваемых  $\bar{\alpha}_1$  по порядку величин и  $\bar{\beta}_1$  по знаку.

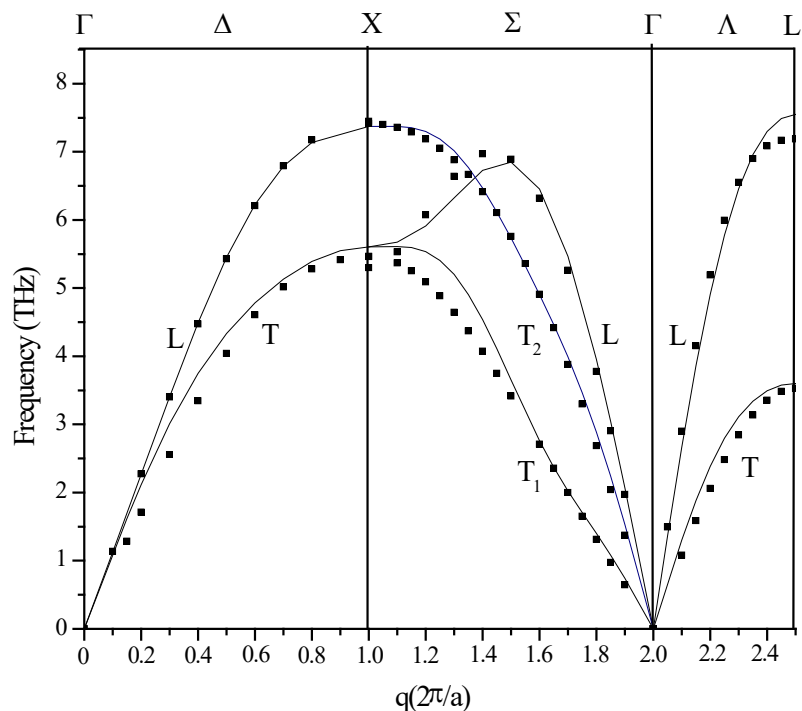


Рис. 3.3 Фононный спектр  $\gamma$ -Fe при температуре 1428 К. Экспериментальные значения частот [185] показаны квадратиками, а сплошные кривые соответствуют рассчитанным в нашей работе [A35] фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых четырех координационных сферах.

С применением полученных радиальных и тангенциальных силовых постоянных  $\gamma$ -Fe на первых четырех сферах мы рассчитали зависимости  $\nu(q)$  дисперсии фононов вдоль направлений симметрии, которые показаны на Рис.3.3. Для сравнения там же квадратиками обозначены данные фононных частот  $\gamma$ -Fe, измеренные в [185]. В направлениях [100], [110] и [111] рассчитанные ветви удовлетворительно описывают экспериментальные значения частот продольных мод L, а также поперечную моду  $T_2$  в направлении [110]. Также видно, что они проходят вблизи экспериментальных точек, соответствующим поперечным модам T и  $T_1$ . Из Рис. 3.3 можем заключить, что рассчитанные кривые фононных ветвей в целом удовлетворительно описывают экспериментальные точки.

С применением значений силовых постоянных  $\gamma$ -Fe, представленных в Табл. 3.17, мы оценили по формулам (3.31) значения модулей упругости, которые соответственно равны

$C_{11}=14.4 \cdot 10^{10} \text{Н/М}^2$ ,  $C_{12}=9.5 \cdot 10^{10} \text{Н/М}^2$  и  $C_{44}= 6.4 \cdot 10^{10} \text{Н/М}^2$  [A35]. Если сравнить эти значения с данными Табл. 3.1, то можем отметить близость значений  $C_{11}$  и  $C_{44}$  к соответствующим экспериментальным значениям [185] и значениям, рассчитанным в [A32] методом псевдопотенциала. В обсуждении результатов [A35], сделан вывод, что значение упругой постоянной  $C_{12}$ , полученного для  $\gamma\text{-Fe}$  в [185], может быть несколько завышен.

Фононный спектр никеля был измерен в работе [217] при температуре 296 К (Рис. 3.4).

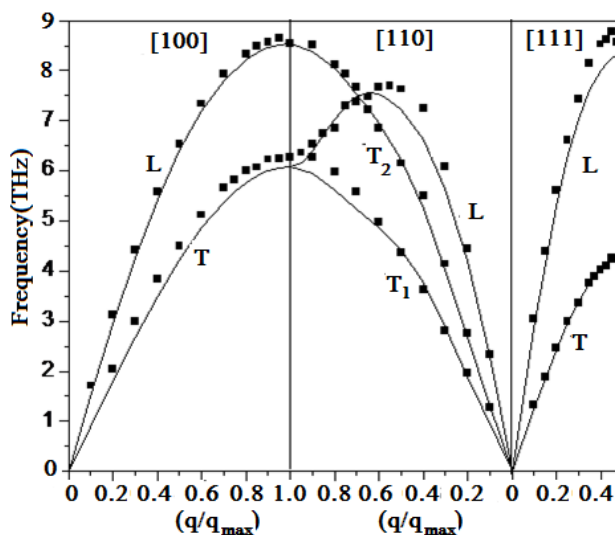


Рис. 3.4. Фононный спектр никеля при температуре 296 К. Экспериментальные точки из [217] показаны квадратиками, а сплошные кривые соответствуют рассчитанным нами в [A13] фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых четырех координационных сферах

Из данных фононных частот [217] с применением выражений (3.29) и (3.30) мы в работе [A13] методом наименьших квадратов оценили значения радиальных  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_n$  силовых постоянных никеля, которые представлены в Табл. 3.19. Из данных таблицы можно заметить, что  $\bar{\alpha}_1$  по модулю имеет наибольшее значение и на один или два порядка превышает значения остальных силовых постоянных. Достоверность полученных значений силовых постоянных проверялась расчетами фононного спектра никеля в сопоставлении с экспериментально измеренными фононными частотами в работе [217]. Построенные с применением полученных значений  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$ , кривые фононных ветвей  $\nu(q)$  показаны на Рис. 3.4. Из рисунка видно, что в направлении  $\{100\}$  продольная ветвь  $L$  проходит через экспериментальные точки. В этом направлении поперечная ветвь  $T$  около границы зоны Бриллюэна расположена немного ниже экспериментальных точек. Продольная ветвь  $\{110\}L$  при максимуме немного расходится с экспериментальными точками.



Табл. 3.19. Радиальные и тангенциальные силовые постоянные никеля ( $10^{-3}$  Н/м)

| Номер сферы $n$ | $\bar{\alpha}_n$ | $\bar{\beta}_n$ |
|-----------------|------------------|-----------------|
| 1               | 32862            | 852             |
| 2               | 1114             | -1355           |
| 3               | -666             | 528             |
| 4               | 3680             | -1451           |

Из Рис. 3.4 можно заключить, что поперечная ветвь  $T_2$  в направлении  $\{110\}$  описывает эксперимент. А другая ветвь поперечной моды  $T_1 \{110\}$  к краю зоны Бриллюэна проходит ниже экспериментальных точек. Ветвь продольной моды  $L \{111\}$  на границе зоны проходит ниже экспериментальных точек, но поперечная ветвь  $T \{111\}$  проходит через экспериментальные точки [217]. В целом можно отметить удовлетворительное совпадение построенного нами фононного спектра никеля с экспериментально измеренным в [217]. При учете в выражениях (3.29) и (3.30) для элементов динамической матрицы большего количества сфер, чем первые четыре сферы, не удастся улучшить описание экспериментального спектра, а также рассчитанные по формулам (3.31) значения модулей упругости начинают сильно отличаться от экспериментальных значений для никеля [218].

С целью сопоставления полученных в [A13] значений радиальных и тангенциальных силовых постоянных никеля с результатами работ [217] и [219] мы преобразовали их в силовые постоянные Борна-Кармана, которые представлены в Табл.3.20. Из данных таблицы можно заключить, что результаты [A13] в целом согласуются с результатами [217] и [219], за исключением значений  $K_{zz}$  на первой координационной сфере,  $K_{xx}$  и  $K_{xy}$  на третьей сфере, где видно несоответствие сравниваемых величин по знаку. На четвертой сфере силовые постоянные, полученные нами в [A13], по знаку согласуются с соответствующими значениями, полученными в [217] и [219], однако различаются от них по порядку величин.

Табл. 3.20. Силовые постоянные никеля в модели Борна-Кармана ( $10^{-3}$  Н/м)

| Номер сферы | Элементы $K_{ij}$ | Источник |       |       |
|-------------|-------------------|----------|-------|-------|
|             |                   | [217]    | [A13] | [219] |
| 1           | $K_{xx}$          | 17178    | 16857 | 17250 |
|             | $K_{xy}$          | 19316    | 16005 | 19320 |
|             | $K_{zz}$          | -26      | 852   | -390  |

|   |          |      |       |      |
|---|----------|------|-------|------|
| 2 | $K_{xx}$ | 880  | 1114  | 1540 |
|   | $K_{yy}$ | -519 | -1355 | -880 |
| 3 | $K_{xx}$ | 626  | -267  | 580  |
|   | $K_{yy}$ | 320  | 329   | 490  |
|   | $K_{xy}$ | 453  | -398  | 150  |
|   | $K_{yz}$ | -173 | -199  | 380  |
| 4 | $K_{xx}$ | 275  | 1115  | 460  |
|   | $K_{zz}$ | -160 | -1451 | -690 |
|   | $K_{xy}$ | 424  | 2566  | 1150 |

В Табл. 3.21 приведены значения модулей упругости никеля, которые рассчитаны по формулам (3.31) с применением радиальных и тангенциальных силовых постоянных, полученных в работе [A13] из экспериментальных данных [217] фононных частот.

Табл. 3.21. Модули упругости никеля ( $10^9\text{Н/м}^2$ )

| Методика                              | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | Температура |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|-------------|
| Эксперимент [218]                     | 24.59    | 15.00    | 12.13    | 298 К       |
| Оценка из фононного спектра [219]     | 27.71    | 17.31    | 11.63    | 293 К       |
| Оценка из фононного спектра [A13]     | 25.00    | 16.44    | 9.31     | 296 К       |
| Расчет методом псевдопотенциала [A31] | 23.52    | 15.08    | 8.54     | 296 К       |

Для сравнения там же приведены значения модулей упругости никеля, измеренные ультразвуковым методом в [218], и значения, полученные в [219] из обработки экспериментальных данных фононных частот, а также значения, которые рассчитаны в [A31] методом псевдопотенциала.

Из данных Табл. 3.21 видно, что значения модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ , рассчитанные в [A13] с применением значений силовых постоянных на первых четырех координационных сферах, находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими экспериментальными значениями [218]. В оценках модули упругости  $C_{11}$  никеля наименьшее расхождение от эксперимента достигнуто в [A13]. Для упругой постоянной  $C_{44}$  наименьшее различие расчета от

эксперимента выявлено в [219], где в рамках модели Борна-Кармана учли силовые постоянные на первых семи сферах. В расчете методом псевдопотенциала значение  $C_{12}$  почти совпадает с экспериментальным значением из [218]. Из сравнения результатов расчетов [A13, 219, A31] модулей упругости никеля, проведенных двумя разными методами мы пришли к выводу, что невозможно отдать предпочтение ни методике извлечения силовых постоянных из фононного спектра, ни методу псевдопотенциала.

Для апробации выражений (3.38) для элементов динамической матрицы для ГПУ структур мы применили их в расчетах фононного спектра магния с использованием значений силовых постоянных межатомного взаимодействия на первых восьми координационных сферах магния, полученные в работе [223] (Табл. 3.22).

Табл. 3.22. Радиальные  $\bar{\alpha}_n$  и тангенциальные  $\bar{\beta}_n$  силовые постоянные магния и иттрия [Н/м<sup>2</sup>]

| Номер сферы $n$ |                        | 1      | 2      | 3      | 4      | 5     | 6     | 7      | 8      |
|-----------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| Mg              | $\bar{\alpha}_n$ [223] | 10.483 | 10.099 | -0.222 | 0.305  | 0.748 | 0.529 | -0.049 | -0.401 |
|                 | $\bar{\beta}_n$ [223]  | -0.309 | -0.292 | -0.246 | -0.490 | 0.013 | 0.091 | 0.157  | 0.042  |
| Y               | $\bar{\alpha}_n$ [A23] | 16.410 | 13.800 | 2.014  |        |       |       |        |        |
|                 | $\bar{\beta}_n$ [A23]  | 1.709  | 118.9  | -2.143 |        |       |       |        |        |

На Рис. 3.5 показана дисперсия фононов Mg вдоль направлений симметрии ГА и ГМ, рассчитанная в [A23] с применением силовых постоянных из работы [223] решением секулярного уравнения (3.40), в котором элементы динамической выражены по формулам (3.38). Видно, что рассчитанная кривая удовлетворительно описывает экспериментальные точки, измеренные в работе [224] методом неупругого рассеяния нейтронов. Также с применением силовых постоянных магния из работы [223] мы по выражениям (3.39) оценили значения модулей упругости этого металла при сопоставлении с экспериментальными данными [225], что представлено в Табл. 3.23. Рассчитанные значения модулей упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{44}$  близки к соответствующим экспериментальным значениям модулей упругости магния. Отсюда можно сделать вывод, что с использованием выражений (3.38) и (3.39) имеются возможности расчетов фононного спектра и модулей упругости металлов с ГПУ структурой.

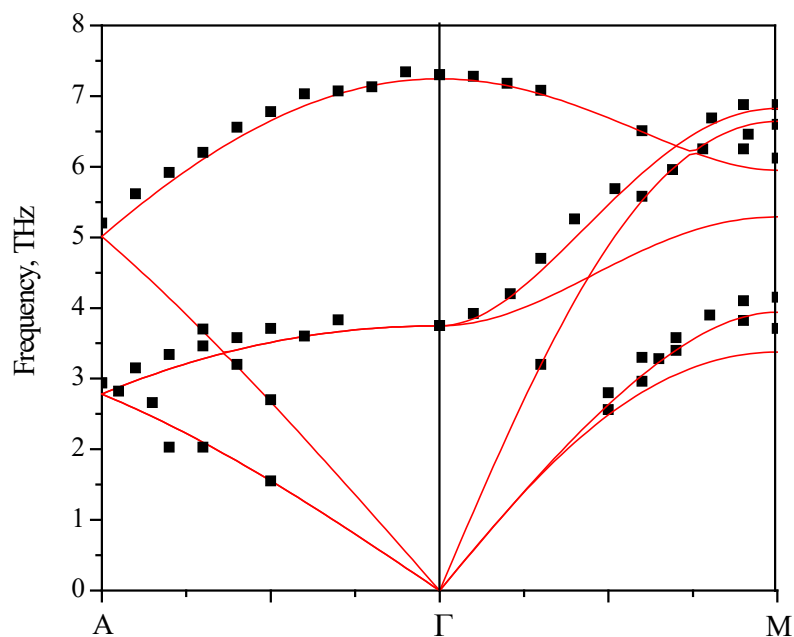


Рис. 3.5. Фононный спектр магния вдоль направлений симметрии  $\Gamma$ A и  $\Gamma$ M. Экспериментальные точки из [224] показаны квадратиками, а сплошные кривые соответствуют рассчитанным нами в [A23] фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных [223] на первых восьми координационных сферах.

Табл. 3.23. Модули упругости Mg и Y ( $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>)

| Металл | Источник          | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ |
|--------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mg     | Эксперимент [225] | 5.93     | 2.57     | 2.14     | 6.15     | 1.64     |
|        | Расчет [A23]      | 6.61     | 2.74     | 1.45     | 6.51     | 1.46     |
| Y      | Эксперимент [225] | 7.90     | 2.91     | 2.84     | 7.87     | 2.46     |
|        | Расчет [A23]      | 7.55     | 3.40     | 3.31     | 7.78     | 2.66     |

В работе [A23] мы применили выражения (3.38) для элементов динамической матрицы в оценке силовых постоянных иттрия путем описания фононного спектра (Рис. 3.6), измеренного в [220] при 295 К методом неупругого рассеяния нейтронов. При этом рассчитываемые по уравнению (2.40) значения нормальных частот подгонялись под экспериментальные значения при варьировании параметров  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  ( $n=1,2,3$ ) до достижения минимума среднеквадратичных отклонений между расчетными и экспериментальными значениями частот. Полученные таким образом значения силовых постоянных  $\bar{\alpha}_n$  и  $\bar{\beta}_n$  ( $n=1,2,3$ ) представлены в Табл. 3.22.

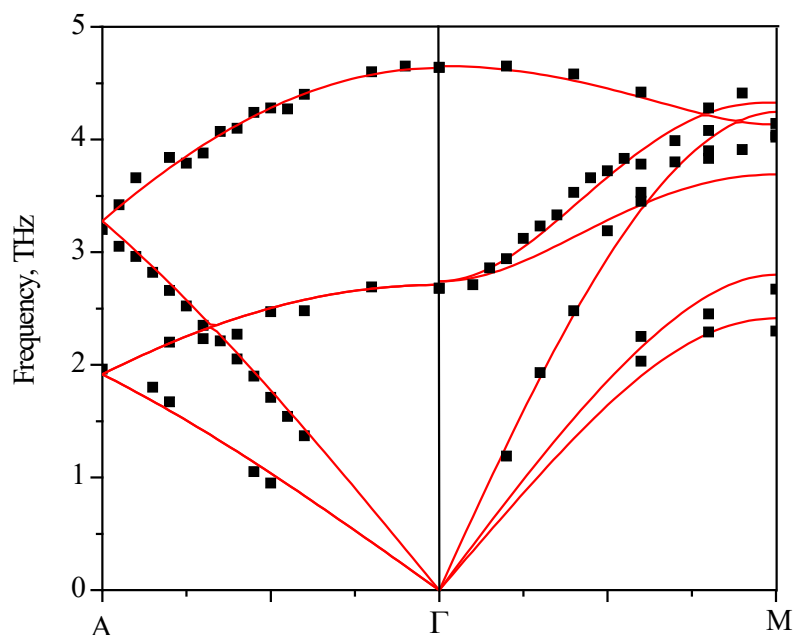


Рис. 3.6. Фононный спектр иттрия вдоль направлений симметрии ГА и ГМ. Экспериментальные точки из [220] показаны квадратами, а сплошные кривые соответствуют рассчитанным нами в [A23] фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых трех координационных сферах.

С применением полученных значений силовых постоянных на первых трех координационных сферах мы рассчитали дисперсию фононов иттрия, которая показана на Рис. 3.6 при сопоставлении с экспериментальными значениями фононных частот [220]. Рассчитанные кривые фононных ветвей удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями частот фононов, что свидетельствует о достоверности полученных значений силовых постоянных, представленных в Табл. 3.22. Также для верификации значений полученных силовых постоянных мы оценили с их применением модули упругости иттрия по выражениям (3.39), значения которых приведены в Табл.3.23 при сопоставлении со значениями модулей упругости, приведенных в литературе [225]. Видно, что сопоставляемые значения блики по величине.

Из обработки экспериментальных фононных спектров цезия, альфа- и гамма-железа, никеля, магния и иттрия с применением динамических матриц в модели Де Лане, выраженных через радиальные и тангенциальные силовые постоянные межатомного взаимодействия, можно заключить, что фононный спектр может быть описан через силовые постоянные на трех-восьми координационных сферах. В рассмотренных случаях модель Де Лане ничуть не хуже модели Борна-Кармана и имеет некоторые преимущества, так как на каждой координационной сфере

определяются лишь два типа силовых постоянных, через которых можно выразить силовые постоянные Борна-Кармана.

### **Заключение Главы III**

В данной главе рассмотрены приближения Борна-Кармана и Де Лане для расчетов динамики кристаллической решетки и модулей упругости металлов и сплавов. Также рассмотрены теоретические методы расчета силовых постоянных межатомного взаимодействия в металлах и сплавах с применением модельных потенциалов. Для ГЦК и ОЦК кристаллических структур получены новые общие выражения динамических матриц и модулей упругости металлов с учетом взаимодействия на произвольных координационных сферах, а для ГПУ структур - на первых восьми координационных сферах. Проведена апробация полученных выражений расчетами силовых и модулей упругости металлов и сплавов методом псевдопотенциала, а также оценками силовых и модулей упругости металлов из экспериментальных фононных спектров. В последующих параграфах выражения динамических матриц, значения силовых и модулей упругости металлов и сплавов используются в расчетах амплитуд волн статических смещений атомов, которые необходимы в исследовании ближнего порядка в двойных сплавах методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

## ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

В данной главе представлены результаты исследований ближнего порядка в поликристаллических сплавах Ni-W, Ni-Ir и Ni-Pt. Как было выявлено в обзоре, приведенном в Главе I, несмотря на широкое исследование ближнего порядка сплавов на основе никеля методами ДРПЛ и рассеяния нейтронов, в них не в полной мере учитывался размерный эффект, что приводит к потере достоверности получаемых значений параметров ближнего порядка. Ввиду этого в данной главе для учета размерного эффекта в изучаемых сплавах применялся метод флукутуационных волн, предложенный Кривоглазом М.А. Наряду с экспериментальным исследованием проводились квантовомеханические расчеты энергий упорядочения сплавов Ni-W методом псевдопотенциала.

Автором диссертации промерены интенсивности ДРПЛ сплавов Ni-1,6% ат.W, Ni-6% ат.W, Ni-14% ат. Pt после шлифовок и термообработок. Автор рассчитал параметры ближнего порядка сплавов Ni-1.6% ат.W, Ni-6% ат.W, Ni-14% ат. Ir, Ni-14% ат. Pt из интенсивности ДРПЛ. Расчеты устойчивости кристаллической решетки и энергии ближнего порядка сплава Ni-6% ат.W автор провел на языке Фортран методом модельного потенциала, также рассчитал энергии упорядочения сплавов Ni-14% ат. Ir и Ni-14% ат. Pt. Автором проведен факторный анализ процедуры расчета параметров ближнего порядка сплава Ni-13,1 ат.%W из интенсивности ДРПЛ. Результаты опубликованы в статьях [A1], [A6], [A7], [A13], [A17].

### §4.1. Обзор исследований ближнего порядка в сплавах на основе Ni

В [4] дано обзорное описание результатов исследований ближнего упорядочения в системах Ni-Al, Ni-Cr, Ni-Mo, Ni-Pd, Ni-Pt, Ni-Si, Ni-Ta, Ni-W. Экспериментально определенные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  в образцах перечисленных систем свидетельствуют о существовании ближнего порядка в этих системах.

Исследования ближнего упорядочения сплавов на основе Ni продолжены в работе [113], где приведены результаты изучения ближнего порядка в сплавах Ni с 4d и 5d элементами Ni-Nb, Ni-Mo, Ni-Ta, Ni-W, Ni-Ir, Ni-Re, Ni-Rh. Рассмотрим вкратце исследование ближнего порядка в некоторых из них на примере разбавленных растворов.

В сплавах Ni-Nb, Ni-Ta согласно результатам расчетов, проведенных методом псевдопотенциала, должен существовать ближний порядок. В работе [130] были исследованы методом ДРПЛ разбавленные твердые растворы Ni-2 ат.%Nb, Ni-3 ат.%Ta. На дифрактограммах этих образцов отсутствовал диффузный максимум, связанный с ближним порядком, что характерно для разбавленных сплавов. В этом случае применение стандартной методики,

описанной в [4] обычно не приводит к успеху, поэтому для расчетов параметров ближнего порядка разбавленных растворов была использована более совершенная методика детального учета статических смещений [149]. Экспериментально определенные значения параметра  $\alpha_1$  для сплавов Ni-2% ат.Nb, Ni-3 ат.% Ta оказались соответственно равными -0.016 и -0.02, что свидетельствует о существовании ближнего порядка в них и подтверждает теоретическое предсказание. В [107] был экспериментально изучен сплав Ni-7 ат.% Ta, в котором был обнаружен ближний порядок, а также существование областей обогащенных танталом.

Система Ni-Ir достаточно подробно изучена как с экспериментальной так и с теоретической стороны [104,128]. В разбавленных растворах Ni-2,3,5 ат.% Ir было изучено влияние различных типов термообработок на атомное упорядочение, и в результате были обнаружены и дальний и ближний порядок. Однако значения параметра ближнего порядка на первой координационной сфере  $\alpha_1$  по модулю превосходили максимально возможные значения для соответствующих сплавов при однородном упорядочении.

Исследованию ближнего порядка в сплавах системы никель – платина, богатых никелем, посвящены работы [226,227]. В [226,227] на дифрактограмме сплава Ni-11 ат.%Pt было выявлено диффузное рассеяние, связанное с ближним порядком, и с помощью методики [4] найдены значения параметров ближнего порядка лишь на первых трех координационных сферах, что не достаточно для установления типа ближнего порядка в этой области концентраций.

Изучение атомного ближнего порядка в системе Ni-W проводилось в ряде работ. На примере сплава Ni-ат.15% W ближний порядок установлен в исследовании [228]. В работах [108, 229] были выявлены особенности ближнего порядка в сплавах содержащих соответственно 13.1 и 10 ат.%W. В исследовании ближнего порядка в монокристаллическом сплаве Ni-ат.10%W [229] учет статических смещений атомов проводился по методике [136] и выявлен незначительный размерный эффект, несмотря на 12% различие диаметров атомов никеля и вольфрама. В упомянутой работе параметр линейного размерного эффекта для сплава, отожженного при 1300°C, был равен  $\beta_{110}=0.005\pm 0.003$ . В работе [108] отмечалась немонотонная зависимость ДРПЛ от угла скольжения, причем первый максимум находился вблизи возможной сверхструктурной линии (100)  $L_{12}$ . Обработка экспериментальных значений интенсивности ДРПЛ позволила определить спектр параметров ближнего порядка вплоть до 10-ой координационной сферы. При этом оказалось, что даже в отожженных образцах  $|\alpha_1|$  превышает максимально возможное значение для сплава с 13.1 ат.% W. Это явление объяснено образованием концентрационных неоднородностей. Также удалось объяснить экспериментальный спектр параметров  $\alpha_i$ , тем что в обогащенных вольфрамом областях ближнее упорядочение осуществляется как по типу  $Cu_3Au$ ,



так и по типу Ni<sub>4</sub>W. Аномально большие значения  $|\alpha_1|$  в отожженных после деформации образцов наблюдались также в [230]. Там было выявлено ДРПЛ характерное для сплавов с ближним порядком, однако использование стандартной методики [4] не позволило определить спектр параметров ближнего порядка.

#### §4.2. Ближний порядок в разбавленном твердом растворе Ni -1.6 ат. % W

Исследования ближнего порядка в расположении атомов в системе Ni-W проведены в ряде работ [108,228,229]. Однако в этих работах изучались сплавы с содержанием вольфрама от 6 до 13.1 ат.%W. На дифрактограммах этих сплавов были выявлены значительные диффузные эффекты, связанные с ближним порядком в расположении атомов компонент на узлах кристаллической решетки.

В данном разделе описаны результаты нашей работы [А6], где экспериментальным методом ДРПЛ и теоретическим методом модельного потенциала исследовался ближний порядок в разбавленных сплавах Ni-W с целью выявления закономерности изменения параметров ближнего порядка в зависимости от концентрации сплава.

Сплав Ni-1.6 ат.% W был выплавлен из чистых (99.99%) шихтовых материалов (Ni и W) в атмосфере чистого аргона. Для лучшего перемешивания компонент сплав подвергался многократной переплавке. Полученный образец гомогенизировался в течение 30 часов в откачанной кварцевой ампуле. Затем образец шлифовался на наждачных бумагах, с постепенным уменьшением размера зерна, и полировался на алмазной пасте до получения зеркальной поверхности. Отжиг и закалку образца проводили в специальной печи. Контроль температуры осуществлялся платино-платинородиевой термопарой, спай которой посещали около середины образца. Для предотвращения окисления во время отжига в печи поддерживали вакуум не хуже  $3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.

Измерения интенсивности ДРПЛ проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре типа ДРОН на Fe-K<sub>α</sub> -излучении, монохроматизация которого осуществлялась с помощью плоского монокристалла (монокристалл кремния (111)). Интенсивность излучения регистрировалась с помощью сцинтилляционного счетчика БДС-6-05. Приведение к электронным единицам осуществлялась сравнением интенсивности, рассеянной образцом, с интенсивностью, рассеянной плавленным кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРПЛ вычитались вклады рассеяния воздухом, комптоновское, тепловое и двойное Брэгговское рассеяние по методике описанной в §2.4. После вычета всех вкладов интенсивность ДРПЛ зависит от значений параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  и параметра статических смещений  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$ . На Рис. 4.1 приведена интенсивность ДРПЛ сплава Ni-1.6 ат.%W.

Из рисунка видно, что в первом интервале углов наблюдаются особенности, которые могут быть обусловлены эффектами ближнего порядка. Начиная от значения угла  $2\theta = 10^\circ$ , интенсивность диффузного рассеяния падает и при  $2\theta = 16^\circ$  достигает минимального значения. А затем кривая интенсивности растет и при  $2\theta = 28^\circ$  наблюдается небольшое повышение интенсивности. Это повышение по положению близко к положению возможной сверхструктурной линии (100) ( $2\theta = 31.9^\circ$ ). На отрезке углов по  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $42^\circ$  значения интенсивности очень медленно убывают, а затем наблюдается резкий рост значений интенсивности до конца первого интервала углов. Во втором интервале углов не обнаруживаются какие-либо особенности, но уровень фона в этом интервале углов расположен ниже, чем в первом и в третьем интервалах.

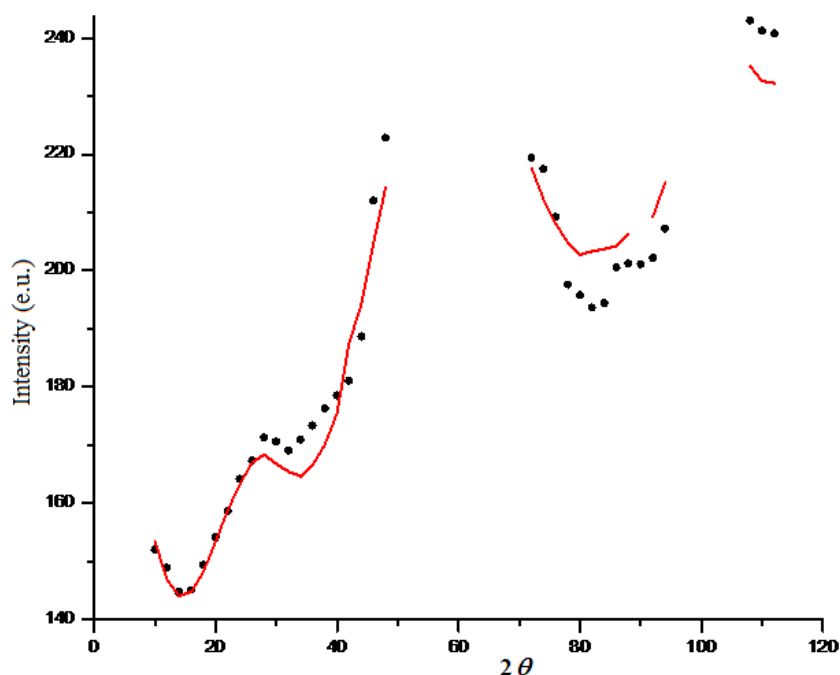


Рис. 4.1. Экспериментальная и синтезированная кривые интенсивности ДРРЛ сплавом Ni-1.6 ат.%W [А6]: кружочками изображены экспериментальные точки, а сплошные линии соответствуют синтезу .

Численный расчет значений параметров ближнего порядка сплава Ni-1.6ат.%W на первых четырех координационных сферах проводился по методике [149]. Предварительно уточнялись значения дебаевской характеристической температуры  $T_D$  и параметра статических смещений  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$  по методике описанной в работе [А1]. Значения модулей упругости изучаемого сплава принимались равными модулям упругости чистого никеля. Результаты расчетов параметров ближнего порядка, температуры Дебая и параметра смещений  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$  сплава Ni-1.6ат.%W представлены в Табл. 4.1.

Синтезированная кривая интенсивности ДРРЛ, рассчитанная с использованием полученных значений параметров ближнего порядка и параметра искажений, приведена на Рис. 4.1 в сопоставлении с экспериментальной кривой. Из рисунка видно, что в первом интервале углов синтезированная кривая достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую, а во втором интервале на отрезке от  $78^\circ$  до  $84^\circ$  наблюдается расхождение этих кривых. В третьем интервале синтезированная кривая расположена ниже экспериментальной кривой. Несмотря на некоторые расхождения, можно заключить, что синтезированная кривая ДРРЛ в целом удовлетворительно описывает ход экспериментальной кривой данного образца, что свидетельствует о достоверности полученных параметров.

Табл. 4.1. Значения параметров ближнего порядка, температуры Дебая и параметра смещений  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$  сплава Ni-1.6 ат.%W [А6]

| $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $T_D$ (К) | $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$ |
|------------|------------|------------|------------|-----------|---|
| -0.004     | -0.003     | -0.006     | 0.05       | 410       | 0.06  |

Из данных Табл. 4.1 видно, что параметры ближнего порядка исследуемого сплава на первых трех координационных сферах имеют отрицательный знак и их значения малы. С учетом экспериментально найденных значений параметров ближнего порядка можно заключить, что в сплаве Ni-1.6 ат.%W реализуется слабый ближний порядок, характерный для ближнего порядка по типу одиночной примеси.

Теория псевдопотенциала позволяет рассчитать энергию упорядочения бинарного сплава на первой координационной сфере с учетом статических смещений [84]:

$$W(R_1) = W_1(R_1) - W_{StD}(R_1), \quad (4.1)$$

где  $V_1(R_1)$  - энергия упорядочения, записанная во втором порядке теории возмущений без учета вклада статических смещений в виде:

$$W_1(R_1) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty \left[ \frac{2\pi(\Delta Z^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} |\Delta W^0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q)-1}{\varepsilon(q)(1-f(q))} q^2 \right] q^2 \frac{\sin(qR_1)}{qR_1} dq, \quad (4.2)$$

где  $R_1$  - радиус первой координационной сферы,  $\bar{\Omega}_0$  - объем, приходящийся на один атом в сплаве,  $\Delta Z^*$  - разность эффективных валентностей компонент,  $\eta$  - параметр Эвальда,  $\Delta W^0(q)$  - разность неэкранированных формфакторов модельных потенциалов компонент,  $\varepsilon(q)$  - функция

диэлектрической проницаемости сплава, записанная без учета поправок на обмен и корреляцию в газе электронов:

$$\begin{aligned}\varepsilon(q) &= 1 - [1 - f(q)] \frac{4\pi e^{*2}}{\Omega q^2} \chi(q), \\ \chi(q) &= \left(\frac{2}{3} E_F\right)^{-1} \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F}\right) \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right|, \\ E_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}, \quad e^{*2} = (1 + \alpha_{eff}) e^2,\end{aligned}$$

$f(q)$ - поправка на обмен и корреляцию:

$$f(q) = \frac{q^2}{[2(q^2 + k_F^2 + k_S^2)]^2}, \quad k_S^2 = \frac{2k_F}{\pi},$$

$k_F$  – импульс Ферми сплава равный

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 \bar{Z}}{\bar{\Omega}_0}\right)^{1/3},$$

$\bar{Z} = c_A Z_A + c_B Z_B$ ,  $c_A$  и  $c_B$  - концентрации компонент  $A$  и  $B$ ,  $Z_A$  и  $Z_B$  - их валентности,  $\bar{\Omega}_0 = c_A \Omega_{0A} + c_B \Omega_{0B}$ ,  $\Omega_{0A}$  и  $\Omega_{0B}$  - атомные объемы,  $q$ - модуль вектора рассеяния.

В выражении (4.1)  $V_{StD}(R_1)$ - вклад в энергию упорядочения, обусловленный статическими смещениями атомов [84]:

$$W_{StD}(R_1) = W_{AA}(R_1) \Delta_{AA}(R_1) + W_{BB}(R_1) \Delta_{BB}(R_1), \quad (4.3)$$

$$W_{AA}(R_1) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty \left[ \frac{2\pi(\Delta Z^*) \cdot Z_A}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} \Delta w^0(q) w_A^0(q) \frac{\varepsilon(q)-1}{\varepsilon(q)(1-f(q))} q^2 \right] q^2 \left( \frac{\sin(qR_1)}{qR_1} - \cos(qR_1) \right) dq,$$

$$W_{BB}(R_1) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_0^\infty \left[ \frac{2\pi(\Delta Z^*) \cdot Z_B}{\bar{\Omega}_0 q^2} e^{-q^2/4\eta} + \frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} \Delta w^0(q) w_B^0(q) \frac{\varepsilon(q)-1}{\varepsilon(q)(1-f(q))} q^2 \right] q^2 \left( \frac{\sin(qR_1)}{qR_1} - \cos(qR_1) \right) dq,$$

$\Delta_{AA}(R_1)$  и  $\Delta_{BB}(R_1)$  - параметры статических смещений:

$$\Delta_{AA}(R_1) = \frac{r_{AA}^1}{\bar{r}^1} - 1, \quad \Delta_{BB}(R_1) = \frac{r_{BB}^1}{\bar{r}^1} - 1. \quad (4.4)$$

В формуле (4.4)  $r_{AA}^1$  и  $r_{BB}^1$  - радиусы первой координационной сферы в чистых металлах  $A$  и  $B$  соответственно,  $\bar{r}^1$  - радиус первой координационной сферы в сплаве.  $\Delta w^0(q) = w_A^0(q) - w_B^0(q)$  - разность формфакторов модельных потенциалов компонентов,  $w_A^0(q), w_B^0(q)$ - формфакторы компонентов сплава, которые рассчитывались с применением модельного потенциала переходных металлов Анималу (МППМ) [133].

С целью теоретического предсказания существования ближнего порядка в разбавленных сплавах системы Ni-W мы рассчитали значение энергии упорядочения сплава Ni-1.6ат.%W [А6]. Значение энергии упорядочения  $W_1(R_1)$  на первой координационной сфере оказалось положительным и равным 0.056 а.е. Положительный знак  $W_1(R_1)$  энергии упорядочения однозначно свидетельствует о том, что в разбавленных сплавах Ni-W должен существовать ближний порядок в расположении атомов компонент. Расчет энергии  $W_{StD}(R_1)$ , обусловленный

вкладом статических смещений, дал значение 0.018 а.е. В результате оказалось, что значение  $W(R_1)$ , рассчитанное с учетом статических смещений с использованием выражения (4.1), равно 0.036 а.е. Проведенная оценка теоретического значения параметра ближнего порядка на первой координационной сфере по формуле (1.20) дала значение  $\alpha_1 = -0.016$ . Сопоставляя его с экспериментальным значением  $\alpha_1 = -0.004$ , видим, что они согласуются по знаку и различаются по величине в четыре раза. Такое расхождение обусловлено тем, что расчет дает завышенное значение энергии упорядочения на первой координационной сфере. В то же время учет статических смещений приводит к ее резкому понижению, т.е. изменяет энергию упорядочения в разумном направлении.

### **§4.3. Ближний порядок в сплаве Ni -6.0 ат. % W и расчет устойчивости кристаллической структуры**

В исследовании ближнего порядка в сплавах методом ДРРЛ необходима информация о дебаевской характеристической температуре  $T_D$  изучаемого сплава, которая, как правило, в литературе отсутствует. В стандартной методике, описанной в монографии [4] использовались значения  $T_D$ , рассчитанные по значениям компонент, хотя известно, что это не всегда справедливо. Особенностью стандартной методики является также приближенный учет статических смещений. Для более детального учета статических смещений в работе [130] использовались рассчитанные в [149] модулирующие функции статических смещений  $E_i(x)$  и  $F_i(x)$ , усредненные по реальной зоне Бриллюэна, что позволило провести обобщение метода ДРРЛ на случай разбавленных сплавов.

В работе [A1] мы применили методику, предложенную в [130], для определения дебаевской характеристической температуры, параметра искажений и параметра ближнего порядка в сплаве Ni-6.0 ат.%W. Кроме того, экспериментально определенные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  использовали в методе модельного потенциала для выявления роли эффектов ближнего порядка в задаче устойчивости твердых растворов на примере сплава Ni-6.0 ат.%W.

Сплавы выплавляли из чистых шихтовых материалов (99.99%) в атмосфере чистого аргона. Для лучшего перемешивания компонент сплавы подвергали многократной переплавке. Полученные сплавы гомогенизировали в течение 30 ч в откачанной кварцевой ампуле. Образцы шлифовали на наждачных бумагах с постепенным уменьшением зерна и полировали на алмазной пасте до получения зеркальной поверхности. Отжиг и закалку образцов проводили в специальной печи. Контроль температуры осуществлялся платино-платинородиевой термопарой, спай которой помещали около середины образца. Для предотвращения окисления образцов во время

отжига в печи поддерживали вакуум не хуже  $3 \div 5 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст., что обуславливало высокую скорость нагрева образца до температуры отжига.

Измерения интенсивности ДРРЛ проводили на рентгеновском дифрактометре на  $\text{FeK}_\alpha$  излучении, монохроматизация которого осуществлялась с помощью плоского монохроматора (монокристалл кремния, (111)). Отраженное от образца излучение регистрировали с помощью сцинтиляционного счетчика БДС-6 с точностью 3-4%.

Приведение к электронным единицам осуществляли с помощью сравнения интенсивности, рассеянной образцом, с интенсивностью рассеянной плавленым кварцем.

После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ, согласно §2.4 вычитали вклады воздухом, комптоновское, тепловое и двойное брэгговское рассеяния.

После вычета всех дополнительных вкладов из экспериментальных значений интенсивности определялись значения параметров ближнего порядка согласно методике [149], описанной в §2.3. Для применения методики [149] необходима информация отношений модулей упругости  $c_{12}/c_{11}$  и  $c_{44}/c_{11}$  сплава. Эти соотношения для изучаемого сплава Ni-6.0 ат.%W были рассчитаны с использованием МППМ Анималу [133] согласно методике, предложенной в [206]. Они оказались соответственно равны 0.68 и 0.36.

Измеренная картина ДРРЛ сплавом Ni-6.0 ат.%W показана на Рис. 4.2, где экспериментальные точки изображены кружочками. В первом интервале углов наблюдается широкий диффузный максимум, охватывающий две первые сверхструктурные линии (100) и (110). Во втором интервале углов наблюдается падение значений интенсивности по сравнению с первым интервалом, но видно, что постепенно растет с ростом угла скольжения  $2\theta$ , и в третьем интервале углов значения интенсивности выше, чем во втором интервале. В третьем интервале углов, в свою очередь, уровень диффузного фона выше, чем в третьем интервале.

Метод определения дебаевской температуры сплава из ДРРЛ основан на поиске минимальных значений среднеквадратичных уклонений при вариации дебаевской характеристической температуры, входящей в выражение интенсивности теплового диффузного рассеяния [157]. Согласно данному методу, для набора значений дебаевской температуры рассчитывали спектры параметров ближнего порядка сплава Ni-6.0 ат.%W. Для каждого варианта расчета по значениям параметров ближнего порядка  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  синтезировались значения интенсивности  $K^{\text{синт}}(x_j)$  согласно выражению (2.38) и определялась сумма квадратов разностей  $\sigma = \sum_j (K_j^{\text{эксп}} - K_j^{\text{синт}})^2$ . Результаты расчетов показали, что минимальному значению среднеквадратичных уклонений  $\sigma = 2.4 \cdot 10^4$  соответствует значение  $T_D = 460\text{K}$ , что и было выбрано в [A1] значением характеристической температуры Дебая для сплава Ni-6.0 ат.%W.

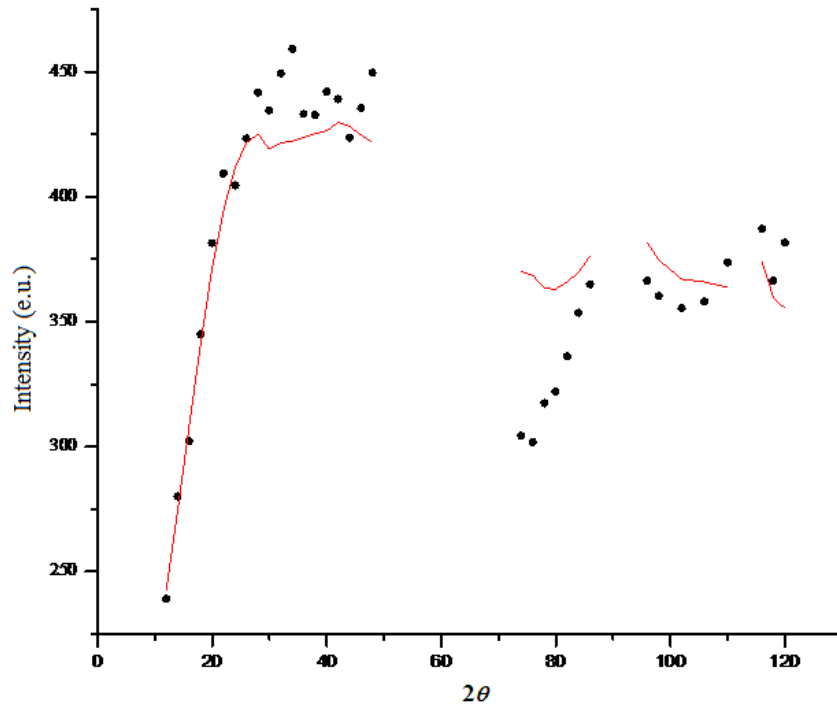


Рис. 4.2. Экспериментальная и синтезированная кривые интенсивности ДРРЛ сплавом Ni-6.0 ат.%W: кружочками изображены экспериментальные точки, а сплошные линии соответствуют синтезу.

Расчет параметра искажений решетки  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$  исследуемого сплава из зависимости  $a(c)$  параметра решетки от концентрации можно провести лишь приближенно. Поэтому расчеты проводили для набора значения  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$ . Для каждого из вариантов расчета определяли сумму квадратов разностей  $\sigma = \sum_j (K_j^{\text{эксп}} - K_j^{\text{синт}})^2$ .

Результаты расчетов показали, что минимальному значению среднеквадратичного отклонения  $\sigma = 2.4 \cdot 10^4$  соответствует  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} = 0.15$ , которое было выбрано параметром искажений сплава Ni-6.0 ат.%W.

Значения параметров ближнего порядка для первых четырех координационных сфер, рассчитанные при  $T_D = 460\text{K}$  и  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} = 0.15$ , равны  $\alpha_1 = -0.051$ ,  $\alpha_2 = 0.031$ ,  $\alpha_3 = -0.008$ ,  $\alpha_4 = 0.041$ . На рис. 4.2 приведена синтезированная кривая интенсивности  $K^{\text{синт}}(x_j)$ , построенная с помощью экспериментально найденных параметров ближнего порядка, при сопоставлении с экспериментальными значениями интенсивности  $K^{\text{эксп}}(x_j)$ . На рисунке видно, что в первом интервале углов экспериментальные точки близко расположены к синтезированной кривой. В втором и третьем интервалах углов расхождение экспериментальных точек и синтезированной кривой больше. Это расхождение, по – видимому, обусловлено неточным учетом вклада, обусловленного статическим смещением.

Ввиду того, что с помощью МППМ Анималу проведены удачные расчеты фононных спектров переходных металлов и энергий упорядочения многих сплавов переходных металлов, а также описана почти вся совокупность экспериментальных данных по знакам энергий упорядочения бинарных сплавов переходных металлов, изучавшихся ранее методом ДРРЛ [231], представляется возможным применить этот модельный потенциал для расчетов устойчивости кристаллической структуры сплавов на основе никеля. С этой целью мы в случае сплава Ni-6.0 ат.%W рассчитали энергии “виртуального” кристалла и эффекты дальнего и ближнего порядка с применением МППМ Анималу [133].

Энергия зонной структуры твердого раствора в приближении “виртуального” кристалла может быть представлена в виде [104]:

$$U_{bs} = -\frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\varepsilon(\mathbf{q}_b)-1}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} \left\{ |\overline{w^0}(\mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{q}, \mathbf{G}_n) + \left| \frac{\Delta w^0}{n} \right|^2 \delta(\mathbf{q}, \mathbf{q}_{cc}) \eta^2 \nu (1 - \eta) \right\}, \quad (4.5)$$

где  $\Omega_0$  –объем, приходящийся на атом в сплаве,  $\mathbf{q}$  – волновой вектор,  $\varepsilon(\mathbf{q})$  и  $\varepsilon^*(\mathbf{q})$  – функции диэлектрической проницаемости сплава, соответственно, без учета и с учетом поправок на обмен и корреляцию в газе электронов,  $\overline{w^0}(\mathbf{q}) = c_A w_A^0 + c_B w_B^0$  – средний форм-фактор,  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации компонент,  $\Delta w^0(\mathbf{q}) = w_B^0(\mathbf{q}) - w_A^0(\mathbf{q})$ ,  $w_A^0(\mathbf{q})$  и  $w_B^0(\mathbf{q})$  – форм-факторы потенциалов компонент,  $\mathbf{G}_n$  – вектор обратной решетки неупорядоченного сплава,  $\mathbf{q}_{cc}$  – сверхструктурные векторы,  $n$  –число атомов в элементарной ячейке,  $\eta$  - параметр дальнего порядка,  $\nu$ -доля узлов, приходящейся на одну из подрешеток. Штрих у суммы означает, что член с  $\mathbf{q} = 0$  должен быть опущен.

В вышеприведенной формуле (4.5) под знаком суммы стоят средние и разностные характеристические функции зонной структуры сплава [104]:

$$\overline{F}_{bs}(\mathbf{q}) = -\frac{\Omega_0}{8\pi} |\overline{w^0}(\mathbf{q})|^2 \mathbf{q}^2 \frac{\varepsilon(\mathbf{q})-1}{\varepsilon^*(\mathbf{q})}, \quad (4.6)$$

$$\Delta F_{bs} = -\frac{\Omega_0}{8\pi} |\Delta \overline{w^0}(\mathbf{q})|^2 \mathbf{q}^2 \frac{\varepsilon(\mathbf{q})-1}{\varepsilon^*(\mathbf{q})}. \quad (4.7)$$

При расчетах характеристических функций (4.6) и (4.7) сплава Ni-6.0 ат.%W использовали форм-факторы модельных потенциалов Анималу [133] для переходных металлов. Форм-факторы псевдопотенциалов, рассчитанные для компонент сплава Ni-W, приведены на рис. 4.3. Видно, что форм-факторы компонент при  $\mathbf{q}$ , близких к  $2k_F$ , достигает  $\sim 0.13Ry$ , а форм-фактор никеля и близкий к нему средний форм-фактор сплава Ni-6.0 ат.%W не превышает  $0.07Ry$ , при  $\mathbf{q}$ , близких



к  $2.2k_F$ . Вследствие этого при  $q = 1.5 \div 2.2k_F$  возможны случаи, когда квадрат разности форм-факторов псевдопотенциалов может несколько раз превышать квадрат среднего форм-фактора.

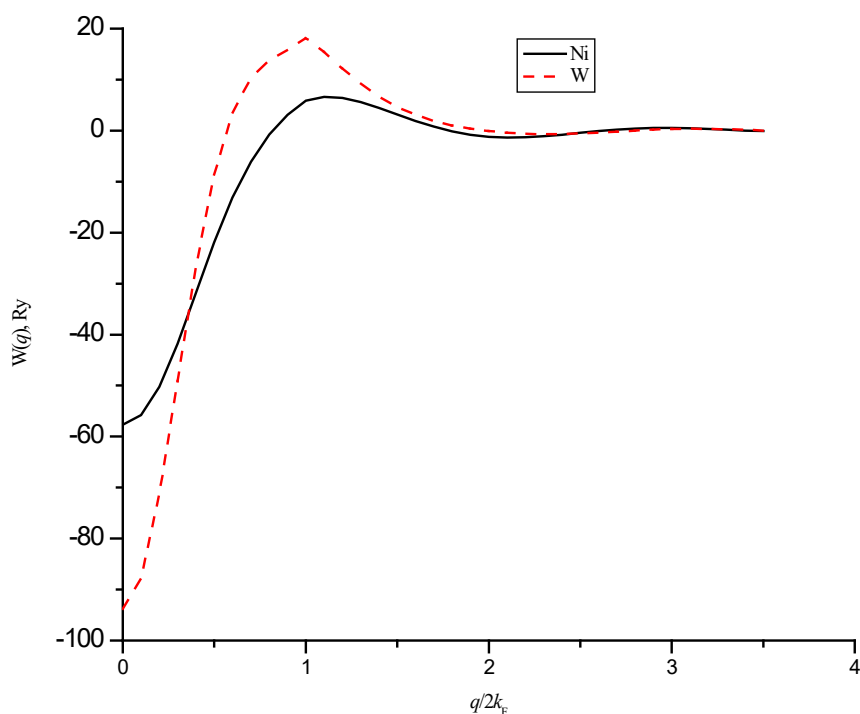


Рис. 4.3. Форм-факторы псевдопотенциалов Ni и W.

Эти приближенные оценки указывают на важность учета эффектов, связанных с разностными членами. Для анализа устойчивости кристаллических структур данного сплава мы рассчитывали  $E_{bs}^{\text{вирт}}$  зонных структур ГЦК, ГПУ и ОЦК “виртуальных” кристаллических решеток при суммировании по всем векторам  $\mathbf{G}_n$ , а также энергии  $E_{bs}^{\text{дп}}$  зонных структур, обусловленные дальним порядком, для соответствующих фаз L1<sub>2</sub>, DO<sub>19</sub>, DO<sub>3</sub>. Результаты расчетов приведены в табл. 4.2. Энергия зонной структуры ГЦК, ГПУ и ОЦК “виртуального” кристалла рассчитывали в виде суммы

$$E_{bs}^{\text{вирт}} = \sum_{\mathbf{q}} P(\mathbf{q}) F_{bs}(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{q}, \mathbf{G}_n). \quad (4.8)$$

В данной формуле  $P(\mathbf{q})$  – структурный вес вектора  $\mathbf{q}$  и равен

$$P(\mathbf{q}) = P_{hkl} S(\mathbf{q}) S^*(\mathbf{q}),$$

где  $P_{hkl}$  – фактор повторяемости плоскостей  $\{hkl\}$ , которые соответствуют вектору обратной решетки  $\mathbf{G}_n$ ,  $S(\mathbf{q})$  – структурный фактор вектора  $\mathbf{q}$ .

Из сопоставления значений  $E_{bs}^{вирт}$ , приведенных в во втором столбце Табл. 4.2, видно, что энергия зонной структуры ГЦК виртуального кристалла по абсолютной величине больше энергий зонных структур ГПУ и ОЦК виртуальных решеток.

Табл. 4.2. Рассчитанные значения энергий  $E_{bs}^{вирт}$  и  $E_{bs}^{дп}$  для сплава Ni-6.0 ат.%W [A1]

| Тип структуры | Энергия зонной структуры $E_{bs}^{вирт}$ ,<br>( $10^{-3}$ а.е. ) | Тип упорядоченной фазы | Энергия зонной структуры $E_{bs}^{дп}$ ,<br>( $10^{-3}$ а.е. ) |
|---------------|--|------------------------|--|
| ГЦК           | -28.03   | L1 <sub>2</sub>        | -25.9  |
| ОЦК           | -24.28   | DO <sub>3</sub>        | -1.47  |
| ГПУ           | -27.58   | DO <sub>19</sub>       | -0.18  |

Вклады энергии зонной структуры, обусловленные дальним порядком, для упорядоченных L1<sub>2</sub>, DO<sub>19</sub>, DO<sub>3</sub> сверхструктур были рассчитаны по формуле [231]:

$$E_{bs}^{дп} = \sum_q' \frac{1}{n^2} P(\mathbf{q}_{cc}) \Delta F_{bs}(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{q}_{cc}, \mathbf{q}), \quad (4.9)$$

где  $P(\mathbf{q}_{cc})$  - структурные веса для сверхструктурных векторов обратной решетки  $\mathbf{q}_{cc}$ ,  $n$  – число атомов в элементарной ячейке.

Значения  $E_{bs}^{дп}$  приведены в последнем столбце Табл. 4.2. Из сопоставления этих значений видно, что вклад энергии зонной структуры для возможного дальнего порядка в случае сверхструктуры L1<sub>2</sub> существенно ниже вкладов возможных сверхструктур DO<sub>19</sub>, DO<sub>3</sub> и по абсолютному значению на порядок превышает вклад для DO<sub>3</sub> и на два порядка превышает вклад для DO<sub>19</sub>.

При образовании сверхструктуры внутренняя энергия сплава Ni-6.0 ат.%W уменьшается, что можно объяснить “стабилизирующим” действием дальнего порядка. При этом “стабилизирующее” действие наиболее сильно при упорядочении по фазе L1<sub>2</sub>.

Из результатов расчета можно заключить, что для сплава Ni-6.0 ат.%W наиболее устойчивой будет упорядочение по фазе L1<sub>2</sub>, возникающее на базе ГЦК структуры.

Энергии упорядочения рассчитывалась согласно выражению (1.39) с помощью модельного потенциала Анималу [133]. Значения энергии упорядочения  $W_j$  на первых четырех координационных сферах сплава Ni-6.0 ат.%W приведены в табл. 4.3.

С использованием значений энергий упорядочения по формулам (1.25) Каули с учетом первых четырех координационных сфер рассчитывался спектр параметров ближнего порядка  $\alpha_j^{теор}$ , который представлен в последнем столбце Табл.4.3. Для сравнения там же приведены экспериментальные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_j^{эксп}$  сплава Ni-6.0 ат.%W. Вклад в

энергию, обусловленный ближним порядком, рассчитывается по формуле (1.35). Расчет с применением теоретических значений энергий упорядочения и параметров ближнего порядка, приведенных в Табл. 4.3, дает значение  $\Delta E_{\text{бп}} = -9.68 \cdot 10^{-3}$  а.е. Для сравнения по той же формуле с использованием экспериментальных значений ближнего порядка рассчитали вклад в полную энергию, обусловленную ближним порядком. Он оказался равным  $\Delta E_{\text{бп}} = -4.90 \cdot 10^{-3}$  а.е., что по абсолютной величине почти в два раза меньше значения, определенного с помощью параметров ближнего порядка, рассчитанных методом псевдопотенциала. Это различие обусловлено, тем, что теоретическое значение  $\alpha_1$  по модулю превышает экспериментальное значение приблизительно на 40%, а теоретические значения параметров  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  превышают соответствующие экспериментальные значения на порядок.

Табл. 4.3. Значения параметров ближнего порядка и энергий упорядочения сплава Ni-6.0 ат.%W

| Номер координационной сферы $j$ | Энергия упорядочения $W_j \cdot 10^3$ (а.е.) | $\alpha_j^{\text{теор}}$ | $\alpha_j^{\text{эксп}}$ |
|---------------------------------|--|--------------------------|--------------------------|
| 1                               | 7.237  | -0.07                    | -0.051                   |
| 2                               | -1.083                                       | +0.024                   | 0.031                    |
| 3                               | 1.679  | -0.05                    | -0.008                   |
| 4                               | 0.025  | +0.09                    | 0.041                    |

Исходя из того, что сравниваемые значения энергии ближнего порядка являются “отрицательными” величинами и имеют одинаковый порядок, можно заключить, что теория псевдопотенциала и эксперимент удовлетворительно согласуются между собой и эффекты ближнего порядка играют “стабилизирующую” роль в устойчивости кристаллической решетки сплава Ni-6.0 ат.%W.

#### §4.4. Ближний порядок в сплаве Ni -13.1 ат. % W

Согласно [108] субтонкая структура однофазного твердого раствора Ni -13.1 ат. % W не исчерпывается возникновением обычного равномерного ближнего порядка, характеризующегося одинаковыми значениями параметров  $\alpha_j$  во всем объеме образца и быстрым убыванием  $\alpha_j$  с увеличением номера координационной сферы  $j$ . В тоже время в [108]

на основании рассчитанных значений параметров ближнего порядка делался вывод, что в твердом растворе Ni-13.1 ат. % W сосуществуют два типа областей с ближним порядком по типу Ni<sub>3</sub>W и Ni<sub>4</sub>W. В [228] изучался ближний порядок на монокристаллическом твердом растворе Ni-10 ат. % W закаленном от 950°C и было установлено чередование знаков параметров ближнего порядка характерное для сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W. Следует отметить, что атомные объемы никеля и вольфрама различаются в 1.5 раза и это может приводить к появлению на дифрактограммах дополнительного диффузного рассеяния связанного с размерным эффектом. Размерный эффект учитывался в обсуждаемых работах, но в существенно различных приближениях. К недостаткам этих работ можно отнести проведение расчетов без использования аппарата математической статистики, что может приводить к дополнительным ошибкам в определении параметров ближнего порядка и установлении типа упорядочения. Для оценки значимости параметров ближнего порядка, полученных методом наименьших квадратов из интенсивности ДРРЛ, в работе [A7] нами был проведен статистический факторный анализ на примере расчета параметров ближнего порядка сплава Ni-13.1 ат. % W. Приведем результаты работы [A7].

Согласно диаграмме состояния [232] сплава Ni-W, приведенной на Рис. 4.4, максимальная растворимость вольфрама в твердом никеле составляет 16.3 ат.% при перитектической температуре 970°C и с понижением температуры уменьшается, так что при температурах близких к комнатной, она оказывается несколько больше 10 ат. % W.

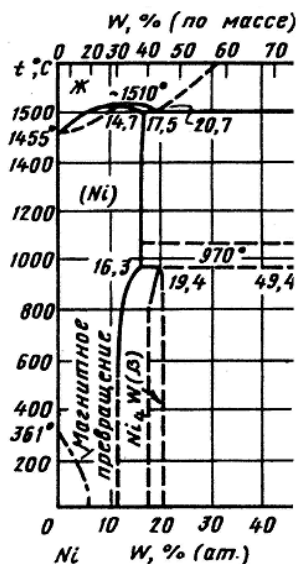


Рис. 4.4. Диаграмма состояния системы Ni-W [232]

Учитывая значения растворимости вольфрама в твердом никеле, для исследования ближнего порядка и статических смещений в никель-вольфрамовых твердых растворах выбран сплав Ni-13.1ат.%W. В сплаве такого состава содержание вольфрама достаточно велико для того, чтобы

эффекты, связанные с ближним порядком и статическими смещениями, могли надежно выявиться.

Сплав выплавлялся в индукционной печи в вакууме и затем гомогенизировался при 1100°C, ковался в прутки и протягивался в ленту. Такое состояние принималось за деформированное. Отжиг деформированного образца был проведен в вакуумной печи (3-5·10<sup>-5</sup> мм.рт.ст.) в течение 3 часов при 750°C. Состояние образца фиксировалось закалкой в обезгаженном масле.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измерялось на рентгеновском дифрактометре на СоКа излучении с помощью сцинтилляционного счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводились к электронным единицам сравнением с интенсивностью рассеяния плавленым кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновское, тепловое и двойное брэгговское рассеяния по стандартной методике, описанной выше в §2.4.

Измеренные значения интенсивности ДРРЛ твердого раствора Ni-13.1ат.%W [113] представлены на Рис. 4.5 кружочками. На Рис. 4.5 видно, что в первом интервале углов от 12 до 48 градусов по  $2\theta$  выявлен отчетливый максимум, присущий ближнему порядку в расположении атомов. На следующем интервале также присутствует максимум, но с меньшим значением. На третьем интервале углов интенсивность монотонно медленно растет. Максимум интенсивности ДРРЛ твердого раствора Ni-13.1ат.%W на первом интервале характерен ближнему упорядочению атомов компонент. В [A7] при расчете параметров ближнего порядка сплава Ni-13.1ат.%W учет статических смещений осуществлялся по методике, описанной §2.3, согласно которой модулирующие функции  $\Phi_i^{AB}(q)$  непосредственно рассчитывались по формулам (2.27)-(2.28), где фигурируют амплитуды статических смещений  $A_q$ . Эти коэффициенты рассчитывались в модели Борна-Бегби с применением модулей упругости матрицы сплава  $C_{11}=24.65 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>,  $C_{12}=14.73 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> и  $C_{44}=12.47 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>.

Параметр искажений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c} = 0.14$  определялся из измеренной рентгеновским методом зависимости параметра решетки твердого раствора Ni-W от концентрации вольфрама и использовался при расчетах по формуле (2.28) модулирующих функций  $\Phi_j^{AB}(q)$  ближнего порядка твердого раствора Ni-13.1ат.%W согласно методике [149], описанной в §2.3. В Табл. 4.4 приведен спектр параметров ближнего порядка  $\alpha_j$  твердого раствора Ni-13.1ат.%W на первых десяти координационных сферах, рассчитанный в [25] методом наименьших квадратов с коэффициентом детерминации  $R^2=0.97$ .

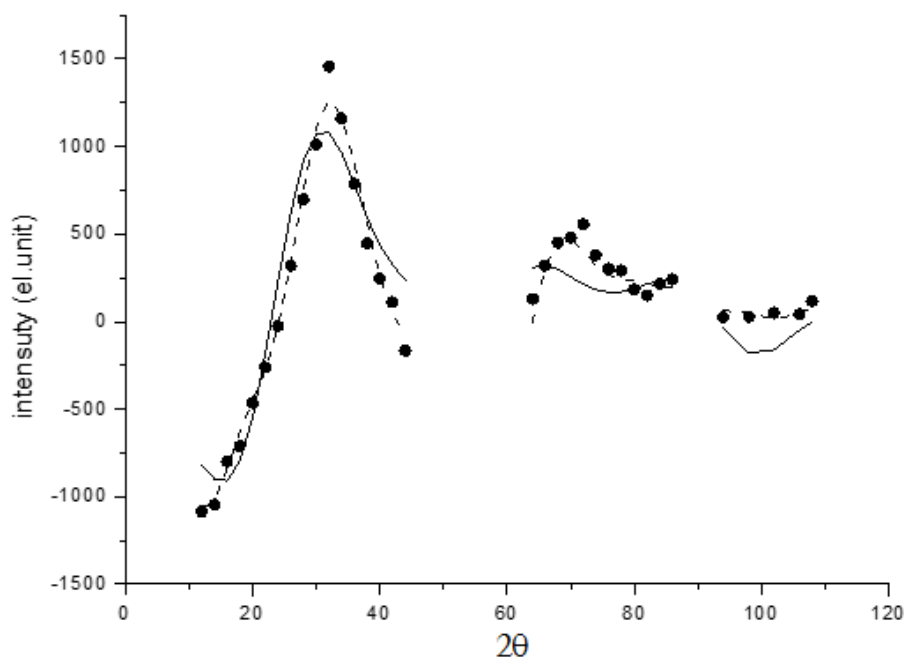


Рис. 4.5. Интенсивность ДРПД твердым раствором Ni-13.1 ат.% W: ●-экспериментальные значения [113]; --- - синтез с использованием параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах; —- синтез с использованием параметров ближнего порядка на первых пяти координационных сферах.

Известно, что анализируя спектр параметров ближнего порядка, можно выявить тип дальнего порядка, который устанавливается в твердом растворе. Для аналогичного анализа в последнем столбце Табл. 4.4 приведен спектр параметров ближнего порядка сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W на первых одиннадцати координационных сферах [4] при сравнении с экспериментальными значениями параметров ближнего порядка твердого раствора Ni-13.1 ат.% W.

Из сопоставления данных четвертого и последнего столбцов табл. 4.4 видно, что знаки параметров ближнего порядка изучаемого твердого раствора на первых четырех координационных сферах совпадают со знаками параметров ближнего порядка сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W. Поэтому в [A7] сделан вывод, что в твердом растворе Ni-13.1 ат.% W устанавливается дальнейшее упорядочение по типу сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W.

Синтезированная кривая интенсивности ДРПД, рассчитанная с использованием полученных значений  $\alpha_j$  на первых десяти координационных сферах, показана на Рис. 4.5 в виде пунктирной линии. Видно, что синтезированная кривая хорошо описывает экспериментальную зависимость. Для выявления достоверности полученных значений параметров ближнего порядка твердого раствора Ni-13.1 ат.% W был проведен статистический факторный анализ [234]. В третьем столбце Табл. 4.4 приведены значения  $t$ - критерия для оценки значимости полученных значений параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах [A7].

Табл. 4.4. Значения параметров ближнего порядка и их  $t$ -критериев твердого раствора Ni-13.1ат.%W

| Номер сферы $j$ | $\alpha_j$<br>[A7] | $t$ -<br>критерий | $\alpha_j$<br>[A7] | $t$ -<br>критерий | Ni <sub>4</sub> W<br>[4] |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|
| 1               | -0.13              | -13.9             | -0.14              | -9.8              | -1/4                     |
| 2               | 0.24               | 7.8               | 0.28               | 5.9               | 1/6                      |
| 3               | 0.03               | 2.5               | 0.02               | 0.9               | 1/6                      |
| 4               | -0.01              | -0.1              | -0.07              | -1.8              | -1/4                     |
| 5               | -0.09              | -5.6              | 0.00               | 0.3               | -1/24                    |
| 6               | 0.12               | 2.9               | -                  | -                 | -1/4                     |
| 7               | 0.02               | 0.3               | -                  | -                 | 1/6                      |
| 8               | 0.26               | 2.9               | -                  | -                 | 1/6                      |
| 9               | -0.06              | -2.5              | -                  | -                 | -1/4                     |
| 10              |                    |                   | -                  | -                 | -1/24                    |
| 11              | 0.02               | 0.8               |                    |                   | -1/4                     |

Табл. 4.5. Парные коэффициенты корреляции модулирующих функций  $\Phi_j^{AB}(q)$  на первых десяти координационных сферах твердого раствора Ni-13.1ат.%W [A7]

| Номера сфер | 1-я   | 2-я   | 3-я   | 4-я   | 5-я  | 6-я  | 7-я  | 8-я  | 9-я  | 10-я |
|-------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 1-я         | 1     |       |       |       |      |      |      |      |      |      |
| 2-я         | 0.45  | 1     |       |       |      |      |      |      |      |      |
| 3-я         | -0.32 | 0.52  | 1     |       |      |      |      |      |      |      |
| 4-я         | -0.54 | 0.12  | 0.77  | 1     |      |      |      |      |      |      |
| 5-я         | -0.53 | -0.21 | 0.42  | 0.82  | 1    |      |      |      |      |      |
| 6-я         | -0.55 | -0.41 | 0.14  | 0.63  | 0.88 | 1    |      |      |      |      |
| 7-я         | -0.35 | -0.32 | -0.03 | 0.35  | 0.72 | 0.85 | 1    |      |      |      |
| 8-я         | -0.02 | -0.23 | -0.23 | -0.09 | 0.31 | 0.47 | 0.81 | 1    |      |      |
| 9-я         | 0.05  | -0.15 | -0.22 | -0.17 | 0.1  | 0.27 | 0.60 | 0.88 | 1    |      |
| 10-я        | 0.22  | 0.01  | -0.18 | -0.29 | -0.1 | 0.00 | 0.28 | 0.63 | 0.88 | 1    |

Видно, что все параметры ближнего порядка кроме параметров на четвертой, седьмой и десятой сферах значимы для данной модели расчета. С целью выяснения устойчивости полученных решений были рассчитаны парные коэффициенты корреляции между модулирующими функциями  $\Phi_j^{AB}(q)$  для учитываемых координационных сфер, которые приведены в Табл. 4.5.

Из данных Табл. 4.5 видно, что модулирующие функции на соседних координационных сферах, начиная с пятой сферы до десятой сферы, попарно коррелируют друг с другом с парным коэффициентом корреляции  $r$ , превышающим значение 0.85, что приводит к уменьшению значимости и неустойчивости решений системы линейных уравнений с использованием метода наименьших квадратов.

На рис. 4.6 графики зависимости модулирующих функций  $\Phi_j^{AB}(q)$  для пятой-десятой координационных сфер. Заметно, что эти функции близки по форме.

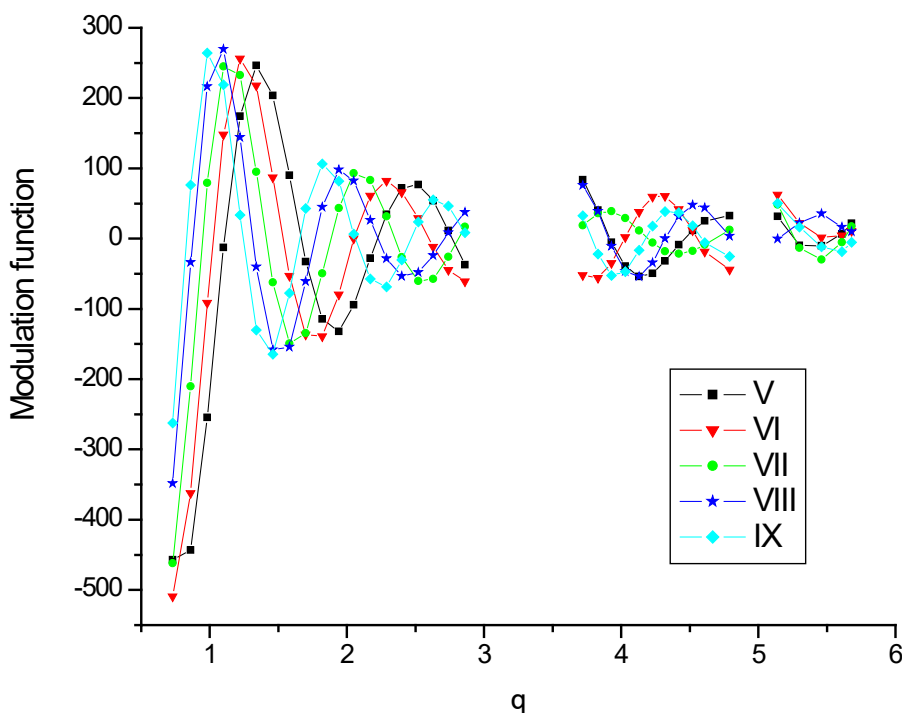


Рис. 4.6. Модулирующие функции  $\Phi_i^{AB}(q)$  сплава Ni-13.1 ат.%W для пятой-десятой координационных сфер, рассчитанные в [A7] по модели Борна-Бегби.

Из полученных значений  $t$ -критерия и парных коэффициентов корреляции можно заключить, что при данной методике расчета параметров ближнего порядка значимыми могут быть значения только на первых пяти координационных сферах. Поэтому в [A7] были рассчитаны значения параметров ближнего порядка и их  $t$ -критериев на первых пяти



координационных сферах, что представлены в пятой и шестой столбцах Табл. 4.4. Коэффициент детерминации при этом уменьшился и стал  $R^2=0.88$ , что связано с уменьшением количества модулирующих функций. Значение  $t$ -критерия для параметра ближнего порядка на пятой сфере равное 0.300 значительно меньше 1.697, что свидетельствует о малой значимости этого параметра. Табличное значение  $t$ -критерия 1.697 выбиралось при степени свободы  $k=30$  и значимости 0.10 согласно [233]. Нужно отметить, что при ограничении количества координационных сфер до пяти  $t$ -критерий параметра ближнего на четвертой координационной сфере вырос на порядок, что свидетельствует о возросшей значимости этого параметра. Параметр ближнего порядка на пятой сфере равен нулю. Следовательно, для системы Ni-W по данной модели расчета параметров ближнего порядка значимыми будут значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах. На Рис. 4.7 показаны графики модулирующих функций сплава Ni-13.1 ат.%W на первых пяти координационных сферах, для которых заметны относительные сдвиги, что указывает на слабую парную корреляцию этих функций.

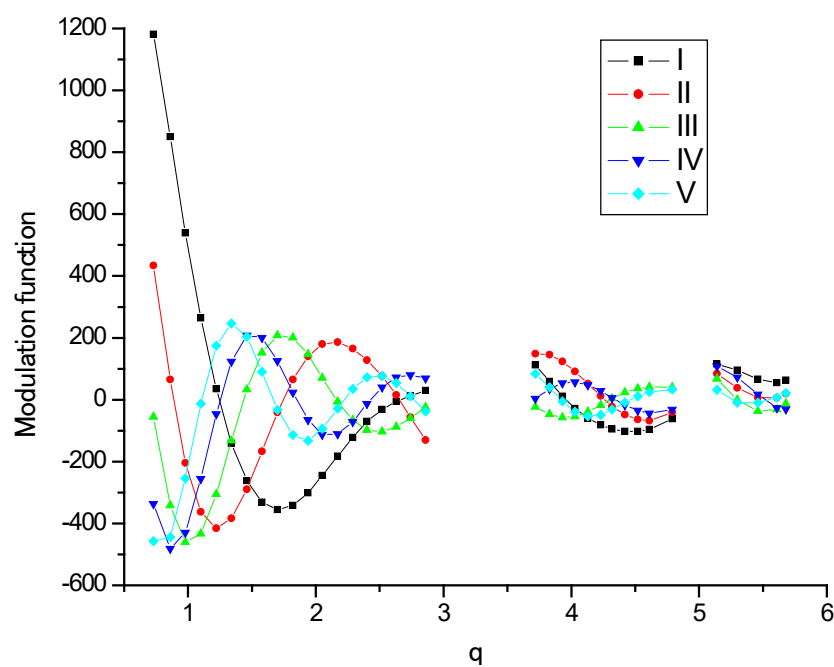


Рис. 4.7. Модулирующие функции  $\Phi_i^{AB}(q)$  сплава Ni-13.1 ат.%W на первых пяти координационных сферах [A7]

Кривая интенсивности ДРРЛ, синтезированная с использованием рассчитанных значений ближнего порядка на первых пяти координационных сферах приведена на Рис. 4.5. Видно, что на первом интервале синтезированные значения удовлетворительно описывает эксперимент, на

середине второго интервала кривая синтеза проходит ниже экспериментальных точек, а на третьем интервале кривая синтеза расположена ниже экспериментальных точек, что может указывать на неполный учет статических смещений атомов компонент изучаемого сплава. Согласно [4] вклад интенсивности, обусловленный статическими смещениями атомов твердого раствора заметно проявляется на больших углах рассеяния.

При учете статических смещений атомов в приближении Борна-Бегби амплитуды волн статических смещений  $A_q$ , рассчитываются из уравнений (2.23) с использованием элементов динамической матрицы (2.24), которые выражаются через модули упругости, которые являются макроскопическими параметрами. Поэтому при таком подходе статические смещения атомов учитываются не на каждой учитываемой координационной сфере, а для всей решетки сплава. Расчет модулирующих функций  $\Phi_j^{AB}(q)$  на всех учитываемых сферах проводится через одни и те же амплитуды волн статических смещений  $A_q$ , что приводит к парной корреляции между ними, которая продемонстрирована в табл. 4.5. Как известно, корреляция между модулирующими функциями приводит к неустойчивости и снижению значимости искомых решений, получаемых методом наименьших квадратов [233].

Как отмечено Кривоглазом М.А. [24,147] для учета статических смещений на каждой конкретной сфере необходимо решать уравнения (2.23) с применением элементов динамической матрицы  $D_{qij}$ , выраженных через силовые постоянные межатомного взаимодействия, и Фурье-образов компонент квазиупругой силы  $F_{qi}$ , определенных микроскопическом уровне. Такая схема реализована нами в Главе VIII.

Из результатов изучения ближнего порядка в сплавах Ni-1.6 ат.%W [A6], Ni-6.0 ат.%W [A1] и Ni-13.1 ат.%W [A6] установлена концентрационная зависимость параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  на первой сфере, которая показана на Рис. 4.8.

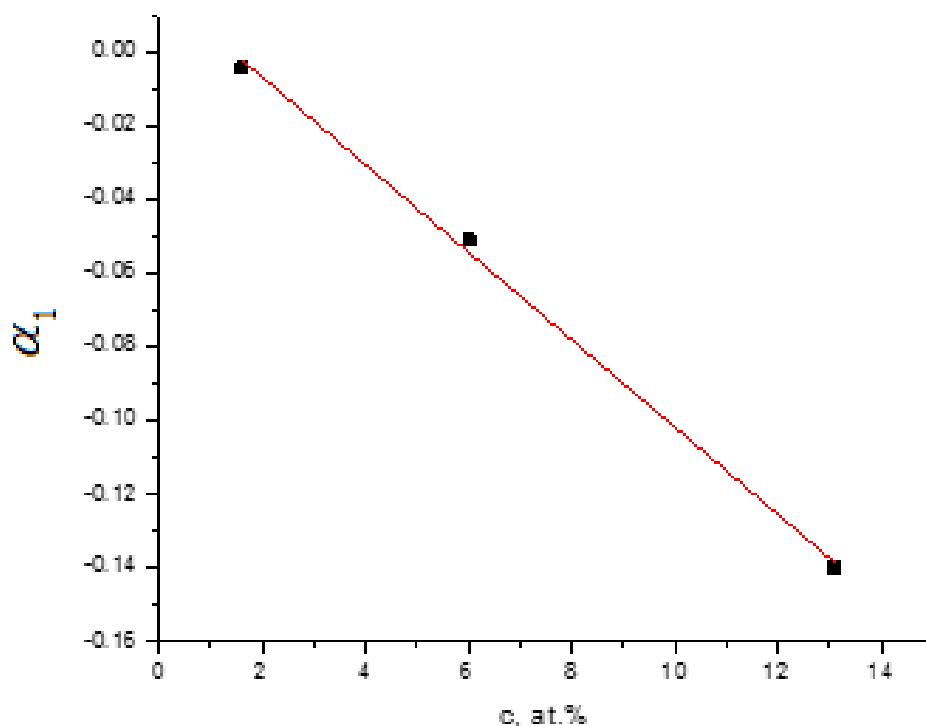


Рис. 4.8. Концентрационная зависимость параметра ближнего порядка на первой сфере сплавов Ni-W, установленная по данным работ [А6, А1, А7]

Показанная на Рис. 4.8 зависимость построена из данных Табл. 4.1, Табл. 4.3 и Табл. 4.4. Видно, что абсолютное значение параметра  $\alpha_1$  линейно растет в рассмотренном диапазоне концентрации сплавов.

#### §4.5. Ближний порядок в сплаве Ni -14 ат. % Ir

Выявленные в работе [234] аномалии электронной теплоемкости, магнитной восприимчивости и дебаевской температуры твердых растворов системы Ni-Ir авторы [234] попытались качественно интерпретировать в свете некоторых теорий и моделей, и объяснили их суперпозицией различных эффектов, таких как аномалии упругих свойств и отрицательным вкладом парамагнетиков в зависимость дебаевской температуры от  $T^3$ . Однако в [106] перечисленные аномалии предложено объяснить существованием в твердых растворах Ni-Ir ближнего порядка в расположении атомов компонент. В работах [104,235] ближний порядок был теоретически предсказан расчетами энергии упорядочения методом псевдопотенциала и экспериментально доказан методом ДРРЛ в сплавах Ni-2, 3, 5, 10 ат. % Ir, для которых были определены параметры ближнего порядка  $\alpha_j$  на первых трех координационных сферах. При этом для образцов сплава Ni-3, 5 ат. % Ir, отожженных при 1200°C, и для образца сплава Ni-10 ат. % Ir, отожженных при 1400°C, рассчитанные значения параметра ближнего порядка на первой

координационной сфере  $\alpha_1$  по модулю превосходили максимально возможные значения для соответствующих сплавов при однородном упорядочении. Этот факт был объяснен авторами [104,235] реализацией в этих сплавах гетерогенного ближнего порядка. Обнаруженные зависимости параметра  $\alpha_1$  от состава и температуры находились в согласии с предсказаниями расчетов энергий упорядочения, проведенных методом псевдопотенциала с учетом d-d рассеяния и размерного эффекта. Аномально большие абсолютные значения параметров  $\alpha_1$  также были выявлены методом ДРПЛ в [106] для сплавов Ni- 5, 10 ат. % Ir, что также было объяснено гетерогенным ближним порядком и обосновано расчетами энергий упорядочения методом псевдопотенциала на первых трех координационных сферах. При этом были экспериментально определены значения параметров ближнего порядка на первых трех координационных сферах. Результаты работ [104,106,235], согласно которым в сплавах Ni-3, 5, 10 ат. % Ir получены аномально большие для соответствующих концентраций абсолютные значения параметра ближнего порядка  $\alpha_1$ , с нашей точки зрения, можно объяснить применением в пречисленных работах стандартной методики учета размерного эффекта [4].

В работе [A17] нами исследовался ближний порядок в сплаве Ni-14 ат.% Ir с учетом статических смещений атомов по методике, описанной §2.3, согласно которой модулирующие функции  $\Phi_i^{AB}(q)$  непосредственно рассчитывались по формулам (2.27)-(2.28). Амплитуды волн статических смещений  $A_q$  рассчитывались в модели Борна-Бегби из уравнений (2.23). Модули упругости Ni и Ir брались из [189] и усреднялись по концентрации сплава. Ниже излагаются результаты работы [A17].

Согласно фазовой диаграмме системы Ni-Ir (Рис. 4.9) сплав с содержанием 14 ат.% иридия при температуре 1400°C является твердым раствором с гранецентрированной кубической структурой [232].

При изготовлении образца использовалась дуговая печь, с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне. Сплав выплавлялся в среде чистого гелия. Исходными материалами служили порошкообразный иридий чистоты 99,99% и электролитический никель чистоты 99,99%. Отжиг проводился сначала до температуры 800°C в печи при вакууме  $10^{-5}$  мм.рт.ст, с последующей закалкой в диффузионное масло. Второй этап отжига при 1400°C в течение 10 часов проводился в эвакуированных кварцевых ампулах, с закалкой в воде. Для подготовки образца к рентгеноструктурному анализу использовалась механическая деформация сплава на шкурках и алмазной пасте.

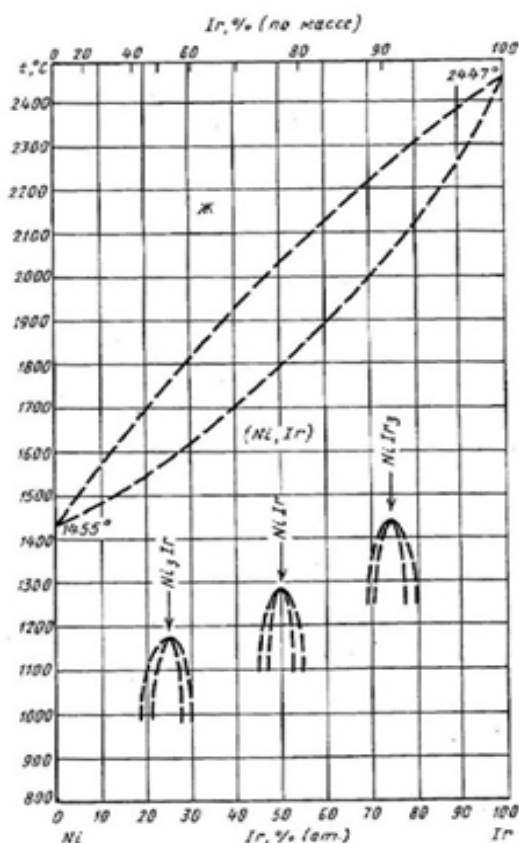


Рис. 4.9 . Диаграмма состояния бинарного сплава Ni-Ir [232]

Интенсивность ДРПЛ сплавом Ni-14 ат.% Ir измерялась на рентгеновском дифрактометре ( $\text{CuK}\alpha$  -излучение, плоский монокристалл Si(111)). Для регистрации был использован сцинтиляционный счетчик БДС-6. Интенсивность излучения, рассеянного образцом, была приведена к электронным единицам путем нормировки их на интенсивность, рассеянную плавленым кварцем. Затем из интенсивности ДРПЛ вычитывались интенсивности рассеяния воздухом, комптоновского и двойного брэгговского рассеяния по методике, описанной в §2.4. За вычетом перечисленных вкладов интенсивность ДРПЛ твердым раствором Ni-14 ат.% Ir представлена на Рис.4.10. Из рисунка видно, что в первом интервале углов от 8 до 48 градусов по  $2\theta$  выявлен отчетливый максимум, присущий ближнему порядку в расположении атомов. Во втором интервале углов от 58 до 64 градусов имеется едва заметный пик интенсивности, в третьем интервале интенсивность монотонно убывает. В четвертом интервале углов кривая интенсивности имеет зигзагообразный вид.

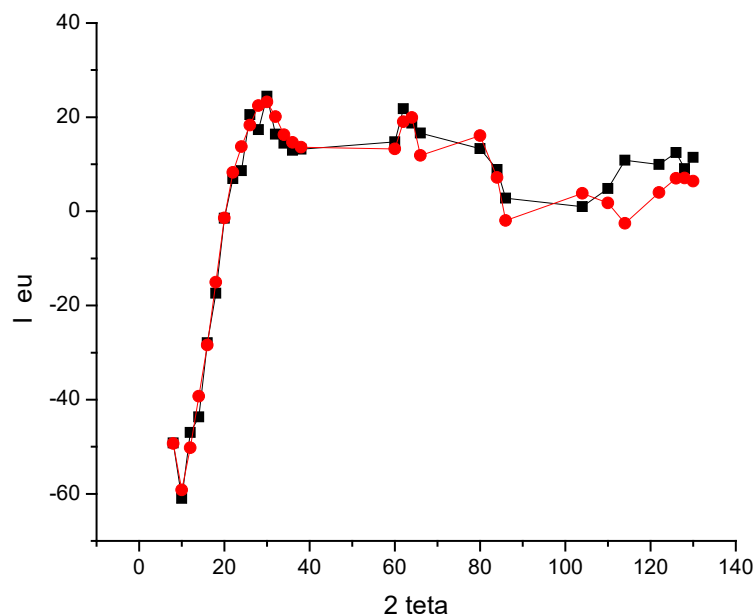


Рис. 4.10. Интенсивность ДРРЛ твердым раствором Ni-14 ат.% Ir после вычета побочных компонент и синтезированная кривая [A17]:

■—■—■— - экспериментальные значения; ●—●—●— - синтезированная кривая.

В [A17] из интенсивности ДРРЛ сплавом Ni-14 ат.% Ir с учетом статических смещений атомов в модели Борна-Бегби, рассчитывались параметры ближнего порядка на первых пяти координационных сферах, которые представлены в Табл. 4.6. Для сравнения в последнем столбце Табл.4.6 приведены параметры ближнего порядка сверхструктуры  $L_{12}$ , которая реализуется в соединении  $Ni_3Ir$  на фазовой диаграмме системы Ni-Ir (Рис.4.9) . Согласие по знаку параметров ближнего порядка  $\alpha_{1-5}$  на первых пяти сферах с соответствующими значениям сверхструктуры  $L_{12}$  указывает на тенденцию сплава Ni-14 ат.% Ir к упорядочению по данному типу, что согласуется с результатами теоретических расчетов энергий упорядочения сплава Ni-5 ат.% Ir, проведенных методом псевдопотенциала [104]. Знак параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  на первой сфере указывает на существование ближнего упорядочения в сплаве Ni-14 ат.% Ir. Значения этого параметра по модулю в четыре раза меньше предельного значения для данного состава, в чем состоит отличие от результатов ранних работ [104,106,235], которые выявили для сплавов Ni-5 и 10 ат.% Ir значения параметра ближнего порядка  $\alpha_1$ , по модулю превышающие предельные значения для соответствующих составов. Значения параметров ближнего порядка сплава Ni-14 ат.% Ir на остальных сферах не превышают предельно допустимые значения для данного состава сплава. С использованием полученных значений параметров ближнего порядка синтезирована кривая интенсивности ДРРЛ изучаемым сплавом, которая показана на Рис. 4.10

при сопоставлении с экспериментальными данными. Видно, что синтезированная кривая описывает экспериментальную зависимость ДРРЛ сплавом Ni-14 ат.% Ir, за исключением двух точек в четвертом интервале углов.

Табл.4.6. Параметры ближнего порядка и значения энергии упорядочения сплава Ni-14 ат.% Ir [A17], параметры ближнего порядка сверхструктуры Ni<sub>3</sub>Ir

| $j$ | $\alpha_j^{\text{эксп}}$ | $W_j$ , мэВ | $\alpha_j$<br>в $L1_2$ |
|-----|--------------------------|-------------|------------------------|
| 1   | -0.039                   | 14.7        | -0.333                 |
| 2   | 0.092                    | -39.0       | 1                      |
| 3   | -0.018                   | 7.5         | -0.333                 |
| 4   | 0.052                    | -20.5       | 1                      |
| 5   | -0.026                   | 12.8        | -0.333                 |

Расчеты энергий упорядочения сплава Ni-14 ат.% Ir проводились в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса [14] согласно выражению (1.28) с применением экспериментальных значений параметров ближнего порядка. Рассчитанные значения энергий упорядочения  $W_j$  на первых пяти координационных сферах сплава Ni-14 ат.% Ir приведены в Табл. 4.6. Видно, что знакопеременность спектра значений  $W_j$  находится в согласии со знакопеременностью параметров ближнего порядка  $\alpha_j^{\text{эксп}}$ .

Результаты изучения ближнего порядка в сплаве Ni-14 ат.% Ir с учетом статических смещений атомов на каждой рассматриваемой координационной сфере с применением силовых постоянных межатомных взаимодействий представлены в Главе VIII.

#### §4.6. Ближний порядок и его энергетические характеристики в сплаве Ni-14 ат.% Pt

В нашей работе [A16] методом ДРРЛ исследован ближний порядок в поликристаллическом твердом растворе Ni-14 ат. % Pt и определены его параметры на первых шести координационных сферах. Экспериментально доказано, что в данном сплаве существует ближний порядок по типу  $L1_2$ . Проведена оценка энергий упорядочения для рассматривавшихся координационных сфер, чем выявлена стабилизирующая роль ближнего порядка в формировании кристаллической структуры сплава Ni-14 ат. % Pt. Проведена оценка температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Ниже описываются результаты работы [A16].

Согласно диаграмме состояния сплавов Ni-Pt [232], приведенной на рис. 4.11, в сплавах богатых никелем упорядочение изучено недостаточно полно. Для установления типа ближнего порядка необходимо выявление соответствия распределения знаков параметров в изучаемом сплаве знакам аналогичных параметров какой либо сверхструктуры на ряде координационных сфер.

В системе Ni-Pt в соответствии с диаграммой состояния в сплавах на основе никеля в интервале температур от  $\approx 700^\circ\text{C}$  до линии солидуса существует область твердых растворов. Учитывая существование области твердых растворов, для исследования ближнего порядка в никель-платиновых твердых растворах был выбран сплав Ni-14 ат. % Pt.

Сплав Ni-14 ат.%Pt выплавлялся в дуговой печи в среде чистого гелия. Исходными материалами служили платина чистоты 99,9% и электролитический никель чистоты 99,99%. Образец отжигался при  $900^\circ\text{C}$  в течение 10 часов и закаливался в воде. Далее образец полировался на шкурках и алмазной пасте до зеркальной поверхности. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измерялось на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении с помощью сцинтилляционного счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводились к электронным единицам сравнением с интенсивностью рассеяния плавным кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновского, теплового, двойного брэгговского и Лауэвского рассеяний согласно методике, описанной в §2.4.

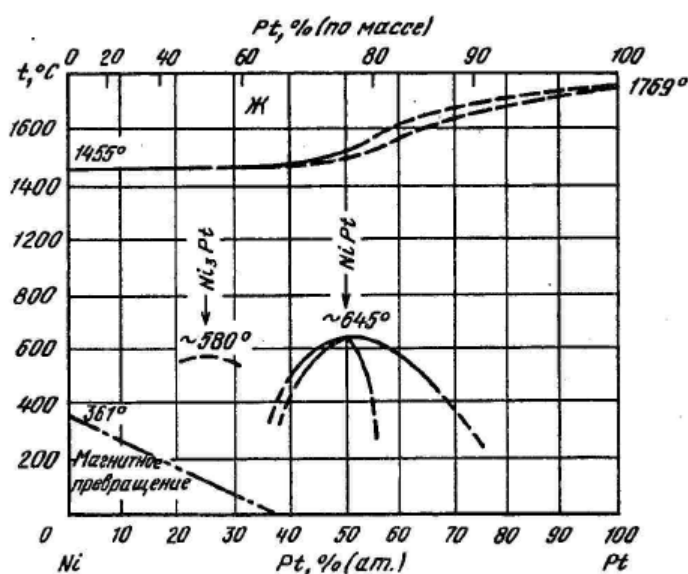


Рис. 4.11. Диаграмма состояния сплавов Ni-Pt [26]



Результаты измерений интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей за вычетом побочных компонент сплавом Ni-14 ат. % Pt приведены на рис. 4.12. Видно, что в первом интервале углов в районе возможных сверхструктурных рефлексов (100) и (110), расположенных соответственно на углах  $25^\circ$  и  $35^\circ$  по  $2\Theta$ , наблюдается яркий диффузный максимум. В последующих интервалах значения интенсивности оказались малыми по величине и слабо осциллирующими. Подобные изменения интенсивности ДРПЛ свидетельствуют о существовании в сплаве Ni-14 ат. % Pt ближнего порядка.

В [A16] из интенсивности ДРПЛ сплавом Ni-14 ат.% Pt рассчитывались параметры ближнего порядка на первых шести координационных сферах с учетом статических смещений по методике, описанной §2.3, согласно которой модулирующие функции  $\Phi_j^{AB}(q)$  непосредственно рассчитывались по формулам (2.27)-(2.28), где фигурируют амплитуды волн статических смещений  $A_q$ . Значения последних рассчитывались в модели Борна-Бегби из уравнений (2.23). Модули упругости Ni и Pt брались из [189] и усреднялись по концентрации сплава. Тепловое диффузное рассеяние рассчитывалось согласно [157]. Атомные факторы и дисперсионные поправки никеля и платины брались из [155] и [156] соответственно.

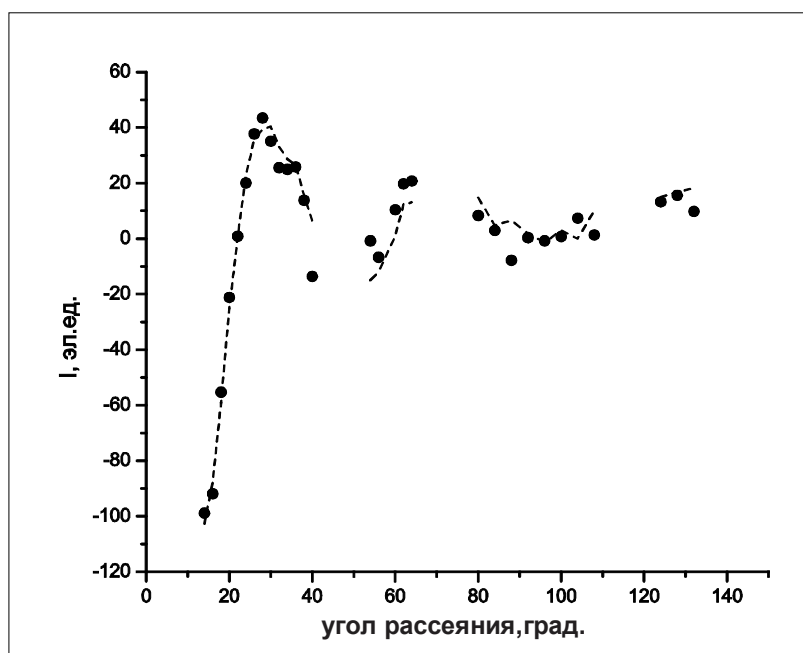


Рис. 4.12. Интенсивность ДРПЛ сплавом Ni-14 ат.%Pt [A16]:

● - эксперимент; --- - синтез.

В Табл. 4.7. представлены значения параметров ближнего порядка  $\alpha_j^{\text{эксп}}$  на первых шести координационных сферах сплава Ni-14 ат.% Pt. Видно, что значение параметров ближнего порядка для первой и пятой координационных сфер оказались отрицательными, а для второй,

четвертой и шестой - положительными. Такое чередование знаков  $\alpha_j^{\text{эксп}}$  совпадает с чередованием знаков параметров ближнего порядка для сверхструктуры  $L1_2$  (см. последний столбец Табл. 4.7). Подобное совпадение знаков параметров ближнего порядка говорит о том, что в сплаве Ni-14 ат. % Pt существует ближний порядок по типу сверхструктуры  $L1_2$ . Достоверность найденных значений параметров ближнего порядка  $\alpha_j^{\text{эксп}}$  проверялась обратным пересчетом, т.е. восстановлением значений исходной интенсивности в зависимости от угла скольжения (синтезированная кривая). Эта зависимость также приведена на рис. 4.12. Видно, что синтезированная кривая близка к экспериментальной кривой, что является одним из критериев достоверности найденных значений параметров ближнего порядка  $\alpha_j^{\text{эксп}}$ . Близость синтезированной кривой к экспериментальной зависимости интенсивности ДРПД от угла рассеяния можно показать расчетом коэффициента множественной корреляции [233]. Значение этого коэффициента в наших расчетах равно 0.96 и близко к единице, что указывает на качество использованной модели расчетов.

Табл. 4.7. Экспериментальные значения параметров ближнего порядка, энергии упорядочения для сплава Ni-14 ат.%Pt [A16], параметры ближнего порядка для сверхструктуры  $L1_2$

| Номер сферы<br>j | Координаты атомов<br>$lmn$ | $\alpha_j^{\text{эксп}}$ | $W_j$ , мэВ | $\alpha_j$<br>в $L1_2$ |
|------------------|----------------------------|--------------------------|-------------|------------------------|
| 1                | 110                        | -0.044                   | 51.6        | -0.333                 |
| 2                | 200                        | 0.166                    | -142.4      | 1                      |
| 3                | 211                        | 0.000                    | -28.1       | -0.333                 |
| 4                | 220                        | 0.013                    | 11.3        | 1                      |
| 5                | 310                        | -0.013                   | -103.5      | -0.333                 |
| 6                | 222                        | 0.120                    | -9.5        | 1                      |

С использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка, приведенным в Табл. 4.7, в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса [14] согласно выражению (1.28) рассчитывались значения энергий упорядочения  $W_j$ , которые представлены в Табл. 4.7. Оказалось, что они как и параметры ближнего порядка  $\alpha_j^{\text{эксп}}$  носят знакопеременный характер. С применением найденных значений энергий упорядочения, с использованием выражения (1.35)

проводилась оценка энергии ближнего порядка сплава Ni-14 ат.% Pt, которая имеет отрицательный знак и равна -32.2 мэВ. Полученное значение энергии ближнего порядка для сплава Ni-14 ат. % Pt свидетельствует о том, что ближний порядок вносит заметный стабилизирующий вклад в энергию его кристаллической структуры.

По найденным значениям энергий упорядочения оказывается возможным проводить оценку температуры фазового перехода порядок-беспорядок  $T_c$  с использованием выражения [A15]:

$$T_c = -\frac{2c_A c_B}{k_B} (-4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5). \quad (4.10)$$

Для сплавов нестехиометрических составов критическая температура фазового перехода беспорядок-порядок соответствует температуре распада неупорядоченного твердого раствора на сверхструктуру со стехиометрическим составом и на чистый элемент [24]. С применением значений энергий упорядочения и соотношения (4.10) для твердого раствора Ni-14 ат. % Pt рассчитана критическая температура распада на сверхструктуру Ni<sub>3</sub>Pt и на чистый никель, которая равна 35°C и не противоречит данным диаграммы состояния системы Ni-Pt, приведенной на Рис. 4.11. Погрешность полученного значения критической температуры составляет около 30°C, что обусловлено погрешностью определения параметров ближнего методом ДРРЛ [236].

#### Заключение Главы IV

Применение метода флуктуационных волн Кривоглаза М.А. в учете статических смещений атомов в модели Борна-Бегби позволил определить из интенсивности ДРРЛ значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах сплавов Ni-1.6, 6 и 13.1 ат.%W, выявил концентрационную зависимость параметра ближнего порядка на первой координационной сфере в сплавах Ni-W богатых никелем. В разбавленном сплаве Ni-1.6 ат.%W установлен ближний порядок типа одиночной примеси. Для сплавов Ni-1.6 и 6 ат.%W из интенсивности ДРРЛ определены значения температуры Дебая. Факторный анализ, проведенный на примере изучения методом ДРРЛ ближнего порядка в сплаве Ni-13.1 ат.%W, выявил значимость параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах при учете статических смещений атомов с применением метода флуктуационных волн в рамках модели Борна-Бегби. Сделан вывод, что для более детального учета статических смещений атомов в ДРРЛ необходима информация о силовых постоянных межатомных взаимодействиях на каждой учитываемой координационной сфере.

Сопоставление по знаку спектра экспериментально определенных параметров ближнего порядка для сплава Ni-14 ат.% Ir со знакочередованием параметров ближнего порядка

сверхструктуры  $L1_2$ , дает основание утверждать, что в изучаемом сплаве реализуется ближний порядок по этому типу сверхструктуры. Расчетами энергий упорядочения выявлена стабилизирующая роль энергии ближнего порядка в установлении сверхструктуры  $L1_2$  в изучаемом сплаве.

Учет статических смещений атомов методом флуктуационных волн Кривоглаза М.А. позволил определить параметры ближнего порядка в твердом растворе Ni-14 ат.% Pt на первых шести координационных сферах. В зависимости от номера координационной сферы выявлен их знакопеременный характер, свидетельствующий о существовании в сплаве ближнего порядка типа  $L1_2$ . По найденным значениям параметров ближнего порядка проведена оценка энергий упорядочения и критической температуры фазового перехода порядок- беспорядок. Показано, что в сплаве Ni-14 ат. % Pt ближний порядок играет стабилизирующую роль в формировании его кристаллической структуры.

## ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В данной главе представлены результаты исследований ближнего порядка в сплавах Fe-3, 5, 7 ат.% Re и Fe-2.5, 25.0 ат.%Rh методом ДРПЛ с учетом статических смещений атомов методом флуктуационных волн Кривоглаза М.А. в модели Борна-Бегби. С применением полученных значений параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах сплавов Fe-3,5,7ат.% Re рассчитаны энергии упорядочения и оценены критические температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Методом псевдопотенциала рассчитаны энергии упорядочения и параметры ближнего порядка сплавов Fe-2.5 и 25.0 ат.%Rh.

Автором диссертации подготовлены образцы сплавов Fe-3, 5, 7 ат.% Re и Fe-2.5, 25.0 ат.% Rh к выплавке, выполнена их шлифовка, термообработка и измерения интенсивности ДРПЛ на дифрактометре ДРОН-2М. Последующие расчеты параметров ближнего порядка и энергий упорядочения исследуемых сплавов проведены автором. Автор получил новые выражения для оценки критических температур для ряда сверхструктур с ОЦК решеткой и применил их для сплавов системы Fe- Re. Результаты данной главы опубликованы в статьях [A2], [A3] и [A11].

### §5.1. Обзор исследований ближнего порядка в сплавах на основе Fe

Ближний порядок в сплавах на основе Fe мало изучен по сравнению со сплавами на основе Ni [4]. В монографии [4] описаны результаты исследований ближнего порядка в сплавах Fe-Al, Fe-Mo и Fe-Ni. Результаты работ [237-240], в которых методами ДРПЛ, нейтронографии, мессбаэровской спектроскопии и ЯМР исследовался ближний порядок в системах Fe-Pd, Fe-Pt, Fe-Si, Fe-W и в некоторых разбавленных растворах на основе Fe [241], дополняют этот список.

Из сплавов на основе железа наиболее подробно изучался Fe-Al. Ближний порядок в этой системе изучался в [242] на поликристаллических сплавах Fe-Al с содержаниями 14.8, 18.2, 20.0 ат. % Al при 23, 300, 400°C. Для этих сплавов параметры ближнего порядка для первых двух сфер  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  имели отрицательное значение, что указывает на ближний порядок типа  $Fe_3Al$ . Влияние некоторых типов термообработок на ближний порядок в сплавах Fe-Al, содержащих 15.3; 25 ат. % Al изучалось в [74]. Во всех образцах  $\alpha_1$  имели отрицательный знак в согласии с [241]. В деформированных сплавах  $\alpha_1$  оказался отрицательным, что указывает на упорядочение по типу  $Fe_3Al$ . Отжиг при 600°C сплава  $Fe_3Al$  привел к изменению знака  $\alpha_2$ , что указывает на ближнее упорядочение по типу  $FeAl$ . В [243] для сплавов с 18-20 ат.%Al после некоторых обработок была обнаружена рентгенодифракционная картина с четким сверхструктурным максимумом (200) (сверхструктура  $Fe_3Al$ ) и сильно размытым максимумом

(111). В [243] показано, что такая картина может быть объяснена существованием дальнего порядка типа  $Fe_3Al$  с малым равноосными антифазными доменами, границы которых проходят по плоскостям куба (100).

Представляет интерес данные об энергетических характеристиках сплавов Fe-Al. Так, в [244] определены энергии упорядочения для сплавов разреза  $Fe_3Al$ -  $Fe_3Si$  и показано, что для  $Fe_3Al$   $V_1 = -0.094$  эВ и  $V_2 = 0.050$  эВ. В [245] по ДРПЛ были найдены Фурье компоненты энергии смещения в точках сверхструктурных максимумов, по которым были построены фрагменты диаграмм состояния этой системы.

Ближний порядок в монокристаллах Fe-Mo, содержащих 3.9 и 6.1% Mo изучался в [246,247]. Выявлено, что в этих образцах параметры ближнего порядка  $\alpha_i$  до 14-ой координационной сферы имеют положительный знак, что свидетельствует о ближнем расслоении. Значения  $\alpha_i$  на шести первых координационных сферах имели завышенные значения, что объясняется наличием обогащенных молибденом областей.

Ближний порядок в системе Fe-Ni изучался на примере сплава  $Ni_3Fe$  в [103] нейтронографическим методом на закаленных поликристаллических образцах. Полученные значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , а также характер диффузного рассеяния указывали на существование ближнего порядка в сплаве  $Ni_3Fe$ .

Ближний порядок в системе Fe-Pd изучался в [237], где в закаленных железопалладиевых сплавах с ГЦК решеткой исследовано ДРПЛ и рассеяние тепловых нейтронов. Изучались сплавы с содержаниями 25; 50; 55; 60; 68 и 70 ат.% Fe в палладии. На картинах ДРПЛ закаленных образцов наблюдалось широкое гало на месте сверхструктурных рефлексов (100) и (110), свидетельствующие о наличии ближнего порядка. В сплавах 25 ат.% и 50 ат.% Fe наблюдались два размытых максимума в положениях этих рефлексов. С ростом содержания Fe степень модуляции становится меньше, что указывает на то, что корреляция в сплавах уменьшается с увеличением содержания Fe в Pd, но отсутствует упорядочение по типу  $Fe_3Pd$ . Параметры ближнего порядка, определенные из ДРПЛ, на первых пяти координационных сферах имеют знаки  $\alpha_1 < 0; \alpha_2 > 0; \alpha_3 > 0; \alpha_4 < 0; \alpha_5 > 0$ , что указывает на наличие ближнего порядка в системе Fe-Pd.

В [238] исследовано ДРПЛ и определены параметры ближнего порядка на первых координационных сферах в деформированных и закаленных железоплатиновых сплавах с ГЦК решеткой. Для исследования были выплавлены сплавы системы Fe-Pt следующих составов: 20; 25; 30; 40; 50; 60; 64; 68; 70; 72 и 75 ат.% Fe. За исходное состояние сплавов 20, 25, 30, 40 ат.% Fe принималось деформированное, у остальных – закаленное от 1100°C. На картинах ДРПЛ закаленных и деформированных образцов наблюдался ярко выраженный расщепленный

диффузный максимум на месте структурных рефлексов (100) и (110). Особенно отчетливо он проявляется для сплавов, содержащих от 60 до 70 ат. %Fe, а для эквиатомного состава вообще трудно получить состояние без дальнего порядка. Рассчитанные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_1 < 0$ ;  $\alpha_2 > 0$ ;  $\alpha_3 < 0$ ;  $\alpha_4 > 0$ ;  $\alpha_5 < 0$  указывают на существование ближнего порядка в этой системе. Кривые ДРРЛ позволили также сделать некоторые выводы о характере ближнего порядка в закаленных сплавах. Как известно [1], процесс атомного упорядочения может происходить путем постепенного накопления атомов противоположного сорта в ближних сферах, т.е. образованием областей ближнего порядка, либо путем формирования малых областей дальнего порядка, между которыми нет когерентной связи. Авторы [238] предполагают, что картина рассеяния рентгеновских лучей в том и в другом случае должна иметь свои особенности, однако существующая теория рассматривает лишь первый случай и вся обработка экспериментальных результатов ведется в этом приближении. По мнению авторов [238], в железоплатиновых сплавах осуществляется второй тип начальной стадии упорядочения. Об этом свидетельствует острота максимумов на месте рефлексов (100) и (110) наряду с достаточно широким диффузным максимумом. Происходит наложение двух типов рассеяния: некогерентного от всего кристалла и от когерентного от малых упорядоченных областей. Далее авторы статьи считают, что такая картина, по-видимому, присуща сплавам с большой энергией упорядочения и сильно развитой сверхструктурой эквиатомного состава. Так в Fe-Pt сплавах эквиатомного состава вообще трудно получить состояние близкое к упорядоченному. Наличие сильной связи между атомами железа и платины приводит также к тому, что на начальных стадиях упорядочения во всех исследованных сплавах образуется ближний порядок по типу FePt и лишь на более поздних он переходит в дальний по типу Pt<sub>3</sub>Fe или Fe<sub>3</sub>Pt в соответствующих составах. На наличие упорядоченных доменов в закаленных Fe-Pt сплавах указывают также авторы [248], которые исследовали эффекты диффузного рассеяния на монокристаллах сплава Fe-32 ат. % Pt.

В [90] методом ДРРЛ определены параметры ближнего порядка и характеристическая дебаевская температура разбавленного сплава Fe-2 ат. % W. Экспериментально определенные значения параметров ближнего порядка подтвердили наличие ближнего порядка, которое предсказано теоретическим расчетом с применением метода модельного потенциала. Полученное значение дебаевской температуры данного сплава  $T_D=570\text{K}$ , которое указывает на повышение дебаевской температуры в сплаве на 140K по сравнению со значением этого параметра в Fe, согласуется с результатом работы [249].

В системе Fe-Si ближний порядок изучался методом мессбауэровской спектроскопии. В [239,240] данным методом исследовались бинарные сплавы Fe-Al и Fe-Si и обнаружено, что уже при небольших концентрациях второго компонента, в частности 6.25 ат.% Si, возникает ближний порядок. В работе [239] найдена упорядоченная фаза Fe<sub>15</sub>Si.

В [241] методом ЯМР при температуре 4.2 К исследовано распределение примесей в двойных сплавах железа с Si, Ga, Cu, Pd, In, Ra при концентрациях 1% ат. и 0.1 ат.% примеси. Показано, что распределение примесей отличается от неупорядоченного.

## §5.2. Ближний порядок в сплавах Fe-Re и расчет энергий упорядочения

В этом разделе рассмотрены результаты изучения ближнего порядка в сплавах Fe-3, 5 и 7 ат.% Re методом ДРПЛ в работах [A11, A2], а также результаты расчетов энергий упорядочения и критических температур фазового перехода порядок-беспорядок, полученные в [A11].

Согласно диаграмме состояния системы Fe-Re [240], представленного на Рис.5.1, предел области твердого раствора при температуре 500°С составляет около 10 ат. %. Это учитывалось при выборе составов для изучения концентрационных зависимостей изучаемых характеристик. Из Рис. 5.1 видно, что в области концентраций исследуемых образцов при температуре выше 400°С не существует упорядоченная структура.

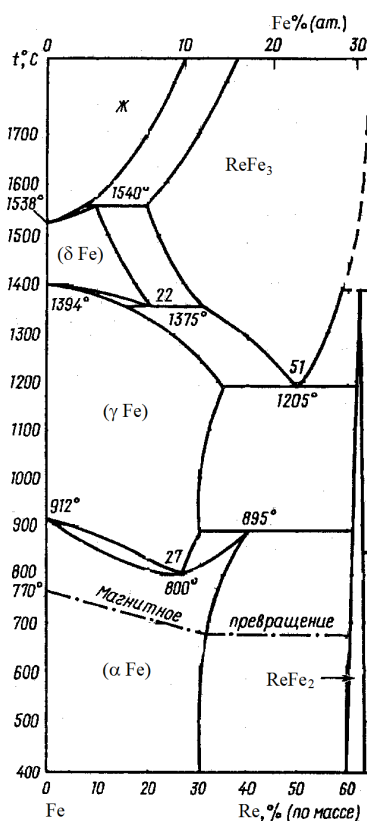


Рис. 5.1. Диаграмма состояния системы Fe-Re [240].



Сплавы, содержащие 3, 5 и 7 ат.% Re, выплавлялись из чистых шихтовых материалов в атмосфере чистого аргона и подвергались многократной переплавке при перемешивании магнитным полем. Образцы шлифовали на наждачных бумагах с постепенным уменьшением размера зерна и полировали на алмазной пасте до получения зеркальной поверхности. Все образцы подвергались отжигу в течение 3 часов при температуре 500°C с последующей закалкой в воде. После термообработки образцы шлифовали и полировали.

Измерение интенсивности ДРРЛ было проведено на рентгеновском дифрактометре (Fe  $K_{\alpha}$  -излучение, плоский монохроматор кремния (111)). Для регистрации был использован сцинтилляционный счетчик БДС-6 (точность 3-4%). Интенсивность излучения, рассеянного образцом, была приведена к электронным единицам путем нормировки их на интенсивность, рассеянную плавным кварцем. Затем из интенсивности ДРРЛ вычитывались интенсивности рассеяния воздухом, комптоновского, двойного брэгговского и теплового диффузного рассеяния по методике, описанной в §2.4. В работах [A11,A2] из интенсивности ДРРЛ рассчитывали параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах по методике [149], которая описана в §2.3. Согласно методике [149] учет статических смещений атомов осуществлялся с помощью модулирующих функций линейного и квадратичного размерного эффекта  $E_f(x_i)$  и  $F_f(x_i)$ , которые зависят от отношений модулей упругости  $C_{12}/C_{11}$ ,  $C_{44}/C_{11}$  и производной по концентрации  $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c}$ . Модули упругости сплавов Fe-3, 5 и 7 ат.% Re, рассчитывались методом псевдопотенциала с применением МППМ Анималу [133] по формулам (3.14)- (3.16), предложенным в [169]. Результаты расчетов модулей упругости представлены в Табл. 3.11.

На Рис. 5.2 кружками, квадратами и треугольниками нанесены экспериментальные значения интенсивностей ДРРЛ сплавов Fe - 3, 5 и 7 ат.%Re, приведенные к электронным единицам. Из рисунка видно, что зависимости интенсивности изучавшихся сплавов от угла скольжения  $2\theta$  не имеют явных диффузных максимумов, характерных для твердых растворов типа Cu-Au [4]. Так для сплавов содержащих 3 и 5 ат.%Re в интервале углов 10 - 16 градусов наблюдается падение значений интенсивности. С ростом значений углов от 16 до 48 градусов наблюдается их рост. Во втором измерявшемся интервале углов для всех трех сплавов вплоть до 68 градусов значения интенсивности падают. Можно отметить также, что в сплаве с 3 ат.%Re модуляция ДРРЛ слабее, чем в других изучавшихся сплавах.

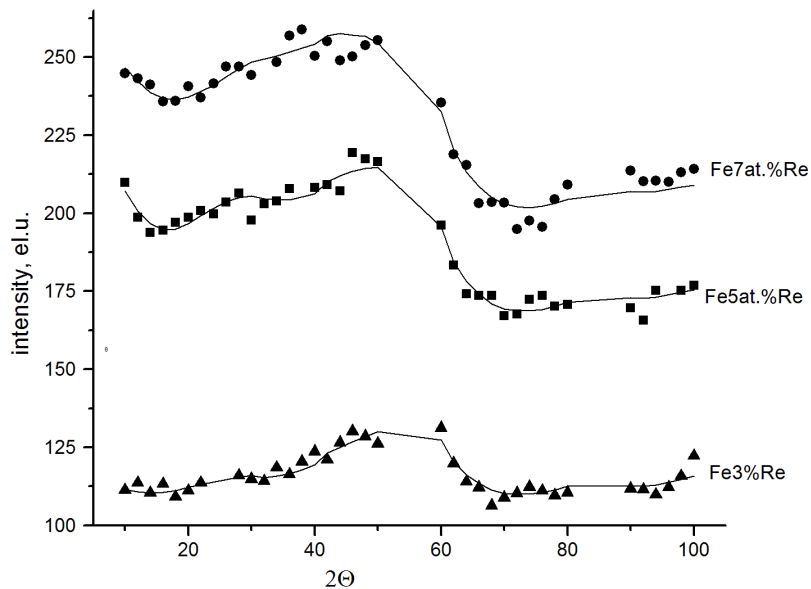


Рис.5.2. Экспериментальные значения и синтезированные кривые интенсивности ДРРЛ сплавов Fe-Re [A11]: ▲ - Fe 3ат.% Re ; ■ - Fe 5ат.% Re ; ● - Fe 7 ат.% Re.

Численные расчеты параметров ближнего порядка по вышеизложенной методике проводились с применением метода наименьших квадратов. Согласно методике, описанной в работе [237], параметры ближнего порядка, определяемые из ДРРЛ, зависят от концентраций компонент, температуры Дебая  $T_D$  и параметра статистических смещений  $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial V}{\partial c}$ . Поэтому для каждого сплава варьировали эти параметры с целью выявления минимума суммы среднеквадратичных отклонений синтезированной кривой от экспериментальных данных (Рис.5.2). Определенные в [A11,A2] значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах сплавов Fe - 3, 5 и 7 ат.%Re приведены в Табл.5.1.

Табл. 5.1. Значения радиусов координационных сфер, параметров ближнего порядка и энергий упорядочения сплавов Fe-Re [A11].

| Номер коорд. сферы | Fe-3ат.%Re    |            |          | Fe-5ат.%Re    |            |          | Fe-7ат.%Re    |            |          |
|--------------------|---------------|------------|----------|---------------|------------|----------|---------------|------------|----------|
|                    | $r, \text{Å}$ | $\alpha_i$ | $W, k_B$ | $r, \text{Å}$ | $\alpha_i$ | $W, k_B$ | $r, \text{Å}$ | $\alpha_i$ | $W, k_B$ |
| 1                  | 2.491         | -0.014     | 228.4    | 2.495         | -0.022     | 208.6    | 2.499         | -0.039     | 264.9    |
| 2                  | 2.877         | 0.025      | -261.5   | 2.881         | 0.028      | -187.0   | 2.886         | 0.044      | -185.1   |
| 3                  | 4.068         | -0.007     | 120.6    | 4.074         | -0.005     | 54.1     | 4.081         | 0.000      | 29.6     |
| 4                  | 4.770         | 0.006      | -70.0    | 4.778         | 0.008      | -62.3    | 4.785         | 0.003      | -30.6    |

Из данных Табл. 5.1 видно, что для всех трех сплавов значения параметров ближнего порядка на первой координационной сфере отрицательны по знаку. Это свидетельствует о существовании ближнего порядка в твердых растворах железо - рений. Следует отметить, что с ростом содержания рения от 3 до 7 ат.%Re наблюдается рост значений параметра  $|\alpha_1|$  более чем в два раза. При этом значения параметра  $\alpha_2$  также растут. Видно также, что для сплавов содержащих 3 и 5 ат.%Re значения параметра  $\alpha_3$  отрицательны, а для сплава 7 ат.%Re этот параметр меняет знак. Для всех сплавов значения  $\alpha_4$  положительны. В сплавах с 3 и 5 ат.% Re наблюдается чередование знаков параметров ближнего порядка, а в сплаве с 7 ат.%Re параметры ближнего порядка на второй, третьей и четвертой координационных сферах положительны. Все это указывает на сильную концентрационную зависимости параметров ближнего порядка в твердых растворах железо - рений.

В достоверности полученных значений можно убедиться с помощью Рис. 5.2, откуда видно, что синтезированные кривые интенсивности ДРРЛ, построенные с использованием рассчитанных значений параметров ближнего порядка, хорошо описывают экспериментальные данные.

Для расчета энергий упорядочения сплавов Fe-3, 5 и 7 ат. %Re на первых четырех координационных сферах мы записали формулы Каули (1.24) для ОЦК решеток через значения параметров ближнего порядка на первых восемнадцати сферах в виде [A11]:

$$\begin{aligned} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_1}{c_A \cdot c_B (1 - \alpha_1)} \right\} &= -\frac{2}{k_B T} \{ (1 + 3\alpha_2 + 3\alpha_3 + \alpha_5)W_1 + (3\alpha_1 + 3\alpha_4)W_2 + (3\alpha_1 + 6\alpha_4 + \\ & 3\alpha_7)W_3 + (3\alpha_2 + 6\alpha_3 + 3\alpha_5 + 3\alpha_6 + 6\alpha_8 + 3\alpha_9)W_4 \}; \\ \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_2}{c_A \cdot c_B (1 - \alpha_2)} \right\} &= -\frac{2}{k_B T} \{ (4\alpha_1 + 4\alpha_4)W_1 + (1 + 4\alpha_3 + \alpha_6)W_2 + (4\alpha_2 + 4\alpha_5 + 4\alpha_8)W_3 + \\ & + (4\alpha_1 + 8\alpha_4 + 8\alpha_7 + 4\alpha_{11})W_4 \}; \\ \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_3}{c_A \cdot c_B (1 - \alpha_3)} \right\} &= -\frac{2}{k_B T} \{ (2\alpha_1 + 4\alpha_4 + 2\alpha_7)W_1 + (2\alpha_2 + 2\alpha_5 + 2\alpha_8)W_2 + (1 + 4\alpha_3 + \\ & + 2\alpha_6 + 4\alpha_9 + \alpha_{12})W_3 + (4\alpha_1 + 6\alpha_4 + 4\alpha_7 + 4\alpha_{11} + 2\alpha_{10} + 4\alpha_{13})W_4 \}; \\ \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_4}{c_A \cdot c_B (1 - \alpha_4)} \right\} &= -\frac{2}{k_B T} \{ (\alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_6 + 2\alpha_8 + \alpha_9)W_1 + (\alpha_1 + 2\alpha_4 + 2\alpha_7 + \\ & + \alpha_{11})W_2 + (2\alpha_1 + 3\alpha_4 + 2\alpha_7 + \alpha_{10} + 2\alpha_{11} + 2\alpha_{13})W_3 + (1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 2\alpha_5 + 4\alpha_8 + \\ & + 4\alpha_9 + 2\alpha_{12} + 2\alpha_{14} + \alpha_{15} + 2\alpha_{16} + \alpha_{18})W_4 \}; \end{aligned} \quad (5.1)$$

где  $\alpha_j$  – параметр ближнего порядка и  $W_j$  – энергия упорядочения на  $j$ -той координационной сфере,  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации компонент сплава,  $T$  – абсолютная температура.

Вышеприведенную систему (5.1) линейных уравнений в [A11] решали для каждого сплава Fe-3,5,7 ат.%Re с использованием экспериментально определенных параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах по методу наименьших квадратов согласно методике, предложенной в [101]. Рассчитанные спектры энергии упорядочения сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re приведены в единицах постоянной Больцмана  $k_B$  в Табл. 5.1. Из данных таблицы можно заключить, что для всех сплавов значения энергий упорядочения с чередованием меняют знак с увеличением номера координационной сферы. Причем для сплавов Fe-3 и 5 ат.%Re это чередование знака согласуется с чередованием знаков параметров ближнего порядка. Модуль значения энергий упорядочения на второй, третьей и четвертой сферах убывает с ростом концентрации рения. Для сплава Fe-3ат.%Re значение энергии упорядочения на второй сфере по модулю превосходит значение на первой сфере. Для сплава Fe- 7 ат.%Re модуль значения энергий упорядочения убывает с увеличением номера координационной сферы. Для этого сплава значение энергии упорядочения первой сфере соответственно на 16% и 27% больше, чем значения для сплавов Fe- 3 и 5 ат.%Re. Под значения энергий упорядочения сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re мы для каждого сплава подогнали кривые зависимости энергии упорядочения от межатомного расстояния с использованием полиномов третьей степени. Графики кривых приведены на Рис.5.3, откуда видно, что зависимости энергий упорядочения сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re от межатомного расстояния имеют осциллирующий характер. Осциллирующий характер энергии упорядочения от межатомного расстояния был выявлен в сплавах  $Cu_3Au$  [29] и  $Ni_3Al$  [101].

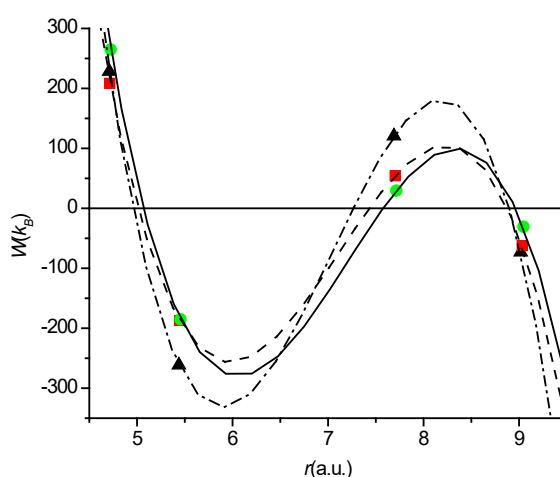


Рис. 5.3. Зависимости энергий упорядочения сплавов Fe 3,5,7 ат.%Re от межатомного расстояния [A11]: ▲- Fe 3ат.%Re; ■- Fe 5ат.%Re; ●- Fe 7 ат.%Re.

С использованием значений энергии упорядочения и параметров ближнего порядка мы рассчитали энергию ближнего порядка для каждого сплава Fe 3,5,7 ат.%Re по формуле (1.35). Значения энергий ближнего порядка для сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re соответственно равны  $-85.4k_B$ ,  $-77.3k_B$  и  $-133.7k_B$ , из чего можно заключить, что в сплаве Fe-7 ат.%Re ближнее упорядочение играет наибольшую стабилизирующую роль. С целью подтверждения этого факта для сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re мы рассчитали гипотетические значения критических температур фазового перехода порядок-беспорядок.

Согласно Каули [8], выражение для критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок можно вывести со второго уравнения системы (5.1) при предельных значениях параметров ближнего порядка, соответствующих конкретной сверхструктуре. Эти предельные значения для ОЦК сверхструктур B2 и DO<sub>3</sub> приведены в Табл.5.2, согласно [4]. При подстановке предельных значений параметров ближнего порядка для сверхструктуры B2 во второе уравнение системы (5.1) и последующих преобразований получаем выражение для критической температуры [A11]:

$$T_c = -\frac{2c_Ac_B}{k_B} [-8W_1 + 6W_2 + 12W_3 - 24W_4]. \quad (5.2)$$

Табл. 5.2. Предельные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  для ряда сверхструктур с ОЦК решеткой

| $i$ | B2 [4] | DO <sub>3</sub> [4] | B32 [A11] |
|-----|--------|---------------------|-----------|
| 1   | -1     | -1/3                | 0         |
| 2   | 1      | -1/3                | -1        |
| 3   | 1      | 1                   | 1         |
| 4   | -1     | -1/3                | 0         |
| 5   | 1      | -1/3                | -1        |
| 6   | 1      | 1                   | 1         |
| 7   | -1     | -1/3                | 0         |
| 8   | 1      | -1/3                | -1        |

Эту же формулу можем получить согласно Клэппу и Моссу [17] из выражения (1.28), связывающего Фурье-образ спектра параметров ближнего порядка  $\alpha(\mathbf{k})$  с Фурье-образом спектра энергий упорядочения  $W(\mathbf{k})$ . Критическая точка может быть определена как температура, при которой знаменатель выражения (1.28) стремится к нулю в соответствующей точке обратной решетки. Поэтому критическая температура  $T_c$  определяется из уравнения [17]:

$$1 = -2c_{ACB}(1/k_B T_C)W(\mathbf{k}_m), \quad (5.3)$$

где  $W(\mathbf{k}_m)$  – значение  $W(\mathbf{k})$  в точке обратной решетки, где оно имеет абсолютный минимум. Для сверхструктуры B2 в точках  $\mathbf{k}_m(1,0,0)$  и  $\mathbf{k}_m(1,1,1)$  имеется минимум  $W(\mathbf{k})$ .

Выражение Фурье-образа  $W(\mathbf{k})$  имеет вид [17]:

$$W(\mathbf{k}) = \sum_{lmn} W_{lmn} \cos \pi l h_1 \cos \pi m h_2 \cos \pi n h_3, \quad (5.4)$$

где  $\mathbf{k} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ ,  $(h_1, h_2, h_3)$  – координаты точки обратной решетки,  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  – вектора обратной решетки,  $(l, m, n)$  – координаты узлов кристаллической решетки, выбранные таким образом, чтобы радиус-вектор узла определяется как  $\mathbf{r}(lmn) = (l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3)/2$ . При этом  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  есть элементарные трансляции кубической решетки, а целые значения  $l, m, n$  для ОЦК решетки – числа одинаковой четности. В точках обратного пространства  $\mathbf{k}_m(1,0,0)$  и  $\mathbf{k}_m(1,1,1)$  Фурье-образ (5.4) имеет вид:

$$W(\mathbf{k}_m) = -8W_1 + 6W_2 + 12W_3 - 24W_4. \quad (5.5)$$

Из выражений (5.3) и (5.5) можем получить выражение (5.2).

В [A11] с использованием рассчитанных значений энергии упорядочения на первых четырех координационных сферах и предельных значений параметров ближнего порядка для сверхструктуры B2, приведенных в Табл. 5.2, по формуле (5.2) мы рассчитали гипотетические значения критической температуры  $T_C$  фазового перехода порядок-беспорядок для сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re, которые приведены в Табл 5.3.

Другой возможной ОЦК сверхструктурой является DO<sub>3</sub>, для которой предельные значения параметров ближнего порядка приведены в Табл.5.2 [4]. Для этой сверхструктуры из выражения (5.4) можно вывести формулу для критической температуры  $T_C$ , которая имеет вид:

$$T_C = -\frac{2c_{ACB}}{k_B} \left[ -\frac{8}{3}W_1 + 6W_2 - 4W_3 - 8W_4 \right]. \quad (5.6)$$

Результаты расчета по формуле (5.6) приведены в Табл 5.3, откуда видно, что у сплава Fe-7 ат.%Re наибольшая гипотетическая температура фазового перехода порядок – беспорядок.

Согласно [17] в ОЦК системе существует сверхструктура B32, для которой существует минимум  $W(\mathbf{k}_m)$  в точке  $\mathbf{k}_m(1/2,1/2,1/2)$ :

$$W(\mathbf{k}_m) = -6W_2 + 12W_3. \quad (5.7)$$

Поэтому выражение критической температуры для сверхструктуры B32 имеет вид:

$$T_C = -\frac{2c_{ACB}}{k_B} [-6W_2 + 12W_3]. \quad (5.8)$$

Между тем, из формулы (5.1) Каули можем получить следующее выражение:

$$T_C = -\frac{2c_{ACB}}{k_B} \{ (4\alpha_1 + 4\alpha_4)W_1 + (1 + 4\alpha_3 + \alpha_6)W_2 + (4\alpha_2 + 4\alpha_5 + 4\alpha_8)W_3 + (4\alpha_1 + 8\alpha_4 + 8\alpha_7 + 4\alpha_{11})W_4 \}. \quad (5.9)$$

Из сопоставления (5.8) и (5.9) с учетом конкретной кристаллической структуры мы вывели в [A11] предельные значения параметров ближнего порядка для сверхструктуры B32, которые представлены в Табл.5.2. Результаты расчета гипотетической критической температуры сплавов Fe-3,5,7ат.%Re для сверхструктуры B32 представлены в Табл.5.3.

Табл. 5.3. Значения гипотетической критической температуры сплавов Fe-Re для трех типов сверхструктур [A11]

| Сплав      | Тип сверхструктуры |                 |        |
|------------|--------------------|-----------------|--------|
|            | B2                 | DO <sub>3</sub> | B32    |
| Fe-3ат.%Re | 11.5K              | 120.0K          | 175.5K |
| Fe-5ат.%Re | 61.4K              | 132.6K          | 168.3K |
| Fe-7ат.%Re | 278.9K             | 220.1K          | 194.8K |

Из данных Табл. 5.3 видно, что для сверхструктур B32 и DO<sub>3</sub> значение гипотетической температуры в сплавах Fe-3,5,7 ат.%Re растет с ростом концентрации рения. Для всех рассмотренных структур значение гипотетической температуры ниже комнатной, что объясняется слабым ближним порядком в сплавах Fe-3,5,7 ат.%Re и согласуется с диаграммой состояния системы Fe-Re (Рис.5.1). Наибольшая гипотетическая критическая температура рассчитана для сплава Fe-7 ат.%Re, что согласуется с вышеприведенными результатами расчета энергии ближнего порядка.

В данном разделе методом ДРПЛ для сплавов Fe-3, 5, 7 at.% Re выявлена концентрационная зависимость параметров ближнего порядка на первых двух координационных сферах [A11]. При этом для учета статических смещений атомов применялись значения модулей упругости сплавов и параметр статических смещений  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$ .

### §5.3. Ближний порядок в сплавах Fe-Rh

Сплавы железо-родий характеризуются рядом аномальных свойств. В них выявлены аномальные изменения модуля Юнга, обнаружены сильные магнитокалорический и эластокалорические эффекты [250,251]. При интерпретации аномальных свойств сплавов железо-родий используются представления о химическом и магнитном ближнем порядке. Известно, что эти два явления взаимосвязаны. В [252] показано, что метод модельного потенциала можно использовать для теоретического описания ближнего порядка в сплавах переходных металлов.

В этом разделе приводим результаты [А3] исследования ближнего порядка методом ДРПЛ сплавов Fe-2.5 и 25 ат. % Rh в сопоставлении с результатами теоретических расчетов энергий упорядочения и параметров ближнего порядка.

Сплавы Fe-2.5 и 25 ат. % Rh выплавлялись из чистых шихтовых материалов в атмосфере чистого аргона и подвергались многократной переплавке при перемешивании магнитным полем. Образцы шлифовали на наждачных бумагах с постепенным уменьшением размера зерна и полировали на алмазной пасте до получения зеркальной поверхности. Фазовый анализ сплавов проводился рентгеноструктурным методом после литья и деформации, а также после каждой процедуры термообработки.

Диаграмма равновесного состояния системы Fe-Rh приведена на Рис.5.4 по справочнику [232]. Система характеризуется непрерывным рядом твердых растворов с  $\gamma$ -фазой (ГЦК) при высоких температурах. При эквиатомном составе при температуре 1450°C образуется соединение FeRh, имеющее упорядоченную ОЦК решетку ( $\alpha'$ -фаза) типа CsCl с параметром решетки  $a=0.2987$  нм. При содержании 20 ат.% родия и температуре 1400°C  $\gamma$  твердый раствор эвтектоидно распадается на упорядоченную  $\alpha'$  и на неупорядоченную  $\alpha$  (ОЦК) фазы.

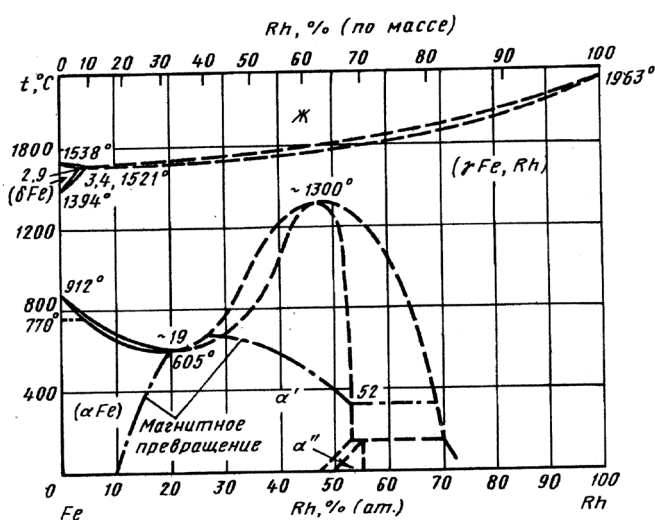


Рис. 5.4. Диаграмма состояния системы Fe-Rh [240].

Сплав Fe-25 ат. % Rh после литья и деформации полировкой представлял двухфазный твердый раствор  $\alpha+\gamma$ . Данный сплав подвергался серии термообработок с целью получения однофазного  $\gamma$  раствора с ГЦК структурой. Режимы термообработок выбирались с учетом фазовой диаграммы системы Fe-Rh, показанной на Рис. 5.4. Однако после продолжительных отжигов при температуре 700 и 900°C и последующей закалки получался двухфазный раствор  $\alpha' + \gamma$ . Таким образом, в результате проведенных термообработок не удалось достичь



однофазности, что может быть связано с образованием в процессе закалки упорядоченной  $\alpha'$  – фазы со структурой типа CsCl.

Разбавленный сплав раствор Fe-2.5 ат. % Rh после литья и деформации представлял собой  $\alpha$ - твердый раствор с ОЦК структурой. Измерение интенсивности ДРРЛ было проведено на рентгеновском дифрактометре (Fe  $K_\alpha$  -излучение, плоский монохроматор кремния (111)). Для регистрации был использован сцинтилляционный счетчик БДС-6 (точность 3-4%). Интенсивность излучения, рассеянного образцом, была приведена к электронным единицам путем нормировки их на интенсивность, рассеянную плавным кварцем. Затем из интенсивности ДРРЛ вычитывались интенсивности рассеяния воздухом, комптоновского, двойного брэгговского и теплового диффузного рассеяния по методике, описанной в §2.4. После из интенсивности ДРРЛ по методике, описанной в [149], рассчитывали параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах. Как выше показано, в [149] методике учет статических смещений атомов осуществляется с помощью модулирующих функций линейного и квадратичного размерного эффекта  $E_f(x_i)$  и  $F_f(x_i)$ , которые зависят от отношений модулей упругости  $C_{12}/C_{11}$ ,  $C_{44}/C_{11}$  и производной по концентрации  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$ . Модули упругости сплава Fe-2.5 ат. % Rh, рассчитанные методом псевдопотенциала с применением МППМ Анималу [133] по формулам (3.14)- (3.16), предложенным в [169], имеют значения  $C_{11}=25.2 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ ,  $C_{12}=15.3 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ ,  $C_{44}=12.9 \cdot 10^{10} \text{Н/м}^2$ . Эти значения оказались близкими к соответствующим экспериментальным значениям  $\alpha$ - железа, которые приведены в Табл. 3.1.

Результаты измерений интенсивности ДРРЛ сплава Fe-2.5 ат. % Rh приведены на Рис. 5.5, где экспериментальные значения обозначены черными кружочками. Из рисунка видно, что зависимость интенсивности ДРРЛ от угла скольжения  $2\theta$  не имеет диффузных максимумов, что характерно как для разбавленных, так и для твердых растворов, в которых слабы эфеткы ближнего порядка. Для уточнения факта существования ближнего порядка необходимо было провести количественный анализ этих данных.

Предварительно уточнялись значения температуры Дебая  $T_D$  и параметра статических искажений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  путем варьирования по этим параметрам. Критерием выбора правильных значений параметров  $T_D$  и  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  служил минимум среднеквадратичных отклонений. Затем вычислялись параметры ближнего порядка. Значение температуры Дебая сплава Fe-2.5 ат. % Rh, полученное из обработки данных ДРРЛ, равно 440К, что близко к аналогичному значению  $\alpha$ - железа (429К). Полученное значение параметра статических искажений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c} = 0.15$  ниже

рассчитываемого по зависимости [253] параметра кристаллической решетки от концентрации, равной 0.39.

Значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах сплава Fe-2.5ат.%Rh соответственно равны  $\alpha_1 = -0.022$ ;  $\alpha_2 = -0.009$ ;  $\alpha_3 = 0.020$ ;  $\alpha_4 = 0.050$ . Параметр ближнего порядка на первой координационной сфере  $\alpha_1$  имеет отрицательный знак, что свидетельствует о существовании ближнего порядка в сплаве Fe-2.5ат.%Rh. По величине параметр  $\alpha_1$  оказался близким к максимально возможному для данного состава  $\left(-\frac{c_{Rh}}{c_{Fe}}\right)$ . Отметим, что параметр ближнего порядка на второй сфере -отрицательный. Подобное чередование знака параметров ближнего порядка наблюдалось для сплава Fe-2 ат.% W в работе [90].

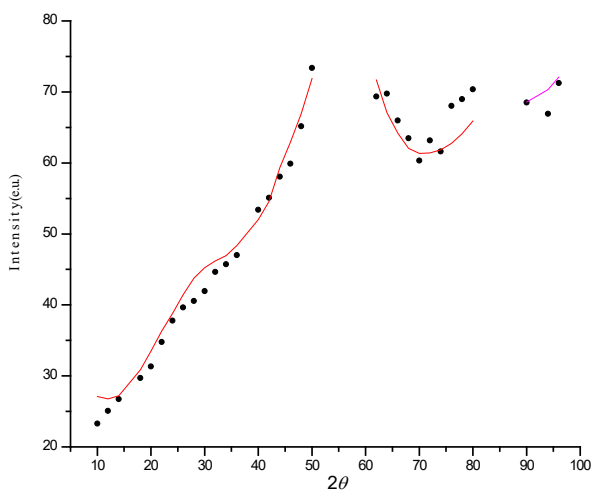


Рис. 5.5. Экспериментальная и синтезированная зависимости ДРРЛ сплава Fe-2.5ат.%Rh от угла скольжения  $2\theta$  [А3]. Черными кружочками обозначены экспериментальные значения, а сплошные кривые соответствуют синтезу.

Для оценки достоверности полученных значений температуры Дебая  $T_D$ , параметра искажений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  и параметров ближнего порядка  $\alpha_j$  рассчитывалась синтезированная кривая интенсивности ДРРЛ  $I^{сintt}(2\theta)$ , которая сравнивалась с экспериментальной зависимостью  $I^{экср}(2\theta)$ . Значения синтезированной кривой  $I^{сintt}(2\theta)$  включает в себя сумму значений интенсивности вкладов лауэвского, теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний, а также значений интенсивности  $I_j^{сintt}(2\theta)$ , которая синтезируется с использованием значения параметра искажений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  и полученных значений параметров ближнего порядка. На

Рис. 5.5 представлена синтезированная кривая интенсивности ДРПЛ сплава Fe-2.5ат.%Rh при сопоставлении с экспериментальными значениями интенсивности, откуда видно, что наблюдается удовлетворительное совпадение результатов синтеза и эксперимента.

На Рис. 5.6 представлена дифрактограмма сплава Fe-25ат.%Rh, измеренная после отжига при 900°C в течение 1ч с последующей закалкой в воде, на которой присутствуют пики интенсивности, соответствующие рефлексам  $\alpha'$  и  $\gamma$ -фаз. Положения рефлексов отмечены стрелками. Отметим, что в данной дифрактограмме в области углов  $2\theta = 20\div 50^\circ$  существует широкий диффузный максимум, на гребне которого находится пик интенсивности, соответствующей линии (100)  $\alpha'$ - фазы. Этот факт указывает на то, что в сплаве Fe-25ат.%Rh наряду с областями  $\alpha'$ - фазы существуют области  $\gamma$  твердого раствора со значительным ближним порядком в расположении атомов компонент.

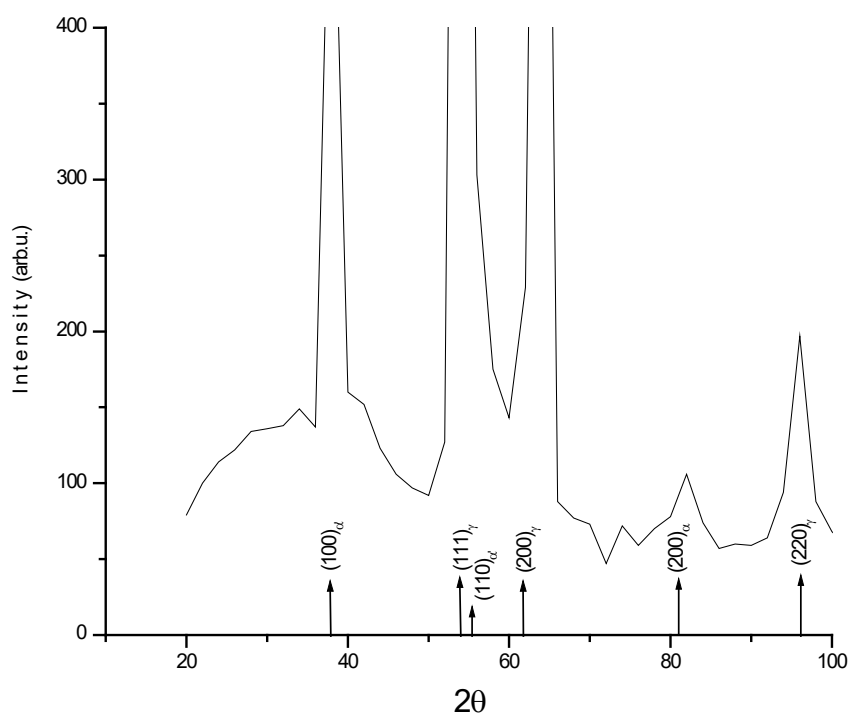


Рис. 5.6. Дифрактограмма сплава Fe-25ат.%Rh [A3].

С целью теоретического определения существования ближнего порядка в сплавах Fe-Rh были проведены расчеты энергии упорядочения в рамках теории псевдопотенциала с применением формфакторов МППМ Анималу [134]. С учетом теории возмущения до второго порядка были рассчитаны значения энергий упорядочения на первых трех координационных сферах  $W(R_i)$  сплавов Fe-25 и 2.5 ат.%Rh, приведенные в Табл. 5.4. Видно, что значения на

первой координационной сфере  $W(R_1)$  имеют положительный знак, что позволяет предположить существование ближнего порядка в сплавах Fe-25 и 2.5 ат.%Rh.

С использованием полученных значений энергий упорядочения по формулам Каули, расписанным в [90] для ОЦК сплавов, были рассчитаны значения параметров ближнего порядка на первых трех координационных сферах. Результаты расчетов приведены в последнем столбце Табл. 5.4. Сопоставляя рассчитанные методом модельного потенциала значения параметров ближнего порядка для ОЦК сплава Fe-2.5 ат.%Rh с экспериментальными, видим, что для первых трех координационных сфер наблюдается согласие по знаку. Рассчитанные методом псевдопотенциала значения параметров ближнего порядка для ГЦК сплава Fe-25 ат.%Rh существенно отличаются от аналогичных значений для ОЦК сплава Fe-2.5 ат.%Rh. Выявленное чередование знаков  $\alpha_j$  характерно для  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

Таблица 5.7. Теоретические значения энергий упорядочения ( $10^{-3}$  а.е.) и параметров ближнего порядка [A3]

| Сплавы        | № координационной сферы $j$ | $W(R_j)$ | $\alpha_j$ |
|---------------|-----------------------------|----------|------------|
| Fe-2.5 ат.%Rh | 1                           | 4.1      | -0.02      |
|               | 2                           | 4.4      | -0.02      |
|               | 3                           | -1.0     | 0.01       |
| Fe-25 ат.%Rh  | 1                           | 3.1      | -0.19      |
|               | 2                           | -0.8     | 0.50       |
|               | 3                           | 0.6      | -0.16      |

Таким образом, рассчитанные методом модельного потенциала значения параметров ближнего порядка, появление диффузного максимума на дифрактограмме сплава Fe-25 ат.%Rh, а также экспериментальные значения параметров ближнего порядка разбавленного сплава Fe-2.5 ат.%Rh свидетельствуют о существовании заметного ближнего порядка в сплавах Fe-Rh.

### Заключение Главы V

В данной главе приведены результаты исследований ближнего порядка в сплавах Fe-Re и Fe-Rh методом ДРПЛ при учете статических смещений по методу флуктуационных волн Кривоглаза М.А. в модели Борна-Бегби. В сплавах Fe-3, 5, 7 ат.%Re выявлены концентрационные зависимости параметров ближнего порядка и энергий упорядочения от

содержания рения. Для этих сплавов с помощью полученных нами выражений проведена оценка критических температур фазового перехода порядок-беспорядок для конкурирующих сверхструктур, что наряду с расчетами энергий упорядочения изучаемых сплавов позволила установить наиболее устойчивую возможную сверхструктуру В2 в сплаве Fe-7 ат.%Re. Методом ДРРЛ в сплавах Fe-Rh установлен ближний порядок, что согласуется с теоретическими расчетами энергий упорядочения и параметров ближнего порядка, проведенными методом псевдопотенциала. Из интенсивности ДРРЛ сплава Fe-2.5ат.%Rh определена температура Дебая.

## ГЛАВА VI. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ МЕДЬ-ЗОЛОТО

Упорядочение в системе медь-золото широко исследуется дифракционными методами ввиду аномального рассеяния и имеет практическое, и теоретическое значение. Интерес к этой системе также обусловлен существованием ряда сверхструктур на фазовой диаграмме и наличием гипотетических границ между упорядоченным и неупорядоченными фазами. Для установления таких границ целесообразно использовать результаты расчетов энергий упорядочения с применением значений параметров ближнего порядка в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса, а также решением системы уравнений Каули. Параметры ближнего порядка сплавов можно определить методом ДРРЛ. Ниже представлено осуществление такой методики на примере ряда сплавов системы Cu-Au. Исследования ближнего порядка в поликристаллических сплавах Cu-Au проводились методом ДРРЛ при учете статических смещений по методу флуктуационных волн Кривоглаза М.А. в модели Борна-Бегби.

Автор диссертации определил параметры ближнего порядка сплавов Cu -25, 75, 83, 90 ат.%Au из интенсивности ДРРЛ, измеренной ранее другими авторами [75]. Проведены расчеты энергий упорядочения исследуемых сплавов, получены выражения для расчетов критической температуры сплавов для систем с ГЦК структурой, с применением которых автор на примере сплавов медь-золото доказал возможность оценки критических температур фазового перехода порядок-беспорядок двойного сплава на основе экспериментальных значений параметров ближнего порядка. Результаты опубликованы в статьях [A8], [A10], [A15] и в тезисах конференции [A37].

### §6.1. Ближний порядок в сплавах Cu-Au

Ближний порядок в твердых растворах Cu-Au изучался неоднократно [3,8,15,47,75,76,254,255] методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей, как на монокристаллических, так и на поликристаллических образцах. В этих работах показано, что на рентгеновских дифрактограммах монокристаллических твердых растворов Cu-Au присутствует диффузное рассеяние, характерное для ближнего порядка и заметно зависящее от концентрации. В случае поликристаллических твердых растворов ситуация оказалась неоднозначной. Так в [75] изучался ближний порядок на поликристаллических твердых растворах Cu-Au и обнаружено существенное различие характера неидеальности твердого раствора в областях богатых и бедных золотом, обусловленное резкой зависимостью энергии упорядочения от состава. Для состава Cu<sub>3</sub>Au из кривой ДРРЛ был определен спектр параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах, практически полностью совпавший со спектром параметров, определенным в [17] для монокристаллического твердого раствора.

Однако в работе [75] для сплавов богатых золотом не было проведено аналогичное определение параметров ближнего порядка.

В данном разделе рассмотрены результаты работ [А8,А10], где методом ДРРЛ исследовался ближний порядок в сплавах богатых золотом и в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

Сплавы золото-медь, содержащих 25, 75, 83, 90 ат.% золота, готовили из золота особой чистоты и электролитической меди в шахтной печи в атмосфере аргона. Затем слитки гомогенизировали при  $760^\circ\text{C}$ , после чего поверхность шлифовали и полировали. Сплавы содержащие 75, 83, 90 ат.% золота отжигали при  $700^\circ$  - 3 ч.,  $500^\circ$  - 10 ч.,  $300^\circ$  - 20 ч. в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст., а сплав состава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  отжигали при  $700^\circ\text{C}$  - 3ч. и при  $460^\circ\text{C}$  - 8ч. при тех условиях, так как значение критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок для этого сплава  $390^\circ\text{C}$ .

Фазовая диаграмма системы Cu-Au показана на Рис. 6.1, согласно [240]. В системе образуются три промежуточные фазы- соединения Курнакова:  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$  и  $\text{CuAu}_3$ . Температура периктоидного равновесия образования фазы  $\text{Cu}_3\text{Au}$  равна  $240^\circ\text{C}$ , температура конгруэнтного перехода  $(\text{Cu}, \text{Au}) \leftrightarrow \text{CuAuII}$  составляет  $410^\circ\text{C}$ , а перехода  $\text{CuAuII} \leftrightarrow \text{CuAuI}$  -  $385^\circ\text{C}$ . Температура эвтектоидного равновесия  $(\text{CuAu}) \leftrightarrow \text{CuAuI} + \text{AuCu}_3\text{I}$  равна  $285^\circ\text{C}$ , а конгруэнтного перехода  $(\text{Cu}, \text{Au}) \leftrightarrow \text{AuCu}_3\text{I}$  -  $390^\circ\text{C}$  [39].

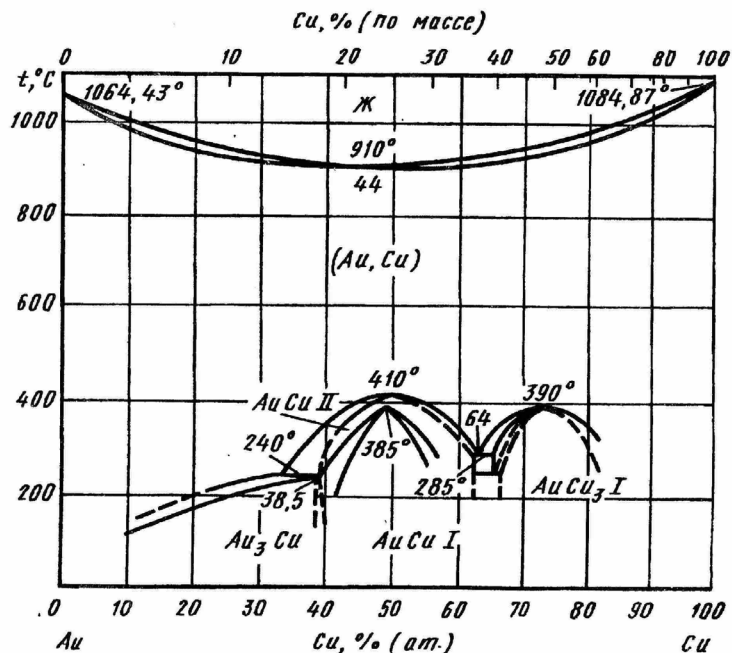


Рис. 6.1. Диаграмма системы Cu-Au [240]

ДРРЛ измерялось на рентгеновском дифрактометре при  $\text{CoK}\alpha$  излучении с помощью сцинтилляционного счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводились к электронным единицам сравнением с интенсивностью рассеяния плавленым кварцем. После

приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновское, тепловое и двойное брэгговское рассеяния, как описано в §2.4. Атомные факторы и дисперсионные поправки меди и золота брались из [155] и [256] соответственно .

Измеренные значения интенсивности ДРРЛ неупорядоченных поликристаллических твердых растворов на основе золота, содержащих 10, 17 и 25 ат.% меди и отожженных при наиболее низкой температуре, после приведения полученных данных к электронным единицам и исключения теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний представлены на Рис. 6.2 [75]. Вертикальными линиями обозначены положения возможных сверхструктурных рефлексов упорядоченной фазы  $\text{CuAu}_3$  с параметром решетки  $a = 3.99\text{\AA}$ . Видно, что для всех трех твердых растворов в области существования возможных сверхструктурных рефлексов (100)-(110), (210)-(211) обнаружено модулированное диффузное рассеяние, характерное скорее для сплавов с ближним расслоением. Так же видно, что на дифрактограммах в районе возможного сверхструктурного рефлекса (100) с ростом угла скольжения  $2\theta$  наблюдается слабый рост интенсивности диффузного рассеяния, заметно увеличивающийся при приближении к рефлексу (110). Интерпретация этих кривых неоднозначна и в [75] не проводилась.

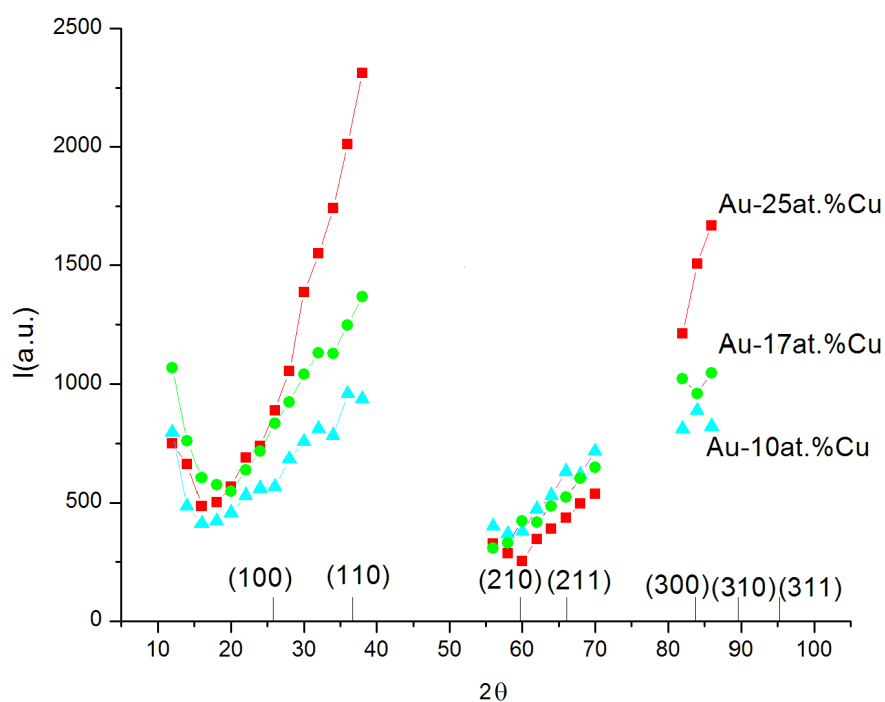


Рис. 6.2. Значения интенсивности ДРРЛ неупорядоченными поликристаллическими твердыми растворами на основе золота, содержащих 10, 17 и 25 ат.% меди [75]. Вертикальными линиями обозначены положения возможных сверхструктурных рефлексов упорядоченной фазы  $\text{CuAu}_3$  .



Измеренные значения интенсивности ДРРЛ твердого раствора Au-75ат.%Cu после приведения к электронным единицам и вычитания теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний представлены на Рис.6.3 при сопоставлении с аналогичными данными сплава Au-25ат.%Cu [75]. Вертикальными линиями обозначены положения возможных сверхструктурных рефлексов упорядоченных фаз  $\text{Cu}_3\text{Au}$  с параметром решетки  $a = 3.76 \text{ \AA}$ .

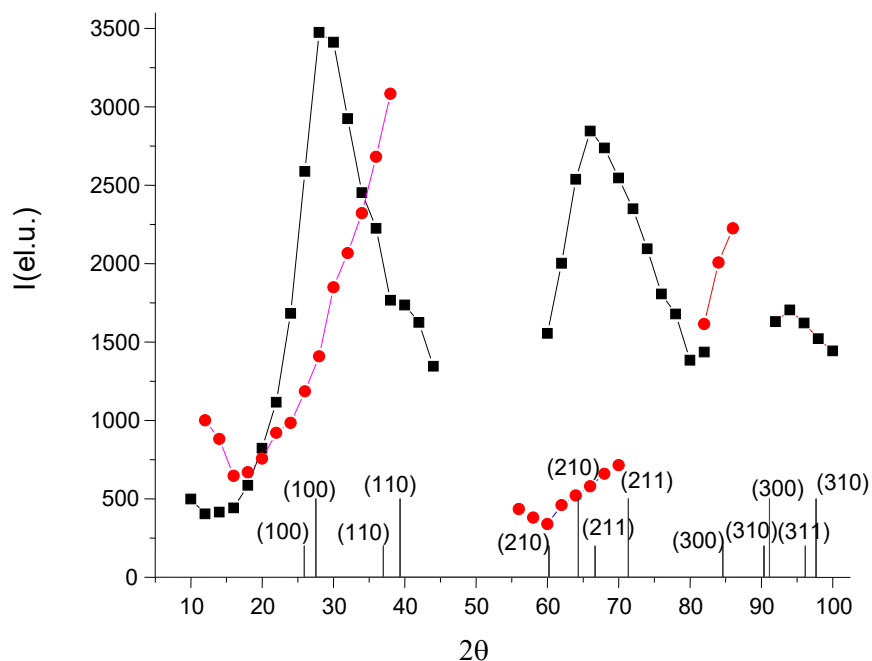


Рис. 6.3. Измеренные значения интенсивности ДРРЛ неупорядоченными поликристаллическими твердыми растворами Au-75ат.%Cu и Au-25ат.%Cu [75]: квадратики соответствуют Au-75ат.%Cu, кружочки- Au-25ат.%Cu. Вертикальными линиями обозначены положения возможных сверхструктурных рефлексов упорядоченных фаз  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}_3$ .

Из Рис. 6.3 видно, что для обоих твердых растворов в области существования возможных сверхструктурных рефлексов (100)-(110), (210)-(210) обнаружено модулированное диффузное рассеяние разного характера. На дифрактограмме поликристаллического твердого раствора Au-75ат.%Cu в областях возможных сверхструктурных рефлексов (100)-(110) и (210)-(210) выявлены два диффузных максимума, модуляция которых характерна для сплава с сильным ближним порядком. Так же видно, что первый максимум твердого раствора Cu-25ат.%Au располагается вблизи возможного сверхструктурного рефлекса (100), а вблизи рефлекса (110) наблюдается слабый подъем интенсивности. Второй максимум охватывает два возможных сверхструктурных рефлекса (210) и (211). Результаты измерений в области структурных рефлексов (220), (220), (310) и (220) здесь не приведены. В то же время на дифрактограмме поликристаллического твердого раствора Cu-75ат.%Au подобные максимумы отсутствуют, что выше отмечено в интерпретации Рис. 6.2. В работах [A8,A10] при расчетах параметров ближнего

порядка изучаемых сплавов Cu-Au учет статических смещений осуществлялся по методике, описанной §2.3, согласно которой модулирующие функции  $\Phi_i^{AB}(q)$  непосредственно рассчитывались по формулам (2.27)-(2.28), где фигурируют амплитуды волн статических смещений  $A_q$ . В расчетах этих коэффициентов в модели Борна-Бегби используются значения упругих постоянных сплава и параметр искажений  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$ , где  $V$  – объем элементарной ячейки.

В качестве упругих постоянных Au -10 и 17 ат.%Cu брались упругие постоянные золота, а упругие постоянные сплавов Au-75ат.%Cu и Au-25ат.%Cu взяты из [189]. Значения упругих постоянных золота и сплавов Au-75ат.%Cu, Au-25ат.%Cu приведены в Табл. 6.1. Используемые в расчетах параметры искажений  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  сплавов Au- 10, 17, 25, 75 ат.% Cu приведены в Табл. 6.2. Значения параметров решетки  $a$  для изучавшихся сплавов находились по рефлексам дифрактограмм, расположенных на больших углах рассеяния. Параметры искажений  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  рассчитывались из экспериментальных зависимостей параметров кристаллических решеток от концентрации  $a(c)$  с помощью соотношения  $\beta = \frac{3}{a} \frac{a_1 - a_2}{c_1 - c_2}$ .

Табл. 6.1. Значения параметров кристаллических решеток, упругих постоянных Au, сплавов Au-75ат.%Cu и Au-25ат.%Cu [A8]

| Сплав       | $a$ , Å | $C_{11}$ ,<br>$10^9 \text{Н/м}^2$ | $C_{12}$ ,<br>$10^9 \text{Н/м}^2$ | $C_{44}$ ,<br>$10^9 \text{Н/м}^2$ |
|-------------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Au          | 4.08    | 192.3                             | 163.1                             | 42.0                              |
| Au-75ат.%Cu | 3.76    | 187.1                             | 134.9                             | 67.8                              |
| Au-25ат.%Cu | 3.99    | 178.9                             | 148.6                             | 43.7                              |

Табл. 6.2. Значения параметра искажений  $\beta$  сплавов Au- 10, 17, 25, 75 ат.% Cu [A8]

| Сплав   | Au-10 ат.% Cu | Au-17 ат.% Cu | Au-25 ат.% Cu | Au-75 ат.% Cu |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\beta$ | 0.28          | 0.22          | 0.28          | 1.00          |

В работе [A8] параметры ближнего порядка неупорядоченных поликристаллических твердых растворов Au- 10, 17, 25, 75 ат.% Cu находились методом наименьших квадратов из кривых ДРРЛ, приведенных на Рис.6.2 и Рис.6.3.

В Табл. 6.3 показаны результаты расчетов параметров ближнего порядка сплавов Au-10ат.%Cu, Au-17ат.%Cu и Au-25ат.%Cu при параметрах искажений  $\beta$ , приведенных в Табл. 6.1.

Во втором и третьем столбцах таблицы приведены значения параметров ближнего порядка для поликристаллических сплавов Au-10ат.%Cu и Au-17ат.%Cu. В четвертом и пятом столбцах Табл. 6.3 приведены результаты расчетов параметров ближнего порядка для поликристаллического сплава Au-25ат.%Cu и литературные данные для монокристаллического сплава того же состава [254]. Заметно, что абсолютные значения параметров ближнего порядка на первых шести сферах растут с ростом содержания Cu в сплавах. В последнем столбце таблицы даны значения параметров ближнего порядка для сверхструктуры Cu<sub>3</sub>Au.

Табл.6.3. Значения параметров ближнего порядка для неупорядоченных твердых растворов Au-10, 17, 25ат.%Cu

| Параметры ближн. порядка | Au-10 ат.%Cu [A8] | Au-17 ат.%Cu [A8] | Au-25 ат.%Cu [A8] | CuAu <sub>3</sub> [254] | CuAu <sub>3</sub> |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| $\alpha_1$               | -0.04             | -0.06             | -0.12             | -0.10                   | -1/3              |
| $\alpha_2$               | 0.26              | 0.34              | 0.60              | 0.24                    | 1                 |
| $\alpha_3$               | -0.02             | -0.04             | -0.12             | -0.09                   | -1/3              |
| $\alpha_4$               | 0.00              | -0.01             | 0.14              | 0.11                    | 1                 |
| $\alpha_5$               | -0.03             | -0.04             | -0.07             | 0.00                    | -1/3              |
| $\alpha_6$               | 0.51              | 0.55              | 0.77              | 0.05                    | 1                 |
| $\alpha_7$               | -0.12             | -0.13             | -0.19             | -0.02                   | -1/3              |
| $\alpha_8$               | 0.69              | 0.61              | 1.03              | 0.05                    | 1                 |
| $\alpha_9$               | -0.03             | -0.01             | -0.02             | -                       | -1/3              |

Из данных Табл. 6.3 видно, что для всех трех изучавшихся в [A8] поликристаллических сплавов Au-10, 17, 25 ат.%Cu значения параметров ближнего порядка для нечетных координационных сфер оказались отрицательными, а для четных положительными. Подобное распределение знаков также характерно, как для сверхструктуры Cu<sub>3</sub>Au, так и для монокристалла CuAu<sub>3</sub> [255]. Эти результаты указывают, что в поликристаллических неупорядоченных твердых растворах золото-медь, богатых золотом, реализуется ближний порядок, характерный для сверхструктуры Cu<sub>3</sub>Au. Однако, если исходить из выражения (1.8) параметру ближнего порядка на шестой сфере  $\alpha_6 = 0.51$  сплава Au-10ат.%Cu соответствует вероятность  $P_{AA} = 0.05$ , при котором вероятность  $P_{AB} = 0.95$ . Тогда согласно выражению (1.8) должно быть  $\alpha_6 = -0.06$ , что по модулю превышает параметр ближнего порядка на пятой сфере  $\alpha_5 = -0.03$ . Поэтому параметр

на шестой сфере  $\alpha_6 = 0.51$  сплава Au-10ат.%Cu завышен. По этой же причине можно заключить, что  $\alpha_6$  сплавов Au-17, 25 ат.%Cu также завышен. Этот вывод вытекает из сравнения  $\alpha_6$  сплава Au-25 ат.%Cu с соответствующим параметром монокристаллического сплава CuAu<sub>3</sub> [254]. Из Табл. 6.3 видно, что сравниваемые значения различаются на два порядка по величине. Также из данных таблицы видно, что параметр  $\alpha_8$  сплава Au-25 ат.%Cu превышает единицу, что недопустимо. Этот параметр для сплавов Au-10, 17 ат.%Cu также завышен. Из этого анализа можно сделать вывод, что значения параметров ближнего порядка поликристаллических сплавов Au-10, 17, 25 ат.%Cu с шестого по десятой сфере не достоверны, что согласуется с результатами факторного анализа, проведенного в [239].

В [A10] расчеты параметров ближнего порядка поликристаллических сплавов Au-25ат.%Cu и Au-75ат.%Cu проводились из кривой ДРПЛ, представленной на Рис.6.3 [75]. В Табл. 6.4 приведены значения параметров ближнего порядка для сплавов Au-75ат.%Cu и Au-25ат.%Cu, рассчитанные в [A10] при различных значениях параметра искажений  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  и при учете разного числа координационных сфер. Для сплава Au-75ат.%Cu расчеты проводились для двух случаев  $\beta = 0$  и  $\beta = 1.00$ . В первых двух вариантах расчета учитывался вклад девяти координационных сфер, а в третьем варианте проводился расчет параметров ближнего порядка с учетом 14 координационных сфер. Из данных Табл. 6.4 видно, что учет статических смещений заметно влияет на рассчитываемые значения параметров ближнего порядка. Выявленные распределения знаков параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  для всех трех вариантов расчета совпадают между собой, а также совпадает с распределением знаков максимальных значений  $\alpha_{imax}$  характерных для сверхструктуры Cu<sub>3</sub>Au. Из анализа на основании формулы (1.8) величин параметров ближнего порядка сплава Au-75ат.%Cu, выведенных при  $\beta = 0.00$  без учета статических смещений, видно, что параметр  $\alpha_4$  завышен, если учесть значение параметра  $\alpha_3$ . Поэтому без учета статических смещений можно определить из интенсивности ДРПЛ параметры ближнего порядка на лишь первых трех координационных сферах сплава Au-75ат.%Cu. Также из анализа результатов [A10], приведенных в Табл. 6.4, можно заключить, что параметр  $\alpha_5$  на пятой сфере сплава Au-75 ат.%Cu, определенный при  $\beta = 1.00$ , также завышен. Поэтому для этого поликристаллического сплава могут быть достоверны параметры ближнего порядка лишь на первых четырех координационных сферах.

Из данных Табл. 6.4 видно, что для сплава Au-25ат.%Cu параметр на первой сфере  $\alpha_1$ , полученный при  $\beta = 0.00$  без учета статических смещений, имеет положительный знак, что не соответствует результатам работы [254]. Из таблицы видно также, что значения параметра  $\alpha_5$ , полученные при  $\beta = 0.28$ , завышены, если исходить из выражения (1.8). Следует отметить, что

рассчитанные значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах поликристаллического сплава по знакам и величине оказались близкими к данным, полученным в [254] для монокристаллического сплава  $\text{CuAu}_3$ .

Табл. 6.4. Значения параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  неупорядоченных сплавов Au-75ат.%Cu и Au-25ат.%Cu

| Au-75ат.%Cu |                  |       |       |                 | Au-25ат.%Cu      |       |       |                  |                  |
|-------------|------------------|-------|-------|-----------------|------------------|-------|-------|------------------|------------------|
| $i$         | $\alpha_i$ [A10] |       |       | $\alpha_i$ [76] | $\alpha_i$ [A10] |       |       | $\alpha_i$ [254] | $\alpha_{i\max}$ |
| 1           | -0.18            | -0.25 | -0.26 | -0.27           | 0.01             | -0.12 | -0.23 | -0.10            | -1/3             |
| 2           | 0.49             | 0.59  | 0.64  | 0.45            | 0.49             | 0.61  | 0.65  | 0.24             | 1                |
| 3           | -0.04            | -0.00 | -0.01 | -0.05           | -0.03            | -0.12 | -0.03 | -0.09            | -1/3             |
| 4           | 0.28             | 0.07  | 0.03  | 0.24            | 0.04             | 0.14  | 0.16  | 0.11             | 1                |
| 5           | -0.13            | -0.19 | -0.16 | -0.13           | -0.04            | -0.07 | -0.15 | 0.00             | -1/3             |
| 6           | 0.17             | 0.50  | 0.62  | 0.15            | 0.99             | 0.75  | 0.51  | 0.05             | 1                |
| 7           | -0.03            | -0.07 | -0.11 | -0.05           | -0.18            | -0.19 | -0.16 | -0.02            | -1/3             |
| 8           | 0.54             | 0.92  | 0.98  | 0.09            | 0.67             | 0.90  | 1.80  | 0.05             | 1                |
| 9           | -0.01            | -0.08 | -0.07 | -0.05           | -                | -     | -0.16 | -                | -1/3             |
| 10          | -                | -     | 0.02  | 0.11            | -                | -     | 0.12  | -                | 1                |
| 11          | -                | -     | 0.06  | -               | -                | -     | -0.12 | -                | -1/3             |
| 12          | -                | -     | 0.01  | -               | -                | -     | 0.02  | -                | 1                |
| 13          | -                | -     | -0.05 | -               | -                | -     | -     | -                | -1/3             |
| 14          | -                | -     | 0.06  | -               | -                | -     | -     | -                | 1                |
| $\beta$     | 0.00             | 1.00  | 1.00  | -               | 0.00             | 0.28  | 0.28  | -                | -                |

Из данных Табл. 6.3 и Табл. 6.4 видно, что модуль значения параметра ближнего порядка на первой сфере  $\alpha_1$  растет с ростом содержания в сплаве меди, что указывает на усиление ближнего порядка в сплавах Au- 10, 17, 25, 75 ат.% Cu с ростом концентрации меди.

Для всех сплавов Au- 10, 17, 25, 75 ат.% Cu синтезированные с применением рассчитанных значений ближнего порядка значения интенсивности ДРРЛ удовлетворительно совпадали с экспериментально измеренными значениями интенсивности. Например, на Рис. 6.4

показаны измеренные и синтезированные значения интенсивности ДРРЛ сплава Au-17ат.%Cu [A10], где кружочки соответствуют экспериментальным значениям, а линии – синтезу.

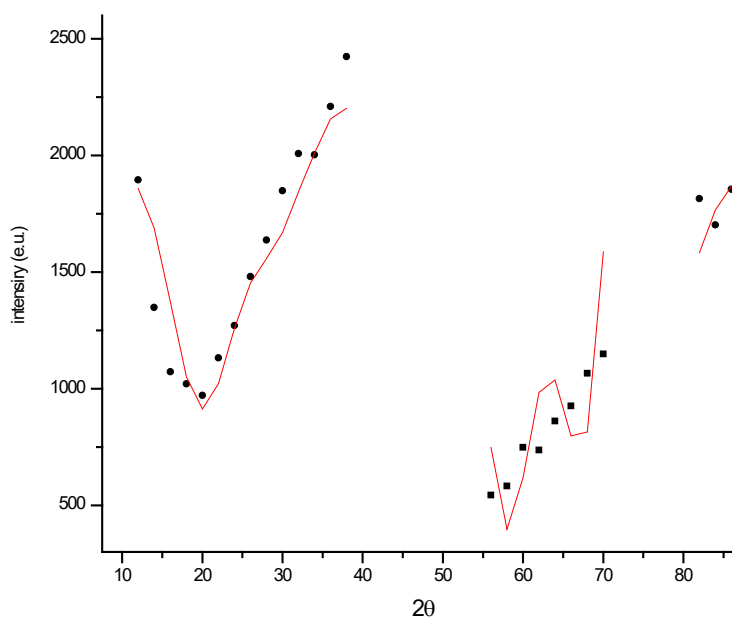


Рис. 6.4. Измеренные и синтезированные значения интенсивности ДРРЛ сплава Au-17ат.%Cu [A8]: кружочки соответствуют экспериментальным значениям, линии – синтезу.

Из Рис.6.4 видно, что на первом интервале углов синтезированная кривая описывает экспериментальные точки, а на втором интервале углов синтезированная кривая зигзагообразно проходит вдоль серии экспериментальных точек. На третьем интервале углов для этого образца измерены всего три точки, и синтезированная кривая проходит через две из них. В целом можно констатировать удовлетворительное совпадение синтеза и эксперимента.

### §6.2. Расчет энергий упорядочения и критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в сплавах Cu-Au

Линии на фазовых диаграммах, ограничивающие различные фазы твердого раствора, имеют важное значение и в экспериментальном, и теоретическом аспекте. Фазовый переход порядок –беспорядок в твердых двойных металлических растворах напрямую связан поведением параметров дальнего порядка  $S$  и ближнего порядка  $\alpha_i$  при критической температуре перехода  $T_c$ . Параметр дальнего порядка  $S$  при переходе порядок-беспорядок должен стремиться к нулю, а параметры ближнего порядка при установлении сверхструктуры принимают предельные значения, что учитывал Каули при выводе формулы для расчета  $T_c$  критической температуры сплава  $Cu_3Au$  [8] :

$$T_c = \frac{3}{2k_B} \left( W_1 - \frac{3}{2} W_2 + \dots \right), \quad (6.1)$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $W_1$  и  $W_2$  - энергии упорядочения на первой и второй координационных сферах. С учетом параметра дальнего порядка  $S_c$ , соответствующей критической температуре, Каули получил следующее выражение для критической температуры  $T_c$  для сплавов Cu-Au с произвольным содержанием меди:

$$T_c = \frac{8c_Ac_B}{k_B} \left( W_1 - \frac{3}{2} W_2 + \dots \right) \left[ 1 - \left( \frac{4c_A}{3} \right)^2 \left( 1 - \frac{c_A}{3c_B} \right) S_c^2 \right]^{-1}$$

и показал возможность предсказания  $T_c$ . Для сплава CuAu Каули получил значение  $T_c=460^\circ\text{C}$ , которое он засчитал близким к экспериментальному значению критической температуры  $T_c=425^\circ\text{C}$ .

Клэпп и Мосс [15,17] вывели для структур типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$  и  $\text{CuAu}_3$  формулы аналогичные к (6.1) из выражения (1.28), связывающего Фурье-образ спектра параметров ближнего порядка  $\alpha(\mathbf{k})$  с Фурье-образом спектра энергий упорядочения  $V(\mathbf{k})$ . Формулы для расчета критической температуры для сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$ , которые соответственно имеют вид [15]:

$$T_c = \frac{3W_1}{2k_B} \left( 1 - \frac{3W_2}{2W_1} + 2 \frac{W_3}{W_1} \right), \quad (6.2)$$

$$T_c = \frac{2W_1}{k_B} \left( 1 - \frac{3W_2}{2W_1} + 2 \frac{W_3}{W_1} \right), \quad (6.3)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$  и  $W_3$  - энергии упорядочения на первых трех координационных сферах. Они отметили, что формула (6.2) идентична формуле (6.1), полученной Каули [8] другим путем.

Авторы [30] из усовершенствованного анализа методом статистической механики, с использованием значений параметров ближнего порядка и данных интенсивности рассеяния рентгеновских лучей сплавов стехиометрических составов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$  и  $\text{CuAu}_3$  определили парный эффективный потенциал в диапазоне межатомного расстояния до третьего соседа. С использованием правдоподобной интерполяции парный эффективный потенциал был оценен для составов сплава от  $\text{Cu}_3\text{Au}$  до  $\text{CuAu}_3$ . Из этих оценок была предсказана функция температуры перехода порядок-беспорядок  $T_c$  от концентрации сплава, которая сравнивалась с экспериментальными данными [257]. Теоретически предсказанные значения температуры  $T_c$  отлично совпали с экспериментальными данными в диапазоне сплавов от  $\text{Cu}_3\text{Au}$  до  $\text{CuAu}$ , и в частности, был достаточно хорошо воспроизведен экспериментальный минимум  $T_c$ , обнаруженный для сплава  $\text{Cu}_{0.64}\text{Au}_{0.36}$ . Авторы [30], как и Каули в [8], при расчете зависимости критической температуры  $T_c$  от концентрации сплава Cu-Au исходили из того, что значение  $T_c$  при стехиометрических составах  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$  должен иметь экстремум. Также они отметили необходимость учета парного эффективного взаимодействия при межатомном расстоянии далее

чем третий сосед. В Табл. 6.5 для сравнения приведены значения упорядочения сплавов Cu-Au, рассчитанные различными авторами. Каули в [8] рассчитал значения энергий упорядочения  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  через экспериментальные значения параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах с использованием трех уравнений:

$$-k_B T \ln \left\{ \frac{\left(\frac{1}{3} + \alpha_1\right)(3 + \alpha_1)}{(1 - \alpha_1)^2} \right\} = 2W_1(1 + 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4\alpha_4) + 2W_2(2\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5) + \dots,$$

$$-k_B T \ln \left\{ \frac{\left(\frac{1}{3} + \alpha_2\right)(3 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_2)^2} \right\} = 2W_1(4\alpha_1 + 4\alpha_3 + 4\alpha_5) + 2W_2(1 + 4\alpha_4 + \alpha_8) + \dots,$$

$$-k_B T \ln \left\{ \frac{\left(\frac{1}{3} + \alpha_3\right)(3 + \alpha_3)}{(1 - \alpha_3)^2} \right\} = 2W_1(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_5 + \alpha_6 + 2\alpha_7) + 2W_2(\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_7 + \alpha_9) + \dots$$

По расчетам Каули значение  $W_1$  имеет положительный знак, а  $W_2$  и  $W_3$  отрицательные. Можно заметить, что абсолютные значения  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  убывают на порядок при возрастании номера сферы. Если исходить из соотношений  $W_2/W_1 = -0.23$  и  $W_3/W_1 = -0.015$ , рассчитанных в [15] для  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , и значения критической температуры  $T_c = 390^\circ\text{C}$  этого сплава, то по формуле (6.2) получаются значения  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ , которые приведены в Табл. 6.5. Там же для сравнения приведены значения энергий упорядочения сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , рассчитанные в [30] и [31].

Из данных Табл. 6.5 видно, что результаты работ [8], [76] и [30] для  $W_1$  имеют одинаковый порядок и качественно согласуются между собой, чего нельзя констатировать для результата работы [31], рассчитанного обратным методом Монте-Карло. Если оценить критическую температуру  $T_c$  фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  с использованием результатов расчетов  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  по формуле (6.5), то значения критической температуры, соответствующие работам [8] и [30] сравнимы с экспериментальным значением критической температуры, что показано в Табл.6.5.

Табл.6.5. Значения энергий упорядочения (в ед.  $k_B$ ) и критической температуры сплавов Cu-Au

|             | $\text{Cu}_3\text{Au}$ |       |        |        | $\text{CuAu}$ |        |        | $\text{CuAu}_3$ |        |
|-------------|------------------------|-------|--------|--------|---------------|--------|--------|-----------------|--------|
|             | [8]                    | [15]  | [30]   | [31]   | [15]          | [30]   | [35]   | [15]            | [30]   |
| $W_1$       | 358                    | 336.1 | 223.2  | 998.0  | 158.8         | 94.1   | 266.8  | 68.6            | 20.6   |
| $W_2$       | -34                    | -77.3 | -247.7 | -185.6 | -79.4         | -183.5 | -106.7 | -82.3           | -144.2 |
| $W_3$       | -19                    | -5.0  | -14.6  | 109.8  | 31.8          | 18.8   | 53.4   | 61.7            | 51.5   |
| $W_4$       | -                      | -     | -      | 124.8  | -             | -      | 64.0   | -               | -      |
| $T_c$       | 283°C                  |       | 575°C  | 1055°C |               | 540°C  |        |                 | 237°C  |
| $T_c$ эксп. | 390°C [39]             |       |        |        | 410°C [39]    |        |        | ≈200°C [39]     |        |



В Табл.6.5 приведены значения энергий упорядочения сплавов CuAu и CuAu<sub>3</sub>, соответствующие работам [8,15,31,35]. Значения  $W_1, W_2, W_3$  и  $W_4$  сплава CuAu получены нами с использованием соотношений  $W_2/W_1 = -0.400$ ,  $W_3/W_1 = 0.200$ ,  $W_4/W_1 = 0.240$  и  $W_4/W_1 = 0.000$ , рассчитанных в [35], и экспериментального значения критической температуры для данного сплава. Значения критической температуры сплавов Cu<sub>3</sub>Au, CuAu и CuAu<sub>3</sub>, рассчитанные по формулам (6.2) и (6.3) с использованием значений энергий упорядочения, полученными в работе [30], по порядку величины находятся в согласии с соответствующими экспериментальными значениями критической температуры, что видно из данных Табл. 6.5. Однако предложенная в [30] методика не была распространена на другие сплавы и больше нигде не применялась. Для расчетов значений энергии упорядочения на первых восьми координационных сферах ГЦК решетки формулы (1.24) Каули запишем в виде восьми уравнений:

$$\begin{aligned}
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_1}{c_A c_B (1 - \alpha_1)^2} \right\} &= (1 + 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4\alpha_4)W_1 + (2\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5)W_2 + (4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4\alpha_4 + \\
&+ 4\alpha_5 + 2\alpha_6 + 4\alpha_7)W_3 + (\alpha_1 + 4\alpha_3 + 2\alpha_5 + 4\alpha_7)W_4 + (2\alpha_2 + 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + 4\alpha_5 + 4\alpha_7 + 2\alpha_8)W_5 + \\
&+ (2\alpha_3 + 4\alpha_7)W_6 + (4\alpha_3 + 4\alpha_4 + 4\alpha_5 + 4\alpha_6 + 8\alpha_7)W_7 + 2\alpha_5 W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_2}{c_A c_B (1 - \alpha_2)^2} \right\} &= (4\alpha_1 + 4\alpha_3 + 4\alpha_5)W_1 + (1 + 4\alpha_4 + \alpha_8)W_2 + (4\alpha_1 + 8\alpha_3 + 8\alpha_7)W_3 + (4\alpha_2 + 4\alpha_6)W_4 + \\
&+ (4\alpha_1 + 4\alpha_5 + 8\alpha_7)W_5 + 4\alpha_4 W_6 + (8\alpha_3 + 8\alpha_5 + 8\alpha_7)W_7 + \alpha_2 W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_3}{c_A c_B (1 - \alpha_3)^2} \right\} &= (2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_5 + \alpha_6 + 2\alpha_7)W_1 + (\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_7)W_2 + \\
&+ (1 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 + 4\alpha_5 + 4\alpha_7 + \alpha_8)W_3 + (2\alpha_1 + \alpha_3 + 2\alpha_5 + 2\alpha_7)W_4 + (2\alpha_1 + 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_6 + 2\alpha_7)W_5 + \\
&+ (\alpha_1 + 2\alpha_5)W_6 + (2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_5 + 6\alpha_7 + 2\alpha_8)W_7 + (\alpha_3 + 2\alpha_7)W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_4}{c_A c_B (1 - \alpha_4)^2} \right\} &= (\alpha_1 + 4\alpha_3 + 2\alpha_5 + 4\alpha_7)W_1 + (2\alpha_2 + 2\alpha_6)W_2 + (4\alpha_1 + 2\alpha_3 + 4\alpha_5 + 4\alpha_7)W_3 + \\
&+ (1 + 4\alpha_4 + 2\alpha_8)W_4 + (2\alpha_1 + 4\alpha_3 + 2\alpha_5 + 4\alpha_7)W_5 + 2\alpha_2 W_6 + (4\alpha_1 + 4\alpha_3 + 4\alpha_5 + 4\alpha_7)W_7 + 2\alpha_4 W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_5}{c_A c_B (1 - \alpha_5)^2} \right\} &= (\alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 + 2\alpha_5 + 2\alpha_7 + \alpha_8)W_1 + (\alpha_1 + \alpha_5 + 2\alpha_7)W_2 + (2\alpha_1 + 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_6 + 2\alpha_7)W_3 + \\
&+ (\alpha_1 + 2\alpha_3 + \alpha_5 + 2\alpha_7)W_4 + (1 + 2\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_4 + 4\alpha_7)W_5 + (2\alpha_3 + 2\alpha_7)W_6 + \\
&+ (2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + 2\alpha_4 + 4\alpha_5 + 2\alpha_6 + 4\alpha_7)W_7 + (\alpha_1 + \alpha_9)W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_6}{c_A c_B (1 - \alpha_6)^2} \right\} &= (3\alpha_3 + 6\alpha_7)W_1 + 3\alpha_4 W_2 + (3\alpha_1 + 6\alpha_5 + 3\alpha_9 + 3\alpha_{10})W_3 + (3\alpha_2 + 6\alpha_{11})W_4 + \\
&+ (6\alpha_3 + 6\alpha_7)W_5 + (1 + 3\alpha_8)W_6 + (6\alpha_1 + 6\alpha_5 + 6\alpha_{10})W_7 + 3\alpha_6 W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_7}{c_A c_B (1 - \alpha_7)^2} \right\} &= (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + 2\alpha_7)W_1 + (\alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_7)W_2 + (\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + 3\alpha_7 + \alpha_8)W_3 + \\
&+ (\alpha_1 + \alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_7)W_4 + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + 2\alpha_5 + \alpha_6 + 2\alpha_7)W_5 + (\alpha_1 + \alpha_5 + \alpha_{10})W_6 + \\
&+ (1 + 2\alpha_1 + \alpha_2 + 3\alpha_3 + \alpha_4 + 2\alpha_5 + 2\alpha_7 + \alpha_8)W_7 + (\alpha_3 + \alpha_7)W_8; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_8}{c_A c_B (1 - \alpha_8)^2} \right\} &= 4\alpha_5 W_1 + \alpha_2 W_2 + (4\alpha_3 + 8\alpha_7)W_3 + 4\alpha_4 W_4 + 4\alpha_1 W_5 + 4\alpha_6 W_6 + (8\alpha_3 + 8\alpha_7)W_7 + W_8, \quad (6.4)
\end{aligned}$$

где в каждом уравнении обозначено  $W_j = W_{ij}$  при  $j=1, \dots, 8$ . По этим формулам при известных значениях параметров ближнего порядка на первых восьми координационных сферах можно рассчитать значения энергии упорядочения на соответствующих сферах.

Согласно [8] при выводе выражения  $T_c$  для двойных сплавов используется уравнение для параметров дальнего порядка  $S$ , которое получается из системы уравнений (1.25) при пределе больших значений  $i$ . Например, для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  предельное значение  $\alpha_i$  для больших  $i$  есть  $S^2$ , если  $i$  четное, а для нечетных равно  $S^2/3$ . При определении параметров дальнего порядка рассматривается корреляция между атомами данной примитивной кубической подрешетки и такой же примитивной кубической подрешетки, принятой как исходной. При таком подходе каждая подрешетка содержит координационные сферы с четной  $i$ . Поэтому  $S$  определяется из системы уравнений (6.4) в предельной форме с  $\alpha_i$ , для которых  $i$  четное. Так, второе уравнение из системы (6.4) можно записать с учетом энергий упорядочения на первых пятнадцати координационных сферах в виде:

$$\begin{aligned} \frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_2}{c_A c_B (1 - \alpha_2)^2} \right\} = & 4\alpha_1 + 4\alpha_3 + 4\alpha_5 W_1 + (1 + 4\alpha_4 + \alpha_8) W_2 + (4\alpha_1 + 8\alpha_3 + 8\alpha_7 + 4\alpha_{10}) W_3 + \\ & + (4\alpha_2 + 4\alpha_6 + 4\alpha_{11}) W_4 + (4\alpha_1 + 4\alpha_5 + 8\alpha_7 + 4\alpha_9 + 4\alpha_{15}) W_5 + (4\alpha_4 + 4\alpha_{13}) W_6 + \\ & + (8\alpha_3 + 8\alpha_5 + 8\alpha_7 + 8\alpha_{12} + 8\alpha_{14} + 8\alpha_{16}) W_7 + (\alpha_2 + 4\alpha_{11} + \alpha_{21}) W_8 + (4\alpha_5 + 4\alpha_{12} + 4\alpha_{19}) W_9 + \\ & + (4\alpha_3 + 8\alpha_{10} + 8\alpha_{14} + 4\alpha_{23}) W_{10} + (4\alpha_4 + 4\alpha_8 + 8\alpha_{13} + 4\alpha_{17} + 4\alpha_{24}) W_{11} + (8\alpha_7 + 4\alpha_9 + 4\alpha_{18} + \\ & + 8\alpha_{22}) W_{12} + (4\alpha_6 + 8\alpha_{11} + 8\alpha_{20} + 4\alpha_{26}) W_{13} + (8\alpha_7 + 8\alpha_{10} + 8\alpha_{14} + 8\alpha_{18} + 8\alpha_{25} + 8\alpha_{27}) W_{14} + \\ & + (4\alpha_5 + 4\alpha_{15} + 8\alpha_{16} + 4\alpha_{19} + 4\alpha_{31}) W_{15}; \end{aligned}$$

Предельная форма этого уравнения с  $i=2$  (при  $j=1, \dots, 15$ ) для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $c_A = \frac{3}{4}$ ;  $c_B = \frac{1}{4}$ ),  $\text{CuAu}_3$  ( $c_A = \frac{1}{4}$ ;  $c_B = \frac{3}{4}$ ) имеет вид:

$$\ln \left\{ \frac{(\frac{1}{3} + S^2)(3 + S^2)}{(1 - S^2)^2} \right\} = -\frac{8S^2}{k_B T} (-4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5 + 8W_6 - 16W_7 + 6W_8 - -4W_9 - 8W_{10} + 24W_{11} - 8W_{12} + 24W_{13} - 16W_{14} - 8W_{15}), \quad (6.5)$$

где учтено, что предельные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_i$ :

$$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha_7 = \alpha_9 = \alpha_{10} = \alpha_{12} = \alpha_{14} = \alpha_{15} = -\frac{S^2}{3};$$

$$\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha_8 = \alpha_{11} = \alpha_{13} = S^2.$$

Левую часть уравнения (6.5) можно преобразовать как  $\ln \left\{ 1 + \frac{16S^2}{3(1-S^2)^2} \right\}$  и разложить в ряд, так как при критической температуре  $T_c$  перехода порядок-беспорядок  $S^2 \rightarrow 0$ . В итоге получим из уравнения (6.5) выражение критической температуры  $T_c$  для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}_3$  [A37]:

$$T_c = -\frac{3}{8k_B}(-4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5 + 8W_6 - 16W_7 + 6W_8 - 4W_9 - 8W_{10} + 24W_{11} - 8W_{12} + 24W_{13} - 16W_{14} - 8W_{15}). \quad (6.6)$$

Таким же образом можно получить выражение критической температуры  $T_c$  для CuAu:

$$T_c = -\frac{1}{2k_B}(-4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5 + 8W_6 - 16W_7 + 6W_8 - 4W_9 - 8W_{10} + 24W_{11} - 8W_{12} + 24W_{13} - 16W_{14} - 8W_{15}). \quad (6.7)$$

Обобщая формулы (6.6) и (6.7) для сплавов с содержаниями  $c_A$  и  $c_B$ , можно записать [A15]:

$$T_c = -\frac{2c_A c_B}{k_B}(4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5 + 8W_6 - 16W_7 + 6W_8 - 4W_9 - 8W_{10} + 24W_{11} - 8W_{12} + 24W_{13} - 16W_{14} - 8W_{15}). \quad (6.8)$$

Выражения (6.6) и (6.7) можно получить по методике, описанной в [15,17] с использованием формул (1.28), что покажем для краткости с учетом первых десяти координационных сфер. Для этого формула Фурье –образ энергий упорядочения записывается в виде:

$$W(\mathbf{k}) = \sum_{lmn} W_{lmn} \cos \pi l h_1 \cos \pi m h_2 \cos \pi n h_3 = \sum_i Z_i W_i C_i(h_1 h_2 h_3), \quad (6.9)$$

где  $Z_i$ -координационное число и  $V_i$  – энергия упорядочения на  $i$  – той координационной сфере,  $C_i(h_1 h_2 h_3)$ - сумма косинусов для  $i$  – той сферы, нормализованная как  $C_i(000)=1$ . Поэтому можем расписать выражение для Фурье- образа энергий упорядочения для ГЦК решетки в виде [A15]:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{k}) = & 12W_1 \left[ \frac{1}{3} (\cos \pi h_1 \cos \pi h_2 + \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_3) \right] + \\ & + 6W_2 \left[ \frac{1}{3} (\cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3) \right] + \\ & + 24W_3 \left[ \frac{1}{3} (\cos 2\pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos 2\pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos 2\pi h_3) \right] + \\ & + 12W_4 \left[ \frac{1}{3} (\cos 2\pi h_1 \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \cos 2\pi h_1 \cos 2\pi h_3) \right] + \\ & + 24W_5 \left[ \frac{1}{3} (\cos 3\pi h_1 \cos \pi h_2 + \cos 3\pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos 3\pi h_3) \right] + \\ & + 8W_6 [\cos 2\pi h_1 \cos 2\pi h_2 \cos 2\pi h_3] + \\ & + 48W_7 \left[ \frac{1}{6} (\cos 3\pi h_1 \cos 2\pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos 2\pi h_1 \cos 3\pi h_2 \cos \pi h_3 + \right. \\ & \left. \cos 2\pi h_1 \cos \pi h_2 \cos 3\pi h_3 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \cos 3\pi h_1 \cos \pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos 3\pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos 2\pi h_2 \cos 3\pi h_3] + \\
& + 6W_8 \left[ \frac{1}{3} (\cos 4\pi h_1 + \cos 4\pi h_2 + \cos 4\pi h_3) \right] + \\
& + 12W_9 \left[ \frac{1}{3} (\cos 3\pi h_1 \cos 3\pi h_2 + \cos 3\pi h_2 \cos 3\pi h_3 + \cos 3\pi h_1 \cos 3\pi h_3) \right] + \\
& + 24W_{10} \left[ \frac{1}{3} (\cos 4\pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos 4\pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos 4\pi h_3) \right] + \\
& + 24W_{11} \left[ \frac{1}{3} (\cos 4\pi h_1 \cos 2\pi h_2 + \cos 4\pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \cos 2\pi h_1 \cos 4\pi h_3) \right]. \quad (6.10)
\end{aligned}$$

В сплавах  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{CuAu}_3$  в точке обратного пространства  $\mathbf{k}_m(1; 0; 0)$  имеется минимум  $W(\mathbf{k}_m)$ , соответствующий максимуму  $\alpha(\mathbf{k})$  при критической температуре  $T_c$ . Поэтому в (6.10) подставляем координаты  $h_1=1$ ,  $h_2=0$ ,  $h_3=0$  и получаем:

$$\begin{aligned}
W(\mathbf{k}_m) = & -4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5 + 8W_6 - 16W_7 + \\
& + 6W_8 - 4W_9 - 8W_{10} + 24W_{11},
\end{aligned}$$

Откуда с учетом того, что знаменатель формулы (1.28) равен нулю при критической температуре, получаем:

$$\begin{aligned}
T_c = -\frac{2c_A c_B}{k_B} (-4W_1 + 6W_2 - 8W_3 + 12W_4 - 8W_5 + 8W_6 - 16W_7 + \\
+ 6W_8 - 4W_9 - 8W_{10} + 24W_{11}), \quad (6.11)
\end{aligned}$$

что имеет вид формулы (6.8) для случая, когда учитываются энергии упорядочения на первых десяти координационных сферах.

С целью проверки применимости формулы (6.11) мы в работе [A15] провели расчеты значений критической температуры сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{CuAu}_3$  через значения энергий упорядочения, которые рассчитывали по формулам Каули в виде (6.4), или по формулам Клэппа и Мосса (1.28) с использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка. Результаты расчетов для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  приведены в Табл. 6.6.

С использованием параметров  $\alpha_i$  на первых восьми координационных сферах, полученных в [3] для монокристаллических образцов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , которые отжигались при температурах  $405^\circ\text{C}$  и  $460^\circ\text{C}$ , по формулам (6.4) методом наименьших квадратов мы рассчитали энергии упорядочения на восьми сферах, посредством которых оценено значение критической температуры для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . При этом для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , отожженного при  $405^\circ\text{C}$ , расчетное значение критической температуры  $T_c$  всего на  $2^\circ\text{C}$  отличается от экспериментального значения  $T_c = 390^\circ\text{C}$ , что приведено в последней строке Табл. 6.6. А для сплава, отожженного при  $460^\circ\text{C}$ , расчетное значение на 16% превышает экспериментальное значение. Обозрев данные Табл. 6.6, можно заметить что рассчитанные значения энергии упорядочения на первой сфере близки,

независимо от методов расчета. Также значения энергии упорядочения на второй сфере везде имеют отрицательный знак.

Табл. 6.6. Значения параметров ближнего порядка, энергий упорядочения и критической температуры сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$

| $i$                                 | $\alpha_i$                     | $W_i, k_B$                  | $\alpha_i$                     | $W_i, k_B$                  | $\alpha_i$                     | $W_i, k_B$                   | $\alpha_i$                     | $W_i, k_B$                   |
|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
|                                     | [3]<br>$T=405^\circ\text{C}$   | Расчет<br>по (6.4)<br>[A37] | [3]<br>$T=460^\circ\text{C}$   | Расчет<br>по (6.4)<br>[A37] | [76]<br>$T=405^\circ\text{C}$  | Расчет<br>по (6.12)<br>[A37] | [76]<br>$T=450^\circ\text{C}$  | Расчет<br>по (6.12)<br>[A15] |
| 1                                   | -0.152                         | 327.7                       | -0.148                         | 340.3                       | -0.218                         | 330.0                        | -0.195                         | 331.4                        |
| 2                                   | 0.186                          | -6.0                        | 0.172                          | -29.6                       | 0.286                          | -78.0                        | 0.215                          | -61.4                        |
| 3                                   | 0.009                          | -40.4                       | 0.019                          | -49.6                       | -0.012                         | 2.8                          | 0.003                          | 9.84                         |
| 4                                   | 0.95                           | -61.4                       | 0.068                          | -61.1                       | 0.122                          | 0.1                          | 0.077                          | -3.8                         |
| 5                                   | -0.053                         | 18.0                        | -0.049                         | 12.2                        | -0.073                         | -5.9                         | -0.052                         | 17.3                         |
| 6                                   | 0.025                          | 12.9                        | 0.007                          | -22.2                       | 0.069                          | -10.0                        | 0.028                          | -8.5                         |
| 7                                   | -0.016                         | 2.5                         | -0.008                         | -6.8                        | -0.023                         | 0.431                        | -0.010                         | -1.2                         |
| 8                                   | 0.48                           | 18.3                        | 0.042                          | 17.4                        | 0.067                          | 3.1                          | 0.036                          | 17.2                         |
| 9                                   |                                |                             |                                |                             | -0.028                         | 2.4                          | -0.015                         | -5.1                         |
| 10                                  |                                |                             |                                |                             | 0.004                          | 2.8                          | 0.007                          | 11.8                         |
| 11                                  |                                |                             |                                |                             | 0.047                          | 0.7                          | 0.015                          | 10.4                         |
|                                     | Расчет $T_c=392^\circ\text{C}$ |                             | Расчет $T_c=453^\circ\text{C}$ |                             | Расчет $T_c=424^\circ\text{C}$ |                              | Расчет $T_c=391^\circ\text{C}$ |                              |
| Эксперимент $T_c=390^\circ\text{C}$ |                                |                             |                                |                             |                                |                              |                                |                              |

Для расчетов отношений  $W_2/W_1$  и  $W_3/W_1$  энергий упорядочения сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{CuAu}_3$  в [15] было предложено выражение, связывающее Фурье-образ спектра параметров ближнего порядка  $\alpha(\mathbf{k})$  с Фурье-образом спектра энергий упорядочения  $W(\mathbf{k})$ :

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{[1 - (T_c/T)W(\mathbf{k})/W(\mathbf{k}_m)]} \quad (6.12)$$

где  $T_c$  - температура фазового перехода порядок- беспорядок,  $T$  - температура сплава или температура закалки сплава,

$$W(\mathbf{k}_m) = -\frac{1}{2c_A c_B (1/k_B T_c)} \quad (6.13)$$

есть Фурье-образ энергий упорядочения в точке обратного пространства  $\mathbf{k}_m$ ,  $c_A$  и  $c_B$  - концентрации компонент. Из этих выражений видно, что зная величину  $T_c$ , можно рассчитать

$W(k_m)$  и  $\alpha(k)$  для всех значений  $k$  из первой зоны Бриллюэна, а затем и спектр значений параметров ближнего порядка  $\alpha(R_i)$ .

Входящий в (6.13) Фурье-образ энергий упорядочения  $W(k)$  также можно рассчитать, исходя из модельных значений энергий упорядочения  $W(R_i)$ . При использовании выражений (6.12) и (6.13) оказывается возможным находить  $\alpha(k)$  путем варьирования значений  $W(R_i)$ , а затем рассчитать и теоретические значения  $\alpha(R_i)$ . За искомые значения  $W(R_i)$  принимаются такие, которые отвечают теоретическим значениям  $\alpha(R_i)$  наиболее близким к экспериментальным значениям  $\alpha(R_i)$ , то есть добивались следующего условия

$$\langle \Delta^2 \rangle_{\min} = \sum_j^{11} [\alpha_j(\text{теор.}) - \alpha_j(\text{эксп.})]^2.$$

По вышеописанной схеме с использованием экспериментально определенных в работе [76] параметров ближнего порядка на первых одиннадцати координационных сферах сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , измеренных методом ДРПЛ при температурах  $405^\circ\text{C}$  и  $450^\circ\text{C}$ , мы рассчитали значения энергий упорядочения на первых одиннадцати координационных сферах. Результаты расчетов энергий упорядочения этих сплавов приведены в Табл. 6.6. С использованием полученных значений энергий упорядочения по формуле (6.11) рассчитали значения критической температуры этих сплавов. Для монокристалла  $\text{Cu}_3\text{Au}$  при  $450^\circ\text{C}$ , рассчитанное значение критической температуры практически совпадает с экспериментально измеренным значением  $T_c=390^\circ\text{C}$ , что видно из последней строки Табл. 6.6. Столь успешное совпадение объясняется тем, что для уточнения решений задачи расчета энергии упорядочения этого сплава по вышеописанной процедуре в расчетной программе на языке Фортран была использована подпрограмма оптимизации, которая находит минимум функции  $n$  переменных применением метода сопряженных градиентов и конечно-разностный градиент [258,259].

Расчет энергий упорядочения монокристаллического сплава  $\text{CuAu}$  проводился с применением параметров ближнего порядка, полученных в работе [255], по формулам Каули в виде системы уравнений (6.4). Результаты расчетов приведены в Табл. 6.7, где также дана рассчитанная по формулам (6.11) критическая температура данного сплава, которая всего на  $3^\circ$  отличается от экспериментального значения.

Для монокристаллического сплава  $\text{CuAu}_3$  расчет энергий упорядочения проводился по вышеописанной схеме по формулам (6.12) и (6.13) с применением параметров ближнего порядка этого сплава, определенных в работе [254] методом ДРПЛ. Результаты расчета приведены в Табл. 6.7, где дано рассчитанное через полученные значения энергий упорядочения с применением формулы (6.8) значение критической температуры  $T_c=248^\circ\text{C}$ . Это значение можно считать приемлемым, так как для этого сплава значение критической температуры не уточнено и считается  $T_c \approx 200^\circ\text{C}$ .

Табл. 6.7. Значения параметров ближнего порядка, энергий упорядочения и критической температуры сплавов CuAu и CuAu<sub>3</sub> .

| <i>i</i> | CuAu  |  | CuAu <sub>3</sub>   |   |
|----------|---|--|---|---|
|          | $\alpha_i$ [255]<br>T=525°C                                       | $W_i, k_B$<br>Расчет по<br>(6.4) [A15] | $\alpha_i$<br>[254]<br>T=250°C  | $W_i, k_B$<br>Расчет по<br>(6.12) [A15] |
| 1        | -0.118  | 126.4                                  | -0.06   | 78.5                                    |
| 2        | -0.002  | -4.1                                   | 0.20  | -95.5                                   |
| 3        | 0.000   | -142.7                                 | -0.08   | 70.0                                    |
| 4        | 0.05  | -168.9                                 | 0.14  | -1.0                                    |
| 5        | -0.03   | -25.3                                  | 0.01  | -3.0                                    |
| 6        | 0.03  | -176.9                                 | 0.03  | 0.7                                     |
| 7        | -0.02   | -70.2                                  | -0.04   | 1.5                                     |
| 8        | 0.000   | 24.2                                   | 0.02  | 10.5                                    |
|          | Расчет $T_c=407^\circ\text{C}$<br>Экспер. $T_c=410^\circ\text{C}$ |  | Расчет $T_c=248^\circ\text{C}$<br>Экспер. $T_c \approx 200^\circ\text{C}$ |   |

Расчеты энергий упорядочения по вышеприведенному методу с использованием формулы (6.12) для поликристаллических сплавов золото-медь ранее не проводились. В работе [A8] была реализована описанная выше схема для поликристаллических неупорядоченных твердых растворов Au-10 ат.%Cu, Au-17 ат.%Cu и Au-25 ат.% Cu, для которых значения параметров ближнего порядка приведены в Табл.6.3. По этим значениям, определенным нами в §6.1, мы рассчитали значения энергий упорядочения для первых трех координационных сфер, которые приведены в Табл. 6.8.

Табл.6.8. Рассчитанные значения  $W_i/k_B$  первых трех координационных сфер для сплавов золото-медь, богатых золотом

| <i>i</i> | Au-10ат.%Cu             | Au-17ат.%Cu             | Au-25ат.%Cu             |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1        | 7                       | 7                       | 79                      |
| 2        | -440                    | -234                    | -130                    |
| 3        | 14                      | 9                       | 98                      |
|          | $T_c=227^\circ\text{C}$ | $T_c=151^\circ\text{C}$ | $T_c=432^\circ\text{C}$ |

Из данных Табл. 6.8 видно, что для всех трех поликристаллических неупорядоченных твердых растворов значения энергий упорядочения на первой и третьей координационных сферах положительны, а на второй - отрицательны. Такое распределение знаков энергий упорядочения характерно для сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Однако значения параметров  $W_1/k_B$  по абсолютной величине оказались меньше значений  $W_2/k_B$ , хотя в неупорядоченных твердых растворах наблюдается обратная картина, согласно работе [15]. Также видна концентрационная зависимость параметра  $W_2/k_B$ , заключающаяся в резком уменьшении его абсолютных значений с ростом содержания меди. Оказалось, что для сплава Au-25ат.%Cu значение  $W_2/k_B$  по абсолютной величине меньше почти в три раза значения  $W_2/k_B$  для сплава Au-10ат.%Cu. В последней строке Табл. 6.8 приведены результаты оценки критической температуры этих сплавов с применением значений энергий упорядочения. Для сплавов Au-10ат.%Cu и Au-17ат.%Cu результаты оценки приемлемы с учетом диаграммы состояния системы Au-Cu, приведенного на Рис. 6.1.

Из результатов расчетов энергий упорядочения и критических температур фазового перехода сплавов Cu-Au, приведенных в данном разделе, можно заключить, что с использованием параметров ближнего порядка, определенных методом ДРРЛ, имеется возможность расчета фазовой диаграммы состояния твердого раствора. Расчет энергий упорядочения сплава из экспериментального спектра параметров ближнего порядка дает возможность проверки теоретических моделей расчета энергий упорядочения.

## Заключение Главы VI

В данной главе представлены результаты исследований ближнего порядка в поликристаллических сплавах Cu-Au методом ДРРЛ. Показано, что при учете статических смещений методом концентрационных волн Кривоглаза М.А. результат расчетов ближнего порядка из ДРРЛ зависит от значений параметра искажений  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$ . В случае сплава Au-25 ат.% Cu показано, что в результате определения параметров ближнего порядка из интенсивности ДРРЛ без учета статических смещений не удастся достоверно оценить даже знак параметра  $\alpha_1$  на первой сфере, то есть установить наличие ближнего порядка. В поликристаллических сплавах Cu-Au богатых золотом получены параметры ближнего порядка на первых девяти координационных сферах и выявлена концентрационная зависимость значений параметров ближнего порядка на первых трех координационных сферах. Однако из полученных параметров ближнего порядка на первых девяти координационных сферах могут быть достоверными только параметры на первых четырех-пяти сферах. Для сплавов золото-медь, содержащих 25, 75, 83, 90 ат.% золота, методом Кривоглаза-Клэппа-Мосса с применением



экспериментальных значений параметров ближнего порядка на первых трех сферах рассчитаны значения энергий упорядочения и по ним оценены температуры фазовых переходов порядок-беспорядок, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. В случае ГЦК структур получены выражения для расчетов значений критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок, которые применены для сплавов  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{CuAu}_3$  при сопоставлении с данными из фазовой диаграммы.

## **ГЛАВА VII. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СПЛАВЕ С ГПУ СТРУКТУРОЙ**

Экспериментальное определение параметров ближнего порядка в сплавах с гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ) структурой сложнее по сравнению с аналогичной задачей для сплавов с кубической структурой ввиду наличия двух атомов в элементарной ячейке кристалла. Разбиение кристаллической решетки на две подрешетки также усложняет учет статических смещений атомов, обусловленных размерным эффектом. В данной главе представлены результаты изучения ближнего порядка в сплаве Mg-10 ат.% In методом ДРРЛ с учетом статических смещений атомов методом флуктуационных волн Кривоглаза М.А. в модели Бегби при длинноволновом приближении. Проведены расчеты энергий упорядочения и критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве Mg-10 ат.% In с применением полученных параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах.

Автор диссертации измерил интенсивность ДРРЛ сплавом Mg-10 ат.% In и рассчитал параметры ближнего порядка, с применением которых системы провел расчеты энергий упорядочения с последующей оценкой критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Результаты опубликованы в работах [A5] и [A26].

### **§7.1. Сведения о ближнем порядке и результатах расчетов энергий упорядочения в сплавах Mg-In**

Наиболее полно ближний порядок изучен в поликристаллических твердых растворах с ГЦК и ОЦК решетками. В подобных сплавах радиусы координационных сфер существенно различаются по величине, и это обуславливает математическую устойчивость задачи определения параметров ближнего порядка. В случае твердых растворов с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) ситуация резко отличается от твердых растворов с кубической решеткой. В ГПУ решетке встречаются координационные сферы с близкими (часто равными друг другу) радиусами координационных сфер. Наличие на дифрактограммах двойных сплавов диффузных максимумов, расположенных в районе первых сверхструктурных рефлексов, однозначно свидетельствовало о существовании в подобных твердых растворах ближнего порядка. Однако ранее при анализе экспериментальных данных по ДРРЛ эти сферы объединялись и для них вводились эффективные радиусы и параметры ближнего порядка [4,83,84,92,95,111,137,150,260]. Невозможность получения истинных значений параметров ближнего порядка для ГПУ твердых растворов существенным образом снижало ценность полученных в этих работах результатов. В [164] предложена теория ДРРЛ для ГПУ твердых

растворов. Первая попытка определения параметров ближнего порядка в ГПУ сплавах без объединения первых двух координационных сфер с практически одинаковыми радиусами была сделана в [152].

Исследования сплавов магния с редкоземельными металлами иттриевой подгруппы: гадолинием, тербием, диспрозием, эрбием, выявили формирование ближнего порядка в образующихся в них твердых растворах на основе магния [91,92,261]. Присутствие редкоземельных металлов в твердых растворах на основе магния приводит к существенному повышению их прочностных характеристик [262], и можно считать, что в определенной мере ответственным за наблюдаемое упрочнение является формирование ближнего порядка. Магний образует протяженные ГПУ твердые растворы с рядом металлов, и естественно предположить, что в них также может формироваться ближний порядок, оказывающий влияние на свойства сплавов. К числу таких металлов относится индий.

Ближний порядок в поликристаллическом сплаве Mg-12.3 ат.%In, закаленного при 165°C, изучался в [94], где были обнаружены два отчетливых максимума интенсивности диффузного рассеяния при значениях векторов рассеяния  $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  и  $q \approx 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ , указывающие на существование ближнего порядка. Из интенсивности ДРРЛ с использованием выражений (2.2), предложенных в [136], были рассчитаны спектр параметров ближнего порядка и значения коэффициента линейного размерного эффекта на первых двух координационных сферах. При этом авторы [94] объединили первые две координационные сферы с близкими радиусами и обозначили параметр ближнего порядка как  $\alpha_1$ . Таким же образом объединяя близкие между собой пятую, шестую сферы как четвертая сфера, приобщили их к предыдущей сфере и обозначили соответствующий параметр ближнего порядка как  $\alpha_{3-4}$ . Объединенным последующим двум сферам соответствует параметр ближнего порядка  $\alpha_{5-6}$ . При таких обозначениях результаты [94] представлены в виде  $\alpha_1 = -0.12$ ,  $\alpha_2 = 0.21$ ,  $\alpha_{3-4} = 0.04$ ,  $\alpha_{5-6} = -0.06$ . Эти данные указывали на предпочтительность сплава Mg-12.3 ат.%In к существованию сильного ближнего порядка. По значению  $\alpha_1 = -0.12$  с использованием формулы (1.23) в квазихимическом приближении была оценена энергия упорядочения на первой координационной сфере  $W_1 = 474.4 k_B$ , которая соответствует температуре закалки  $T = 438 \text{ K}$ . Также из формулы (1.23) вывели производную  $\partial \alpha_1 / \partial T$ , которая связана с производной параметра решетки от температуры  $\partial a / \partial T$  согласно [263]:

$$\frac{\partial a}{\partial T} = -2c_A c_B \delta_{100} \frac{\partial \alpha_1}{\partial T}, \quad (7.1)$$

где параметр  $\delta_{100}$  входит в выражение расстояния  $r_{100}$  между атомом в начале отсчета и ближайшим атомом с координатой (100):

$$r_{100} = r_{100}^0 - 2c_A c_B \delta_{100} \alpha_1. \quad (7.2)$$

Здесь  $r_{100}^{\circ}$  - межатомное расстояние в полностью разупорядоченном сплаве. Значение производной  $da/dT$  для сплава Mg-12.3 ат.%In была оценена в [94] измерением зависимости параметра решетки от температуры закалки  $a(T)$ . С использованием соотношения (7.1) через значения производных  $da/dT = 10 \times 10^{-6}$  Å/К и  $d\alpha_1/dT = 6 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> было рассчитано значение  $\delta_{100} = -0.8$  Å, которое было засчитано несостоятельным так, как укорочение связи Mg-In на 0.8Å относительно длин связей In-In и Mg-Mg, которые приблизительно равны 3.2 Å, неправдоподобно. Поэтому с учетом экспериментальных ошибок  $\alpha_1$  и  $da/dT$  было окончательно определено значение  $\delta_{100} = -0.2$  Å, которое засчитано приемлемым. Авторы [94] отметили, что последнее значение на порядок выше чем  $\delta$ , найденного для системы Cu-Au [263]. С другой стороны, такого же порядка было укорочение связи Mg-Li предположено в ОЦК сплавах Mg-Li с учетом размерного эффекта [264]. В [94] заключили, что эффектом ближнего упорядочения не удастся объяснить аномалии параметра решетки  $c$ , которые наблюдаются в разбавленных сплавах Mg-In, но учетом ближнего порядка при анализе температурной зависимости параметра решетки  $a$  в зависимости от температуры закалки установлено укорочение связи Mg-In как минимум на 0.2Å.

Ближний порядок в  $\alpha$ -фазе был исследован в сплавах Mg-In с содержаниями с 10, 13 и 15 ат.%In [95]. Ввиду присутствия на предварительно снятых дифрактограммах этих образцов сверхструктурных линий, сходных со структурными линиями гексагональной фазы, упорядоченной фазы по типу Mg<sub>3</sub>Cd, температурная зависимость ближнего порядка изучалась в области твердого раствора: для сплава Mg10ат.%In при температурах от комнатной до 400°C, для сплава Mg -13ат. %In при 250, 300 и 400°C, для Mg 15ат. %In при 300 и 400°C. Расчет параметров ближнего порядка и размерного эффекта проводился методом наименьших квадратов. Из-за небольшого различия между радиусами координационных сфер  $r_3$  и  $r_4$ ,  $r_5$  и  $r_6$  выводились эффективные значения  $r_{3-4}$  и  $\alpha_{3-4}$ ,  $r_{5-6}$  и  $\alpha_{5-6}$ . Распределение интенсивности ДРРЛ и рассчитанные значения параметра ближнего порядка  $\alpha_1 < 0$  свидетельствуют о существовании ближнего порядка в изученных сплавах Mg-In с преимущественным соседством разноименных атомов на первой сфере. Наиболее четкая температурная зависимость обнаружена для параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , и повышение температуры приводит к уменьшению параметра  $\alpha_1$  по абсолютной величине и к отрицательным значениям  $\alpha_2$ . Авторы [95] отметили, что полученные ими данные  $\alpha_1 = -0.110$ ,  $\alpha_2 = 0.05$ ,  $\alpha_{3-4} = -0.01$ ,  $\alpha_{5-6} = 0.03$  для сплава Mg-13ат.%In при 250°C в основном согласуются с полученными в [94] для закаленного при 165°C сплава Mg-12.3ат.%In. В [95] для расчета энергий упорядочения на первых двух сферах расписаны формулы Каули для ГПУ структуры, которые имеют вид:

$$\frac{kT}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_i}{c_{ACB}(1-\alpha_i)} \right\} = \sum_j A_{ij} W_j, \quad (7.3)$$

где  $A_{11}=1+4\alpha_1+2\alpha_2+4\alpha_{3-4}+\alpha_{5-6}$ ;  $A_{12}=2\alpha_1+2\alpha_{3-4}$ ;  $A_{21}=4\alpha_1+3\alpha_{3-4}$ ;  $A_{22}=1+\alpha_{3-4}$ .

По формулам (7.3) авторы [95] с использованием экспериментально определенных параметров ближнего порядка рассчитали значения энергий упорядочения для сплавов Mg-In с содержаниями с 10, 13 и 15 ат.%In при 400°C, которые приведены в Табл. 7.1.

Табл. 7.1. Энергии упорядочения (ед.  $k_B$ ) для сплавов Mg-In при 400°C

| Концентрация<br>In, ат. % | [95]                  |                       | [126]                 |                       |                        |                         |                         |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                           | $W_{1 \text{ эксп.}}$ | $W_{2 \text{ эксп.}}$ | $W_{1 \text{ теор.}}$ | $W_{2 \text{ теор.}}$ | $W'_{1 \text{ эксп.}}$ | $W''_{1 \text{ эксп.}}$ | $W''_{2 \text{ эксп.}}$ |
| 10                        | 983.4                 | 833.0                 | 752.0                 | -115.7                | 879.3                  | 1909.0                  | 578.5                   |
| 13                        | 694.2                 | 312.4                 | 763.6                 | -115.7                | 937.2                  | 1677.6                  | 694.2                   |
| 15                        | 995.0                 | 300.8                 | 786.7                 | -115.7                | 1029.7                 | 1793.3                  | 578.5                   |

Из данных Табл. 7.1 видно, что для всех сплавов рассчитанные значения энергий упорядочения на первых двух сферах имеют положительный знак. В [126] методом псевдопотенциала теоретически рассчитаны значения энергий упорядочения для твердых растворах системы Mg-In при сравнении с соответствующими значениями, рассчитанными с использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка [95], что представлено в Табл.7.1. Через  $W_{1 \text{ теор.}}$  и  $W_{2 \text{ теор.}}$  обозначены теоретические значения энергии упорядочения на первой и второй координационных сферах, а значения энергий на первой координационной сфере, рассчитанные через экспериментальные значения  $\alpha_1$ , обозначены через  $W'_{1 \text{ эксп.}}$ . Значения  $W''_{1 \text{ эксп.}}$  и  $W''_{2 \text{ эксп.}}$  энергий упорядочения на первых двух координационных сферах рассчитаны в работе [126] через параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах, которые экспериментально определены методом ДРПЛ в [95]. Авторы [20] отметили сходство  $W_{1 \text{ теор.}}$  между  $W'_{1 \text{ эксп.}}$ , а расхождение  $W_{1 \text{ теор.}}$ ,  $W_{2 \text{ теор.}}$  от соответствующих  $W''_{1 \text{ эксп.}}$ ,  $W''_{2 \text{ эксп.}}$  объяснили использованием в расчетах усредненных параметров параметров  $\alpha_{3-4}$  и  $\alpha_{5-6}$ . Также из данных Табл. 7.1 видно, что теоретически рассчитанные значения  $W_{1 \text{ теор.}}$  согласуются со значениями  $W_{1 \text{ эксп.}}$ , которые рассчитаны через параметры ближнего порядка на первых двух координационных сферах в [95], но при этом значения  $W_{2 \text{ теор.}}$  на второй координационной сфере по знаку отличается от  $W_{2 \text{ эксп.}}$ . Величина энергий упорядочения зависит от достоверности значений параметров ближнего порядка, и поэтому представляется важным усовершенствование методики определения параметров ближнего порядка из ДРПЛ.

## §7.2. Исследование ближнего порядка в сплаве Mg-10 ат.% In с различием координационных сфер с близкими радиусами

Как вышеупомянуто, в ранних исследованиях ближнего порядка ГПУ сплавах методом ДРРЛ параметры ближнего порядка определялись без различения координационных сфер с близким радиусами, что снижает ценность таких работ [83,84,92,95,111,137,150,260]. В работе [А5] на примере сплава Mg-10 ат.% In реализована методика определения параметров ближнего порядка из интенсивности ДРРЛ с различием близких координационных сфер, которая основана на учете статических смещений атомов компонент сплава из-за различия их размеров. В [А5] использовался метод флуктуационных волн концентраций, изложенный в §2.3.

Согласно диаграмме состояния сплавов Mg-In [240], приведенной на Рис. 7.1, максимальная растворимость индия в твердом магнии составляет 19,4 ат.% при температуре перитектического превращения 484 °С и с понижением температуры уменьшается, так что при температурах близких к комнатной она оказывается несколько более 10 ат.%. Учитывая значения растворимости индия в твердом магнии, для исследования ближнего порядка в магниево-индиевых твердых растворах был выбран сплав Mg-10 ат.% In. В сплаве такого состава содержание индия было достаточно велико для того, чтобы эффекты, связанные с ближним порядком, могли бы надежно выявляться, и в то же время в нем не следовало ожидать каких-либо эффектов, связанных с распадом пересыщенного твердого раствора индия в магнии.

Сплав готовился путем непосредственного сплавления чистых магния и индия. В качестве исходных материалов были выбраны магний марки Mg95 и индий марки Ин000. Плавка осуществлялась в электрической печи сопротивления под флюсом ВИ2 (38-46% MgCl<sub>2</sub>, 32-40% KCl, 3-5% CaF<sub>2</sub>, 5-8% BaCl<sub>2</sub>, 1,5% MgO, <8% (NaCl+CaCl<sub>2</sub>)). Полученный расплав отливался в металлическую изложницу в круглый слиток диаметром около 18 мм. Сплав исследовался в литом состоянии без дополнительной термической обработки.

Ближний порядок в сплаве Mg-10 ат.% In исследовался на основании анализа ДРРЛ. Измерения интенсивности ДРРЛ проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре типа ДРОН на Co K $\alpha$ -излучении. В качестве монохроматора использовался монокристалл кремния, вырезанный в плоскости /111/. Для регистрации рассеянного излучения применялся сцинтилляционный счетчик БДС-6-05. Фокусировка проводилась по схеме Брегга-Брэнтано.

Интенсивность излучения рассеянного сплавом Mg-10 ат.% In приводилась к электронным единицам с помощью измерений интенсивности рассеяния от плавленого кварца при  $2\theta=90^\circ$ . После вычитания интенсивностей, обусловленных шумом регистрирующей системы, и рассеяния воздухом из измеренных значений интенсивности ДРРЛ исключались по

методике, описанной в §2.4, побочные компоненты: двойное брэгговское рассеяние, комптоновское рассеяние и тепловое диффузное рассеяние. Атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей  $f$  для магния и индия рассчитывались с учетом поправок на аномальную дисперсию.

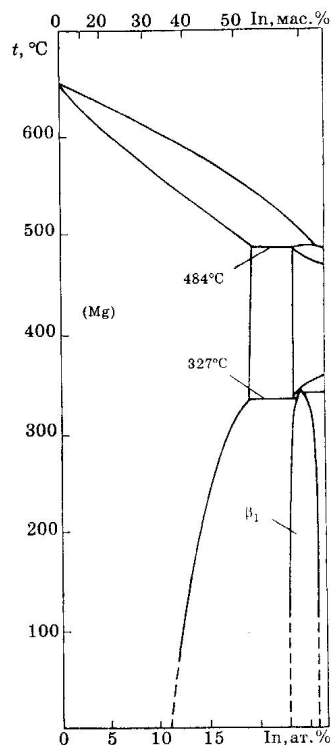


Рис.7.1. Диаграмма состояния системы Mg-In [240].

Результаты измерений интенсивности ДРПЛ сплавом Mg-10ат.%In после сплавления и последующих шлифовки и полировки на алмазной пасте за вычетом интенсивностей побочных вкладов приведены на Рис.7.2. Видно, что на зависимости интенсивности ДРПЛ от угла скольжения видны два ярких диффузных максимума – вблизи 26 и 54 градусов. Подобные ярко выраженные максимумы однозначно говорят о существовании в сплаве Mg-10 ат.% In ближнего порядка с преимущественным соседством разноименных атомов. Первый из этих максимумов наблюдался и ранее [4], однако при расчетах параметров ближнего порядка координационные сферы с близкими радиусами объединялись и для них находились эффективные значения параметров ближнего порядка.

В наших работах [A5, A26] расчет параметров ближнего порядка сплава Mg-10 ат.% In с ГПУ структурой проводился по методике, описанной в §2.3, которая позволяет определять параметры ближнего порядка без объединения координационных сфер с близкими радиусами. В ее основе лежит адекватный учет эффектов статических смещений и использование вариационных процедур.

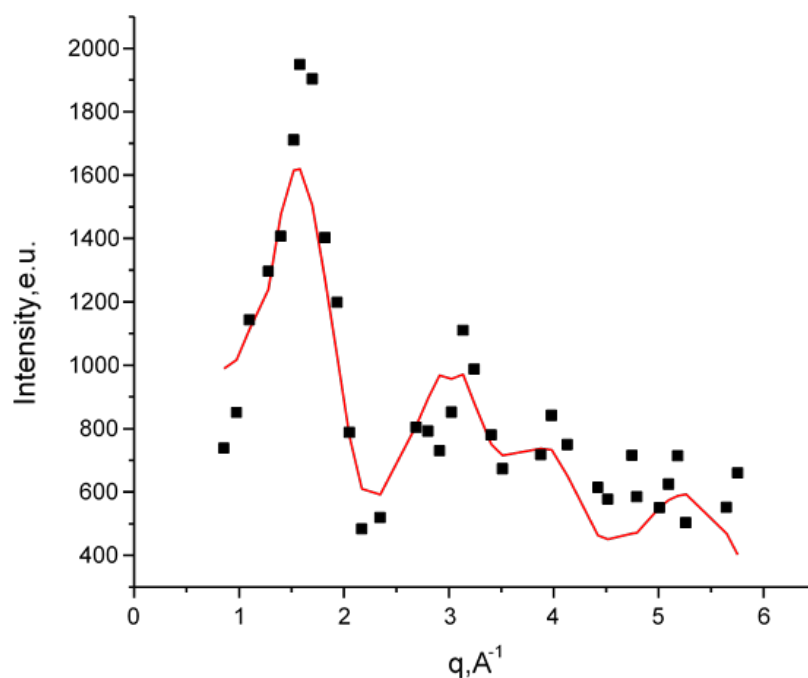


Рис. 7.2. Интенсивность ДРРЛ сплавом Mg-10ат.%In :

■ – экспериментальные точки;

— – синтезированная кривая интенсивности [A5].

В частности для определения радиуса корреляции проводилась вариация по числу координационных сфер, вводимых в расчет при определении параметров ближнего порядка. Результаты расчетов модулирующих функций  $F(q, \rho_{11})$  и  $F(q, \rho_{12})$  для первых двух пар координационных сфер с близкими радиусами приведены на Рис.7.3. На Рис. 7.3 кривая Mod.Fun1 соответствует функции  $F(q, \rho_{11})$  для первой координационной сферы с радиусом равным 3.194 Å, а кривая Mod.Fun2 - функции  $F(q, \rho_{12})$  для второй сферы с радиусом 3.197 Å. Видно, что эти кривые существенно различаются между собой. Так, на первой из них при  $q \approx 1.3$  имеется слабо выраженный максимум, а на второй - ярко выраженный минимум. В изучаемом сплаве имеется еще пара координационных сфер с практически одинаковыми радиусами – это пятая и шестая сферы. Их радиусы соответственно равны 5.336 и 5.337 Å. Отвечающие им функции соответствуют кривым Mod.Fun5 и Mod.Fun6 на Рис. 7.3. Несмотря на то, что радиусы этих координационных сфер практически совпадают между собой по величине, зависимости кривых Mod.Fun5 и Mod.Fun6 от  $q$  существенно различаются между собой. Так на кривой Mod.Fun5 при  $q \approx 1.15$  имеется ярко выраженный максимум с полушириной  $\approx 0.2$  по  $q$ . В тоже время на кривой Mod.Fun6 при  $q \approx 1.4$  также наблюдается максимум с полушириной  $\approx 0.6$  по  $q$ . Существенным отличием этих кривых является наличие на кривой Mod.Fun5 при  $q \approx 1.7$  ярко



выраженного минимума, отсутствующего на кривой Mod.Fun6. Подобное различие зависимостей функций  $F(\mathbf{q}, \rho_{11})$  и  $F(\mathbf{q}, \rho_{12})$  от  $\mathbf{q}$ , даже при практически совпадающих радиусах координационных сфер, говорит о различной ориентационной зависимости статических смещений для атомов, располагающихся в разных подрешетках. Эти зависимости весьма сильно проявляются при рассеянии рентгеновских лучей или нейтронов на неупорядоченных твердых растворах и могут быть использованы для определения параметров межатомных корреляций для координационных сфер с близкими или даже практически равными радиусами.

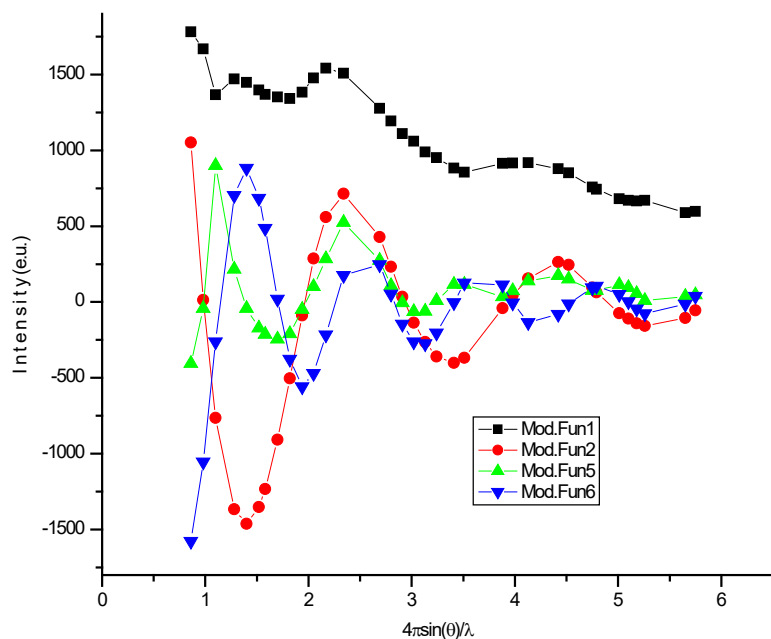


Рис. 7.3. Зависимости модулирующих функций ближнего порядка от  $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$  для

двух пар координационных сфер с близкими радиусами сплава Mg-10 ат.% In.

Полученные в [A5] результаты расчета параметров ближнего порядка сплава Mg-10ат.%In приведены в Табл. 7.2. Там также даны значения координационных чисел  $C_i$ , радиусов координационных сфер  $R_i$ , долей  $W$  атомов  $i$ -той координационной сферы, приходящейся на элементарную ячейку фазы типа  $Mg_3Cd$ , чисел атомов индия  $N_i^{Mg}$  на  $i$ -той координационной сфере, величины параметров ближнего порядка для сверхструктуры  $Mg_3Cd$ .

Из данных Табл. 7.2 следует, что по отношению к полностью неупорядоченному сплаву (все  $\alpha_i=0$ ) установление ближнего порядка в сплаве Mg-10ат.%In сразу после сплавления привело к перераспределению атомов компонент на узлах кристаллической решетки. Так на узлах первых двух координационных сфер суммарное количество атомов Mg выросло на 0.33 атома. В тоже время на третьей, четвертой и пятой координационных сферах уменьшение

суммарного количества атомов магния составило 0.71 атома. На шестой, восьмой и десятой координационных сферах также наблюдается рост числа атомов Mg на 0.2 атома. При этом на девятой координационной сфере их число уменьшилось на 0.04 атома. Таким образом, установление ближнего порядка привело к заметному вытеснению атомов In с первой, второй, шестой и восьмой координационных сфер и увеличению их числа на третьей, четвертой, пятой и девятой координационных сферах.

Табл.7.2. Значения параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  сплава Mg-10ат.%In

| $i$ | $\alpha_i$<br>[A5] | $C_i$ | $R_i$ | $W$   | $N_i^{Mg}$ | $N_i^{Mg}$<br>при<br>$\alpha_i \equiv 0$ | $\Delta N_i^{Mg}$ | $\alpha_i$<br>для<br>Mg <sub>3</sub> Cd |
|-----|--------------------|-------|-------|-------|------------|--|-------------------|---|
| 1   | -0.060             | 6     | 3.194 | 0.5   | 2.86       | 0.15                                     | +0.16             | -0.333                                  |
| 2   | -0.064             | 6     | 3.197 | 0.5   | 2.87       | 0.15                                     | +0.17             | -0.333                                  |
| 3   | 0.105              | 6     | 4.519 | 0.5   | 2.42       | 0.60                                     | -0.28             | 1                                       |
| 4   | 0.789              | 2     | 5.219 | 0.25  | 0.095      | 0.40                                     | -0.355            | 1                                       |
| 5   | 0.015              | 12    | 5.536 | 0.5   | 5.32       | 3.30                                     | -0.08             | -0.333                                  |
| 6   | -0.112             | 6     | 5.537 | 0.25  | 1.50       | 0.00                                     | +0.15             | -0.333                                  |
| 7   | 0.000              | 12    | 6.116 | 0.25  | 2.70       | 0.30                                     | 0.00              | -0.333                                  |
| 8   | -0.042             | 6     | 6.394 | 0.166 | 0.90       | 0.07                                     | +0.04             | 1                                       |
| 9   | 0.028              | 12    | 7.147 | 0.125 | 1.31       | 0.20                                     | -0.04             | -0.333                                  |
| 10  | -0.009             | 12    | 7.606 | 0.083 | 0.91       | 0.10                                     | +0.01             | 1                                       |

В Табл. 7.2 также приведены значения  $\alpha_i$  для упорядоченного сплава Mg<sub>3</sub>Cd [4]. Сопоставляя их с параметрами  $\alpha_i$  для изучаемого сплава Mg-10ат.%In, видим, что наблюдается совпадение по знаку для первых четырех и шестой координационных сфер. Это свидетельствует о том, что в сплаве Mg-10ат.%In устанавливается ближний порядок по типу дальнего порядка Mg<sub>3</sub>Cd. Несовпадение по знаку параметров  $\alpha_i$  для больших координационных сфер с соответствующими значениями сверхструктуры Mg<sub>3</sub>Cd связано с концентрационным разупорядочением.

Для расчетов значений энергии упорядочения на первых восьми координационных сферах ГПУ решетки можно записать формулы (1.25) Каули в виде восьми уравнений:

$$\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_1}{c_A c_B (1 - \alpha_1)^2} \right\} = (1 + 2\alpha_2 + \alpha_4 + 2\alpha_7)W_1 + (2\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5)W_2 + (2\alpha_2 + \alpha_6 + 2\alpha_7 + \alpha_{10})W_3 + (\alpha_1 + \alpha_{12})W_4 +$$

$$\begin{aligned}
& +(2\alpha_2+2\alpha_6+2\alpha_7+2\alpha_8+2\alpha_{10}+2\alpha_{13})W_5+(\alpha_3+2\alpha_5+2\alpha_9+\alpha_{11})W_6+(2\alpha_1+2\alpha_3+2\alpha_5+2\alpha_{12}+2\alpha_{16}+2\alpha_{17})W_7+ \\
& +(2\alpha_5+2\alpha_9+2\alpha_{14})W_8+(2\alpha_6+2\alpha_8+2\alpha_{10}+2\alpha_{13}+2\alpha_{15}+2\alpha_{20})W_9+ \\
& +(\alpha_3+2\alpha_5+2\alpha_9+\alpha_{11}+\alpha_{16}+2\alpha_{17}+2\alpha_{22}+2\alpha_{25})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_2}{c_A c_B (1-\alpha_2)^2} \right\} & = (2\alpha_1+2\alpha_3+2\alpha_5)W_1+(1+2\alpha_2+2\alpha_6+\alpha_8)W_2+(2\alpha_2+2\alpha_5+2\alpha_9)W_3+2\alpha_7W_4+ \\
& +(2\alpha_1+2\alpha_3+2\alpha_5+2\alpha_9+2\alpha_{11}+2\alpha_{14})W_5+(2\alpha_2+2\alpha_8+2\alpha_{15})W_6+(2\alpha_4+4\alpha_7+4\alpha_{10}+2\alpha_{13})W_7+ \\
& +(\alpha_2+2\alpha_6+2\alpha_{15}+\alpha_{18})W_8+(2\alpha_3+2\alpha_5+2\alpha_9+2\alpha_{14}+2\alpha_{18}+2\alpha_{21})W_9+(4\alpha_7+8\alpha_{13}+4\alpha_{20})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_3}{c_A c_B (1-\alpha_3)^2} \right\} & = (2\alpha_2+\alpha_6+2\alpha_7+\alpha_{10})W_1+(2\alpha_1+2\alpha_5+2\alpha_9)W_2+(1+\alpha_4+2\alpha_8+2\alpha_{13})W_3+ \\
& +(\alpha_3+\alpha_{16})W_4+(2\alpha_2+2\alpha_6+2\alpha_7+2\alpha_{10}+2\alpha_{15}+2\alpha_{19})W_5+(\alpha_1+2\alpha_5+2\alpha_{14}+\alpha_{18})W_6+ \\
& +2\alpha_1+2\alpha_5+2\alpha_9+2\alpha_{12}+2\alpha_{17}+2\alpha_{21})V_7+(2\alpha_3+2\alpha_{11}+2\alpha_{20})V_8+(2\alpha_2+2\alpha_7+2\alpha_{15}+2\alpha_{18}+2\alpha_{19}+2\alpha_{26})W_9+ \\
& +(\alpha_1+2\alpha_5+\alpha_{12}+2\alpha_{14}+2\alpha_{17}+\alpha_{12}+\alpha_{18}+2\alpha_{28}+\alpha_{31})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_4}{c_A c_B (1-\alpha_4)^2} \right\} & = (3\alpha_1+3\alpha_{12})W_1+6\alpha_7W_2+(3\alpha_3+3\alpha_6)W_3+(1+\alpha_{23})W_4+ \\
& +(6\alpha_5+6\alpha_{17})W_5+6\alpha_{10}W_6+(6\alpha_2+6\alpha_{26})W_7+6\alpha_{13}W_8+(6\alpha_9+6\alpha_{22})W_9+(6\alpha_6+6\alpha_{31})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_5}{c_A c_B (1-\alpha_5)^2} \right\} & = (\alpha_2+\alpha_6+\alpha_7+\alpha_8+\alpha_{10}+\alpha_{13})W_1+(\alpha_1+\alpha_3+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{11}+\alpha_{14})W_2+ \\
& +(\alpha_2+\alpha_6+\alpha_7+\alpha_{10}+\alpha_{15}+\alpha_{20})W_3+(\alpha_5+\alpha_{17})W_4+(1+\alpha_2+\alpha_4+\alpha_7+\alpha_8+\alpha_{13}+2\alpha_{15}+\alpha_{19}+2\alpha_{20}+\alpha_{27})W_5+ \\
& +(\alpha_1+\alpha_3+\alpha_9+\alpha_{14}+\alpha_{21}+\alpha_{24})W_6+(\alpha_1+\alpha_3+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{11}+\alpha_{12}+\alpha_{14}+\alpha_{16}+\alpha_{17}+\alpha_{22}+\alpha_{25}+\alpha_{29})W_7+ \\
& +(\alpha_1+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{18}+\alpha_{24}+\alpha_{30})W_8+(\alpha_2+\alpha_6+\alpha_7+\alpha_8+\alpha_{10}+\alpha_{13}+\alpha_{15}+\alpha_{20}+\alpha_{28}+\alpha_{30}+\alpha_{34}+\alpha_{37})W_9+ \\
& +(\alpha_1+\alpha_3+\alpha_9+\alpha_{12}+\alpha_{14}+\alpha_{16}+\alpha_{21}+\alpha_{22}+\alpha_{24}+\alpha_{29}+\alpha_{36}+\alpha_{37})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_6}{c_A c_B (1-\alpha_6)^2} \right\} & = (4\alpha_5+2\alpha_{11})W_1+(2\alpha_2+2\alpha_8+2\alpha_{15})W_2+(2\alpha_1+4\alpha_{14})W_3+2\alpha_{10}W_4+ \\
& +(4\alpha_3+4\alpha_9+4\alpha_{24})W_5+(1+2\alpha_6+2\alpha_{19}+\alpha_{28})W_6+(4\alpha_7+4\alpha_{13}+4\alpha_{20})W_7+(2\alpha_2+2\alpha_{15}+2\alpha_{30})W_8+ \\
& +(4\alpha_1+4\alpha_{21}+4\alpha_{30})W_9+(2\alpha_4+4\alpha_{10}+4\alpha_{27}+2\alpha_{34})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_7}{c_A c_B (1-\alpha_7)^2} \right\} & = (\alpha_1+\alpha_3+\alpha_5+\alpha_{12}+\alpha_{16}+\alpha_{17})W_1+(\alpha_4+2\alpha_7+2\alpha_{10}+\alpha_{13})W_2+(\alpha_1+\alpha_5+\alpha_9+ \\
& +\alpha_{12}+\alpha_{17}+\alpha_{22})W_3+(\alpha_2+\alpha_{26})W_4+(\alpha_1+\alpha_3+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{11}+\alpha_4+\alpha_{12}+\alpha_{14}+\alpha_{16}+\alpha_{17}+\alpha_{22}+\alpha_{22}+\alpha_{29})W_5+ \\
& +(2\alpha_7+2\alpha_{13}+2\alpha_{20})W_6+(1+2\alpha_2+2\alpha_6+\alpha_8+\alpha_{23}+2\alpha_{26}+2\alpha_{31}+\alpha_{33})W_7+(\alpha_7+2\alpha_{10}+2\alpha_{20}+\alpha_{27})W_8+ \\
& +(\alpha_3+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{14}+\alpha_{16}+\alpha_{17}+\alpha_{18}+\alpha_{21}+\alpha_{22}+\alpha_{29}+\alpha_{32}+\alpha_{36})W_5+ \\
& +(2\alpha_2+2\alpha_8+2\alpha_{15}+2\alpha_{26}+2\alpha_{33}+2\alpha_{42})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_8}{c_A c_B (1-\alpha_8)^2} \right\} & = (2\alpha_5+2\alpha_9+2\alpha_{14})W_1+(\alpha_2+2\alpha_6+2\alpha_{15}+\alpha_{19})W_2+(2\alpha_3+2\alpha_{11}+2\alpha_{21})W_3+2\alpha_{13}W_4+ \\
& +(2\alpha_1+2\alpha_5+2\alpha_9+2\alpha_{18}+2\alpha_{24}+2\alpha_{30})W_5+(2\alpha_2+2\alpha_{15}+2\alpha_{30})W_6+(2\alpha_7+4\alpha_{10}+4\alpha_{20}+2\alpha_{27})W_7+ \\
& +(1+2\alpha_8+2\alpha_{28}+\alpha_{35})W_8+(2\alpha_1+2\alpha_5+2\alpha_{14}+2\alpha_{24}+2\alpha_{35}+2\alpha_{41})W_9+(4\alpha_7+4\alpha_{20}+4\alpha_{37})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_9}{c_A c_B (1-\alpha_9)^2} \right\} & = (\alpha_6+\alpha_8+\alpha_{10}+\alpha_{13}+\alpha_{15}+\alpha_{20})W_1+(\alpha_3+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{14}+\alpha_{18}+\alpha_{21})W_2+(\alpha_2+\alpha_7+\alpha_{15}+ \\
& +\alpha_{19}+\alpha_{20}+\alpha_{27})W_3+(\alpha_9+\alpha_{22})W_4+(\alpha_2+\alpha_6+\alpha_7+\alpha_8+\alpha_{10}+\alpha_{13}+\alpha_{15}+\alpha_{20}+\alpha_{28}+\alpha_{30}+\alpha_{34}+\alpha_{37})W_5+ \\
& +(\alpha_1+\alpha_5+\alpha_{11}+\alpha_{21}+\alpha_{30}+\alpha_{35})W_6+(\alpha_3+\alpha_5+\alpha_9+\alpha_{14}+\alpha_{16}+\alpha_{17}+\alpha_{18}+\alpha_{21}+\alpha_{22}+\alpha_{29}+\alpha_{32}+\alpha_{36})W_7+
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+(\alpha_1+\alpha_5+\alpha_{14}+\alpha_{24}+\alpha_{35}+\alpha_{41})W_8+(1+\alpha_2+\alpha_4+\alpha_7+\alpha_{19}+\alpha_{27}+2\alpha_{30}+2\alpha_{37}+\alpha_{38})W_9+ \\
&+(\alpha_1+\alpha_5+\alpha_{11}+\alpha_{12}+\alpha_{17}+\alpha_{21}+\alpha_{25}+\alpha_{30}+\alpha_{35}+\alpha_{36})W_{10}; \\
\frac{k_B T}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha_{10}}{c_A c_B (1-\alpha_{10})^2} \right\} &= (\alpha_3+2\alpha_9+\alpha_{16}+2\alpha_{22})W_1+(2\alpha_7+2\alpha_{13}+2\alpha_{20})W_2+(2\alpha_5+2\alpha_{17}+\alpha_{18}+2\alpha_{32})W_3+ \\
&+(\alpha_6+\alpha_{31})W_4+(2\alpha_1+2\alpha_{12}+2\alpha_{14}+2\alpha_{21}+2\alpha_{39}+2\alpha_{36})W_5+(\alpha_4+2\alpha_{10}+2\alpha_{27}+2\alpha_{34})W_6+ \\
&+(2\alpha_2+2\alpha_8+2\alpha_{15}+2\alpha_{26}+2\alpha_{33}+2\alpha_{42})W_7+(2\alpha_7+2\alpha_{20}+2\alpha_{37})W_8+(2\alpha_5+2\alpha_{11}+2\alpha_{17}+2\alpha_{25}+2\alpha_{35})W_9+ \\
&+(1+2\alpha_6+2\alpha_{19}+2\alpha_{23}+2\alpha_{28}+2\alpha_{31})W_{10}; \tag{7.4}
\end{aligned}$$

где в каждом уравнении обозначено  $W_j = W_{ij}$  при  $j=1, \dots, 10$ . По этим формулам при известных значениях параметров ближнего порядка на первых восьми координационных сферах можно рассчитать значения энергии упорядочения на соответствующих сферах. В уравнениях (7.4) в отличие уравнений (7.3) отдельно учитываются параметры ближнего порядка на близких координационных сферах.

Со второго уравнения системы (7.4) по способу, описанной в разделе §6.2, можно вывести выражение для оценки критической температуры для сверхструктуры типа  $Mg_3Cd$  с применением предельных параметров ближнего порядка (Табл.7.2) :

$$T_c = -\frac{2c_A c_B}{k_B} (-2W_1 - 2W_2 + 6W_3 + 2W_4 - 4W_5 - 2W_6 - 4W_7 + 6W_8 - 4W_9 - -4W_{10}). \tag{7.5}$$

В данной работе с применением значений параметров ближнего порядка сплава  $Mg-10\text{ат.}\%In$ , полученных в работах [A5, A26], из системы уравнений (7.4) рассчитаны энергии упорядочения, которые приведены в Табл. 7.3. Там же показаны результаты оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок, проведенные по формуле (7.5).

Из данных Табл. 7.3 видно, что значение энергии упорядочения на первой сфере, рассчитанные с применением параметров ближнего порядка из работы [A5], на два порядка меньше значений энергий упорядочения, рассчитанных в [95] и [126] (см. Табл. 7.1), а значение энергии упорядочения на второй сфере по порядку величины согласуется с результатами [95] и [126]. Отметим, что в работах [95] и [126] первые две координационные сферы объединялись в одну сферу из-за близости их радиусов. Значение критической температуры  $T_c$ , рассчитанное с применением полученных значений энергии упорядочения, дано в последней строке Табл. 7.3. Данное значение критической температуры не согласуется с фазовой диаграммой равновесного состояния системы  $Mg-In$ [240], что видно из Рис. 7.1. Согласно фазовой диаграмме сплав с содержанием 10 ат. %  $In$  при температуре  $123^\circ C$  должен иметь разупорядоченную структуру.

В Табл. 7.3 приведены параметры ближнего порядка сплава  $Mg-10\text{ ат.}\% In$ , определенные в [A26] из ДРРЛ, которое показано на Рис. 7.2. В отличие от [A5], в работе [A26] предварительно уточнялось значение температуры Дебая изучаемого сплава. Оценку значения температуры Дебая, определяющего параметра интенсивности теплового диффузного рассеяния рентгеновских лучей, проводили вариацией по  $T_D$  аналогично работе [237]. Вариационная

процедура заключалась в расчете суммы квадратичных отклонений измеренных и рассчитанных значений интенсивности ДРРЛ исследуемого сплава в зависимости от величины  $T_D$ , которую варьировали с определенным шагом. В результате обнаружено, что при температуре Дебая равной 230К наблюдается минимум суммы квадратичных отклонений измеренных и рассчитанных значений ДРРЛ. Это значение было принято значением температуры Дебая сплава Mg-10 ат.% In [A26]. Можно отметить, что значения температуры Дебая для магния и индия соответственно равны 400 К и 108 К.

Табл. 7.3. Значения параметров ближнего порядка и энергий упорядочения сплава Mg-10ат.%In

| $i$ | $\alpha_i$ [A5]         | $W_i, k_B$ | $\alpha_i$ [A26]        | $W_i, k_B$ |
|-----|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| 1   | -0.060                  | 33.3       | -0.027                  | 3.4        |
| 2   | -0.064                  | 500.5      | -0.050                  | -3.1       |
| 3   | 0.105                   | -81.4      | 0.060                   | -242.9     |
| 4   | 0.789                   | -144.2     | 0.827                   | -20.6      |
| 5   | 0.150                   | -31.5      | -0.004                  | -796.9     |
| 6   | -0.112                  | -1247.2    | -0.100                  | -7.9       |
| 7   | 0.000                   | -249.9     | 0.009                   | 412.7      |
| 8   | -0.042                  | 72.5       | -0.048                  | 222.2      |
| 9   | 0.028                   | -48.7      | 0.009                   | 87.0       |
| 10  | -0.009                  | 1165.5     |                         |            |
|     | $T_c=123^\circ\text{C}$ |            | $T_c=158^\circ\text{C}$ |            |

Значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах, определенные в [A26], по знаку и по порядку величин согласуются с соответствующими значениями, полученными в [A5]. Однако из данных Табл. 7.3 видно, что значения энергий упорядочения на первых двух сферах, рассчитанные с применением параметров ближнего порядка из [A26], на один-два порядка меньше по модулю от соответствующих значений, которые получены с применением параметров ближнего порядка из [A26]. С использованием полученных значений энергий упорядочения на первых девяти координационных сферах по формуле (7.5) оценена критическая температура  $T_c$ , значение которой дано в последней строке Табл. 7.3. Из фазовой диаграммы системы Mg-In [240], показанной Рис. 7.1, можно сделать вывод что критическая температура  $T_c=158^\circ\text{C}$  для сплава Mg-10 ат.% In не реалистична, так как при этой температуре данный сплав имеет неупорядоченную структуру. Это обстоятельство может

указывать на недостатки учета статических смещений в интенсивности ДРРЛ и неточность параметров ближнего порядка, полученных в работе [A26].

### Заключение Главы VII

В поликристаллическом неупорядоченном твердом растворе с гексагональной плотноупакованной решеткой Mg-10ат.%In определены параметры ближнего порядка на первых 10 координационных сферах, в том числе и для сфер с практически одинаковыми радиусами. Методика основана на детальном учете эффектов статических смещений и позволяет надежно разделять вклады координационных сфер с практически одинаковыми радиусами, узлы которых принадлежат разным подрешеткам. Показано, что в сплаве Mg-10ат.%In ближний порядок формируется по типу дальнего порядка  $Mg_3Cd$ . Из интенсивности ДРРЛ сплава Mg-10ат.%In проведена оценка температуры Дебая данного сплава. Из формулы Каули получена система уравнений для расчета энергий упорядочения на первых десяти координационных сферах ГПУ сплавов с использованием параметров ближнего порядка. Из полученной системы уравнений с применением экспериментальных значений параметров ближнего порядка рассчитаны значения энергии упорядочения на первых десяти координационных сферах сплава Mg-10ат.%In. Также получено выражение для оценки критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в сплавах со сверхструктурой типа  $Mg_3Cd$  с учетом значений энергий упорядочения на первых десяти координационных сферах. Оценка критической температуры и сравнение ее результата с данными из фазовой диаграммы позволяют доказать достоверность значений параметров ближнего порядка, а также рассчитанных через них энергий упорядочения.

## ГЛАВА VIII. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ УЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ В ИССЛЕДОВАНИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ДРРЛ

В теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей, развитой Кривоглазом М.А., амплитуды статических смещений атомов, обусловленных размерным эффектом, рассчитываются из уравнений, где входят динамические матрицы и Фурье-образы компонент квазиупругих сил. Для детального учета статических смещений на всех рассматриваемых сферах необходимо использовать выражения динамических матриц и Фурье-образов компонент квазиупругих сил, составленных с учетом силовых постоянных межатомного взаимодействия. В данной главе динамические матрицы и Фурье-образы компонент квазиупругих сил рассмотрены в рамках моделей Борна-Кармана и де Лане.

Автор применил полученные выражения для динамических матриц и Фурье-образов квазиупругих сил в исследованиях ближнего порядка в ГЦК сплавах Ni-13.1at.%W, Ni-14at.%Ir, ОЦК сплавах Fe-5 и 9 at.%Re и ГПУ сплаве Mg10at.%In с микроскопическим учетом статических смещений атомов на необходимом числе координационных сфер. Результаты опубликованы в статьях [A14], [A21], [A33] и в тезисах конференций [A38, A39].

### §8.1. Краткий обзор методов учета статических смещений атомов в бинарных твердых растворах

Микроскопическая теория учета статических смещений атомов в бинарных твердых растворах замещения в длинноволновом приближении развита Кривоглазом М.А., что кратко изложено в Главе II. Для учета статических смещений в случае коротких флуктуационных волн концентрации Кривоглаз указал на необходимость выражения элементов  $D_{qij}$  динамической матрицы и Фурье-образов компонент  $P_{qi}$  квазиупругих сил через силовые постоянные межатомного взаимодействия. В приложении монографии [147] приведены выражения для  $D_{kij}$  и  $P_{ki}$  для ГЦК и ОЦК сплавов с использованием констант межатомного взаимодействия  $V_{nn'}$  и  $W_{nn'}$  на первых двух координационных сферах со ссылками на [265].

В работе [265] даны элементы динамической матрицы  $D_{kij}$  и Фурье-образы компонент квазиупругих сил  $P_{ki}$  для ОЦК и ГЦК структур в модели нецентральных сил с учетом взаимодействия на первых трех координационных сферах через силовые постоянные Борна-Кармана. Для ОЦК структур они имеют вид:

$$D_{xx} = 8\alpha_1^1[1 - \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 \cos\pi h_3] + 2\alpha_1^2[1 - \cos 2\pi h_1] +$$

$$+2\alpha_2^2[2 - \cos 2\pi h_2 - \cos 2\pi h_3] + 4\alpha_1^3[2 - \cos 2\pi h_1(\cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3)] + \\ + 4\alpha_3^3[1 - \cos 2\pi h_2 \cos 2\pi h_3];$$

$$D_{xy} = 8\beta_3^1 \sin \pi h_1 \sin \pi h_2 \cos \pi h_3 + 4\beta_3^3 \sin \pi h_1 \sin \pi h_2; \quad (8.1)$$

$$P_x = i[8\hat{\alpha}_1 \sin \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + 2\hat{\alpha}_2 \sin 2\pi h_1 + 4\hat{\alpha}_3 \sin 2\pi h_1(\cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3)]. \quad (8.2)$$

Для ГЦК структур:

$$D_{xx} = 4\alpha_1^1[2 - \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 - \cos \pi h_1 \cos \pi h_3] + 4\alpha_3^1[1 - \cos \pi h_2 \cos \pi h_3] + \\ + 2\alpha_1^2[1 - \cos 2\pi h_1] + 2\alpha_3^2[2 - \cos 2\pi h_2 - \cos 2\pi h_3] + \\ + 8\alpha_1^3[1 - \cos 2\pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3] + \\ + 8\alpha_3^3[2 - \cos \pi h_1(\cos 2\pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_2 \cos 2\pi h_3)];$$

$$D_{xy} = 4\beta_3^1 \sin \pi h_1 \sin \pi h_2 + 8\beta_3^3 \sin \pi h_1 \sin \pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \\ + 8\beta_1^3 \cos \pi h_2 [\sin 2\pi h_1 \sin \pi h_2 + \sin \pi h_1 \sin 2\pi h_2]; \quad (8.3)$$

$$P_x = i[4\hat{\alpha}_1 \sin \pi h_1(\cos \pi h_2 + \cos \pi h_3) + 2\hat{\alpha}_2 \sin 2\pi h_1 + 8\hat{\alpha}_3 \sin 2\pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3] + \\ + 8\hat{\beta}_3 \sin \pi h_1(\cos \pi h_2 \cos 2\pi h_3 + \cos 2\pi h_2 \cos \pi h_3). \quad (8.4)$$

В выражениях (8.1) -(8.4) индексы  $(h_1, h_2, h_3)$  являются декартовыми координатами точек в первой зоне Бриллюэна, коэффициенты  $\alpha_j^s, \beta_j^s$  ( $j=1,2,3$ ) – силовые постоянные Борна-Кармана на  $s$ -ой координационной сфере,  $\hat{\alpha}_j$  и  $\hat{\beta}_j$  ( $j=1,2,3$ ) – Фурье-коэффициенты квазиупругих сил, которые в [265] называются “параметрами связи”. В [265] для конкретных сплавов не были проведены расчеты статических смещений атомов.

Канзаки [266] с применением динамической матрицы и межатомного взаимодействия на первой сфере рассчитал статические смещения вокруг атома замещения и вакансии в аргоне. При этом выражения для элементов динамической матрицы и компонентов “обобщенных сил” похожи с первыми членами выражений (8.3) и (8.4), и потенциал межатомного взаимодействия имел вид потенциала Леннарда-Жонса для инертных кристаллов.

Микроскопическая теория статических смещений в бинарных сплавах замещения развита в [267], где амплитуды статических смещений определялись из условия экстремума свободной энергии сплава. При температурах выше критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в [267] получены уравнения эквивалентные к (1.34), для решения которых элементы динамической матрицы были выражены через вторые моменты фононных частот. При этом выражения для свободной энергии были получены методом коллективных переменных [268], который применялся ранее для расчета динамики бинарных сплавов системы К-Rb [269]. В [267] были рассчитаны амплитуды статических смещений  $\mathbf{A}_k$  и проекции вектора  $\mathbf{P}_k$  сплавов  $K_{0.9}Rb_{0.1}$  и  $K_{0.1}Rb_{0.9}$  в симметричных направлениях, а также зависимость статических смещений  $\langle \delta R^2 \rangle$ , усредненных по всем направлениям, от концентрации сплавов К-Rb при температурах 80К и



200К. Рассчитанная для системы K-Rb, зависимость указывала на малое отклонение от правила Вегарда.

Расчету статических смещений в растворах внедрения посвящены серии работ. Метод флуктуационных волн применялся Кривоглазом М.А. и Тихоновой Е.А. в рассмотрении примесных атомов в октаэдрических междуузлиях ГЦК, ОЦК решеток и в кристаллах типа мартенсита [270]. При этом интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей сплавами внедрения выражалась через амплитуды компонент Фурье-смещений  $A_k$ , которые при помощи уравнений (1.37) можно выразить через модули упругости и производные параметров решетки по концентрации. В [270] проведен расчет величин  $A_k$  для раствора углерода в  $\alpha$ -Fe, а также расчет смещений вокруг атомов углерода и среднеквадратичных смещений в этом растворе.

В работах [2, 271, 272, 273, 274] метод концентрационных волн и потенциал деформационного взаимодействия применялись в расчетах статических смещений атомов матрицы вокруг вакансий и атомов внедрения в ОЦК сплавах. В [2,273] элементы динамической матрицы представлены с учетом взаимодействия на первых восьми координационных сферах через силовые постоянные Борна-Кармана, а компоненты квазиупругой силы  $P_k$  выражены в случаях атомов внедрения в октаэдрические, тетраэдрические междуузлия через тензоры  $\sigma_{jj}$  ( $j=1,2,3$ ), которые выражаются через модули упругости и коэффициенты концентрационного расширения  $U_{jj} = \frac{da_j}{a_j dc}$ , где  $a_j$  – период решетки вдоль  $j$ -той оси и  $c$  – концентрация раствора. С применением потенциала деформационного взаимодействия в [273] были рассчитаны статические смещения атомов в кристаллах V, Nb и Ta, обусловленные примесями внедрения H, O, N, а также смещения в  $\alpha$ -Fe, обусловленные примесными атомами углерода. При этом параметрами теории были модули упругости, коэффициенты концентрационного расширения и силовые постоянные Борна-Кармана, экспериментально определенные из данных фоновых спектров. В [274] был проведен расчет квазиупругой силы  $P_k$  и потенциала деформационного взаимодействия атомов углерода и фосфора в  $\alpha$ -Fe методом псевдопотенциала с применением модельного потенциала переходных металлов Анималу [133]. При этом компоненты квазиупругой силы  $P_k$  рассчитывались в направлениях симметрии и сравнивались с результатами расчетов [270]. Также в [274] были рассчитаны элементы тензора напряжений  $\sigma_{jj}$  в растворах внедрения фосфора и углерода в  $\alpha$ -Fe.

Расчет деформационного вклада в энергию парного взаимодействия атомов углерода в ОЦК решетке железа был проведен в [275] с применением модулей упругости, усреднением энергий парного взаимодействия по соответствующим координационным сферам. Результаты проведенных расчетов выявили причину преимущественного расположения атомов углерода в Z-подрешетке октаэдрических междуузлий мартенсита железа.

Работа [276] посвящена оценке систематических смещений АА, АВ и ВВ связей в разупорядоченном сплаве АВ. При этом применена методика схожая с методиками, примененными в [24, 266].

В вышеперечисленных ранних работах статические смещения атомов оценивались лишь на первой сфере с учетом взаимодействия на первой координационной сфере. Поэтому актуальной остается задача оценки статических смещений атомов на дальних координационных сферах в сплавах со значительным размерным эффектом. Для разрешения этой задачи наиболее доступны два подхода: расчет силовых постоянных на дальних сферах с применением метода псевдопотенциала или оценка их из экспериментально измеренного фононного спектра матрицы сплава. В следующих разделах эти два подхода применены в учете статических смещений атомов в интенсивности ДРРЛ изучаемых сплавов.

## §8.2. Фурье-образы квазиупругих сил для ОЦК, ОЦК и ГПУ металлов

Согласно рассуждениям Кривоглаза М.А. [24,147] в случае коротких волн в расчетах амплитуд статических смещений  $A_q$  атомов сплава необходимо использовать Фурье-образы компонент квазиупругих сил. Ранее для ГЦК и ОЦК структур эти компоненты были известны лишь для трех первых координационных сфер. Ниже приведены как эти выражения, так и полученные нами дополнительные члены с учетом взаимодействия на первых десяти координационных сферах. Для ГПУ металлов нами получены аналогичные выражения с учетом взаимодействия на первых восьми координационных сферах.

Для расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  в сплавах с ГЦК структурой по системе уравнений (2.23) мы написали выражение для Фурье-образа  $i$ -той компоненты квазиупругой силы с учетом взаимодействия на первых десяти координационных сферах представлено нами следующем виде [A14]:

$$\begin{aligned}
 P_{qi} = & 4i\sigma_1 \sin(aq_i/2) \{ \cos(aq_{i+1}/2) + \cos(aq_{i+2}/2) \} + 2i\sigma_2 \sin\{aq_i\} + \\
 & + 8i\sigma_3 \{ \sin(aq_i) \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) \} + \\
 & + 8i\delta_3 \sin(aq_i/2) \{ \cos(aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}) \} + \\
 & + 4i\sigma_4 \sin(aq_i) \{ \cos(aq_{i+1}) + \cos(aq_{i+2}) \} + \\
 & + 4i\sigma_5 \sin(3aq_i/2) \{ \cos(aq_{i+1}/2) + \cos(aq_{i+2}/2) \} + \\
 & + 4i\delta_5 \sin(aq_i/2) \{ \cos(3aq_{i+1}/2) + \cos(3aq_{i+2}/2) \} + \\
 & + 8i\sigma_6 \sin(aq_i) \cos(aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}) + \\
 & + 8i\sigma_7 \sin(3aq_i/2) \{ \cos(aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}) \} + \\
 & + 8i\delta_7 \sin(aq_i) \{ \cos(3aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(3aq_{i+2}/2) \} + \\
 & + 8i\epsilon_7 \sin(aq_i/2) [ \cos(3aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}) + \cos(aq_{i+1}) \cos(3aq_{i+2}/2) ] +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +2i\sigma_8 \sin(2aq_i) + 4i\sigma_9 \sin(3aq_i/2)\{\cos(3aq_{i+1}/2) + \cos(3aq_{i+2}/2)\} + \\
& +8\sigma_9 \sin(2aq_i) \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \tag{8.5} \\
& +8\delta_9 \sin(aq_i/2)[\cos(2aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(2aq_{i+2})] + \\
& +4\sigma_{10} \sin(2aq_i)\{\cos(aq_{i+1}) + \cos(aq_{i+2})\} + 4\delta_{10} \sin(aq_i)\{\cos(2aq_{i+1}) + \cos(2aq_{i+2})\},
\end{aligned}$$

где  $i=1,2,3$ ,  $i=1$  соответствует ось  $x$ ,  $i=2$  соответствует ось  $y$ ,  $i=3$  соответствует ось  $z$ , когда  $i+1$  и  $i+2$  больше 3, то их уменьшаем соответственно  $i-2$  и  $i-1$ . Видно, что первые четыре слагаемые (8.5) по виду совпадают выражением (8.4). При выводе выражения (8.5) учтено, что вектор  $\mathbf{P}(\mathbf{q})$  параллелен волновому вектору  $\mathbf{q}$  согласно рассуждениям, проведенным в работе [265], то есть имеет только продольную составляющую. Для примера вывод первого члена выражения (8.5) дан в Приложении IV.

Коэффициенты  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$  представляют компоненты сил между центральным атомом и атомами, находящимися на  $j$ -той сфере, и их значения зависят от координат атомов. В методе псевдопотенциала абсолютное значение силы между центральным атомом и атомом на  $j$ -той сфере, находящимся на расстоянии  $R_j$  можем определить как производную от потенциала парного межатомного взаимодействия  $\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_j}$ . Поэтому с учетом центральности квазиупругой силы компоненту ее на конкретную ось координат можем определить с учетом косинуса угла между направлением силы и осью координат. В Табл. 8.1 даны определения коэффициентов  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$  для ГЦК структур.

Таблица 8.1. Выражения для расчетов коэффициентов  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$  для ГЦК структур через производные от  $V(R)$

| $j$<br>номер<br>сферы | $\sigma_j$  | $\delta_j$  | $j$<br>номер<br>сферы | $\sigma_j$   | $\delta_j$   | $\varepsilon_j$  |
|-----------------------|---|---|-----------------------|--|--|--|
| 1                     | $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_1}$ |   | 6                     | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_6}$  |  |  |
| 2                     | $\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_2}$                    |   | 7                     | $\frac{3}{\sqrt{14}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_7}$ | $\frac{2}{\sqrt{14}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_7}$ | $\frac{1}{\sqrt{14}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_7}$ |
| 3                     | $\sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_3}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_3}$ | 8                     | $\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_8}$                     |  |  |
| 4                     | $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_4}$ |   | 9                     | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_9}$  |  |  |
|                       |   |   |                       | $\frac{4}{\sqrt{18}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_9}$ | $\frac{1}{\sqrt{18}} \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_9}$ |  |

|   |  |  |    |  |  |
|---|--|--|----|--|--|
| 5 | $\frac{3}{\sqrt{10}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_5}$ | $\frac{1}{\sqrt{10}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_5}$ | 10 | $\frac{2}{\sqrt{5}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_{10}}$ | $\frac{1}{\sqrt{5}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_{10}}$ |
|---|--|--|----|--|--|

Для ОЦК структуры мы записали выражение для Фурье-образа  $i$ -той компоненты квазиупругой силы с учетом взаимодействия на первых десяти координационных сферах в следующем виде [A32]:

$$\begin{aligned}
P_{qi} = & 8\sigma_1 \sin(aq_i/2) \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + 2\sigma_2 \sin(aq_i) + \\
& + 4\sigma_3 \sin(aq_i) \{ \cos(aq_{i+1}) + \cos(aq_{i+2}) \} + 8\sigma_4 \sin(3aq_i/2) \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \\
& + 8\delta_4 \sin(aq_i/2) \{ \cos(3aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(3aq_{i+2}/2) \} + \\
& + 8\sigma_5 \sin(aq_i) \cos(aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}) + 2\sigma_6 \sin(aq_i) + \\
& + 8\delta_7 \sin(3aq_i/2) \{ \cos(3aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(3aq_{i+2}/2) \} + \\
& + 4\sigma_8 \sin(2aq_i) \{ \cos(aq_{i+1}) + \cos(aq_{i+2}) \} + 4\delta_8 \sin(aq_i) \{ \cos(2aq_{i+1}) + \cos(2aq_{i+2}) \} + \\
& + 8\sigma_9 \sin(2aq_i) \cos(aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}) + \\
& + 8\delta_9 \sin(aq_i) \{ \cos(2aq_{i+1}) \cos(aq_{i+2}) + \cos(aq_{i+1}) \cos(2aq_{i+2}) \} + \\
& + 8\sigma_{10} \sin(3aq_i/2) \cos(3aq_i/2) \cos(3aq_i/2) + \\
& + 8\sigma_{10} \sin(5aq_i/2) \cos(aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \\
& + 8\delta_{10} \sin(aq_i/2) \{ \cos(5aq_{i+1}/2) \cos(aq_{i+2}/2) + \cos(aq_{i+1}/2) \cos(5aq_{i+2}/2) \}.
\end{aligned} \tag{8.6}$$

где ( $i=1,2,3; 1 \leftrightarrow x, 2 \leftrightarrow y, 3 \leftrightarrow z$ ) и когда  $i+1$  и  $i+2$  больше 3, то их уменьшаем соответственно  $i-2$  и  $i-1$ . Коэффициенты  $\sigma_j, \delta_j$  согласно рассуждениям, приведенным выше для ГЦК структуры, выражаются через производные от потенциала межатомного взаимодействия, что показано в Табл.8.2.

Таблица 8.2. Выражения для расчетов коэффициентов  $\sigma_j, \delta_j$  для ОЦК структур через производные от  $V(R)$

| j | $\sigma_j$   | $\delta_j$   | j  | $\sigma_j$  | $\delta_j$  |
|---|--|--|----|---|---|
| 1 | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_1}$  |  | 6  | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_5}$     |   |
| 2 | $\left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_2}$                     |  | 7  | $\left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_6}$                        | $\frac{3}{\sqrt{19}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_7}$    |
| 3 | $\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_3}$  |  | 8  | $\frac{1}{\sqrt{19}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_7}$    | $\frac{1}{\sqrt{5}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_8}$     |
| 4 | $\frac{3}{\sqrt{11}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_4}$ | $\frac{1}{\sqrt{11}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_4}$ | 9  | $\frac{2}{\sqrt{5}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_8}$     | $\frac{1}{\sqrt{6}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_9}$     |
| 5 | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_5}$  |  | 10 | $\frac{2}{\sqrt{6}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_9}$     | $\frac{1}{\sqrt{27}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_{10}}$ |
|   |  |  |    | $\frac{5}{\sqrt{27}} \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_{10}}$ |   |

Для расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  в сплавах с ГПУ структурой по системе уравнений (2.45) мы получили выражения для Фурье-образа компонент квазиупругой силы с учетом взаимодействия на первых восьми координационных сферах в следующем виде:

$$P_x^{AA} = -2i\sigma_2 \left\{ \sin(ak_x) + \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) \right\} - 2i\sqrt{3}\sigma_6 \sin\left(\frac{3ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) -$$

$$-i \frac{4a}{\sqrt{a^2+c^2}} \sigma_7 \left\{ \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) + \sin(ak_x) \right\} \cos(ck_z) -$$

$$-2i\sigma_8 \{ \sin(ak_x) \cos(\sqrt{3}ak_y) + \sin(2ak_x) \}; \quad (8.7)$$

$$P_x^{AB} = -i \frac{2a}{\sqrt{\frac{a^2+c^2}{3}+\frac{c^2}{4}}} \sigma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{ck_z}{2}\right) - i \frac{4a}{\sqrt{\frac{4a^2+c^2}{3}+\frac{c^2}{4}}} \sigma_3 \sin(ak_x) e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{ck_z}{2}\right) +$$

$$-i \frac{2a}{\sqrt{\frac{7a^2+c^2}{3}+\frac{c^2}{4}}} \sigma_5 \left\{ \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{-i\frac{5ak_y}{2\sqrt{3}}} + 2\sin(ak_x) e^{i\frac{2ak_y}{\sqrt{3}}} + 3\sin\left(\frac{3ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} \right\} \cos\left(\frac{ck_z}{2}\right); \quad (8.8)$$

$$P_y^{AA} = -2i\sqrt{3}\sigma_2 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) - 2i\sigma_6 \left\{ \cos\left(\frac{3ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) + \sin(a\sqrt{3}k_y) \right\} -$$

$$-i \frac{4\sqrt{3}a}{\sqrt{a^2+c^2}} \sigma_7 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) \cos(ck_z) - i2\sqrt{3}\sigma_8 \cos(ak_x) \sin(a\sqrt{3}k_y); \quad (8.9)$$

$$P_y^{AB} = \frac{2a}{\sqrt{a^2+\frac{3c^2}{4}}} \sigma_1 \left\{ e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} - \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} \right\} \cos\left(\frac{ck_z}{2}\right) -$$

$$+ \frac{4a}{\sqrt{4a^2+\frac{3c^2}{4}}} \sigma_3 \left\{ \cos(ak_x) e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} - e^{i\frac{2ak_y}{\sqrt{3}}} \right\} \cos\left(\frac{ck_z}{2}\right) -$$

$$- \frac{2a}{\sqrt{7a^2+\frac{3c^2}{4}}} \sigma_5 \left\{ \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{-i\frac{5ak_y}{2\sqrt{3}}} - 4\cos(ak_x) e^{i\frac{2ak_y}{\sqrt{3}}} - \cos\left(\frac{3ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} \right\} \cos\left(\frac{ck_z}{2}\right); \quad (8.10)$$

$$P_z^{AA} = -2i\sigma_4 \sin(ck_z) - i \frac{4c}{\sqrt{a^2+c^2}} \sigma_7 \left\{ 2\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right) + \cos(ak_x) \right\} \sin(ck_z). \quad (8.11)$$

$$P_z^{AB} = -i \frac{c}{\sqrt{\frac{a^2+c^2}{3}+\frac{c^2}{4}}} \sigma_1 \left\{ 2\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} + e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} \right\} \sin\left(\frac{ck_z}{2}\right) -$$

$$-i \frac{c}{\sqrt{\frac{4a^2+c^2}{3}+\frac{c^2}{4}}} \sigma_3 \left\{ 2\cos(ak_x) e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} + e^{-i\frac{2ak_y}{\sqrt{3}}} \right\} \sin\left(\frac{ck_z}{2}\right) -$$

$$-i \frac{2c}{\sqrt{\frac{4a^2+c^2}{3}+\frac{c^2}{4}}} \sigma_5 \left\{ \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{-i\frac{5ak_y}{2\sqrt{3}}} + \cos(ak_x) e^{i\frac{2ak_y}{\sqrt{3}}} + \cos\left(\frac{3ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} \right\} \sin\left(\frac{ck_z}{2}\right). \quad (8.12)$$

где  $a$  и  $c$  – параметры решетки, коэффициенты  $\sigma_j$  – параметры межатомного взаимодействия

$$\sigma_j = \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_j}.$$

С применением вышеприведенных выражений для Фурье-образов компонент квазиупругой силы имеются возможности расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  из

уравнений (2.23) и (2.45). Значения  $A_q$  можно применить в расчетах модулирующих функций ближнего порядка.

### §8.3. Учет статических смещений на первых восьми координационных сферах сплава Ni-13.1ат.%W

В работе [A14] мы для расчета амплитуд статических смещений  $A_q$  из уравнения (1.34) использовали значения силовых постоянных сплава Ni-13.1ат.%W, рассчитанные методом псевдопотенциала по методикам [167,174, A4]. По формулам (3.19)-(3.25) с применением МППМ Анималу [133,134], описанным по выражениям (3.32)-(3.35), мы рассчитали потенциалы парного межатомного взаимодействия  $V(R)$  для Ni и W при параметре решетки сплава  $a=3.5767 \text{ \AA}$ , а затем вычислили первые и вторые производные (3.24), (3.25) от зависимости  $V(R)$  на первых восьми координационных сферах сплава, с применением которых рассчитали для этих металлов силовые постоянные  $\bar{\alpha}_j$ ,  $\bar{\beta}_j$ , и коэффициенты  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$ . Усредняя полученные значения последних по концентрации, мы рассчитали для сплава Ni-13.1ат.%W силовые постоянные и коэффициенты Фурье-образа квазиупругих сил, которые представлены в Табл.8.3 в зависимости от радиусов координационных сфер  $R_j$ .

Приведенные Табл. 8.3 значения  $\bar{\alpha}_j$ ,  $\bar{\beta}_j$ ,  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$  использовались при построении элементов динамической матрицы  $D_{ij}$  по выражениям (3.29-3.30) и компонент квазиупругой силы  $P_j$  по формуле (8.5), которые в свою очередь применялись при расчете амплитуд статических смещений  $A_{qj}$  из уравнения (2.23). С применением последних согласно формуле (2.28) рассчитали модулирующие функции  $\Phi_j(q_1)$  ( $j=1,\dots,8$ ) на первых восьми координационных сферах сплава Ni-13.1ат.%W.

Табл. 8.3. Значения параметров  $\bar{\alpha}_j$ ,  $\bar{\beta}_j$ ,  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$  межатомного взаимодействия и радиусов координационных сфер  $R_i$  сплава Ni-13.1ат.%W [A14]

| Номер сферы j | $R_i$<br>[а.е.] | $\bar{\alpha}_j$<br>[ Н/м] | $\bar{\beta}_j$<br>[Н/м] | $\sigma_j$<br>[ $10^{-10}$ Н] | $\delta_j$<br>[ $10^{-10}$ Н] | $\varepsilon_j$<br>[ $10^{-10}$ Н] |
|---------------|-----------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 1             | 4.779           | 79.229                     | -10.047                  | -17.961                       |                               |                                    |
| 2             | 6.759           | -1.185                     | 0.463                    | 1.654                         |                               |                                    |
| 3             | 8.278           | 2.355                      | -0.075                   | -0.268                        | -0.134                        |                                    |
| 4             | 9.559           | -1.947                     | 0.112                    | 0.402                         |                               |                                    |
| 5             | 10.687          | 0.300                      | -0.084                   | -0.452                        | -0.151                        |                                    |
| 6             | 11.707          | 1.003                      | 0.046                    | 0.165                         |                               |                                    |
| 7             | 12.645          | -1.340                     | 0.008                    | 0.045                         | 0.030                         | 0.0151                             |

|   |        |       |        |        |  |  |
|---|--------|-------|--------|--------|--|--|
| 8 | 13.518 | 0.444 | -0.033 | -0.239 |  |  |
|---|--------|-------|--------|--------|--|--|

В результате расчетов модулирующих функций  $\Phi_i(q_1)$  ( $i=1, \dots, 8$ ) для сплава Ni-13.1ат.%W выявлены значительные статические смещения атомов на первой, второй, пятой и восьмой координационных сферах. Например, на Рис.8.1 показаны графики модулирующих функций  $\Phi_1(q_1)$  для первой координационной сферы сплава Ni-13.1ат.%W, рассчитанные с учетом статических смещений с применением силовых постоянных [A14], в модели Борна Бегби по методике [239] и без учета смещений.

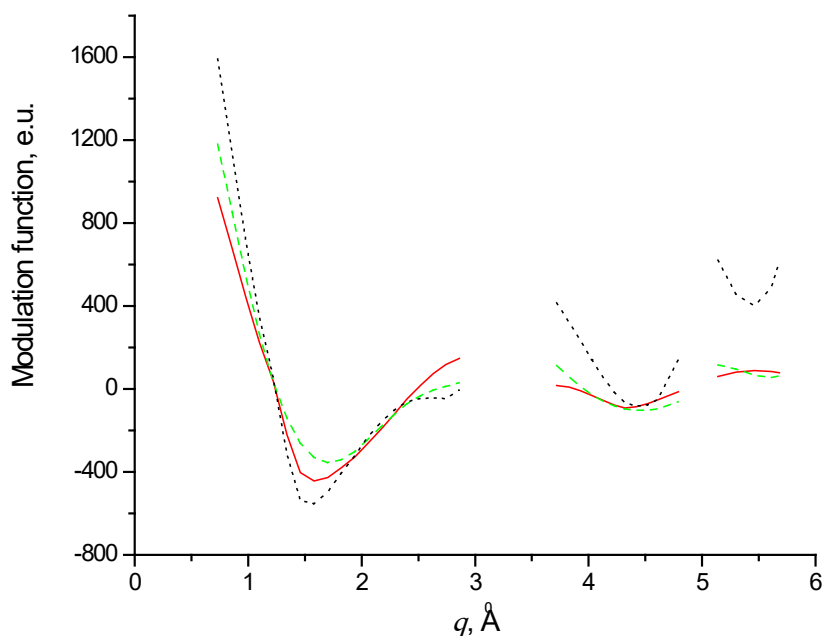


Рис. 8.1. Модулирующие функции на первой сфере сплава Ni-13.1ат.%W:

— расчет без учета статических смещений; ..... расчет с микроскопическим учетом статических смещений [A14]; - - - - расчет по модели Борна-Бегби [A7].

Из Рис. 8.1 видно, что график модулирующей функции  $\Phi_1(q_1)$ , рассчитанной с применением усредненных силовых постоянных и коэффициентов межатомных сил, на всех интервалах углов рассеяния отличается от графика функции, рассчитанной без учета статических смещений. Особенно заметно это различие на третьем интервале, что указывает на значительные статические смещения атомов на первой координационной сфере сплава Ni-13.1ат.%W. Между тем, график модулирующей функции, рассчитанной в [A7] согласно модели Борна-Бегби, едва заметно отличается от графика модулирующей функции без учета статических смещений, что указывает на незначительные статические смещения атомов, которые согласуются с абсолютным значением параметра ближнего порядка на первой сфере  $\alpha_1$ , приведенного в Табл. 4.4 (см. §4.4.

Главы IV). Отметим, что абсолютные значения  $\alpha_1$ , рассчитанные в [A7], близки к предельному значению  $|\alpha_{1\text{пред}}|=0.151$  для сплава Ni-13.1at.%W. Между тем, как выше упомянуто, абсолютные значения  $\alpha_1$ , полученные в работе [108] для отожженных сплавов Ni-13.1at.%W, превышали предельное значение, что может указывать на недостаточный учет статических смещений в результате применения методики [138], где учтены линейный и квадратичный размерные эффекты на первой координационной сфере.

В работе [A14] обрабатывалась интенсивность ДРПЛ  $I(2\theta)$ , показанная на Рис. 4.5. Результаты [A14] расчетов параметров ближнего порядка сплава Ni-13.1at.%W, полученные с применением усредненных силовых постоянных и коэффициентов межатомного взаимодействия, представлены в Табл. 8.4 при сравнении с параметрами ближнего порядка, полученными в [A7] с применением значений модулей упругости, а также с параметрами ближнего порядка монокристаллического сплава Ni-10at.%W [234] и сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W.

Табл. 8.4. Значения параметров ближнего порядка  $\alpha_j$  сплава Ni-13.1 at.%W

| Номер сферы j | Координаты атомов (hkl) в в ед. a/2 | $\alpha_j$ [A14] | $\alpha_j$ [A7] | $\alpha_j$ Ni-10 at.%W [234] | $\alpha_j$ для Ni <sub>4</sub> W [4] |
|---------------|-------------------------------------|------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 1             | (110)                               | -0.017           | -0.14           | -0.082                       | -1/4                                 |
| 2             | (200)                               | 0.000            | 0.28            | 0.024                        | 1/6                                  |
| 3             | (211)                               | 0.170            | 0.02            | 0.019                        | 1/6                                  |
| 4             | (220)                               | -0.040           | -0.07           | -0.048                       | -1/4                                 |
| 5             | (310)                               | 0.000            |                 | -0.021                       | -1/24                                |
| 6             | (222)                               | 0.028            |                 | -0.028                       | -1/4                                 |
| 7             | (321)                               | 0.044            |                 | -0.002                       | 1/6                                  |
| 8             | (400)                               | 0.000            |                 | 0.001                        | 1/6                                  |

Из данных Табл. 8.4 видно, что значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах по знаку согласуются со значениями параметров ближнего порядка Ni-10at.%W [234] и сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W [4]. Эти же значения по знаку согласуются со значениями, полученными в работе [A7] с применением значений модулей упругости и параметра статических смещений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial c}$  сплава Ni-13.1at.%W, которые приведены в Табл.4.4 (см.§4.4.Главы IV). Но значение параметра  $\alpha_1$  по модулю на порядок меньше соответствующего значения этого параметра, полученного в работе [A7], также почти в пять раз меньше значения  $\alpha_1$  сплава Ni-200



10at.%W [234]. Это обстоятельство можно объяснить, как выше отмечено, со значительными статическими смещениями атомов на первой координационной сфере сплава Ni-13.1ат.%W, выявленными в [A14] расчетом модулирующей функции на первой сфере (см. Рис.8.1). Также нулевые значения параметров ближнего порядка на второй, пятой и восьмой сферах можно объяснить значительными статическими смещениями атомов на этих сферах. Поэтому можно заключить, что в ранних работах [108,234,A7] по изучению ближнего порядка сплавах Ni-10 ат.%W и Ni-13.1ат.%W выявлялся сильный ближний порядок и слабый размерный эффект, а в работе [A14] выявлен слабый ближний порядок и значительный размерный эффект в сплаве Ni-13.1ат.%W.

С применением полученных в работе [A14], значений параметров ближнего порядка была синтезирована кривая интенсивности  $I(2\theta)$ , которая показана на Рис. 8.2 при сопоставлении с экспериментальными значениями интенсивности сплава Ni-13.1ат.%W. Видно, что синтезированная кривая удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость  $I(2\theta)$ .

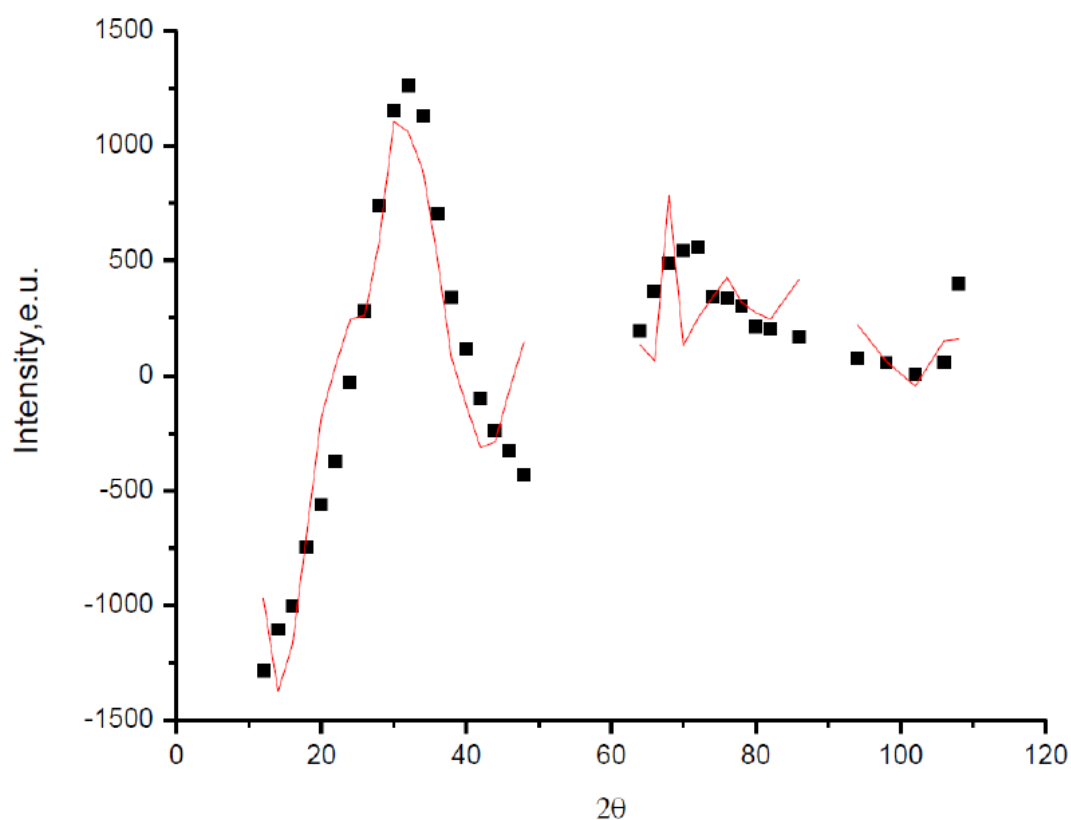


Рис. 8.2. Интенсивность ДРПД твердым раствором Ni-13.1 ат.% W и синтезированная кривая: черными квадратиками изображены экспериментальные точки [113], а сплошными линиями представлена синтезированная кривая с применением [A14].

#### §8.4. Статические смещения и ближний порядок в сплаве Ni-14 ат. % Ir

В работе [A21] нами учтен размерный эффект в сплаве Ni-14 ат.% Ir методом флуктуационных волн Кривоглаза М.А. с применением силовых постоянных никеля, которые получены в работе [226] из обработки экспериментального фононного спектра в модели Борна-Кармана. В Табл. 8.5 даны значения силовых постоянных никеля, которые применялись нами в построении динамической матрицы (3.5), выраженной Сквайерсом в [160].

Табл.8.5. Силовые постоянные никеля ( Н/м) [226]

|   |              |             |   |              |       |
|---|--------------|-------------|---|--------------|-------|
| 1 | $\alpha_1^1$ | 17.25       | 5 | $\alpha_1^5$ | -0.06 |
|   | $\alpha_3^1$ | -0.39       |   | $\alpha_2^5$ | 0.01  |
|   | $\beta_3^1$  | 19.32       |   | $\alpha_3^5$ | 0.02  |
|   |              | $\beta_3^5$ |   | -0.02        |       |
| 2 | $\alpha_1^2$ | 1.54        | 6 | $\alpha_1^6$ | 0.01  |
|   | $\alpha_2^2$ | -0.88       |   | $\beta_1^6$  | -0.44 |
| 3 | $\alpha_1^3$ | 0.58        | 7 | $\alpha_1^7$ | 0.05  |
|   | $\alpha_2^3$ | 0.49        |   | $\alpha_2^7$ | 0.01  |
|   | $\beta_1^3$  | 0.15        |   | $\alpha_3^7$ | -0.02 |
|   | $\beta_2^3$  | 0.38        |   | $\beta_1^7$  | 0.02  |
| 4 | $\alpha_1^4$ | 0.46        |   | $\beta_2^7$  | 0.03  |
|   | $\alpha_3^4$ | -0.69       |   | $\beta_3^7$  | 0.06  |
|   | $\beta_3^4$  | 1.15        |   |              |       |

В работе [A21] для определения параметров ближнего порядка в сплаве Ni-14 ат.% Ir была обработана интенсивность ДРПЛ, показанная на Рис. 4.10. Результаты работы [A17] представлены в разделе §4.5 Главы IV. В отличие от [A17] в работе [A21] статические смещения атомов учитывались с применением значений силовых постоянных межатомного взаимодействия.

Для расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  атомов из уравнений (2.23) необходимо построить Фурье-образ компонент квазиупругой силы  $P_{qi}$  согласно выражению (8.5). В работе [A21] коэффициенты Фурье-образов компонент квазиупругой силы  $P_{qi}$  мы приравняли произведениям радиальных силовых постоянных  $\alpha_i^j$  и статических смещений  $\Delta r_i$ , что представлено в Табл.8.6. Это правомочно, так как согласно рассуждениям, проведенным в работе [267], вектор  $P(q)$  параллелен волновому вектору  $q$ , то есть имеет только продольную

составляющую. Расчет амплитуд статических смещений  $A_q$  позволяет учесть размерный эффект в ДРРЛ согласно выражению (2.22).

Табл. 8.6. Выражения для коэффициентов  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\varepsilon_j$  для ГЦК решетки

| Номер сферы j | Координаты атомов в ед. $a$     | $\sigma_j$              | $\delta_j$              | $\varepsilon_j$         |
|---------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1             | $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$ | $\alpha_1^1 \Delta r_x$ |                         |                         |
| 2             | $(1; 0; 0)$                     | $\alpha_1^2 \Delta r_x$ |                         |                         |
| 3             | $(1; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ | $\alpha_1^3 \Delta r_x$ |                         |                         |
|               | $(\frac{1}{2}; 1; \frac{1}{2})$ |                         | $\alpha_3^3 \Delta r_y$ |                         |
| 4             | $(1; 1; 0)$                     | $\alpha_1^4 \Delta r_x$ |                         |                         |
| 5             | $(\frac{3}{2}; \frac{1}{2}; 0)$ | $\alpha_1^5 \Delta r_x$ |                         |                         |
|               | $(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; 0)$ |                         | $\alpha_2^5 \Delta r_y$ |                         |
| 6             | $(1; 1; 1)$                     | $\alpha_1^6 \Delta r_x$ |                         |                         |
| 7             | $(\frac{3}{2}; 1; \frac{1}{2})$ | $\alpha_1^7 \Delta r_x$ |                         |                         |
|               | $(1; \frac{1}{2}; \frac{3}{2})$ |                         | $\alpha_2^7 \Delta r_y$ |                         |
|               | $(\frac{1}{2}; 1; \frac{3}{2})$ |                         |                         | $\alpha_3^7 \Delta r_z$ |

В [A21] процедура расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  из уравнений (2.23) проводилась варьированием значений статических смещений  $\Delta r_i$  на каждой координационной сфере до достижения минимума суммы квадратичных отклонений синтезированных согласно выражению (2.22) значений интенсивности ДРРЛ от экспериментальных значений. Полученные таким образом значения статических смещений на первых семи координационных сферах сплава Ni-14 ат.% Ir и соответствующие им параметры ближнего порядка даны в Табл. 8.7.

Из данных Табл. 8.7 видно, что значительные смещения обнаружены на первой и третьей координационных сферах. Значения параметров ближнего порядка на первых пяти координационных сферах по знаку и по порядку величин согласуются с соответствующими параметрами, полученными в работе в [A17]. Также заметно, что они по знаку согласуются с параметрами ближнего порядка для сверхструктуры  $L1_2$ , что подтверждает выводы, сделанные в [A17] о типе упорядочения по этому типу. Значения энергий упорядочения на первых семи координационных сферах рассчитывались по формулам Каули [8,9], выраженными нами в виде системы уравнений (6.7) (см. параграф §6.3 Главы VI). С использованием значений энергий упорядочения на первых семи координационных сферах сплава Ni-14 ат.% Ir, представленных в

Табл. 8.7, по формуле (6.14) рассчитано значение критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок равное  $T_c=315^\circ\text{C}$ , что не противоречит фазовой диаграмме системы Ni- Ir (Рис 4.9 в §4.5 Главы IV). Для сплавов нестехиометрических составов критическая температура фазового перехода беспорядок-порядок соответствует температуре распада неупорядоченного твердого раствора на сверхструктуру со стехиометрическим составом и на чистый элемент [24]. Также для проверки достоверности полученных параметров ближнего порядка сплава Ni-14 ат.% Ir с их использованием синтезирована интенсивность ДРРЛ, которая показана при сопоставлении с экспериментальными значениями [A17] на Рис. 8.3.

Из Рис. 8.3 видно, что синтезированная кривая удовлетворительно описывает экспериментальную интенсивность сплава Ni-14 ат.% Ir за исключением последних двух интервалов угла склольжения  $2\theta$ . Близость синтезированной кривой к экспериментальной зависимости интенсивности ДРРЛ от угла рассеяния можно показать расчетом коэффициента множественной детерминации [241]. Значение этого коэффициента в наших расчетах равно 0.95 и близко к единице, что указывает на качество использованной модели расчетов.

Табл. 8.7. Параметры ближнего порядка, значения энергии упорядочения и статические смещения в сплаве Ni-14 ат.% Ir , параметры ближнего порядка сверхструктуры Ni<sub>3</sub>Ir

| Номер сферы<br>j | $\alpha_j$<br>[A17] | $W_j/k_B$ ,<br>К<br>[A17] | $\Delta r$ ,<br>Å<br>[A21] | $\alpha_j$<br>[A21] | $W_j/k_B$ ,<br>К<br>[A21] | $\alpha_j$<br>в $L_2$ |
|------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1                | -0.039              | 170.5                     | 0.0239                     | -0.037              | 88.5                      | -0.333                |
| 2                | 0.092               | -452.2                    | -0.0001                    | 0.078               | -129.4                    | 1                     |
| 3                | -0.018              | 87.0                      | 0.0347                     | -0.015              | 18.9                      | -0.333                |
| 4                | 0.052               | -237.7                    | -0.0001                    | 0.029               | -1.2                      | 1                     |
| 5                | -0.026              | 148.4                     | 0.0001                     | -0.010              | 9.1                       | -0.333                |
| 6                |                     |                           | 0.0007                     | 0.060               | -125.0                    | 1                     |
| 7                |                     |                           | -0.0001                    | -0.007              | 4.6                       | -0.333                |

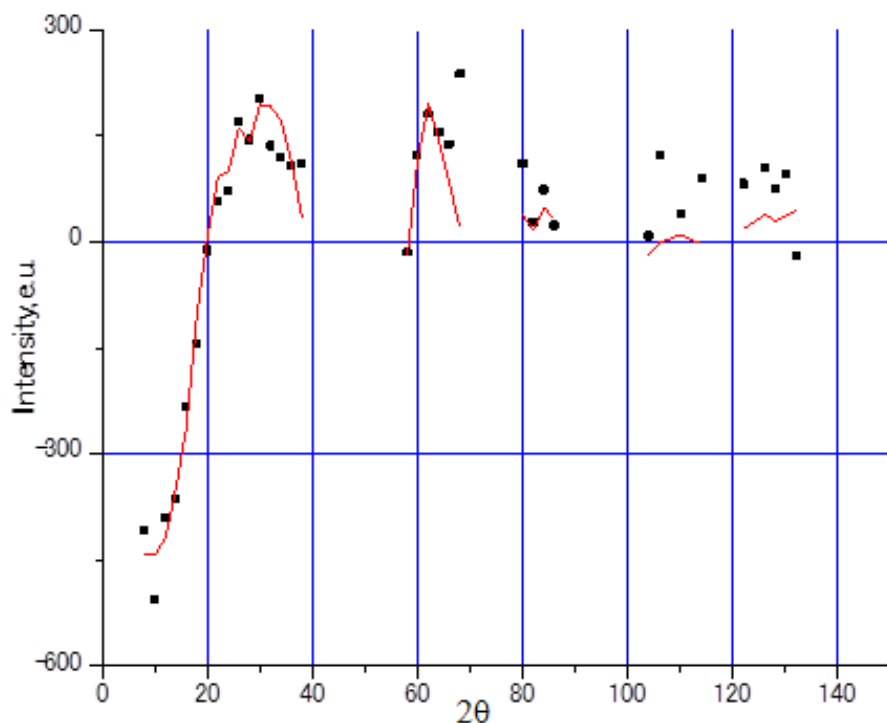


Рис. 8.3. Интенсивность ДРПЛ твердым раствором Ni-14 ат.% Ir и синтезированная кривая: черными квадратиками изображены экспериментальные точки [A17], а сплошные линии соответствуют синтезированной кривой [A21].

### §8.5. Статические смещения и ближний порядок в ОЦК сплавах Fe -5 и 9 ат. % Re

В наших предыдущих работах [A11, A2] параметры ближнего порядка в сплаве Fe-5 ат.%Re определялись методом ДРПЛ на первых четырех координационных сферах при учете статических смещений атомов по методике предложенной в [149], где параметрами для расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  являются отношения модулей упругости  $C_{12}/C_{11}$ ,  $C_{44}/C_{11}$  и производная по концентрации  $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial C}$ . В работе [A32] нами определены параметры ближнего порядка в сплаве Fe-5 ат.%Re на первых девяти координационных сферах из интенсивности ДРПЛ, измеренной в [261] (Рис. 5.2 в §5.2 Главы V). При этом была применена методика учета статических смещений атомов от узлов “средней решетки” через силовые постоянные межатомного взаимодействия решением уравнений (2.23). Элементы динамической матрицы для ОЦК структур даны выражениями (3.26-3.27), а выражения Фурье – образцов компонент квазиупругих сил представлены в виде (8.6). Значения усредненных по концентрации радиальных  $\bar{\alpha}_j$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_j$  силовых постоянных, а также параметров  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$  межатомного взаимодействия на первых девяти координационных сферах сплава Fe-5 ат.%Re, рассчитанные

методом псевдопотенциала по формулам (3.19)-(3.25) с применением модельного потенциала переходных металлов Анималу [133], даны в Табл. 8.8.

Табл.8.8. Значения параметров  $\bar{\alpha}_j$ ,  $\bar{\beta}_j$ ,  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$  межатомного взаимодействия и радиусов координационных сфер  $R_j$  сплава Fe-5 ат.%Re [A32]

| Номер сферы j | $R_j$<br>[a.e.] | $\bar{\alpha}_j$<br>[Н/м] | $\bar{\beta}_j$<br>[Н/м] | $\sigma_j$<br>[10 <sup>-10</sup> Н] | $\delta_j$<br>[10 <sup>-10</sup> Н] |
|---------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1             | 4.716           | 84.006                    | -10.112                  | -14.5656                            |                                     |
| 2             | 5.446           | 26.939                    | -2.248                   | -6.477                              |                                     |
| 3             | 7.701           | -1.163                    | 0.150                    | 0.433                               |                                     |
| 4             | 9.031           | -0.857                    | -0.012                   | -0.053                              | -0.018                              |
| 5             | 9.432           | -0.153                    | -0.035                   | -0.101                              |                                     |
| 6             | 10.892          | -0.099                    | 0.045                    | 0.262                               |                                     |
| 7             | 11.869          | -0.748                    | -0.022                   | -0.032                              | -0.098                              |
| 8             | 12.177          | -0.154                    | -0.034                   | -0.195                              | -0.097                              |
| 9             | 13.339          | 0.467                     | 0.019                    | 0.110                               | 0.055                               |

С применением амплитуд статических смещений  $A_q$ , рассчитанных из уравнений (2.23), были построены по выражениям (2.28) модулирующие функции ближнего порядка, а затем из интенсивности ДРПЛ сплава Fe-5ат.%Re с применением выражения (2.25) методом наименьших квадратов рассчитывались параметры ближнего порядка на первых девяти координационных сферах, которые приведены в Табл. 8.9.

Табл. 8.9. Параметры ближнего порядка сплава Fe-5ат.%Re и сверхструктуры B2

| Номер сферы j | Fe-5ат.%Re |        | B2<br>[4] |
|---------------|------------|--------|-----------|
|               | [A32]      | [A11]  |           |
| 1             | -0.038     | -0.022 | -1        |
| 2             | 0.053      | 0.028  | 1         |
| 3             | 0.022      | -0.005 | 1         |
| 4             | -0.034     | 0.008  | -1        |
| 5             | 0.049      |        | 1         |
| 6             | 0.103      |        | 1         |
| 7             | -0.026     |        | -1        |

|   |       |  |   |
|---|-------|--|---|
| 8 | 0.027 |  | 1 |
| 9 | 0.020 |  | 1 |

Из Табл. 8.9 видно, что полученный спектр по чередованию знаков отличается от спектра значений параметров ближнего порядка сплава Fe-5at.%Re [A11], но совпадает со знаочередованием параметров ближнего порядка для сверхструктуры B2 [4]. Это указывает на тенденцию этого сплава к упорядочению по типу сверхструктуры B2. Анализом значений параметров ближнего порядка на первых четырех сферах, полученных в предыдущей работе [A11] с применением значений модулей упругости в учете статических смещений в модели Борна-Бегби, не удалось определить тип упорядочения. Достоверность полученных в [A32] значений параметров ближнего проверялись построением с их применением синтезированной кривой интенсивности ДРРЛ, которая сравнивалась экспериментальными значениями [A2] (Рис. 8.4).

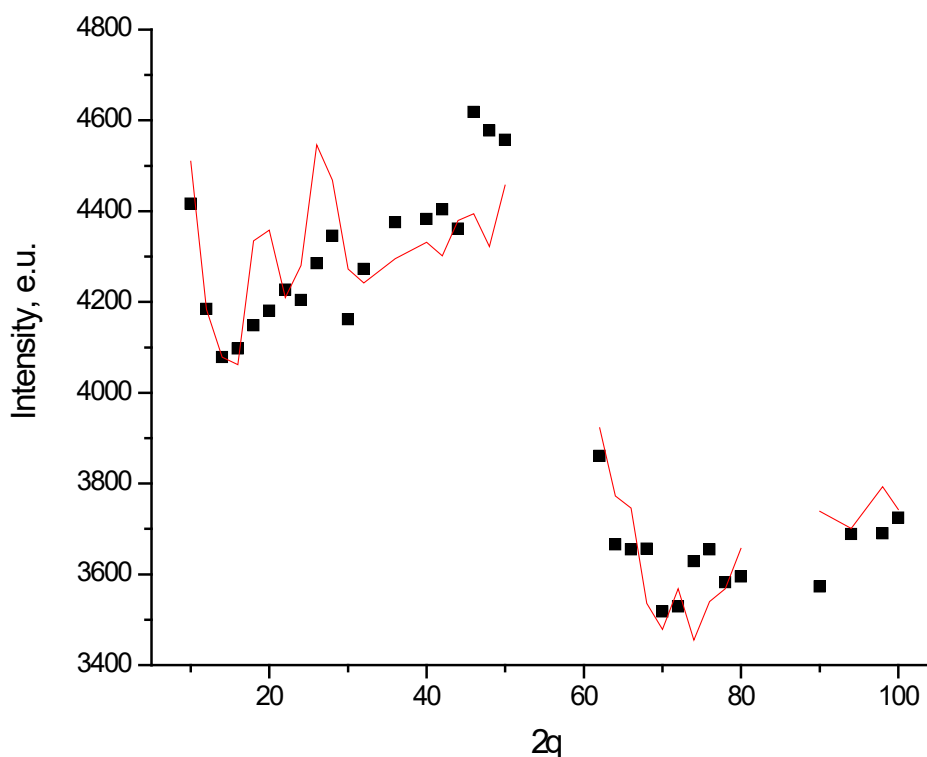


Рис. 8.4 Синтезированная кривая интенсивности ДРРЛ сплава Fe-5at.%Re при сопоставлении с экспериментальными данными. Черными квадратиками обозначены экспериментальные значения [A2], а сплошные кривые соответствуют синтезу [A32].

Из Рис.8.4 видно, что синтезированная кривая удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость ДРРЛ сплава Fe-5at.%Re за исключением трех точек в конце первого интервала. Два пика на синтезированной кривой интенсивности, видимо, обусловлены

особенностями вычислений амплитуд статических смещений  $A_q$  из уравнений (2.23), которые зависят от значений параметров  $\bar{\alpha}_j$ ,  $\bar{\beta}_j$ ,  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$  межатомного взаимодействия, рассчитанных методом псевдопотенциала.

Ближний порядок в сплавах Fe-3,5,7 и 9 ат.%Re изучался методом ДРПЛ в работе [277], где размерный эффект учитывался согласно методике [149] в длинноволновом приближении с применением модулей упругости сплавов. Для Fe-3,5,7 ат.%Re была выявлена концентрационная зависимость параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах и результаты изучения ближнего порядка в этих сплавах были опубликованы в работе [A11]. В работе [277] концентрационная зависимость параметров ближнего порядка в сплавах Fe-3,5,7 и 9 ат.%Re была предсказана также расчетами энергий упорядочения методом псевдопотенциала согласно методике, описанной в §1.4 Главы I. Между тем, значения параметров ближнего порядка сплава Fe-9 ат.%Re, полученные в [277], не согласовывались с выявленной концентрационной зависимостью параметров ближнего порядка для сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re, что видно из данных Табл. 8.10. Поэтому результаты определения параметров ближнего порядка в сплаве Fe-9 ат.% Re не были опубликованы. Успех применения методики [149] для изучения ближнего порядка в сплавах Fe-3,5 и 7 ат.%Re, видимо, обусловлен малыми статическими смещениями в этих сплавах. Для сплава Fe-9 ат.%Re необходим более детальный учет статических смещений атомов, что был проделан нами в работе [A38].

Табл. 8.10. Параметры ближнего порядка сплавов Fe-Re

| Состав,<br>ат.%Re | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $\alpha_5$ | $\alpha_6$ |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 3.0 [A11]         | -0.014     | 0.025      | -0.007     | 0.006      |            |            |
| 5.0 [A11]         | -0.022     | 0.028      | -0.005     | 0.008      |            |            |
| 7.0 [A11]         | -0.039     | 0.044      | 0.004      | 0.003      |            |            |
| 9.0 [277]         | -0.021     | 0.039      | -0.012     | 0.007      |            |            |
| 9.0 [A38]         | -0.054     | 0.105      | 0.015      | -0.082     | 0.274      | -0.020     |

На Рис. 8.5 показана зависимость интенсивности ДРПЛ сплавом Fe-9ат.%Re от угла рассеяния, после приведения к электронным единицам и вычета всех побочных компонент по методике, описанной в §2.4 Главы II. Видно, что рассеяние образцом Fe-9ат.%Re не имеет явных диффузных максимумов, что наблюдалось и в рассеянии образцами сплавов Fe-3,5,7 ат.%Re (Рис. 5.2 в §5.2 Главы V).



Для учета статических смещений атомов в сплаве Fe-9 ат.%Re применялись силовые постоянные межатомного взаимодействия матрицы сплава (Табл. 3.17), которые определены нами в [A35] из экспериментального фононного спектра  $\alpha$ -Fe, измеренного другими авторами в [223]. В работе [A38] с применением значений радиальных  $\bar{\alpha}_j$  и тангенциальных  $\bar{\beta}_j$  силовых постоянных  $\alpha$ -Fe, представленных в Табл. 3.18 (§3.6 Глава III) составлялись элементы динамической матрицы для ОЦК структур по выражениям (3.26-3.27) и выражения Фурье – образов компонент квазиупругих сил в виде (8.6). Коэффициенты Фурье-образов компонент квазиупругой силы  $P_{qi}$  брали равным произведениям радиальных силовых постоянных  $\bar{\alpha}_j$  и статических смещений  $\Delta r_i$ , что представлено в Табл.8.11. В [A38] процедура расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  из уравнений (2.23) проводилась варьированием значений статических смещений  $\Delta r_i$  на каждой координационной сфере до достижения минимума суммы квадратичных отклонений синтезированных по формуле (2.22) значений интенсивности ДРПЛ от экспериментальных значений. В результате расчетов по описанной методике определены статические смещения на первых четырех координационных сферах сплава Fe-9 ат.%Re, которые соответственно равны 0.010, -0.004, -0.100 и -0.010 Å. На пятой и шестой сферах статические смещения не выявлены. С учетом статических смещений были определены параметры ближнего порядка в сплаве Fe-9 ат.%Re, которые даны в Табл. 8.10.

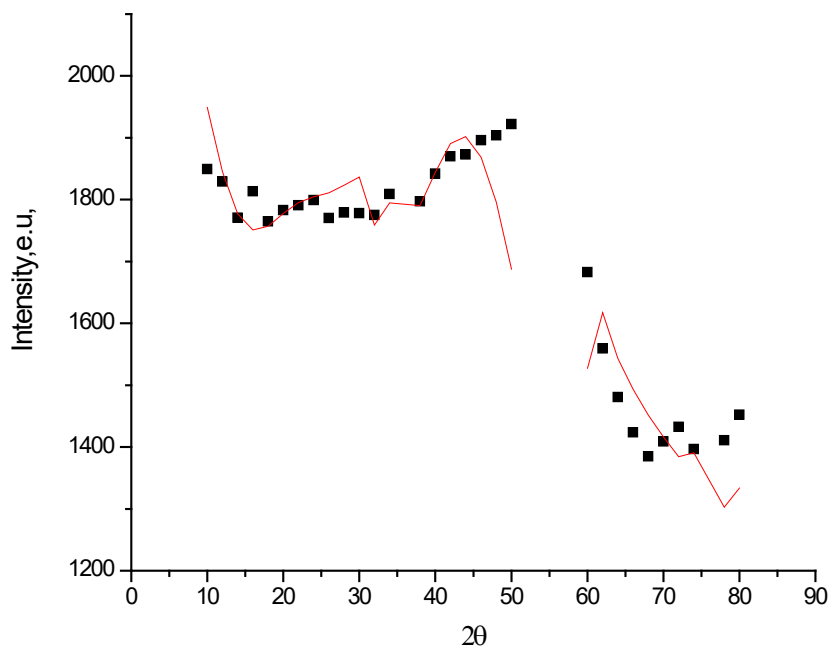


Рис. 8.5. Экспериментальная и синтезированная зависимости ДРПЛ сплавом Fe-9 ат.%Re от угла скольжения  $2\theta$ . Черными квадратиками обозначены экспериментальные значения [277], а сплошные кривые соответствуют синтезу [A38].

Табл. 8.11. Выражения для коэффициентов  $\sigma_j$ ,  $\delta_j$  для ОЦК структуры

| j | $\sigma_j$                                      | $\delta_j$                                      |
|---|---|---|
| 1 | $\frac{1}{\sqrt{3}} \bar{\alpha}_1 \Delta r_1$  |   |
| 2 | $\bar{\alpha}_1 \Delta r_1$                     |   |
| 3 | $\frac{1}{\sqrt{2}} \bar{\alpha}_1 \Delta r_1$  |   |
| 4 | $\frac{3}{\sqrt{11}} \bar{\alpha}_1 \Delta r_1$ | $\frac{1}{\sqrt{11}} \bar{\alpha}_1 \Delta r_1$ |
| 5 | $\frac{1}{\sqrt{3}} \bar{\alpha}_1 \Delta r_1$  |   |
| 6 | $\bar{\alpha}_1 \Delta r_1$                     |   |

Из данных Табл. 8.10, основываясь на результатах работ [A11, A38], мы выявили концентрационную зависимость параметров ближнего порядка первых трех координационных сферах сплавов Fe-Re. На Рис. 8.6 представлена концентрационная зависимость параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  в сплавах Fe-Re, построенная на основе результатов работ [A11, A38].

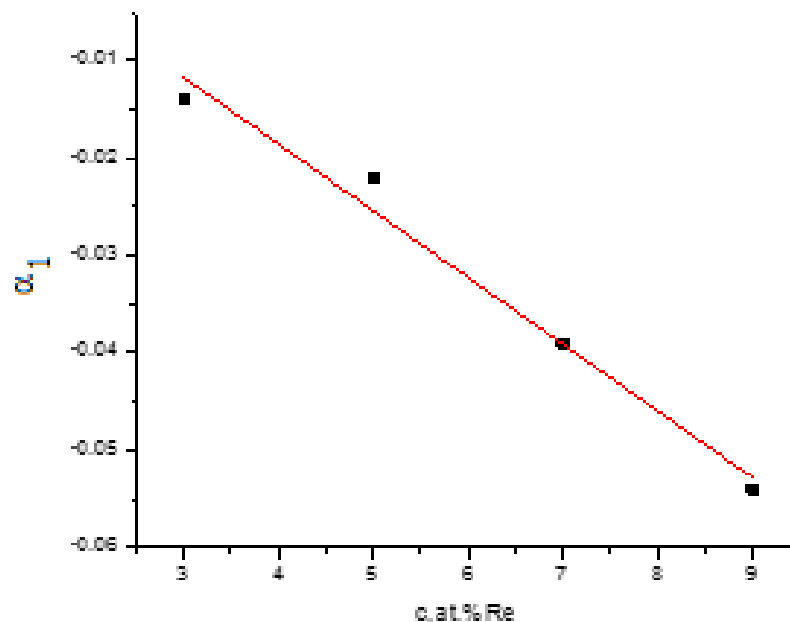


Рис. 8.6. Концентрационная зависимость параметра ближнего порядка на первой сфере в сплавах Fe-Re

Из данных Табл.8.10 видно, что значение параметра  $\alpha_3$  меняет знак при росте концентрации. Также  $\alpha_4$  параметр меняет знак при росте концентрации от 7 до 9 ат.% Re. Значение параметра ближнего порядка на четвертой сфере  $\alpha_4$  сплава Fe-5at.%Re близко к предельно допустимому для данного состава. В работе [A38] из знакопеременования параметров ближнего порядка на первых пяти координационных сферах установлена тенденция сплава Fe-9

ат.%Re к упорядочению по типу B2 согласно данным Табл 5.2 (§5.2 Главы V) . Результаты работ [A11, 277] также указывают на тенденцию к упорядочению по типу B2 в сплавах Fe-5 и 7 ат.%Re.

### §8.6. Статические смещения и ближний порядок в сплаве Mg-10 ат.%In

В нашей ранней работе [A5] был изучен ближний порядок в ГПУ сплаве Mg-10 ат.%In (после сплавления) методом ДРРЛ с учетом статических смещений атомов в модели Бегби при длинноволновом приближении [151], то есть элементы динамических матриц и компоненты квазиупругих сил выражались через модули упругости матрицы сплава. В [A5] не сделана попытка оценки статических смещений. Между тем, имеются возможности оценки статических смещений атомов с применением силовых постоянных межатомного взаимодействия. В нашей работе [A39] в изучении ближнего порядка в отожженном сплаве Mg-10 ат.% In амплитуды статических смещений  $A_q$  атомов рассчитывались с применением силовых постоянных магния из системы уравнений (2.45), где элементы динамической матрицы в модели Де Лане имеют вид (3.38), а Фурье – образы квази-упругих сил выражены по формулам (8.7)-(8.12). Коэффициенты Фурье-образов компонент квазиупругой силы  $P_{qi}$  мы выразили через произведение радиальных силовых постоянных  $\bar{\alpha}_j$  и статических смещений  $\Delta r_i$ . Значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных магния на первых восьми сферах, взятые из [223], представлены в Табл. 3.23.

Интенсивность ДРРЛ сплавом Mg-10 ат.%, отожженным при 200°C, показана на Рис. 8.7. Видно, что дифрактограмме имеется четковыраженный диффузный максимум, характерный ближнему упорядочению.

Интенсивность ДРРЛ отожженным сплавом Mg-10ат.%In была обработана по выражению (2.44) методом наименьших квадратов при варьировании статических смещений  $\Delta r_i$  до достижения минимума суммы квадратичных отклонений синтезированных значений интенсивности ДРРЛ от экспериментальных данных. Значения полученных таким образом параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  и статических смещений  $\Delta r_i$  отожженного сплава Mg-10ат.%In представлены в пятом и шестом столбцах Табл. 8.12. Видно, что параметры ближнего порядка на первой, второй, шестой и восьмой сферах совпадают по знаку с соответствующими параметрами ближнего порядка сплава после сплавления. Параметр ближнего порядка на третьей сфере отожженного сплава отличается по знаку от соответствующего параметра сплава после сплавления, но находится в согласии с соответствующим параметром ближнего порядка сплава Mg-10ат.%In при температурах 300 °C и 400 °C, определенным в работе [95]. Отрицательное значение статического смещения на первой сфере находится в качественном согласии с

результатом [94], согласно которому связь Mg-In укорачивается на  $-0.2 \text{ \AA}$  в сплаве Mg-12.3at.%In, отожженного при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . На второй, третьей, пятой сферах статические смещения имеют положительный знак, на шестой сфере – отрицательный знак.

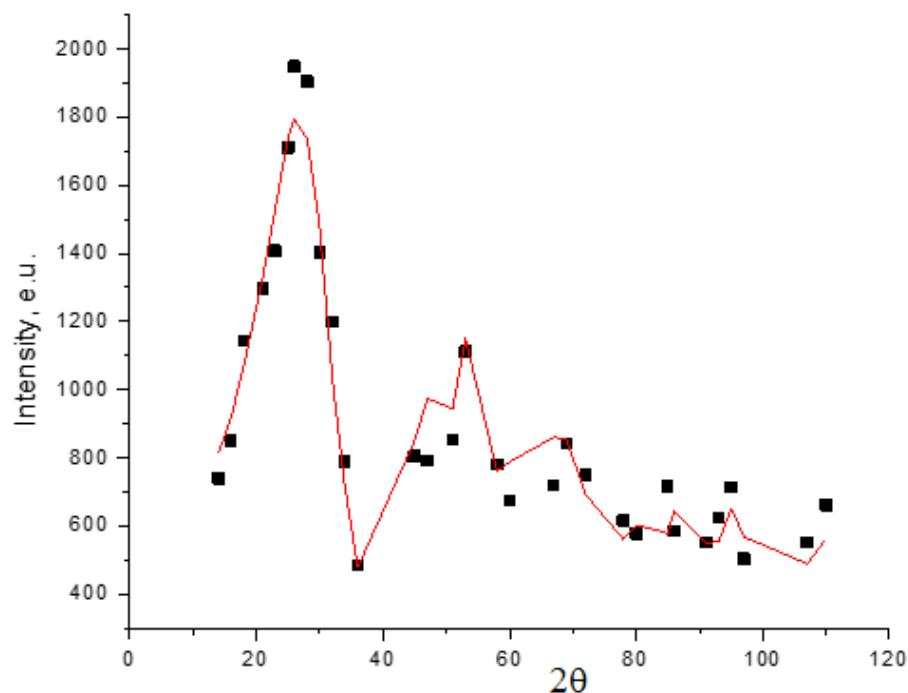


Рис.8.7. Интенсивность ДРРЛ отожженным сплавом Mg-10at.%In:

■ - экспериментальные точки, — - синтезированная кривая.

С применением полученных значений параметров ближнего порядка построена синтезированная кривая интенсивности  $I(2\theta)$ , которая показана на Рис. 8.7. Видно, синтезированная кривая удовлетворительно описывает экспериментальные точки ДРРЛ отожженного образца Mg-10at.%In. С применением полученных параметров ближнего порядка рассчитаны энергии упорядочения по системе самосогласованных уравнений (7.4), которые представлены в седьмом столбце Табл. 8.12. Через значения энергий упорядочения оценена критическая температура  $T_c$  фазового перехода порядок-беспорядок сплава Mg-10at.%In равная  $-132^\circ\text{C}$ , которая не противоречит фазовой диаграмме системы Mg-In, показанной на Рис.7.1

Табл. 8.12. Значения параметров ближнего порядка сплава Mg-10 ат.%In

| $i$<br>номер<br>сфер<br>ы | $R_i$<br>радиу<br>с<br>сферы<br>,<br>Å | $\alpha_i$ [A5]<br>после<br>сплавл<br>е-ния | $\alpha_i$<br>отжиг<br>200°C<br>[A39] | $\Delta r_i$ ,<br>Å<br>[A39] | $W_i / k_B$ ,<br>К<br>[A39] | $\alpha_i$<br>для<br>Mg <sub>3</sub> Cd |
|---------------------------|--|---|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---|
| 1                         | 3.194                                  | -0.060                                      | -0.035                                | -0.06                        | 82.2                        | -0.333                                  |
| 2                         | 3.197                                  | -0.064                                      | -0.003                                | 0.09                         | -169.8                      | -0.333                                  |
| 3                         | 4.519                                  | 0.105                                       | -0.058                                | 0.06                         | 141.8                       | 1                                       |
| 4                         | 5.219                                  | 0.789                                       | 0.436                                 | 0.00                         | -696.5                      | 1                                       |
| 5                         | 5.536                                  | 0.015                                       | 0.004                                 | 0.01                         | 7.7                         | -0.333                                  |
| 6                         | 5.537                                  | -0.112                                      | -0.010                                | -0.02                        | 62.8                        | -0.333                                  |
| 7                         | 6.116                                  | 0.000                                       | -0.036                                | -                            | 206.3                       | -0.333                                  |
| 8                         | 6.394                                  | -0.042                                      | -0.021                                | -                            | 93.9                        | 1                                       |
| 9                         | 7.147                                  | 0.028                                       | -                                     | -                            | -                           | -0.333                                  |
| 10                        | 7.606                                  | -0.009                                      | -                                     | -                            | -                           | 1                                       |

### Заключение Главы VIII

В теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей, развитой Кривоглазом М.А., для ГЦК и ОЦК структур было получено общее выражение, учитывающие статические смещения на первых трех координационных сферах. Однако в то время отсутствовали необходимые выражения, учитывавшие межатомные взаимодействия в зависимости от межатомного расстояния, и поэтому учет статических смещений проводился лишь в первой координационной сфере. В данной работе получены выражения динамических матриц и квазиупругих сил, которые использовались для расчетов амплитуд статических смещений  $A_q$  и модулирующих функций ближнего порядка и затем применялись для определения параметров ближнего порядка для ряда сплавов. Это позволило расширить число достоверно определяемых параметров ближнего порядка до восьми, а также провести расчеты энергий упорядочения и температур фазовых переходов порядок – беспорядок, не противоречащих экспериментальным данным. В ГЦК сплаве Ni-14ат.% Ir определены статические смещения атомов на первых семи координационных

сферах из узлов “средней решетки”, а также выявлены статические смещения атомов на первых четырех координационных сферах сплава Fe-9ат.%Re. В поликристаллических сплавах раньше удавалось оценить лишь смещения атомов на первых двух координационных сферах при учете линейного размерного эффекта. Выявлена концентрационная зависимость параметра ближнего порядка на первой сфере в сплавах Fe-3,5,7,9 ат.%Re.

В конце главы, применяя полученные выражения Фурье –образов компонент квазиупругих сил и элементов динамической матрицы для ГПУ структур в расчетах амплитуд волн статических смещений  $A_q$ , из интенсивности ДРРЛ отождествленным поликристаллическим сплавом Mg-10 ат.%In определены параметры ближнего порядка на первых восьми координационных сферах и статические смещения на первых шести сферах. С использованием полученных параметров ближнего порядка проведен расчет энергий упорядочения сплава Mg-10 ат.%In на первых восьми сферах, через которых оценена критическая температура фазового перехода порядок –беспорядок, не противоречащая фазовой диаграмме системы Mg-In.

## ГЛАВА IX. УЧЕТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В РАСЧЕТАХ ЭНЕРГИЙ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

Как показано в конце Главы I обзором данных Табл. 1.3, расчетами энергий упорядочения методом псевдопотенциала не всегда удается правильно предсказать знак параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  на первой сфере в двойных сплавах. Это обстоятельство можно объяснить тем, что не во всех расчетах энергий упорядочения учитывался размерный эффект. В этой главе приведены результаты расчетов энергий упорядочения и параметров ближнего порядка сплавов Cu-25at.%Au, Ni-14 at.%Pt, Ni-22.5at.%Fe и Ni-11 at.%Cr методом псевдопотенциала с учетом размерного эффекта.

Автор диссертации провел расчеты энергий упорядочения в сплавах Cu-25at.%Au, Ni-14 at.%Pt, Ni-22.5at.%Fe и Ni-11 at.%Cr, результаты которых опубликованы в работах [A18], [A19], [A20], [A22].

### §9.1. Методика учета размерного эффекта в расчетах энергий упорядочения методом псевдопотенциала

В работе [278] был развит метод расчета энергий упорядочения на произвольной координационной сфере с учетом размерного эффекта. Выражение конфигурационной энергии неупорядоченного твердого раствора с учетом статических смещений, обусловленных размерным эффектом, имеет вид [113,278]:

$$E_{\text{конф}} = A_0 - B_0 + c_A c_B \sum_{i \neq 0} C_i \alpha_i [A(r_i) - B(r_i)], \quad (9.1)$$

где  $A_0 = c_A c_B \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int |\Delta w(q)|^2 \varepsilon(q) \chi(q) dq + c_A c_B \frac{2}{\pi} \int \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} (\Delta Z^*)^2 q^2 dq,$

$$B_0 = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \sum_i C_i \int [C_A^2 w_A(q) \Delta_{AAi} - C_B^2 w_B(q) \Delta_{BBi}] \Delta w^*(q) \varepsilon(q) \chi(q) \left( \cos(qR_i) - \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \right) q^2 dq -$$

$$- \frac{2}{\pi} \sum_i C_i \int \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} [C_A^2 Z_A^* \Delta_{AA,i} - C_B^2 Z_B^* \Delta_{BB,i}] \Delta Z^* \left( \cos(qR_i) - \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \right) q^2 dq.$$

$A(r_i)$  – доля энергии упорядочения, записанная без учета размерного эффекта:

$$A(r_i) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int |\Delta w(q)|^2 \varepsilon(q) \chi(q) \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} q^2 dq + \frac{2}{\pi} \int \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} (\Delta Z^*)^2 \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} q^2 dq. \quad (9.2)$$

$B(r_i)$  – доля энергии упорядочения с учетом линейного размерного эффекта:

$$B(r_i) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int [w_A(q) \Delta_{AAi} - w_B(q) \Delta_{BBi}] \Delta w^*(q) \varepsilon(q) \chi(q) \left( \cos(qR_i) - \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \right) q^2 dq +$$

$$+ \frac{2}{\pi} \int \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} [Z_A^* \Delta_{AA,i} - Z_B^* \Delta_{BB,i}] \Delta Z^* \left( \cos(qR_i) - \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \right) q^2 dq, \quad (9.3)$$

$\alpha_i$  – параметр ближнего порядка на  $i$ -ой координационной сфере радиуса  $r_i$ ,  $C_i$  – координационное число,  $C_A$ ,  $C_B$  – концентрации компонент,  $Z_A^*$ ,  $Z_B^*$  – эффективные валентности компонент сплавов,  $w_A$ ,  $w_B$  – неэкранированные формфакторы модельных потенциалов. Температурная поправка вводилась умножением формфакторов компонент сплава на множители  $\exp(-M)$ , где

$$M = \frac{q^2}{2} \langle u_s^2 \rangle = \frac{q^2}{2} \frac{3\hbar^2}{Mk_B\theta_D^2} \left( \Phi(X) + \frac{X}{4} \right), \quad (9.4)$$

$\langle u_s^2 \rangle$  – среднеквадратичные отклонения,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $T$  – температура,  $M$  – масса атома,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\theta_D$  – температура Дебая,  $\Phi(X)$  – функция Дебая,  $X = \theta_D/T$ .

Параметры  $\Delta_{AA,i}$  и  $\Delta_{BB,i}$  рассчитываются с использованием схемы изменения размеров атомов при образовании твердого раствора, которая аналогична схеме, использованной в [279]. Предположим, что зависимости размеров атомов от концентрации сплава близки к линейным и параллельны между собой, что показано на Рис 9.1. Эти зависимости изображены сплошными линиями. Пусть  $r_{AA}^0$  и  $r_{BB}^0$  – межатомные расстояния в чистых металлах, а  $r_{AA}$  и  $r_{BB}$  – в сплаве. Тогда можно выразить зависимости размеров атомов от концентрации сплава в виде:

$$r_{AA} = r_{AA}^0 + \frac{r_{BB}^0 - r_{AA}^0}{K} C_B, \quad (9.5)$$

$$r_{BB} = r_{BB}^0 + \frac{r_{BB}^0 - r_{AA}^0}{K} C_A. \quad (9.6)$$

В выражениях (9.5) и (9.6)  $K$  является параметром, определяющим наклон зависимостей, показанных на Рис 9.1.

С учетом вышеприведенных соображений, параметры смещений атомов компонент имеют вид:

$$\Delta_{AA,i} = \frac{r_{AA,i}^1}{r_i} - 1, \quad (9.7)$$

$$\Delta_{BB,i} = \frac{r_{BB,i}^1}{r_i} - 1. \quad (9.8)$$

В этих выражениях  $r_i$  – радиус  $i$ -той координационной сферы сплава. На Рис 9.1. зависимость  $r_i$  ( $C_B$ ) изображена сплошной линией, помеченной цифрой 2. Каждое конкретное значение  $K$  отвечает определенным значениям  $\Delta_{AA,i}$  и  $\Delta_{BB,i}$  и соответственно спектру значений  $B(r_i)$ , который является составляющим спектра значений энергий упорядочения:

$$V(r_i) = A(r_i) - B(r_i). \quad (9.9)$$



Известно, что через спектр значений упорядочения  $V(r_i)$  можно рассчитать критическую температуру  $T_C$  фазового перехода порядок-беспорядок с применением выражений (6.8) для сплавов типа  $Cu_3Au$ . Поэтому в работе [A19] предложен метод расчета значений энергий упорядочения  $V(r_i)$ , которые соответствуют экспериментальному значению критической температуры  $T_C$  сплава. В вышеприведенном выражении (9.9) для составляющего  $B(r_i)$  входят параметры искажений (9.7) и (9.8), которые, как выше сказано, зависят от параметра  $K$ . С учетом этого по параметру  $K$  проводится подгонка спектра  $V(r_i)$  под экспериментальное значение  $T_C$  критической температуры.

Далее по найденным теоретическим значениям  $V(r_i)$  методом Кривоглаза-Клэппа-Мосса с применением выражения (1.28) рассчитывается спектр параметров ближнего порядка, который можно сравнить с соответствующими экспериментальными значениями, полученными методом ДРРЛ.

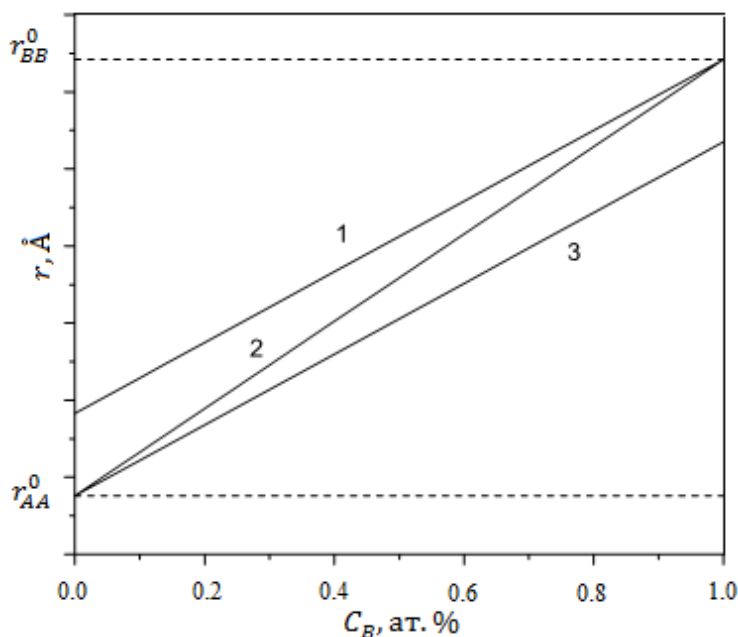


Рис. 9.1. Предполагаемые зависимости размеров атомов сортов  $A$  и  $B$  от концентрации сплава для  $i$ -ой координационной сферы: 1 - для атомов сорта  $B$ ; 3 - для атомов сорта  $A$ ; 2 - радиус  $i$ -ой координационной сферы в твердом растворе.

### §9.2. Результаты расчетов энергий упорядочения и параметров ближнего порядка в ГЦК сплавах

В работе [A19] по вышеописанной методике рассчитывались значения энергии упорядочения на первых четырнадцати координационных сферах сплава  $Cu-25at.\%Au$ , для которого известно

значение критической температуры  $T_C$  фазового перехода порядок-беспорядок равное  $390\text{ C}^\circ$  [39]. В данном случае выбор сплава Cu-25at.%Au обусловлен тем, что расчетом энергии упорядочения сплавов по методике, описанной в §1.4, без учета размерного эффекта не удастся подтвердить существование ближнего порядка в системе Cu-Au [115] (Табл. 9.1). В Табл. 9.1 приведены рассчитанные значения энергии упорядочения  $V(r)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$  сплава Cu-25at.%Au с ГЦК структурой с параметром решетки  $3.753\text{ \AA}$ .

Табл. 9.1. Значения энергии упорядочения  $V(r)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$ , а также теоретические  $\alpha_{theor}$  и экспериментальные  $\alpha_{exp}$  значения параметров ближнего порядка сплава Cu-25at.%Au

| Номер сферы<br>$i$ | Координаты атомов<br>$lmn$ | $A_1(r_i)$ ,<br>мэВ | $B_1(r_i)$ ,<br>мэВ | $V(r_i)$ ,<br>мэВ | $\alpha_{theor}$ | $\alpha_{exp}$<br>[3] |
|--------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------|-----------------------|
| 1                  | 110                        | -3.91               | -25.5               | 21.57             | -0.138           | -0.131                |
| 2                  | 200                        | 1.15                | 8.98                | -7.82             | 0.160            | 0.105                 |
| 3                  | 211                        | -0.53               | -3.75               | 3.21              | -0.027           | 0.026                 |
| 4                  | 220                        | 0.15                | -0.77               | 0.92              | 0.061            | 0.046                 |
| 5                  | 310                        | 0.14                | 2.75                | -2.61             | -0.02            | -0.032                |
| 6                  | 222                        | -0.11               | -0.41               | 0.30              | 0.049            | -0.009                |
| 7                  | 321                        | -0.05               | -3.11               | 3.06              | -0.030           | -0.003                |
| 8                  | 400                        | 0.07                | 0.38                | -0.32             | 0.008            | 0.019                 |
| 9                  | 330,411                    | 0.04                | 0.95                | -0.91             | 0.029            | 0.007                 |
| 10                 | 420                        | -0.03               | 0.12                | 0.15              | -0.007           | 0.007                 |
| 11                 | 233                        | -0.04               | -0.94               | 0.91              | 0.007            | -                     |
| 12                 | 422                        | 0.00                | -0.85               | 0.86              | 0.001            | -                     |
| 13                 | 431                        | 0.03                | 0.10                | -0.07             | 0.030            | -                     |
| 14                 | 510                        | 0.02                | 0.62                | 0.61              | 0.010            | -                     |

Из данных таблицы видно, что значения энергии упорядочения  $V(r_i)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$  имеют знакопеременный вид в зависимости от межатомного расстояния. При этом на первой координационной сфере составляющая  $A_1(r_i)$  имеет отрицательный знак, что противоречит

экспериментальному значению параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  [3]. Между тем, согласно выражению (9.9) составляющая  $B_1(r_1)$  вносит положительный вклад в энергию упорядочения  $V(r_1)$ . В результате этого значение  $V(r_1)$  имеет положительный знак, что соответствует экспериментальному значению параметра ближнего порядка  $\alpha_1$ . Таким образом статические смещения играют стабилизирующую роль в формировании ближнего порядка.

В последних двух столбцах Табл. 9.1 приведены теоретически рассчитанные в [A19] с применением полученных значений энергий упорядочения  $V(r_i)$  параметры ближнего порядка и экспериментальные значения [3] параметров ближнего порядка сплава Cu-25at.%Au. Видно, что на первой сфере теоретические и экспериментальные значения параметра ближнего порядка совпадают по знаку и близки по величине. На второй сфере они также совпадают по знаку и имеют один порядок.

В работах [A18-A20,A22] подгоночный параметр  $K$  варьировался до получения минимума суммы среднеквадратичных отклонений рассчитанных значений  $\alpha_{theor}$  от соответствующих экспериментальных значений  $\alpha_{exp}$ . В Табл. 9.2 приведены значения энергий упорядочения  $V(r_i)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$  сплава Ni-14 at.%Pt, рассчитанные в [A18] с применением МППМ Анималу. В таблице также приведены значения, теоретически рассчитанные в [A18], и экспериментальные значения [A16] параметров ближнего порядка сплава Ni-14 at.%Pt на первых двенадцати сферах.

Из данных Табл. 9.2 видно, что на первой сфере вклад энергии  $B_1(r_1)$  по абсолютной величине в два раза превышает составляющую  $A_1(r_1)$ . Последнее указывает на важность учета статических смещений при оценке энергий упорядочения в твердых растворах. На всех других координационных сферах вклад энергии  $B_1(r_i)$  является преобладающим. Значения энергий упорядочения  $V(r_i)$  сплава Ni-14 at.%Pt получены при подгоночном параметре  $K$  равном 1.233. С использованием полученных значений энергий упорядочения была оценена критическая температура фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве Ni-14 at.%Pt, которая равна 519°C, что согласуется с фазовой диаграммой системы никель-платина [240] (Рис. 4.11).

Из сопоставления теоретически рассчитанных [A18] и экспериментальных значений [A16] параметров ближнего порядка, приведенных в последних двух столбцах Табл. 9.2, видно, что на первых шести координационных сферах они совпадают по знаку.

Табл. 9.2. Значения энергии упорядочения  $V(r_i)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$ , а также теоретические  $\alpha_{theor}$  и экспериментальные  $\alpha_{exp}$  значения параметров ближнего порядка сплава Ni-14 at.%Pt

| Номер сферы $i$ | Координаты атомов $lmn$ | $A_1(r_i)$ , мэВ | $B_1(r_i)$ , мэВ | $V(r_i)$ , мэВ | $\alpha_{theor}$ [A18] | $\alpha_{exp}$ [A16] |
|-----------------|-------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 1               | 110                     | 16.78            | -34.22           | 50.40          | -0.111                 | -0.044               |
| 2               | 200                     | 3.17             | 12.62            | -9.23          | 0.082                  | 0.166                |
| 3               | 211                     | 0.67             | -2.35            | 2.99           | 0.006                  | 0.000                |
| 4               | 220                     | -0.81            | -4.28            | 3.40           | 0.013                  | 0.013                |
| 5               | 310                     | 0.15             | 1.12             | -0.95          | -0.013                 | -0.013               |
| 6               | 222                     | 0.48             | 2.10             | -1.58          | 0.016                  | 0.120                |
| 7               | 321                     | 0.01             | -1.80            | 1.77           | -0.009                 |                      |
| 8               | 400                     | -0.30            | 1.34             | -1.62          | 0.001                  |                      |
| 9               | 330,411                 | -0.13            | 1.31             | -1.42          | 0.007                  |                      |
| 10              | 420                     | 0.15             | 1.90             | -1.72          | 0.06                   |                      |
| 11              | 233                     | 0.19             | 0.20             | -0.01          | -0.001                 |                      |
| 12              | 422                     | 0.02             | -4.96            | 4.89           | -0.002                 |                      |

В работе [A20] подгонка теоретически рассчитываемых параметров ближнего порядка сплава Ni -22.5at.% Fe под экспериментальные значения параметров ближнего порядка, измеренных методом ДРРЛ в [280], проводилась по двум параметрам:  $K_A$  и  $K_B$ . Последние подставляются соответственно в выражения (9.5) и (9.6) вместо параметра  $K$ . В последних двух столбцах Табл. 9.3 приведены для сопоставления теоретические и экспериментальные значения параметров ближнего порядка сплава Ni-22.5at.% Fe, откуда видно, что на первых восьми координационных сферах они удовлетворительно совпадают. В Табл. 9.3 также представлены значения, рассчитанные в [A20] значения энергий упорядочения  $V(r)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$  сплава Ni-22.5at.% Fe на первых семнадцати координационных сферах.

Табл. 9.3. Значения энергий упорядочения  $V(r_i)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$ , а также теоретические  $\alpha_{theor}$  и экспериментальные  $\alpha_{exp}$  значения параметров ближнего сплава Ni -22.5at.% Fe

| Номер сферы $i$ | $A_1(r_i)$ , мэВ | $B_1(r_i)$ , мэВ | $V(r_i)$ [A20], мэВ | $V(r_i)$ [281], мэВ | $\alpha_{theor}$ [A20] | $\alpha_{exp}$ [280] |
|-----------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------------|----------------------|
| 1               | 26.09            | 2.92             | 23.17               | 24.5                | -0.1154                | -0.1082              |
| 2               | -4.37            | 1.27             | -5.64               | -6.68               | 0.1182                 | 0.1194               |
| 3               | 2.67             | -0.52            | 3.14                | 2.4                 | -0.0164                | -0.0047              |
| 4               | -1.43            | -0.16            | -1.27               | 1.66                | 0.0500                 | 0.0500               |
| 5               | 0.22             | 0.39             | -0.17               | -0.43               | -0.0170                | -0.0179              |
| 6               | 0.75             | -0.28            | 1.03                | 0.32                | 0.0167                 | 0.0130               |
| 7               | -0.50            | -0.47            | -0.03               | 0.17                | -0.0055                | -0.0075              |
| 8               | -0.32            | 0.50             | -0.82               | 0.67                | 0.0154                 | 0.0173               |
| 9               | 0.38             | 0.11             | 0.26                | 0.4                 | -0.0082                | 0.0046               |
| 10              | 0.23             | -0.25            | 0.48                | -                   | 0.0067                 | 0.0048               |
| 11              | -0.22            | 0.01             | -0.24               | -                   | 0.0006                 | -0.0032              |
| 12              | -0.22            | 0.14             | -0.36               | -                   | 0.0089                 | 0.0030               |
| 13              | 0.08             | 0.07             | 0.02                | -                   | 0.0033                 | -0.0023              |
| 14              | 0.05             | -0.23            | 0.28                | -                   | -0.0030                | -0.0025              |
| 15              | -0.12            | 0.00             | -0.12               | -                   | 0.0073                 | 0.0023               |
| 16              | -0.11            | -0.11            | -0.01               | -                   | 0.0006                 | -0.0042              |
| 17              | 0.01             | -0.18            | 0.19                | -                   | 0.0013                 | 0.0087               |

Для сопоставления в Табл. 9.3 даны значения энергий упорядочения сплава Ni-23.5at.% Fe, которые оценены в работе [281] с применением параметров ближнего порядка, полученных нейтронографическим методом. Видно, что на первых трех координационных сферах сравниваемые значения находятся в удовлетворительном согласии.

С применением полученных значений энергий упорядочения  $V(r_i)$  по формуле (6.8) была оценена критическая температура  $T_C$  фазового перехода порядок-беспорядок сплава Ni-22.5at.% Fe равная 751К, которая находится в согласии с критической температурой 789К для сплава Ni-27 at.% Fe [50]. Отвечающие минимуму среднеквадратичных отклонений теоретических значений

параметров ближнего порядка от экспериментальных значений индивидуальные парные смещения оказались равными  $\Delta_{NiNi} = 0.019\text{\AA}$  и  $\Delta_{FeFe} = -0.060\text{\AA}$ .

В Табл. 9.4 показаны результаты расчетов [A22] энергий упорядочения  $V(r_i)$ , составляющих составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$  сплава Ni-11at.%Cr на первых пятнадцати координационных сферах, рассчитанные с применением параметров ближнего порядка, которые измерены в [21] нейтронографическим методом. Для сравнения в четвертом столбце приведены значения энергий упорядочения сплава, рассчитанные в приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса в работе [21].

Табл. 9.4. Значения энергий упорядочения  $V(r_i)$ , составляющих  $A_1(r_i)$  и  $B_1(r_i)$ , а также теоретические  $\alpha_{theor}$  и экспериментальные  $\alpha_{exp}$  значения параметров ближнего сплава Ni -11at.%Cr

| Номер сферы $i$ | $A_1(r_i)$ , мэВ | $B_1(r_i)$ , мэВ | $V(r_i)$ [A22], мэВ | $V(r_i)$ [21], мэВ | $\alpha_{theor}$ [A22] | $\alpha_{exp}$ [21] |
|-----------------|------------------|------------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| 1               | 22.43            | -3.80            | 26.23               | 22.7               | -0.0601                | -0.0547             |
| 2               | -3.20            | -1.21            | -1.99               | -10.9              | 0.0282                 | 0.0381              |
| 3               | 1.96             | 0.78             | 1.19                | -1.6               | 0.0027                 | 0.0093              |
| 4               | -0.85            | 0.24             | -1.09               | 5.1                | 0.0080                 | -0.0116             |
| 5               | 0.01             | -0.49            | 0.50                | 0.0                | -0.0075                | -0.0040             |
| 6               | 0.56             | 0.29             | 0.27                | -0.6               | -0.0011                | -0.0062             |
| 7               | -0.27            | 0.26             | -0.53               | -0.8               | 0.0006                 | 0.0029              |
| 8               | -0.27            | -0.38            | 0.11                | 1.2                | -0.0029                | -0.0001             |
| 9               | 0.22             | -0.24            | 0.45                | -2.1               | -0.0047                | 0.0060              |
| 10              | 0.20             | 0.29             | -0.09               | -0.5               | -0.0008                | 0.0014              |
| 11              | -0.11            | -0.30            | 0.19                | -1.1               | 0.0018                 | -0.0018             |
| 12              | -0.17            | -0.15            | -0.02               | 0.6                | 0.0003                 | 0.0022              |
| 13              | 0.02             | -0.21            | 0.23                | -0.3               | 0.0033                 | -0.0024             |
| 14              | 0.06             | 0.83             | -0.78               | -0.5               | 0.0021                 | -0.0003             |
| 15              | -0.06            | 0.03             | -0.09               | -1.30              | 0.0040                 | -0.0006             |

Из данных Табл. 9.4 видно, что сравниваемые значения на первых двух сферах совпадают по знаку, на первой сфере близки по величине. В последних двух столбцах Табл. 9.4 приведены рассчитанные в [A22] теоретические  $\alpha_{theor}$  и экспериментальные  $\alpha_{exp}$  значения [21] параметров

ближнего порядка сплава. Суммы квадратичных отклонений между этими величинами минимизированы варьированием параметров  $K_A$  и  $K_B$ , которым соответствуют индивидуальным смещениям атомов компонент сплава.

С учетом полученных значений параметров  $K_A$  и  $K_B$  в работе [A22] был сделан вывод, что, несмотря на близость атомных радиусов никеля и хрома, средние расстояния между соседними атомами никеля выросли на  $0.0096 \text{ \AA}$ , а средние расстояния между атомами хрома уменьшились на  $0.0553 \text{ \AA}$ . Из данных Табл. 9.4 видно, что теоретические  $\alpha_{theor}$  и экспериментальные  $\alpha_{exp}$  значения параметров ближнего порядка сплава Ni-11 at.%Cr на первых трех сферах совпадают и по знаку, и по порядку величин.

### **Заключение Главы IX**

На примере расчетов методом модельного потенциала энергий упорядочения и параметров ближнего порядка сплавов Cu-25at.%Au, Ni-14 at.%Pt, Ni-22.5at.%Fe и Ni-11 at.%Cr показано, что главными слагаемыми энергий упорядочения неупорядоченных твердых растворов являются химический ближний порядок и вклад, обусловленный статическими смещениями атомов компонент.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В расчетах амплитуд статических смещений атомов с применением значений модулей упругости сплава, рассчитанных методом псевдопотенциала, или матрицы, достоверно можно определить параметры ближнего порядка на первых четырех-шести координационных сферах в сплавах с ГЦК структурой и на четырех сферах в сплавах с ОЦК структурой, что подтверждается на основе данных исследования ближнего порядка в бинарных поликристаллических растворах замещения методом ДРПЛ. Этот подход позволил выявить концентрационную зависимость параметра ближнего порядка на первой координационной сфере системе Ni-W; показать существование ближнего порядка по типу одиночной примеси в сплаве Ni-1.6 ат.%W; выявить стабилизирующую роль ближнего порядка в формировании кристаллической структуры сплава Ni-6 ат.%W; в сплаве Mg-10 ат.%In отдельно определить параметры ближнего порядка на близких координационных сферах и доказать, что ближний порядок формируется по типу дальнего порядка Mg<sub>3</sub>Cd. Для сплавов Ni-14 ат.%Pt, Ni-14 ат.%Ir, Au-10,17 и 25% Cu также предсказан тип сверхструктуры.Ши
2. Разработан метод учета вклада статических смещений атомов в интенсивности ДРПЛ поликристаллическими сплавами с использованием значений силовых постоянных межатомного взаимодействия. Такой подход в исследовании ближнего порядка в поликристаллических сплавах впервые позволил провести оценку статических смещений атомов в сплавах Ni-14 ат.%Ir, Fe- 9 ат.%Re, Mg-10 ат.%In и предсказать тип сверхструктуры в сплаве Fe- 5 ат.%Re.
3. Получен новый вид динамической матрицы для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур, позволяющий проводить оценку силовых постоянных межатомного взаимодействия и модулей упругости в сплавах с учетом произвольного числа координационных сфер. Для применения динамической матрицы в расчетах амплитуд статических смещений атомов компонент сплава, описания экспериментальных фононных спектров, оценки в длинноволновом приближении значений модулей упругости металлов и сплавов достаточно учесть межатомное взаимодействие на первых трех-девяти координационных сферах. На основе полученных соотношений рассчитаны модули упругости ОЦК щелочных металлов Li, K, Na, Rb, Cs, ГЦК металлов Ni, Fe, Cu, Ag, Pd, ГПУ металлов Mg, Ti, Zr, Co, а также сплавов Cu<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>, Ni<sub>0.804</sub>Cr<sub>0.196</sub>, Ni<sub>0.502</sub>Fe<sub>0.498</sub>, Ni<sub>0.738</sub>Fe<sub>0.262</sub>, Ni<sub>0.892</sub>Fe<sub>0.108</sub>, Fe<sub>0.76</sub>Cr<sub>0.12</sub>Ni<sub>0.12</sub>, Fe<sub>0.705</sub>Cr<sub>0.175</sub>Ni<sub>0.120</sub> и Fe<sub>0.685</sub>Cr<sub>0.145</sub>Ni<sub>0.145</sub>Mo<sub>0.025</sub>, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.



4. Разработан метод уточнения фазовых диаграмм бинарных сплавов путем оценки критических температур фазового перехода порядок – беспорядок. Для определения критической температуры фазовых переходов порядок-беспорядок достаточно использовать значения энергий упорядочения на первых восьми координационных сферах в сплавах с ГЦК структурой, четырех – с ОЦК структурой, восьми – с ГПУ структурой. На основе полученных соотношений с применением экспериментально определенных из ДРПЛ параметров ближнего порядка определены значения критических температур перехода сплавов Ni-14 ат.%Pt, Ni-14 ат.%Ir, Mg-10 ат.%In и систем Fe-Re, Cu-Au, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.
5. Впервые установлено существование ближнего порядка в твердых растворах системы Fe-Re и разбавленном сплаве Fe-Rh; определены параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах и их концентрационные зависимости. Доказана тенденция сплава Fe- 7 ат.%Re к упорядочению по типу сверхструктуры B2.
6. Размерный эффект оказывает значительное влияние на энергию упорядочения бинарных сплавов, что подтверждается теоретическими расчетами для сплавов Cu-25 ат.%Au, Ni-14 ат.%Pt, Ni-22.5 ат.%Fe и Ni-11 ат.%Cr. Показано, что учет статических смещений при расчетах энергии упорядочения бинарных сплавов повышает сходимость теоретических и экспериментальных результатов.

Публикации автора по теме диссертации

- [A1] Энхтор Л. Дебаевская характеристическая температура, ближний порядок и устойчивость твердого раствора Ni-6 ат.% W / Силонов В.М., Энхтор Л.// Физика металлов и металловедение.- 1995.- т.80, № 5.- С.79-85. IF=0,865, вклад автора - 0,5.
- [A2] Энхтор Л. Ближний порядок в твердых растворах Fe-5 ат.% Re/ Силонов В.М., Энхтор Л. // Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. -1997.- №3.- С. 37-38. IF=0.485 (РИНЦ), вклад автора - 0,5
- [A3] Энхтор Л. Ближний порядок в твердых растворах Fe-Rh/ Силонов В.М., Энхтор Л.// Известия ВУЗов. Физика. -1998.- №3.- С. 71-77.  
Enkhtor L. Short-range order in Fe-Rh solid solutions// Silonov, V.M., Enkhtor L.// Russian Physics Journal.-1998.- V. 41, No.3.- P. 255–259. SJR=0.297 (Scopus), вклад автора 0,5
- [A4] Энхтор Л. Расчет упругих постоянных многокомпонентных твердых растворов / Силонов В.М., Родин С.Ю., Энхтор Л.// Вестник Московского университета.Серия 3. Физика. Астрономия. -2000.- Т.3.-С.28-30. IF=0.485 (РИНЦ), вклад автора 0,4
- [A5] Энхтор Лхамсурэнгийн. Исследование ближнего порядка в твердом растворе на основе магния в сплавах Mg-In./ Силонов В.М., Рохлин Л.Л., Энхтор Лхамсурэн-гийн, Гляненько И.А., Чернокозов О.Б.// Металлы.- 2002.- №6.- С. 111-114.  
Enkhtor L. Investigation of a short-range order in the magnesium-based solid solution in Mg-In alloys/ Silonov V.M., Enkhtor L., Glyanenko I.A., Chernokozov O.B., Rokhlin L.L.// Russian Metallurgy (Metally).- 2002.- № 6.- P. 608-611. SJR= 0.211 (Scopus), вклад автора 0,4
- [A6] Энхтор Л. Экспериментальное и теоретическое исследование ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Ni-W/ Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Энхтор Л. //Вестник Московского университета. Серия 3. Физика и астрономия.- 2004.- №6.- С.47-49. IF=0.485 (РИНЦ), вклад автора 0,4.
- [A7] Энхтор Л. Упорядочение в твердом растворе Ni-13,1 ат.%W/ Энхтор Л., Силонов В.М. Перспективные материалы. -2011.- №6.- С. 5-9. IF=0.39 (РИНЦ) вклад автора 0,8.
- [A8] Энхтор Л. Ближний порядок и энергии упорядочения в поликристаллических сплавах золото–медь, богатых золотом/ Энхтор Л., Силонов В. М., Сафронов П.П.// Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.- 2014.- № 4.- С. 61-64.  
Enkhtor L. The short-range order and ordering energies in gold-copper polycrystalline alloys that are rich in gold// Enkhtor L., Silonov V.M. & Safronov P.P.// Moscow Univ. Phys. Bulletin,- 2014.- Vol.69. - P.336–339. SJR=0.22 (Scopus), вклад автора 0,6.

- [A9] Энхтор Л. Методика расчета упругих постоянных щелочных металлов методом псевдопотенциала// Энхтор Л., Силонов В.М.// Известия РАН. Серия физическая. – 2014.- Т. 78, № 11.- С. 1431–1436.
- Enkhtor L. Procedure for pseudopotential calculations of alkali metal elastic constants/ Enkhtor L., Silonov V.M.// Bulletin of Russian Academy of Science. Physics.- 2014.-Vol.78. – P.1163–1168. SJR=0.238 (Scopus) , вклад автора 0,8.
- [A10] Энхтор Л. Упорядочение в твердых растворах Cu-25at%Au и Cu-75at%Au// Энхтор Л., Силонов В. М., Сафронов П.П. // Поверхность: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2015.- №4.- С. 14-18.
- Enkhtur L. On ordering in solid solutions of Cu-25 at % Au and Cu-75 at % Au/ Enkhtur L., Silonov V.M. & Safronov P.P. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.-2015.- Vol. 9.-P. 326–330.- IF=0.359 (WoS) вклад автора 0,6.
- [A11] Энхтор Л. Ближний порядок в твердых растворах системы железо- рений/ Энхтор Л., Силонов В.М. // Поверхность: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2015.- №10.- Ср. 16-22.
- Enkhtor L. Short-range order in solid solutions of iron–rhenium// Enkhtor L., Silonov V.M.// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.-2015.- Vol. 9.- P. 1005–1011. IF=0.359 (WoS), вклад автора 0,8.
- [A12] Энхтор Л. Расчет радиальных и тангенциальных силовых постоянных цезия из экспериментального фононного спектра/ Энхтор Л., Силонов В.М., Галбадрах Р. Поверхность: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2015.- №12.- С. 59-62.
- Enkhtor L. Calculation of the radial and tangential force constants of cesium from the experimental phonon spectrum/ Enkhtor L., Silonov V.M. & Galbadrakh R.// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.-2015.-Vol.9.- P. 1262–1265 IF=0.359 (WoS), вклад автора 0,8.
- [A13] Энхтор Л. Расчет радиальных и тангенциальных силовых постоянных никеля из экспериментального фононного спектра/ Энхтор Л., Силонов В. М. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.- 2016.- №1.- С.101-105.
- Enkhtor L. The calculation of radial and tangential force constants for nickel using an experimental phonon spectrum/ Enkhtor L., Silonov, V.M.// Moscow University Physics Bulletin.-2016.- Vol. 71.- P. 123–127. IF=0.536 (WoS), вклад автора 0,8.
- [A14] Enkhtor L. Short-range order and static displacements in polycrystalline Ni-13.1at. %W alloy/ Enkhtor L., Galbadrakh R., Silonov // Solid State Phenomena.- 2018.- Vol. 271.- P. 98-105. SJR=0.211 (Scopus), вклад автора 0,8.

- [A15] Enkhtor L. Estimation of the critical temperatures of order-disorder phase transitions in Cu-Au alloys using short-range order parameters/ Enkhtor L., Silonov V.M.// *Solid State Phenomena*. - 2019.- Vol.28.-P.65-70. SJR=0.211 (Scopus), вклад автора 0,8.
- [A16] Энхтор Л. Ближний порядок и его энергетические характеристики в сплаве Ni-14 at. % Pt / Энхтор Л., Силонов В.М. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. -2019.- №2.- Стр. 73-76.  
Enkhtor L. Short-Range Order and Its Energy Characteristics in the Ni—14 at % Pt Alloy/ Enkhtor L., Silonov V.M. *Moscow University Physics Bulletin*.- 2019.- Vol. 74, no.2.- P. 181–185. IF=0.536 (WoS), вклад автора 0,6.
- [A17] Энхтор Л. Ближний порядок в сплаве Ni-14 ат.%Ir /Энхтор Л., Силонов В.М., Белов Ю.К.// *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*.- 2018.- Т.10, №1.- С. 53-58. SJR= 0.194 (Scopus), вклад автора 0,6.
- [A18] Энхтор Л. Расчет энергий упорядочения методом модельного потенциала с учетом линейного размерного эффекта в сплаве Ni-14 at.%Pt/ Силонов В.М., Энхтор Л.// *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*.- 2020.-Т.12, №2.- С. 235-240. SJR= 0.194 (Scopus) вклад автора 0,4.
- [A19] Энхтор Л. Новый метод расчета энергий упорядочения бинарных твердых растворов/ Силонов В.М., Энхтор Л.// Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.-2020.- № 2.- С. 45-48.  
Enkhtor L. New Method for Calculating Pairwise Effective Potential in Binary Solid Solutions/ Silonov V.M., Enkhtor L.// *Moscow University Physics Bulletin*.- 2020.- Vol. 75, no.2.- P. 158–162. IF=0.536 (WoS), вклад автора 0,4.
- [A20] Enkhtor L. Calculation of Pairwise Effective Potentials in the Disordered Ni- 22.5at.%Fe Alloy Using Model Potential Method with Account of Size Effect/ Silonov V., Enkhtor L. // *Solid State Phenomena*.- 2021.- Vol. 323.- P. 125-129. SJR=0.211 (Scopus) вклад автора 0,8.
- [A21] Enkhtor L. Static Displacements and Short-Range Order in Ni-14 at. % Ir Alloy/ Enkhtor L., Silonov V., Gantulga Ts., Galbadrakh R., Amartaivan Ts., Odbadrakh Kh. // *Solid State Phenomena*.- 2021.- Vol. 323.- P. 159-165. SJR=0.211 (Scopus), вклад автора 0,8.
- [A22] Л. Энхтор. Ближний порядок и размерный эффект в сплаве Ni-11 at.%Cr/ Силонов В.М., Энхтор Л.// Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.- 2021.- №4. - С. 34-38.  
Enkhtor L. Short-Range Order and Size Effect in Ni–11 at % Cr Alloy/ Silonov V., Enkhtor L.// *Moscow University Physics Bulletin*.- 2021.- Vol.76, no.4.- P. 221–225. IF=0.536 (WoS), вклад автора 0,4.

- [A23] Enkhtor L. Expressions for elements of dynamical matrix for HCP crystals// G. Myagmarsuren, Ts. Amartaivan, L. Enkhtor// Defects and Diffusion Forum.-2024.- Vol. 436, P. 155-162. SJR=0.156 (Scopus), вклад автора 0,8
- [A24] Силонов В.М., Энхтор Л. Расчеты модулей упругости сплавов Ni-Fe методом псевдопотенциала. Ученые Записки МонГУ. -1998.- № 3 (132)-С. 170-177, вклад автора 0,8.
- [A25] Силонов В.М., Энхтор Л. Ближний порядок в разбавленном сплаве Ni- W. Ученые Записки МонГУ. -1999.- № 6 □147□, С. 12-32, вклад автора 0,6.
- [A26] В.М.Силонов, Л.Л.Рохлин, Энхтор Лхамсурэнгийн, И.А.Глянченко, О.Б.Чернокозов. Определение параметров ближнего порядка в ГПУ сплаве Mg-10ат.% In с разделением близких координационных сфер. Препринт МГУ им. М.В. Ломоносова Физический факультет. -2002.-№7, вклад автора 0,4.
- [A27] Силонов В.М., Л.Энхтор Л., Г.Шилагарди, Р.Галбадрах. Расчет некоторых параметров никеля и его сплавов методом модельного потенциала. МГУ им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, препринт,- 2004.- № 1, вклад автора 0,6.
- [A28] В.М. Силонов, Л. Энхтор, Г. Шилагарди, Р. Галбадрах. Расчет некоторых параметров никеля с использованием модельного потенциала Анималу. Ученые Записки МонГУ.- 2004.- № 224(11).- С. 117 –127, вклад автора 0,6
- [A29] Силонов В.М, Энхтор Лхамсурэнгийн. Модифицированный модельный потенциал МППМ Анималу. Препринт Физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.- 2011.- №6, вклад автора 0,8
- [A30] Л.Энхтор, В.М.Силонов. Метод расчета модулей упругости щелочных металлов методом модельного потенциала. Ученые Записки МонГУ.-2014.-№18 (397).- С. 137-139, вклад автора 0,8
- [A31] L.Enkhtor, R.Galbadrakh, V.M.Silonov. New general equations for calculation of elements of dynamical matrix and elastic constants of BCC and FCC metals. International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS).-2015.- Vol. 2.- P.10-14, вклад автора 0,8
- [A32] Л.Энхтор, В.М.Силонов. Силовые и упругие постоянные металлов и сплавов. Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. -2015.-Т.7 №1.- С. 68-86, вклад автора 0,8
- [A33] Enkhtor L., Silonov V.M, Gantulga Ts. Short range order and static displacements of atoms in polycrystalline solid solution of Fe-5at. %Re . Scientific transaction of the National University of Mongolia. Physics.- 2016.- №23 (455)- P.140-141, вклад автора 0,8
- [A34] Л.Энхтор, Р.Галбадрах, В.М. Силонов, Б.Б.Дамдинов. К расчету силовых и упругих постоянных металлов с гексагональной плотноупакованной структурой. Вестник

- Бурятского Государственного Университета. Химия. Физика.- 2018.- Вып.1- С. 10-26, вклад автора 0,8
- [A35] Лыгденов В.Ц., Ц.Гантулга, Н.Тувжаргал, Л.Энхтор. Оценка упругих постоянных  $\gamma$ -Fe из экспериментального фононного спектра. Вестник Бурятского Государственного Университета. Химия. Физика.-2020.- № 1.- С.11- 14, вклад автора 0,8
- [A36] Бадмаараг А., Лыгденов В. Ц., Гантулга Ц., Энхтор Л. Расчеты силовых и упругих постоянных  $\alpha$ -Fe из экспериментального фононного спектра. Вестник Бурятского Государственного Университета. Химия. Физика.- 2020.- № 2.- С. 3-6, вклад автора 0,8
- [A37] Энхтор Л., Силонов В.М. К расчету критической температуры фазового перехода порядок-беспорядок в сплавах Cu-Au. //Тезисы VIII Международной конференции, посвященной академика Г.В.Курдюмова “Фазовые превращения и прочность кристаллов”. Черноголовка. 27-31 Октября 2014 г.
- [A38] Энхтор Л., Силонов В.М. Статические смещения и ближний порядок в сплаве Fe-9 ат.%Re.//Международный семинар МНТ-XV «Структурные основы модифицирования материалов». 2019. С.62-67.
- [A39] Энхтор Л. Ближний порядок и статические смещения в сплавах Mg-In. // Научная конференция Монгольского физического общества. Тезисы докладов. Улан-Батор. Ноябрь 2024 г.

## Литература

1. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз. 1958. 388 стр.
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука. 1974. 384 стр.
3. Cowley J.M. X-ray Measurement of Order in Single Crystal of  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .// J.App.Phys. 1950. V.21. P. 24-30.
4. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука. 1977. 255 стр.
5. Flinn P.A. Electronic Theory of Local Order.// Phys. Rev. 1956. V.104. P. 350-356.
6. Takagi.Y. Statistical Theory of Binary Alloys. I. //Proc. Phys. Math. Soc. (Japan).1941. V. 23. P. 44-65.
7. Christy D.O., Hall G.L. Quantum Theory of the Equilibrium Order Parameters for Disordered Solid Solutions.// Phys. Rev. 1963. V. 13. P. 1958-1963.
8. Cowley J.M. An Approximate Theory of Order in Alloys.// Phys.Rev. 1950. V. 77. N. 5. P.669-675.
9. Cowley J.M. Short-range order parameters in disordered solid solutions.// Phys.Rev.1960.V. 120. P. 1648-1657.
10. Hall G.L., Philhours J. Study of the Cowley and the Christy-Hall Theories of Order Parameters. //Phys. Rev. 1965. V.139. P. A160-A167.
11. Reinhard L., Moss S.C. Recent studies of short-range order in alloys-the Cowley theory revisited.// Proceedings of the John M.Cowley Symposium, 5-8 January 1993. 32 p.
12. Кривоглаз М.А. Термодинамика почти полностью упорядоченных твердых растворов.// ДАН СССР.1957. Т. 117. С.213-216; Теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов твердыми растворами. II. Макроскопическая теория.// ЖЭТФ.1957.Т. 3. С.1368-1381.
13. Кривоглаз М.А. Теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов твердыми растворами.III. Учет геометрических искажений решетки.// ЖЭТФ.1958.Т. 34. С.204—218.
14. Clapp P.C., Moss S.C. Correlation functions of disordered binary alloys. I.//Phys. Rev. 1966.V.142. P. 418-427.
15. Moss S.C., Clapp P.C. Correlation Function of Disordered Binary Alloys. III.// Phys. Rev. 1968. V. 171. N.3. P.764-777.

16. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир. 1967. 288 стр.
17. Moss S.C., Clapp P.C. Correlation Function of Disordered Binary Alloys. II.// Phys. Rev. 1968. V. 171. N.3. P.754-763.
18. Massanskii I.V., Tokar V.I., Grishchenko T.A. Pair interaction in alloy evaluated from diffuse-scattering data.// Phys.Rev. B. 1991.V.44. N.9. P. 4647-4649.
19. Reinhard L., Schönfeld B., Kostorz G., Bühner W. Short-range order in  $\alpha$ -brass. Phys. Rev. B. 1990.V.41.No.4. P. 1727-1734.
20. Schönfeld B., Reinhard L., Kostorz G., Bühner W. Short-Range Order and Atomic Displacements in Ni–20 at% Cr Single Crystals.// Phys. Stat. Sol. B. 1988. V.148. 457-471.
21. Schweika W. Haubold H.G. Neutron scattering and Monte Carlo study of short-range order and atomic interaction in Ni<sub>0.89</sub>Cr<sub>0.11</sub>.// Phys.Rev. B.1988. V.37. P.9240-9248.
22. Gerold V., Kern J. The determination of atomic interaction energies in solid solutions from short-range order coefficients- an inverse Monte-Carlo method. //Acta metal. 1987. V. 35. N.2. P. 393-399.
23. Tokar V.I. , Masanskii I.V., Grishchenko T.A. A simple and accurate theory of short-range order in alloys. //J. Phys.: Condens.Matter. 1990.V. 2. N.50. P.10199-120204.
24. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука. 1967. 336 стр.
25. Reinhard L., Robertson J. L., Moss S. C., Ice G. E., Zschack P., Sparks C. J. Anomalous X-ray scattering study of local order in bcc Fe<sub>0.53</sub>Cr<sub>0.47</sub>.// Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 2662 – 2677.
26. Schönfeld B., Traube J., Kostorz G. Short-range order and pair potentials in Au-Ag.// Phys. Rev. B.1992.V. 45. P. 613-622.
27. Rodriguez J.A., Moss S.C., Robertson J.L., Copley J.R.D., Neumann D.A., Major J. Neutron scattering studies of short-range order, atomic displacements, and effective pair interactions in a null matrix <sup>62</sup>Ni<sub>0.52</sub>Pt<sub>0.48</sub> crystal. //Phys. Rev. B.2006. V.74. P. 104115 (1-11).
28. Berlin T. H., Кас М. The spherical model of a ferromagnet.//Phys. Rev. 1952.V. 86. P. 821 – 836.
29. Wilkins S. Determination of long-range energies from the scattering of X-rays by disordered alloys.// Phys. Rev. B .1970. V.2. P. 3935-1252.
30. Wu. D. , Takhir-Kheli R.A. Effective pairwise potentials in copper-gold alloys.// J. Phys. Soc. Japan.1971.V. 31.P. 641-648.
31. Штейнберг А.С. О ближнем порядке в бинарных сплавах.// ФММ.1986. Т.61. В.4. С. 657-665.



32. Takhir-Kheli R.A. Short-range order in disordered binary alloys.// Phys. Rev. 1969.V.188.P.1142-1153.
33. Fosdick L.D. Calculation of order parameters in binary alloy by the Monte-Carlo method.// Phys. Rev. 1959. V.116. No.3. P.565-573.
34. Штейнберг А.С. Ближний порядок в бинарных сплавах твердых металлических растворах замещения с дальнедействующими потенциалами взаимодействия. Автореферат канд. дисс. М. 1983. 18 стр.
35. Metcalfe E., Leake J. An X-ray diffuse scattering study of short-range order in CuAu. //Acta met.1975.V.23.No.9. P.1135-1143.
36. Lin W., Spruell J., Williams R. Short-range order in Au<sub>6</sub>Pd<sub>4</sub> alloy.//Appl. Cryst. 1970. V.3.P.297-305.
37. Lin W., Spruell J. The structure of Ni-Pd solid solutions.// Acta met.1971.V.19. No.5.P.451-461.
38. Binder K., Lebowitz J.L., Phani M.K., Kalos M.H. Monte Carlo study of the phase diagrams of binary alloys with face centered cubic lattice structure. //Acta met. 1981. V.29. P. 1655-1665.
39. Okamoto H., Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Massalski T.B. The Au-Cu (Gold-Copper) System. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987.V.8. P. 454-474.
40. Yu S. Y., Schönfeld B., Kosterz G. Diffuse X-ray scattering of Ag–13.4 at. % Al.//Phys. Rev. B. 1997.V. 56. P. 8535-8541.
41. Asta M., Johnson D.D. Thermodynamic properties of FCC-based Al-Ag alloys.// Computational Materials Science. 1997. V.8. P.64-70.
42. Yu S. Y., Schönfeld B., Kosterz G. Short-range order in h.c.p Ag–Al. //Progr. in Mat. Sc. 2004. V.49. P. 561-579.
43. Neumann J.P. Determination of the ordering in the intermetallic compound Ag<sub>2</sub>Al . //Acta Met. 1966. V.14.P.505-511.
44. Schönfeld B., Ice G.E., Sparks C.J., Haubold H.G., Schweika W., Shaffer L.B. X-ray study of diffuse scattering in Ni-20at.%Cr.//Phys. Stat. Sol.(b) 1994. V.183. P. 79-95.
45. Karmazin L. Lattice parameter studies of structure changes of Ni-Cr alloys in the region of Ni<sub>2</sub>Cr .// Mater. Sci. Engng. 1982. V.54. P. 247-256.
46. Schönfeld B., Engelke M., Ruban A.V. Lack of support for adaptive superstructure Ni<sub>7</sub>Pt: Experiment and first principles calculation.// Phys. Rev. B. 2009.V. 79. P. 064201(1-12).

47. Engelke M., Schönfeld B., Ruban A.V. Near-surface microstructure of Ni-23 at.%Pt: Grazing incidence diffraction and first-principles calculation. //Phys. Rev. B. 2010.V. 81. P. 054205(1-13).
48. Schönfeld B., Engelke M., Ruban A.V. Order and disorder in Ni-Pt crystals.// Solid State Phenomena. 2011. V.172-174. P. 593-601.
49. Engelke M., Schönfeld B. Local arrangement close to Ni-25 at.%Pt: Near-surface and bulk microstructure.// Acta Mat. 2013. V.61. P.5087-5095.
50. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. ASM International. Materials Park. Ohio. 1990. 3589 p.
51. Hirabayashi M., Koiwa M., Yamaguchi S., Kamata K. Atomic short range order in Cu<sub>3</sub>Mn studied by TOF Neutron diffraction.// J. Phys.Soc.Japan. 1978. V.45. No.5.1591-1598.
52. Suzuki H., Harada J. Short-range ordering and ferromagnetic properties of disordered Au<sub>4</sub>Mn alloy.// Acta Cryst. 1982. V. A8.P.522-529.
53. Oshima K. The arrangement of Mn atoms in re-entrant spin glass of FCC Au-Mn alloys.// J.Phys. F: Met. Phys. 1987. V.17. P.1769-1779.
54. Saha D.K., Oshima K.Short-range order in Cu-Pd alloys.//J.Condens. Mat.1992.V.4. P.10093-10102.
55. Saha D.K., Oshima K. Short-range order in Cu-Pt alloys.// J.Condens. Mat. 1993.V.5. P.4099-4110.
56. Williams R.O. Computer program for the simulation of the solid solutions. Report ORNL-5140. 1975. Oak Ridge. 39 p.
57. Gehlen P.C., Cohen J.B. Computer simulation of the structure associated with local order in alloys.//Phys. Rev. 1965. V.139. P. A844 –A855.
58. Clapp P.C. Atomic configuration in binary alloys.// Phys.Rev. 1971.V.4. No.2.P.255-270.
59. Gragg J.E, Cohen J.B. The structures of Guinier-Preston zones in aluminum-5at.%silver.// Acta Metall 1971.V.19. P.507-519.
60. Schönfeld B., Sax C.R., Ruban A.V. Atomic ordering in Au-(42-to 50) at.%Pd: diffuse scattering and first-principles investigation. //Phys. Rev. B. 2012.V.85.P.014204 (1-11)
61. Epperson J.E., Furnrohr P., Ortiz C. The short-range order structure of  $\alpha$ -phase Cu-Al alloys.// Acta Cryst. A .1978.V. 34.P.667-681.
62. Bardhan P., Cohen J.B. A structural study of the alloy Cu<sub>3</sub>Au above its critical temperature.// Acta Cryst. A .1976.V.32.P.597-613.
63. Bessiere M., Lefebvre S., Calvayrac Y. X-ray diffraction study of short-range order in disordered Cu<sub>3</sub>Au alloy. //Acta Cryst.B.1983.V. 39. P.145-153.

64. Schönfeld B., Roelofs H., Kostorz G., Robertson J.L., Zschack P., Ice G.E. Static atomic displacements in Cu-Mn measured with diffuse X-ray scattering.// *Phys.Rev.B.* 2008. V.77. P.144202 (1-8)
65. Schönfeld B., Bucher R., Kostorz G., Zolliker M. Magnetic and atomic short-range order in Cu-rich Cu-Mn. // *Phys. Rev. B.* 2004. V.69.P.224205 (1-9).
66. Pierron-Bohnes V., Lefebvre S., Bessiere M., Finel A. Short range order in single crystal of Fe-19.5at.%Al in the ferromagnetic range measured through X-ray diffuse scattering.// *Acta Metall. Mater.* 1990. V.38. P.2701-2710.
67. Portmann M.J., Schönfeld B., Kostorz G., Altorfer F. Short-range order in Ni-8.4 at.% Au above the miscibility gap.// *Phys. Rev. B.*2002.V.65. P.024110 (1-7).
68. Epperson J.E., Furnrohr P. The local atomic order of a Ni-12.7at.%Al alloy quenched from 1323K. // *Acta Cryst.A.* 1983.V. 39. P.740-746.
69. Lefebvre S., Bley F., Bessiere M., Fayard M., Roth M., Cohen J.B. Short-range order in Ni<sub>3</sub>Fe. // *Acta Cryst.A.* 1980.V. 36. P.1-7.
70. Steiner Ch., Schönfeld B., Portmann M.J. Kompatscher M., Kostorz G., Mazuelas A., Kohlbrecher J., Deme B. Local order in Pt-47at.%Rh measured with X-ray and neutron scattering.// *Phys. Rev. B.* 2005.V. 71. P. 104204 (1-7)
71. Sundalh R., Sivertsen J., Chen T. Effect of local atomic order on the magnetic properties of Au-25at.%Fe.// *Appl. Phys.*1965.V.36.P.1223-1224.
72. Houska C.R., Averbach B.L. Neutron Irradiation Effects in a Copper-Aluminum Alloy.// *J.Appl. Phys.* 1959. V.30. N.10. P.1525-1531.
73. Dupouy J.M., Averbach B.L. Atom arrangements in titanium-molybdenum solid solutions.// *Acta Met.* 1961. V.9.P.755-763.
74. Houska C.R., Averbach B.L. Atom arrangements in some iron-aluminum solid solutions.// *J.Phys.Chem. Solids.* 1962. V.23. P.1763-1769.
75. Кацнельсон А.А., Сафронов П.П., Моисеенко В.Г., Силонов В.М. Ближний порядок и энергии упорядочения в сплавах золото-медь.// *ФММ.*1977. Т. 43. № 1. С. 111-115.
76. Moss S.C. X-ray Measurement of Short-Range Order in Cu<sub>3</sub>Au.// *J. Appl.Phys.*1964. V.35. P.3547-3553.
77. Багдасарян Р.И., Иверонова В.И., Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Хрущов М.М. О существовании ближнего порядка в α-Ag-Al. // *Изв. АН.Армянской ССР. Физика.* 1975. Т.10.С.372-375.
78. Багдасарян Р.И., Кацнельсон А.А. Силонов В.М. Атомный ближний порядок в α-Ag-Zn. // *Кристаллография.* Т.22. В.11.С.191-193.

79. Сафронов П.П., Кацнельсон А.А., Моисеенко В.Г., Силонов В.М., Грешнякова И.С., Силонов А.М. Ближний порядок и энергии упорядочения в сплавах золото-серебро.// ФММ.1977. Т. 43. В. 4. С. 874-882.
80. Flinn P.A., Averbach B.L., Rudman P.S. Local atomic arrangements in gold-nickel alloys.// Acta Met. 1953.V. P.664-673.
81. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А., Попова И.И., Свешников С.В. Температурная зависимость ближнего порядка в сплавах золото-палладий, богатых золотом.// Укр.физ.журн. 1969. Т.14. С.1647-1656.
82. Кацнельсон А.А., Отырба Е.А., Силонов В.М. Ближний порядок в разбавленных твердых растворах замещения Cu-Pt.// Изв.Вузов. 1991. Физика. №5.С.93-95.
83. Веремчук С.А., Кацнельсон А.А., Авдюхина В.М., Свешников С.В. Ближний порядок в сплаве Co-25ат.% Re с гексагональной решеткой.// ФММ.1975. Т. 39. №5. С. 1324-1325.
84. Кацнельсон А.А., Мехрабов А.О., Силонов В.М. Экспериментальное и теоретическое исследование ближнего порядка в сплавах Ni-Os и Co-Os.// ФММ.1979. Т.47. С.993-997.
85. Rudman P.S., Averbach B.L. X-ray determinations of order and atomic sizes in Co-Pt solid solutions.// Acta Met. 1957. V.5. P.65-73.
86. Веремчук С.А., Кацнельсон А.А., Авдюхина В.М., Свешников С.В. Ближний порядок в сплаве Co-25ат.% Re с гексагональной решеткой.// ФММ.1975. Т. 39. №5.С. 1324-1325.
87. Mozer B. Keating D.T., Moss S.C. Neutron Measurement of clustering in the CuNi. // Phys. Rev. 1969. V.175. P.868-877.
88. Walker C.B. X-ray measurement of order in CuPt // J.Appl. Phys. 1952. V.23.P.118-123.
89. Кулиш Н.П., Петренко П.В., Радченко И.Н. Ближний порядок в низкоконцентрированных железоалюминиевых сплавах. //ФММ. Т.41.В.1. С.125-129.
90. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Абу Аль Шамлат Салама. Ближний порядок и характеристическая температура сплавов Fe-2 ат.% W. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. Т.35. № 35. С. 66-71.
91. Силонов В.М, Евлюхина Е.В., Рохлин Л.Л. Ближний порядок и характеристическая температура в сплаве магний с диспрозием.// Вестн. Моск. ун-та. Сер.3: Физика. Астрономия. 1995.Т.36. №5. С.93-96.
92. Генчева Д.С., Кацнельсон А.А., Рохлин Л.Л., Силонов В.М, Хаваджа Ф.А. Исследование ближнего порядка в сплавах магния с эрбием и гадолинием. //ФММ. 1981.Т.51. В.4. 788-793.

93. Силонов В.М., Родин С.Ю. Ближний порядок и характеристическая температура высокотемпературной ГЦК фазы сплава Mn-21at.%Ga. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.3: Физика. Астрономия. 1996. №5. С.92-94.
94. Kidron A., Rudman P.S. An X-ray diffuse scattering study of local order in an H.C.P. Mg-In alloy.// Acta metallurgica. 1963. V. 11. P.1011-1016.
95. Сафронова Л.А., Кацнельсон А.А., Свешников В.С., Львов Ю.М. Ближний порядок в твердых растворах Магний-Индий. //Физ.мет. и металловедение. 1977. Т. 43.С.76-80.
96. Кацнельсон А.А., Сафронова Л.А., Свешников С.В. Концентрационная и температурная зависимости ближнего порядка в гексагональных сплавах.// Физ. Мет. и металловедение. 1976. Т.41.С. 1321-1325.
97. Frantz C., Le Gaer G., Gantois M. Determination des coefficients d'ordre a courte distance de solutions solides polycristallines. Comparaison de deux techniques d'analyse mathematique du profil d'intensite des rayons X diffuses.// J. Appl. Cryst . 1970. V.3. 132-137.
98. Frantz C., Gantois M. Diagramme de transformation dans l'etat solide des alliages Cadmium-Magnesium. Etude quantitative de l'ordre a grande et a courte distance.// J. Appl. Cryst . 1971.V. 4. P. 387-395.
99. Хаваджа Ф.А., Силонов В.М., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в системах Nb-V, Ta-V и Nb-Ta. //Изв. Вузов. Физика. 1977. №4. С.85-88.
100. Khwaja F.A., Brouers F. Short-range order and superconductivity in binary alloys containing V, Nb, Ta. // Phys. Stat.Sol.1987. V.139. 565-571.
101. А.А.Кацнельсон, Дажаев П. Ш. Характер зависимости энергии упорядочения сплава никель-алюминий от межатомных расстояний. //ФММ 1974. Т.37. В.3. С. 625-626.
102. Wagner W., Poerschke R., Axman A. Neutron-scattering studies of electron-irradiated Ni-41.4at.%Cu.// Phys.Rev.B.1980. V.21. N.8. P.3087-3096.
103. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Рукосуев М.Н. Ближний порядок в Ni<sub>3</sub>Fe.// Кристаллография. 1968. Т.3. С.543-545.
104. Кацнельсон А.А, Силонов В.М., Тахир Аббас. Анализ устойчивости твердых растворов Ni-Ir и эффект атомного упорядочения. //ФММ.1985.Т.59. В.1-2.С. 372-378.
105. Кацнельсон А.А. Попова И.И. Об упорядочении в сплавах никель-палладий.// Укр. Физ. Журнал. 1969. Т.14. №10. С.1653-1656.
106. Abbas T., Khawaja F.A. Local atomic ordering in Nickel based Ir and Rh alloys.// Solid State Commun. 1984. V. 49. № 7. P. 641-644.
107. Хаваджа Ф.А., Силонов В.М., Ковальчук А.А. Локальный порядок в системе Ni-Ta.// Изв. Вузов 1976. С.21-25.

108. Кацнельсон А.А., Алимов Ш.А., Дажаев П.Ш., Силонов В.М., Ступина Н.Н. Локальное упорядочение и электрическое сопротивление сплавов Ni-W и Pd-Co. //ФММ. 1968. Т.26. В.6. С.987-995.
109. Кацнельсон А.А., Ступина Н.Н. Диффузное рассеяние и локальное распределение атомов в сплаве Pd-15at.%Co.// Укр.Физ. Журнал. 1969. Т.14. №10. С. 1650-1652.
110. Ольшанская Э.Я., Некрасов Ю.В., Уманский Я.С. Исследование порядка в сплаве W-44at.%Mo методом измерения диффузного рассеяния рентгеновских лучей.// Изв. АН СССР. Сер.Физ. 1962. Т.26. С.349-351.
111. Бернгард В.Б., Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Хрущов М.М. Ближнее расслоение в сплавах с ГПУ решеткой титан-цирконий, титан-гафний и цирконий-гафний. //ФММ. 1981.Т.52. В.2. С.357-364.
112. Харрисон У. Псевдопотенциальная теория металлов. М: Мир. 1968. 366 с.
113. Силонов В.М. Межатомные корреляции в твердых растворах металлов. Дисс. доктора физ.-мат. наук. МГУ. 1990. 338 с.
114. Animalu A.O.E., Heine V. The screened potential for 25 elements. // Phil.Mag. 1965.V. 12. P. 1249-1270.
115. Katsnelson A.A., Silonov V.M., Khwaja F.A. Electronic theory of short range in alloys using pseudopotential approximation and its comparison with experiments.// Phys. Stat. Sol. (b) 1979. V.91. P.11-33.
116. Силонов В.М., Хрущов М.М., Кацнельсон А.А. Расчет энергии упорядочения и характеристических функций сплавов Ni-Pt и Co-Pt с помощью модельного потенциала. // ФММ.1976. Т.41. В. 4. С. 698-701.
117. Багдасарян Р.И., Силонов В.М., Кацнельсон А.А. Расчет ближнего порядка в  $\alpha$ -Ag-Zn методом псевдопотенциалов.// Изв.Арм.ССР. Физика. 1976.Т.11.№5.С.407-409.
118. Хаваджа Ф.А., Силонов В.М., Кацнельсон А.А. Анализ ближнего порядка в сплавах V, Nb, Ta на основе модельного потенциала.// Изв. Вузов.Физика. 1976.Т.1. С.97-101.
119. Khwaja F.A., Silonov V.M., Katsnelson A.A., Krushov M.M. A pseudopotential approach to the electronic theory of short range order.// Phys. Stat. Sol. (b) 1977. V.52. No.2. P.701-704.
120. Khwaja F.A., Katsnelson A.A., Silonov V.M. Many electron effects on the characteristics of short range order in the pseudopotential approximation.// Phys. Stat. Sol. (b) 1978. V.88. P.477-483.
121. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Хаваджа Ф.А. Связь электронной структуры с процессами упорядочения в сплавах переходных металлов, их сплавов и

- интерметаллических соединений.//Материалы II Международного симпозиума ISESMA. 1979. Киев: Наук. Думка. С. 72-75.
122. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Хрущов М.М., Хаваджа Ф.А. Псевдопотенциальная теория ближнего порядка и ее сравнение с экспериментом. //В кн.:Сб.трудов 5-го Всесоюзного совещания по упорядочению атомов и влиянию упорядочения на свойства сплавов. Томск: Изд-во Томского ун-та. 1978. С.5-11 .
  123. Silonov V.M., Khwaja F.A. et. al. Short range in alloys of Ni with the elements of group VIII in the periodic table.// Collected abstracts eleven international congress of crystallography. Warsawa. Poland. 1978. P. 325.
  124. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Хаваджа Ф.А. Терия расчета характеристик ближнего порядка в произвольной координационной сфере в приближении псевдопотенциала и ее применение к исследованию сплавов Ni-Pt, Ni-Fe и Al-Zn.// ФММ. 1980. Т.49. В.1. С. 51-58.
  125. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Силонов В.М., Мехрабов А.О. и др. Метод псевдопотенциала в теории упорядочения.// В кн. Физика и химия твердого тела. М.: Изд-во Моск.ун-та. 1979. С.54-65.
  126. Кацнельсон А.А., Сафронова Л.А., Силонов В.М. Энергии упорядочения в сплавах Mg-In и Mg-Cd, расчет методом псевдопотенциала и сопоставление с экспериментом. // Вестн. Моск.Ун-та. Физика. Астрономия.1981. Т.22. №4. С.44-47.
  127. Кацнельсон А.А., Силонов В.М. Расчет параметров ближнего порядка в сплавах Cu-Au.// Изв. Вузов. Физика. 1981. №3. С.113-114.
  128. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Аббас Т. Теоретическое и экспериментальное исследование ближнего порядка в сплавах Ni-Ir. //Изв. Вузов. Физика. 1984. №6. С.29-32.
  129. Кацнельсон А.А., Прозоров А.Н., Силонов В.М. Ближний порядок в сплавах Ni-Rh и Pd-Pt.// ФММ.1984. Т.57. В. 5. С. 935-991.
  130. Силонов В.М., Салех Х.М. Ближний порядок в разбавленных сплавах Ni-Nb и Ni-Ta.// ФММ.1990. Т.4. С. 124-126.
  131. Deegan R.A. Alternative transition metal potential. //Phys. Rev. 1969. V.168. N.3. P.1170-1172.
  132. Heine V. S-d interaction in transition metals. //Phys.Rev. 1967. V.153. N.3. P.673-662.
  133. Animalu A.O.E. Electronic structure of transition metals.I. Quantum defects and model potentials.// Phys.Rev. 1973. V. 8. N.8. P. 3542-3554.

134. Animalu A.O.E. Electronic structure of transition metals.II.// Phys.Rev. 1973.V. 8. N.8. P. 3555-3554.
135. Бернад В.Б. Фазы Курнакова в системе никель-иридий.// Вестник МГУ. Химия. 1976. В.6. С.696-791.
136. Warren B.E., Averbach B.L., Roberts B.W. Atomic Size Effect in the X-ray Scattering by Alloys.// J.Appl.Phys. 1951.V. 22. P.1493-1946.
137. Германов Е.П., Шиврин О.Н. Размерный эффект в сплавах магний-кадмий.// ФММ. 1970. Т. 30. №4. С.892-894.
138. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Размерный эффект на рентгенограммах поликристаллов.// ФММ.1961.Т.11. В. 1. С.40-45.
139. Houska C.R., Averbach B.L. Diffuse X-Ray Scattering in Powder Patterns Arising from Static Displacements in Cubic Solid Solutions.// Journal of Applied Physics.1959.V. 30. P. 1532-1534.
140. Кривоглаз М.А. Влияние геометрических искажений на распределение интенсивности фона на рентгенограмме или нейтронограмме.// ФММ.1959. Т.8. В. 4. 514-530.
141. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Силонов А.М. Использование метода регуляризации для определения параметров ближнего порядка из диффузного рассеяния рентгеновских лучей.// Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л. 1977.
142. Borie B., Sparks C.J.Jr. The interpretation of intensity distributions from disordered binary alloys. //Acta Cryst. A. 1971. 27. P.198-201.
143. Georgopoulos P., Cohen J.B. The determination of short range order and local displacements in disordered binary solid solutions.// J.Phys. 1977.V.38. N.12. P.C7-191-196.
144. Gragg J.E., Hayakawa M., Kohen J.B. Errors in quantative analysis of diffuse scattering from alloys. //Appl. Cryst. 1973. V.6. P.59-66.
145. Tibbals J.E. The separation of displacement and substitutional disorder scattering a correct for structure factor ratio variation.// J.Appl. Cryst. 1975. V.8. P.111-114.
146. Schönfeld B. Local atomic arrangements in binary alloys.// Progress in Material Science. 1999. V.44. P.435-543.
147. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка. 1983. 408 с.
148. Begbie G.H., Born M. Thermal scattering of X-rays by crystals. I. Dynamical foundation.// Proc. Roc.Soc. A.1947.V.188. P.179-188.



149. Кацнельсон А.А., Крисько О.В., Силонов В.И., Скоробогатова Т.В. Учет эффектов статических смещений атомов в диффузном рассеянии поликристаллическими ГЦК и ОЦК сплавами.// Деп. №4751.-М.:ВИНИТИ. 1983. 61 с.
150. Бернард В.Б., Веремчук С.А., Кацнельсон А.А., Куприна В.В. О существовании ближнего порядка в гексагональном твердом растворе кобальт-иридий.// ФММ. 1974. Т. 37. №2. С. 215-218.
151. Кривоглаз М.А, Тю Хао. Статические искажения и диффузное рассеяние рентгеновских лучей в твердых растворах с гексагональной плотноупакованной решеткой.// Металлофизика.1968. Т. 24. С. 63-83.
152. Силонов В.М., Евлюхина Е.В., Крисько О.В. Влияние межатомных корреляционных эффектов на ближний порядок в поликристаллических ГПУ-сплавах.// ФТТ. 1999. Т.41. С.2109-2115.
153. Warren В.Е. Powder pattern diffuse intensities from multiple scattering. //J. Appl. Phys. 1959.V. 30. N.7. P. 1111-1112.
154. Hubbell J.H., Veigeel W.J., Briggе E.A. Atomic form-factors, incoherent scattering function and photon scattering cross section.// J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4. N.3. P.471-558 .
155. Миркин Л.И.Справочник по рентгеноструктурному анализу.М.:1961. 863 с.
156. Cromer T., Liberman P.J. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays. // Chem. Phys. 1970.V. 53. N.5. P. 1891-1898.
157. Borie В. Temperature diffuse scattering for cubic powder pattern.//Acta Cryst.1968.V.14. P. 566-568.
158. Кацнельсон А.А., Попова И.И. Тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей поликристаллов с гексагональной решеткой. // Изв. вуз. Физика. 1974. Т. 5. С. 132-134.
159. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattice.// Oxford University Press. New York. 1954. 488 p.
160. Squires G. L. The relation between the interatomic forces and the frequencies for symmetry phonons in cubic crystals. // Arkiv Physics.1963. V. 25. P. 21-32.
161. Gilat G., Nicklow R.M. Normal vibrations in aluminum and derived thermodynamic properties.// Phys. Rev. 1966. V.143 (2). P. 487-494.
162. Collins M.F. Lattice dynamics of magnesium.// Proc. Phys. Soc.1962. V.80. P.362-372.
163. Shukla R.C. Simple method of deriving the elements of the tensor-force matrix for monoatomic cubic crystals.// J.Chem. Phys.1966. V. 45. P.4178-4181.
164. Begbie G.H. Thermal scattering of X-rays by crystals II. The thermal scattering of cubic and close-packed hexagonal lattices.// Proc. Roy. Soc.1947. V.A188. P.189-183.

165. Slutsky L., Garland C.W. Lattice dynamics of hexagonal close packed metals.// J. Chem. Phys.1962.V. 26. P.787-793.
166. De Launay J. The theory of specific heats and lattice vibrations.// Solid State Physics. 1956.V.2. P.219-303.
167. Shyam R., Upadhyaya S.C., Upadhyaya J.C. First-principles calculation of the lattice dynamics of the  $\text{Co}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$  alloy.// Phys.Stat.Sol.B.1990. V.161. P. 565-574.
168. Khanna R.N., Rathore R.P.S. Phonon dispersion in alkali metals.// Nuovo cimento. 1979. Vol. 54B. N.1. P.171-184.
169. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М: ГИЛ. 1963. 312 с.
170. Портной К.И., Богданов В.И., Фукс Д.Л. Расчет взаимодействия и стабильности фаз. М.:Металлургия. 1981. 248с.
171. Upadhyaya J.C., Verma M.P. Study of phonon dispersion in hcp metals with central pair potential representing ion-ion interactions.// Phys.Rev. B. 1973. V.8.N.2.P.593-598.
172. Cavalheiro R., Shukla M.M. Extended de Launay model for the lattice dynamics of HCP metals.// Nuovo cimento. 1975. V. 30B(1). P. 163-181.
173. Shyu W.M., Gaspari G.D. Screened interionic potential of the simple metals. // Phys.Rev. 1968. V.170. P.687-693.
174. Upadhyaya S.C., Upadhyaya J.C, Shyam, R. Model – potential study of the lattice dynamics and elastic constants of the  $\text{Ni}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}$  alloy.// Phys.Rev.1991.V.44. P. 122-129.
175. Rayne J.A. Elastic constants of palladium from 4.2-300°K.// Phys. Rev. 1960.V.118. P.1545-1549.
176. Ghatak A.K., Kothari L.S. Introduction to lattice dynamics. Addison Wesley, London.1972. 234 p.
177. Singh N. Phonon dispersion curves in iron-based fcc alloys using microscopic force constants.// Phys. Rev. B. 1990. V. 42( 14). P.8882-8884.
178. Harrison W.A., Wills J.M. Interionic interaction in simple metals.// Phys.Rev.B. 1982.V.35. P. 5007-5017.
179. Singh N., Banger N. S., Singh S. P. Phonon spectra and isothermal elastic constants of transition metals: A dynamical treatment. // Phys. Rev. B. 1988.V.38 (11). P.7415-7420.
180. Khwaja F.A., Razmi M.S.K. Calculation of binding energies and elastic constants of Cu, Ag, and Au using a one-parameter model potential.// Phys. Stat. Sol. B. 1986.V.138. P. K95-99.
181. Goens E. Haptelastizitatskonstanten des einkristalls von kupfer, gold and blei.// Physikalische Zeitschrift. 1936. V.37. P.321-327.

182. Bacon B., Smith S.C. Single crystal elastic constants of silver and copper alloys. // *Acta metall.* 1956. V.4. P.337-341.
183. Rayne J. A., Chandrasekhar B. S. Elastic constants of iron from 4.2 to 300K.// *Phys. Rev.* 1961.V. 122(6). P.1714-1716.
184. Leonov I., Poletaev A. I., Anosimov, D. Vollhardt V. I. Calculated phonon spectra of paramagnetic iron at the  $\alpha$ - $\gamma$  phase transition.// *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 020401(R)-1-4.
185. Zaretsky J., Stassis C. Lattice dynamics of  $\gamma$ -Fe *Phys.*// *Rev. B.*1987. V.35(9). P. 4500-4502.
186. Силонов В.М., Глянченко И.А. Расчет упругих постоянных металлов с гексагональной плотной упаковкой.// *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 3: Физика. Астрономия.* 1998. №3. С. 38-40.
187. Slutsky L., Garland C.W. Elastic constants of magnesium from 4.2K to 300 K.// *Phys. Rev.* 1957. V.107. P.972-976.
188. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости. Киев: Наук. Думка. 1982. 286 с.
189. Magana L.F., Vazquez G.J. Ab initio calculation of the elastic constants of magnesium.// *J.Phys.: Condenc. matter* .1995. V.7. P. L393-L396.
190. Maliszewski E., Sosnovski J., Bednarski S., Szachor A., Holas A. Lattice dynamics of  $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$  system.// *J.Phys. F.*1975. V. 5. P.1455-1465.
191. Sato M., Grier B.N., Shapiro S.M., Miyajima H. Effect of magnetic ordering on the lattice dynamics of FCC  $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$ . // *J.Phys. F.*1982.V.12. P. 2117-2129.
192. Shapiro S.M., Moss S.M. Lattice dynamics of face-centered-cubic  $\text{Co}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ .// *Phys. Rev. B.* 1977. V.15(5). P. 2726-2730.
193. Moriarty J.A. Total energy of copper, silver, and gold.// *Phys. Rev.B.* 1972. V.6(4). P.1239-1252.
194. Ashcroft N.W. Electron-ion pseudopotentials in metals.// *Phys.Lett.*1966. V. 23.P. 48-50.
195. Ashcroft N.W., Langreth D.C. Compressibility and binding energy of the simple metals.// *Phys. Rev.* 1967. V. 155. P. 682-685.
196. Nash H.C., Smith C.S. Single-crystal elastic constants of lithium. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1959. V.9. P. 113-118.
197. Xie Y., Zhang J. Atomistic simulation of phonon dispersion for body-centered cubic alkali metals.// *Can.J.Phys.* 2008. V.86. P. 801-805.
198. Huntington H.B. The elastic constants of crystals.// *Solid State Physics.*1958.V. 7.P.213-215.
199. Marquart W.R., Trivisonno J. J. Low temperature elastic constants of potassium.// *Phys. Chem. Solids.*1965. V. 26.P. 273-278.

200. Gutman E.J., Trivisonno J. Temperature dependence of the elastic constants of rubidium. // J. Phys. Chem. Solids .1967.V.28.P. 805-809.
201. Kollarits F.J., Trivisonno J. Single-crystal elastic constants of cesium. // J. Phys. Chem. Solids.1968. V.29. P.2133-2139.
202. Rayne J. A. Elastic constants of  $\alpha$ -brasses: variation with solute concentration from 4.2-300K. // Phys. Rev. 1958. V.112. P.1125-1230.
203. Lekkerly J.T. Measurements of elastic moduli of face-centered cubic alloys of transition metals.// J.Phys. F. 1981. V.11. P.1991-1996.
204. G.Hausch, H.Warlimont. Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face centered cubic Fe-Ni invar alloys.// Acta Met. 1973. V. 2. P.401-409.
205. Einspruch N.G., Claiborne L.T. Elastic constants of 73.8%Ni, 26.2%Fe ferromagnetic alloy.// J.Appl. Phys. 1964. V.35. P. 173-176.
206. Bower D.I., Claridge E., Tsong I.S. Low-temperature elastic constants and specific heat of F.C.C. nickel-iron alloys.// Phys.Stat.Sol. 1968. V.29. P.617-625.
207. Salmuter V.K., Stangler F., Elastizitat U. Plastizitat eines austenitischen Chrom –Nickel-Stahls.// Zeitschrift fur Metallkunde. 1960. V.51. P. 544-550.
208. Bradfield G. J. Comparison of the elastic anisotropy of two austenitic steels.// Iron and Steel Inst. 1964. V.202. P.616-621.
209. Силов В.М. Таблицы формфакторов псевдопотенциалов Анималу.// Деп. ВИНТИ №1171-76. М.1976. 24 с.
210. Chen Q., Sundman B. Calculation of Debye temperature for crystalline structures – a case study on Ti, Zr, and Hf.// Acta mater. 2001. V.49. P. 947-961.
211. Brockhouse B. N., Arase T., Gaglioti G., Rao K. R., Woods A. D. B. Crystal Dynamics of Lead.I. Dispersion Curves at 100K.// Phys. Rev. 1962.V. 128(3).P. 1099 -1120.
212. Petry W. , Heiming A. , Trampenau J. Alba M., Herzig C., Schober H.R., Vogl G. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. // Phys.Rev., 1991. V.43. P. 10933-10947.
213. Heiming A., Petry W., Trampenau J. Alba M., Herzig C., Schober H.R., Vogl G. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals.II. bcc zirconium, and model case of dynamical precursors of martensitic transitions // Phys. Rev., 1991. V.43. P.10948-10962.
214. Gutholf F., Petry W. , C.Stassis, Heiming A., Hennion B., Herzig C., Trampenau J. Phonon dispersion of bcc La. // Phys. Rev. 1993.V.47. P. 2563-2572.
215. Mizuki J., Stassis C. Lattice dynamics of bcc Cs.// Phys. Rev. B.1986.V. 34. P. 5890-5893.
216. Minkiewicz V.J., Shirane G., Natans R. Phonon dispersion for iron.// Phys.Rev. 1967. V.162. P.528-531.

217. Birgeneau R.J., Cordes J., Dolling G., Woods A.D.B. Normal modes of vibration of nickel. // Phys. Rev. 1964. V.136. P. A1359-1365.
218. De Klerk. J. Ultrasonic wave propagation in a nickel single crystals.// Proc. Phys. Soc.(London). 1959. V.73. P. 337-345.
219. Maliszewski E., Bernardski S. Lattice dynamics of NiFe and Ni crystals.// Phys. Stat. Sol. (b) 1997. V. 200. P.435-444.
220. Sinha S.K., Brun T.O., Muhlestein L.D., Sacurai J. Lattice Dynamics of Yttrium at 295 K.// Phys. Rev. B. 1970.V.1.P.2430-2441.
221. DeWames R.E., Wolfram T., Lehman G.W. Lattice Dynamics, and Debye-Waller Factors for Be and Zn Using a Modified Axially Symmetric Model.// Phys. Rev. 1965.V.138.P. A717-A728.
222. Simmons G., Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: handbook. MIT. Cambridge. Mass. 1971. 370 p.
223. Iyengar P.K., Venkataram G., Vijiagargharan P.K., Roy A.P. Lattice Dynamics, Pergamon Press. Oxford. 1965.
224. Iyengar P.K., Venkataram G., Vijiagargharan P.K., Roy A.P. Inelastic Scattering of neutrons.// International Atomic Energy Agency. 1965.V.1. P.153-156.
225. Hearmon R.F.S. Landolt-Bernstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology New Series. III/18. Springer. Berlin. 1979.
226. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Влияние пластической деформации на ближний порядок в сплавах Ni-Pt.// ФММ. 1963. Т. 16. №5. С. 787-789.
227. Кацнельсон А.А. Концентрационная зависимость ближнего порядка в сплавах Ni-Pt // Кристаллография. 1965. Т.10. В.3. С. 330-334.
228. Mc Magnus G.M. Short-range order in some nickel-base alloys.// J.Appl.Phys. 1965. V.6. N. 11. P. 3631-3633.
229. Ammons A.M., Spruelly J.E. Local arrangements in nickel-10 atomic percent tungsten alloy.// J.Appl.Phys. 1968. V.39. N. 8. P. 3682-3688.
230. Силонов В.М. Исследование атомного упорядочения в системах Ni-W, Ni-Mo, Ni<sub>3</sub>(Fe,W) и Ni<sub>3</sub>(Fe, Mo) Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ. 1973. 220 с.
231. Силонов В.М. Введение в статическую и электронную теорию металлических твердых растворов. М.: Изд-во МГУ. 1983. 84 с.
232. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.:Машиностроение.1997. 1574 с.

233. Орлова И.В., Половников В.А. Экономико-математические методы и модели: компьютерное моделирование. М.:Вузовский учебник. 2007. 365 с.
234. Bucher E., Brinkman W.F., Maita J.P., Cooper A.S. Properties of the Ni-Ir Alloy System// Phys. Rev. 1970. V. B1. P. 274 -277.
235. Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Аббас Т. Исследование фазовых превращений в сплавах Никель-Иридий, Магний-Гольмий, Магний-Тербий// М.:Депонирована № 3521-82. 42 с.
236. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А.,Силонов В.М. Некоторые систематические ошибки в определении параметров ближнего порядка.//Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Т. XIV. 1974.
237. Дорофеев Ю.А., Меньшиков А.З., Сидоров С.К. Исследование атомной и спиновой корреляции в сплавах железо- палладий. I.// ФММ, 1975. Т.40. В.5. С. 278-282.
238. Дорофеев Ю.А., Меньшиков А.З., Сидоров С.К. Исследование атомной и спиновой корреляции в сплавах железо- платина. II.// ФММ.1975. Т.40. В.6. С. 1178-1183.
239. Crashaw T.E. The ordering of iron-aluminum and iron-silicon alloys studied by the Mossbauer effect. //Physica. 1977. BC-86-BC-88. Part 18. P. 391-392.
240. Рыженко Б.В., Эльпер В.Я., Сидоренко Ф.А., Гельд П.В. Сборник “Физические методы исследования твердого тела”.1977. В.2. С.38-42.
241. Le Lang Khoi, Veillet P., Campbel I.A. Short-range order in dilute alloys.// J.Phys. F, 1975. V. 5. L203-L206.
242. Власова Е.Н., Иверонова В.И. Диффузное расеяние рентгеновских лучей и реальная структура равновесных твердых растворов.//ФТТ.1963. Т.1. С. 254-259.
243. Иверонова В.И., Минаев А.И., Силонов В.М. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и температурная зависимость теплоемкости железоалюминиевых сплавов.// ФММ. 1972. Т.33. В.5. С.978-983.
244. Кацнельсон А.А., Полищук Е.В. Энергетические характеристики атомного упорядочения железа с алюминием.// ФММ. Т.36. В.2. С. 321-325.
245. Семеновская С.В., Синявская Ж.Б., Сеничкин А.П. Определение энергетических и термодинамических характеристик сплавов Fe-Al методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей//Кристаллография. 1973. Т.18. С. 548-556.
246. Ericsson T., Cohen J.B. Clustering in Fe-3.9 at.% Mo.// Acta Cryst. 1971.С. A27. N.2. P. 97-109.

247. Ericsson T., Linde S., Cohen J.B. A comparison of linear and volume analyses for the local-order parameters in two binary body-centred cubic alloys.// J. Appl. Cryst.1971. V.4. N.1. P. 31-36.
248. Власова Е.Н. Винтайкин Е.З. Исследование тонкой структуры сплавов Fe-Pt.// ФММ. 1969. Т.27. С. 631-635.
249. Ильина В.А., Крицкая В.К., Курдюмов Г.В., Осипьян Ю.А., Стеллецкая Т.И. Изучение зависимости сил связи от состояния кристаллов в металлах и твердых растворах.// ФММ. 1957.Т.4. В.3. С.417-431.
250. Nikitin S.A., Annaorazov M.P., Bodryakov V.Y., Tyurin A. Giant anomalies of the Young's modulus and internal friction of FeRh alloy above the AFM-FM transition point.// Phys. Lett. A. 1993. V.176. p.275-278.
251. Nikitin S.A., Myalikguliev G., Tishin A. The magnetocaloric effect in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> compound. // Phys. Lett. A. 1990. V.148, p.363-366.
252. Силонов В.М. Физика сплавов. 1993, М.:Изд-во МГУ.158 с.
253. Zwell L., Speich G.R., Leslie W.C. Effect of Co, Cr, Ir, Pt, Re, Rh and Ru on lattice parameter and density of alpha iron.//Met. Trans. 1973.V.4. N.8. P.1990-1992.
254. Batterman B.N. X-ray Study of Order in the Alloy CuAu<sub>3</sub>.// J.Appl.Phys. 1957. V.28. P.556-561.
255. Roberts B.W. X-ray Measurement of Order in Cu-Au.// Acta Met. 1954. V.2. P. 597-603.
256. Cooper M.J. Dispersion corrections for X-ray scattering of atoms for Ag K<sub>α</sub> and Co<sub>α</sub> radiations. // Acta Cryst. 1963. V.16. P.1067-1069.
257. Rhines F.N., Bond W.E., Rummel R.A. Constitution of order alloys of the system copper-gold.// Trans.ASM. 1955.V.47. P.578-597.
258. Бартеңьев О.В. Фортран для профессионалов. Математическая библиотека IMS. Часть 2. М: Диалог-МИФИ. 2001. 320 с.
259. Powell M.J.D. Restart procedures for the conjugate gradient method.// Mathematical Programming. 1977. V. 12. P. 241-254.
260. Тахир Аббас.“Исследования фазовых превращений в сплавах с никель-иридий, магний-гольмий и магний-тербий.” Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ. 1981.
261. Силонов В.М.,Евлюхина Е.В., Рохлин Л.Л. Исследование ближнего порядка в сплавах магния с тербием. // Изв. вузов. Физика.1966. №7. С.26-30.
262. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л. Новые конструкционные магниевые сплавы с редкоземельными металлами. // Конструкционные и жаропрочные материалы для новой техники. М.: "Наука". 1978. С.78-91.

263. Rudman P.S. A new role for vacancies in solid solutions.//Acta Met.1962. V.10. P. 1116 -1118.
264. Herbstein F.H., Averbach B.L. The structure of lithium-magnesium solid solutions –II: Measurements of diffuse X-ray scattering.// Acta Met. 1956. V. 4. P. 414-420.
265. Cook H.E., De Fontane D. On the elastic free energy of solid solutions-I. Microscopic theory.// Acta Metallurgica.1969. V. 17. P. 915-924.
266. Kanzaki H. Point defects in face-centred cubic lattice-I. Distortion around defects.// J. Phys. Chem. Solids. 1957. V.2. P. 24-36.
267. Gurskii Z., Khokhlov Yu. Microscopic theory of atomic displacements in substitutional binary alloys.// J.Phys.: Condens. Matter .1994.V.6. P.8711-8724.
268. Yukhnovski I. R., Gurskii Z. A., Gushak Ya. G. Calculation of the free energy and pair correlation functions of disordered binary alloys by the method of collective variables. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991.V. 163. P.107-118.
269. Gurskii Z. A., Gushak Ya. G. Lattice dynamics of binary alloys.// Phys. Stat. Sol. (b) 1990.V.157. P. 557 -566.
270. Кривоглаз М.А., Тихонова О.О. Теория Розсіяння рентгенівських променів сплавами проникнення.// Укр. Фіз. Журн.1960.Т. 5. С. 174-189.
271. Khachaturyan A.G., Shatalov G.A. Stress-induced interaction energies and determination of the atomic structure of ordered b.c.c. interstitial solutions, and of superlattices in tantalium. //Acta Met. 1975.V. 23. P. 1089-1102.
272. Khachaturyan A.G. Ordering in substitutional and inrestitial solid solutions.//Progress in Material Science.1978.V. 22.P.1-150.
273. Blanter M.S., Khachaturyan A.G. Stress-induced interaction of pairs of point defects in bcc solutions.// Metallurgical Transactions A.1978.V. 9 P. 753-762.
274. Беленький А.Я. Деформационное взаимодействие внедренных атомов. Метод псевдопотенциала.// ФММ.1977. Т.44. В.4. 737-745.
275. Силонов В.М., Крисько О.В., Родин С.Ю. Расчет деформационного вклада в энергию парного взаимодействия атомов углерода в ОЦК решетке железа.// Вестник Моск. Ун-та. 1994. Т.35. №3. С. 92-94.
276. S.Froyen, C.Herring. Distribution of interatomic spacing in random alloys.//Journal of Applied Physics. 1981. V.52.P.7162-7173.
277. Энхтор Лхамсүрэнгийн. Ближний порядок в сплавах Fe-Re, Fe-Rh и Ni-W. Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ. 1996. 168 с.



278. Кацнельсон А.А., Мехрабов А.О.О., Силонов В.М. О вкладе размерного эффекта в энергетические и структурные характеристики упорядочения, рассчитанные методом псевдопотенциала. //ФММ. 1976. Т.2, В.2, С. 279-283.
279. Flinn P.A., Averbach B.L., Cohen M. Local atomic arrangements in gold-nickel alloys.// Acta Met. 1953.V.1. 664-673.
280. Jiang X., Ice G.E., Sparcs C.J., Robertson L., Zschack P. Local atomic order and individual pair displacements of  $\text{Ni}_{46.5}\text{Fe}_{53.5}$  and  $\text{Ni}_{22.5}\text{Fe}_{77.5}$  from diffuse X-ray scattering studies. Phys. Rev.B // 1996. V. 54. P. 3211-3227.
281. Lefebvre S., Bley F., Fayard M., Roth M. Neutron diffuse scattering investigation of different states of local order in  $^{62}\text{Ni}_{0.765}\text{Fe}_{0.235}$ . //Acta Metallurgica. 1981.V.29. 749-791.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

**Приложение I.** Вывод элементов динамической матрицы для ОЦК структур в модели Де Лане. В модели Де Лане [166] учитываются силовые постоянные Гука радиальных и тангенциальных сил межатомного взаимодействия. Для расчета упругой силы, которая действует между атомом  $O$ , находящимся в начале отсчета, и его соседом с индексом  $n$  нужно рассмотреть их относительное смещение. Возьмем единичный вектор  $\boldsymbol{\varepsilon}_n$ , который направлен вдоль линии, соединяющей равновесные положения этих атомов (Рис.П.1.1). Обозначим через  $\alpha_n$  постоянную Гука силы взаимодействия этих атомов, которую можно назвать радиальной силовой постоянной. На Рис. П.1 вектора  $\boldsymbol{s}_0$  и  $\boldsymbol{s}_n$  соответственно означают смещения атомов  $O$  и  $n$  из положений равновесия. Если  $\boldsymbol{s}_0 - \boldsymbol{s}_n = 0$ , то расстояние между этими атомами не будет меняться. Общем случае расстояние между атомами меняется, и компонента этого изменения вдоль  $\boldsymbol{\varepsilon}_n$  будет  $\boldsymbol{\varepsilon}_n \cdot (\boldsymbol{s}_0 - \boldsymbol{s}_n)$ . Поэтому радиальная упругая сила, действующая на атом  $O$  от атома  $n$ , равна  $\boldsymbol{F}_n = -\alpha_n [\boldsymbol{\varepsilon}_n \cdot (\boldsymbol{s}_0 - \boldsymbol{s}_n)] \boldsymbol{\varepsilon}_n$ . Если обозначить направляющие косинусы вектора  $\boldsymbol{\varepsilon}_n$  через  $\lambda_n, \mu_n, \nu_n$ , то компоненты силы  $\boldsymbol{F}_n$  будут равны согласно [166]:

$$\begin{aligned} X_n &= -\alpha_n \lambda_n [\lambda_n (u_0 - u_n) + \mu_n (v_0 - v_n) + \nu_n (w_0 - w_n)]; \\ Y_n &= -\alpha_n \mu_n [\lambda_n (u_0 - u_n) + \mu_n (v_0 - v_n) + \nu_n (w_0 - w_n)]; \\ Z_n &= -\alpha_n \nu_n [\lambda_n (u_0 - u_n) + \mu_n (v_0 - v_n) + \nu_n (w_0 - w_n)], \end{aligned} \quad (\text{П.1.1})$$

где  $u_0, v_0, w_0$  –компоненты вектора  $\boldsymbol{s}_0$ ;  $u_n, v_n, w_n$  – компоненты вектора  $\boldsymbol{s}_n$ . Компоненты  $X_n, Y_n, Z_n$  радиальной упругой силы, действующей на атом  $O$  от атома с индексом  $n$ , входят в уравнения движения вдоль осей координат:

$$M\ddot{u}_0 = \sum_n X_n; \quad M\ddot{v}_0 = \sum_n Y_n; \quad M\ddot{w}_0 = \sum_n Z_n, \quad (\text{П.1.2})$$

где  $M$  –масса иона, сумма берется по всем  $n$ -ым соседним атомам.

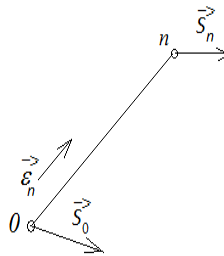


Рис. П.1. Смещения атомов с индексами  $0$  и  $n$  из положений равновесия

Для учета тангенциальных сил нужно выразить компоненты смещений векторов  $\boldsymbol{s}_0$  и  $\boldsymbol{s}_n$ , которые перпендикулярны линии, соединяющей равновесные положения атомов с индексами  $O$

и  $n$ . Сначала рассмотрим вектор  $s_0$ . Компонента этого вектора, перпендикулярная к линии соединения равновесных положений рассматриваемых атомов, дается как  $\boldsymbol{\varepsilon}_n \times \mathbf{s}_0$ . Но это векторное произведение перпендикулярно к плоскости умножаемых векторов. Если дополнительно векторно умножим  $(\boldsymbol{\varepsilon}_n \times \mathbf{s}_0) \times \boldsymbol{\varepsilon}_n$ , получим нужное направление и величина  $|\boldsymbol{\varepsilon}_n \times \mathbf{s}_0|$  сохранится. В целом, результат относительных смещений рассматриваемых атомов будет  $[\boldsymbol{\varepsilon}_n \times (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}_n)] \times \boldsymbol{\varepsilon}_n$  и упругая сила выразится в виде [166]:

$$\mathbf{F}_n = -\beta_n [\boldsymbol{\varepsilon}_n \times (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}_n)] \times \boldsymbol{\varepsilon}_n, \quad (\text{П.1.3})$$

где  $\beta_n$  - тангенциальная силовая постоянная между атомами с индексами  $0$  и  $n$ .

Применяя формулу  $A \times (B \times C) = B(A \cdot C) - C(A \cdot B)$ , получим

$$\mathbf{F}_n = -\beta(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}_n) + \beta[\boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}_n)]\boldsymbol{\varepsilon}_n, \quad (\text{П.1.4})$$

которое в виде компонентов можно представить в виде [166]:

$$\begin{aligned} X_n &= -\beta_n \{u_0 - u_n - \lambda_n [\lambda_n(u_0 - u_n) + \mu_n(v_0 - v_n) + \nu_n(w_0 - w_n)]\}; \\ Y_n &= -\beta_n \{v_0 - v_n - \mu_n [\lambda_n(u_0 - u_n) + \mu_n(v_0 - v_n) + \nu_n(w_0 - w_n)]\}; \\ Z_n &= -\beta_n \{w_0 - w_n - \nu_n [\lambda_n(u_0 - u_n) + \mu_n(v_0 - v_n) + \nu_n(w_0 - w_n)]\}. \end{aligned} \quad (\text{П.1.5})$$

Эти компоненты упругой силы можно вставить в уравнение движения (П.1.1).

Таким образом, при комбинировании радиальных и тангенциальных компонент упругой силы получаются уравнения [166]:

$$\begin{aligned} X_n &= -\beta_n(u_0 - u_n) - (\alpha_n - \beta_n)\lambda_n[\lambda_n(u_0 - u_n) + \mu_n(v_0 - v_n) + \nu_n(w_0 - w_n)]; \\ Y_n &= -\beta_n(v_0 - v_n) - (\alpha_n - \beta_n)\mu_n[\lambda_n(u_0 - u_n) + \mu_n(v_0 - v_n) + \nu_n(w_0 - w_n)]; \\ Z_n &= -\beta_n(w_0 - w_n) - (\alpha_n - \beta_n)\nu_n[\lambda_n(u_0 - u_n) + \mu_n(v_0 - v_n) + \nu_n(w_0 - w_n)]. \end{aligned} \quad (\text{П.1.6})$$

Для расчета движения атома  $0$  выражения (П.1.6) нужно подставить в уравнение (П.1.2) суммировать по индексу  $n$ , и решения ищутся в виде:

$$\begin{aligned} u_0 &= A_1 \exp(i\omega t); \\ v_0 &= A_2 \exp(i\omega t); \\ w_0 &= A_3 \exp(i\omega t); \\ u_n &= A_1 \exp(i\omega t - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n); \\ v_n &= A_2 \exp(i\omega t - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n); \\ w_n &= A_3 \exp(i\omega t - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n), \end{aligned} \quad (\text{П.1.7})$$

где  $\omega$  - циклическая частота,  $k$  - волновой вектор,  $r_n$  – радиус-вектор атома с индексом  $n$ .

Покажем вывод первых членов в выражениях (3.9) и (3.10) для элементов  $D_{11}$  и  $D_{12}$  динамической матрицы для ОЦК структуры. На Рис. П.2 показаны положения атомов на первой координационной сфере ОЦК решетки.

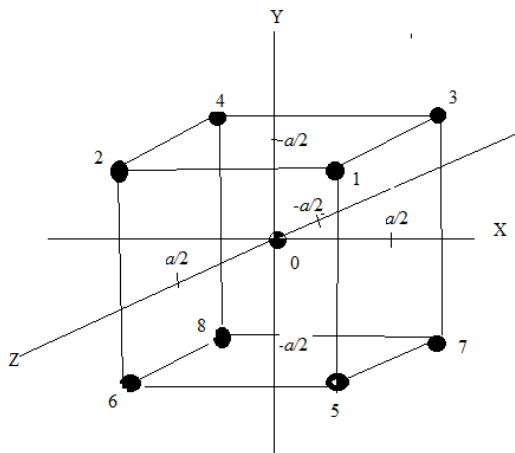


Рис. П.2. Положения атомов на первой координационной сфере ОЦК решетки

В Табл. П.1 даны координаты атомов на первой координационной сфере, значения направляющих косинусов  $\lambda_n, \mu_n, \nu_n$  и их попарных произведений.

Табл. П.1. Координаты атомов, значения направляющих косинусов и их попарных произведений

| Номер атома $n$ | Координаты атома в ед. $a/2$      | $\lambda_n$   | $\mu_n$       | $\nu_n$       | $\lambda_n\mu_n$ | $\lambda_n\nu_n$ |
|-----------------|-----------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------|------------------|
| 1               | (111)                             | $1/\sqrt{3}$  | $1/\sqrt{3}$  | $1/\sqrt{3}$  | 1/3              | 1/3              |
| 2               | ( $\bar{1}$ 11)                   | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$  | $1/\sqrt{3}$  | -1/3             | -1/3             |
| 3               | (11 $\bar{1}$ )                   | $1/\sqrt{3}$  | $1/\sqrt{3}$  | $-1/\sqrt{3}$ | 1/3              | -1/3             |
| 4               | ( $\bar{1}$ 1 $\bar{1}$ )         | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$  | $-1/\sqrt{3}$ | -1/3             | 1/3              |
| 5               | (1 $\bar{1}$ 1)                   | $1/\sqrt{3}$  | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$  | -1/3             | 1/3              |
| 6               | ( $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)          | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$  | 1/3              | -1/3             |
| 7               | (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ )          | $1/\sqrt{3}$  | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | -1/3             | -1/3             |
| 8               | ( $\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$ ) | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | 1/3              | 1/3              |

С учетом координат атомов на первой координационной сфере последние три выражения в (П.1.7) примут вид:

$$\begin{aligned} u_{1\div 8} &= A_1 \exp\left(i\omega t - \frac{i}{2}[\pm q_x a \pm q_y a \pm q_z a]\right); \\ v_{1\div 8} &= A_2 \exp\left(i\omega t - \frac{i}{2}[\pm q_x a \pm q_y a \pm q_z a]\right); \\ w_{1\div 8} &= A_3 \exp\left(i\omega t - \frac{i}{2}[\pm q_x a \pm q_y a \pm q_z a]\right), \end{aligned} \quad (\text{П.1.8})$$

где  $a$  - параметр решетки.

В уравнениях (П.1.6) для атомов на первой сфере направляющие косинусы  $\lambda_1 = \mu_1 = \nu_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$  и попарные произведения их равны  $\pm \frac{1}{3}$ , что представлено в Табл.П.1.

Ввиду симметрии кубической решетки в выводе членов динамической решетки достаточно рассмотреть сумму сил, действующих в направлении  $X$ . После подстановки выражений для  $u_0, v_0, w_0$ ,  $u_n, v_n, w_n$  в первое уравнение (П.1.6) и суммировании  $x$ -компонент упругих сил получается:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^8 X_n &= -\beta_1 \{ 8A_1 \exp(i\omega t) - A_1 \exp(i\omega t) \left( \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a + q_z a]\right) + \right. \\ &+ \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a + q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a - q_z a]\right) + \\ &+ \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a - q_z a]\right) + \\ &+ \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a + q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a + q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a - q_z a]\right) + \\ &+ \left. \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a - q_z a]\right) \right\} + (\alpha_1 - \beta_1) \left\{ \frac{8}{3} A_1 \exp(i\omega t) - \right. \\ &- \frac{8}{3} A_1 \exp(i\omega t) \left( \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a + q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a + q_z a]\right) + \right. \\ &+ \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a - q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a - q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a + q_z a]\right) + \\ &+ \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a + q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a - q_z a]\right) + \\ &+ \left. \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a - q_z a]\right) \right\} - \\ &- \frac{8}{3} A_2 \exp(i\omega t) \left( \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a + q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a + q_z a]\right) + \right. \\ &+ \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a - q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a - q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a + q_z a]\right) + \\ &+ \left. \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a + q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a - q_z a]\right) - \right. \\ &- \left. \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a - q_z a]\right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a + q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a - q_z a]\right) + \\
& + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a - q_z a]\right) - \\
& - \frac{8}{3} A_3 \exp(i\omega t) \left\{ \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a + q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a + q_z a]\right) - \right. \\
& - \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a + q_y a - q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a + q_y a - q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a + q_z a]\right) - \\
& \left. - \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a + q_z a]\right) - \exp\left(-\frac{i}{2}[q_x a - q_y a - q_z a]\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}[-q_x a - q_y a - q_z a]\right) \right\}.
\end{aligned} \tag{П.1.9}$$

Группируя слагаемые по известным формулам  $[\exp(i\alpha) + \exp(-i\alpha)]/2 = \cos\alpha$ ;  $[\exp(i\alpha) - \exp(-i\alpha)]/(2i) = \sin\alpha$ , с учетом первого уравнения (П.1.2) получаем:

$$\begin{aligned}
-MA_1\omega^2 \exp(i\omega t) &= -8\beta_1 A_1 \exp(i\omega t) \left\{ 1 - \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) \right\} - \\
-\frac{8}{3}(\alpha_1 - \beta_1) A_1 \exp(i\omega t) &\left\{ 1 - \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) \right\} - \\
-\frac{8}{3}(\alpha_1 - \beta_1) A_2 \exp(i\omega t) \sin\left(\frac{q_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) - \\
-\frac{8}{3}(\alpha_1 - \beta_1) A_3 \exp(i\omega t) \sin\left(\frac{q_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right).
\end{aligned} \tag{П.1.10}$$

Уравнение (П.1.10) сократим на  $\exp(i\omega t)$  и введем обозначения  $C_{1i} = \cos(aq_i/2)$ ,  $S_{1i} = \sin(aq_i/2)$ , где  $i=1,2,3$  ( $q_1=q_x$ ;  $q_2=q_y$ ;  $q_3=q_z$ ). Тогда уравнение (П.1.10) можно привести к виду:

$$\begin{aligned}
8A_1\beta_1(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + \frac{8}{3}A_1(\alpha_1 - \beta_1)(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) - MA_1\omega^2 + \frac{8}{3}A_2(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} + \\
+\frac{8}{3}A_3(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} = 0.
\end{aligned} \tag{П.1.11}$$

Аналогично можно написать уравнения движения по направлениям  $Y$  и  $Z$  получить два уравнения:

$$\begin{aligned}
\frac{8}{3}A_1(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} + 8A_2\beta_1(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + \frac{8}{3}A_2(\alpha_1 - \beta_1)(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) - MA_2\omega^2 + \\
+\frac{8}{3}A_3(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} = 0.
\end{aligned} \tag{П.1.12}$$

$$\begin{aligned}
\frac{8}{3}A_1(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} + \frac{8}{3}A_2(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} + 8A_3\beta_1(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + \\
+\frac{8}{3}A_3(\alpha_1 - \beta_1)(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) - MA_3\omega^2 = 0.
\end{aligned} \tag{П.1.13}$$

Из системы уравнений (П.1.11)- (П.1.13) получаем секулярное уравнение вида:

$$|D(\mathbf{q}) - M\omega^2 I| = 0, \quad (\text{П.1.14})$$

где  $I$  – единичная матрица,  $D(\mathbf{q})$  - динамическая матрица порядка  $(3 \times 3)$ , элементы которой имеют вид :

$$D_{11} = D_{22} = D_{33} = 8\beta_1 \left\{ 1 - \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) \right\} + \\ + \frac{8}{3}(\alpha_1 - \beta_1) \left\{ 1 - \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right) \right\};$$

$$D_{12} = D_{13} = D_{21} = D_{23} = D_{31} = D_{32} = \frac{8}{3}(\alpha_1 - \beta_1) \sin\left(\frac{q_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{q_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{q_z a}{2}\right).$$

Подобным образом можем получить остальные слагаемые в выражениях (3.9) и (3.10) для элементов динамических матриц для ОЦК структур.

**Приложение II.** Методика расчета радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых трех координационных сферах ОЦК металлов и сплавов из фононного спектра.

При учете радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых трех координационных сферах выражения (3.26) и (3.27) для элементов динамической матрицы ОЦК структур запишутся в виде:

$$D_{11} = 8\beta_1(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + 8/3(\alpha_1 - \beta_1)(1 - C_{11}C_{12}C_{13}) + 2\beta_2(3 - C_{21} - C_{22} - C_{23}) + 2(\alpha_2 - \beta_2)(1 - C_{21}) + \\ + 4\beta_3(3 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23} - C_{22}C_{23}) + 2(\alpha_3 - \beta_3)(2 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23});$$

$$D_{11} = D_{22} = D_{33}. \quad (\text{П.2.1})$$

$$D_{12} = 8/3(\alpha_1 - \beta_1)S_{11}S_{12}C_{13} + 2(\alpha_3 - \beta_3)S_{21}S_{22};$$

$$D_{12} = D_{21} = D_{31} = D_{13} = D_{23} = D_{32}. \quad (\text{П.2.2})$$

Здесь  $C_{1i} = \cos(aq_i/2)$ ,  $S_{1i} = \sin(aq_i/2)$ ,  $C_{2i} = \cos(aq_i)$ ,  $S_{2i} = \sin(aq_i)$ ,  $C_{3i} = \cos(3aq_i/2)$ ,  $S_{3i} = \sin(3aq_i/2)$ ,  $i = 1, 2, 3$  ( $q_1 = q_x$ ;  $q_2 = q_y$ ;  $q_3 = q_z$ ).

С применением динамической матрицы  $D(\mathbf{q})$  имеются возможности расчета фононных частот  $\nu$  из секулярного уравнения:

$$|D(\mathbf{q}) - 4\pi^2 M \nu^2 I| = 0, \quad (\text{П.2.3})$$

где  $I$  – единичная матрица,  $M$  – масса иона. Также возможна обратная задача: оценка силовых постоянных межатомного взаимодействия  $\alpha_n$  и  $\beta_n$  с применением экспериментальных значений фононных частот. Из уравнения (П.2.3) с использованием выражений (П.2.1) и (П.2.2) для элементов динамической матрицы  $D_{ij}$  можно вывести формулы квадратов частот  $\nu^2(q)$  нормальных мод в направлениях симметрии  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$ :

$$\begin{aligned} \text{в [100]} \quad v^2(q) &= D_{11}(q)/(4\pi^2 M), \\ v^2(q) &= D_{33}(q)/(4\pi^2 M); \end{aligned} \quad (\text{П.2.4})$$

$$\begin{aligned} \text{в [110]} \quad v^2(q) &= (D_{11}(q)+D_{12}(q))/(4\pi^2 M), \\ v^2(q) &= D_{33}(q)/(4\pi^2 M), \\ v^2(q) &= (D_{11}(q)-D_{12}(q))/(4\pi^2 M); \end{aligned} \quad (\text{П.2.5})$$

$$\begin{aligned} \text{в [111]} \quad v^2(q) &= (D_{11}(q)+2D_{12}(q))/(4\pi^2 M), \\ v^2(q) &= (D_{11}(q)-D_{12}(q))/(4\pi^2 M). \end{aligned} \quad (\text{П.2.6})$$

В направлении [100] элемент  $D_{11}$  описывает продольную акустическую моду  $L$  и с учетом выражения (П.2.1) этот элемент можно привести к виду похожей на разложение по гармоническим функциям:

$$D_{11} = A_1(1-C_{11}) + A_2(1-C_{21}) = 4\pi^2 M v^2(q), \quad (\text{П.2.7})$$

где коэффициенты разложения  $A_1$  и  $A_2$  выражаются через линейные комбинации силовых постоянных  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  ( $i=1,2,3$ ):

$$A_1 = 8\alpha_1/3 + 16\beta_1/3; \quad A_2 = 2\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4\beta_3.$$

Аналогично элемент  $D_{33}$  в направлении [100] описывает поперечную моду  $T$  и имеет следующий вид:

$$D_{33} = B_1(1-C_{13}) + B_2(1-C_{23}) = 4\pi^2 M v^2(q), \quad (\text{П.2.8})$$

где

$$B_1 = 8\alpha_1/3 + 16\beta_1/3; \quad B_2 = 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + 6\beta_3.$$

Согласно (П.2.5) в направлении [110] сумма  $D_{11}(q)+D_{12}(q)$  описывает продольную акустическую моду  $L$  и выражается в виде

$$D_{11} + D_{12} = E_1(1-C_{11}C_{11}) + E_2(1-C_{21}C_{21}) = 4\pi^2 M v^2(q), \quad (\text{П.2.9})$$

где

$$E_1 = 16\alpha_1/3 + 8\beta_1/3 + 4\alpha_2 + 4\beta_2 + 4\alpha_3 + 12\beta_3; \quad E_2 = 4\beta_3.$$

В направлении [110] разница  $D_{11}(q)-D_{12}(q)$  описывает поперечную акустическую моду  $T_1$  и имеет вид :

$$D_{11} - D_{12} = M_1(1-C_{11}C_{11}) + M_2(1-C_{21}C_{21}) = 4\pi^2 M v^2(q), \quad (\text{П.2.10})$$

где

$$M_1 = 8\alpha_1 + 4\alpha_2 + 4\beta_2 + 4\alpha_3 + 12\beta_3; \quad M_2 = 4\beta_3.$$



Также в направлении [110] элемент  $D_{33}(q)$  описывает поперечную акустическую моду  $T_2$  и имеет вид :

$$D_{33}=N_1(1-C_{13}C_{13})+N_2(1-C_{23}C_{23})=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.2.11})$$

где

$$N_1=8\alpha_1/3+16\beta_1/3+8\beta_2+8\alpha_3+8\beta_3; N_2=4\beta_3.$$

Согласно (П.2.6) в направлении [111] сумма  $D_{11}(q)+2D_{12}(q)$  описывает продольную  $L$  акустическую моду и имеет вид:

$$D_{11}+2D_{12}=K_1(1-C_{11}C_{11}C_{11})+K_2(1-C_{21})+K_3(1-C_{21}C_{21})+2K_4S_{11}S_{11}C_{11}=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.2.12})$$

где

$$K_1=8\alpha_1/3+16\beta_1/3; K_2=2\alpha_2+4\beta_2; K_3=8\alpha_3+4\beta_3; K_4=8\alpha_1/3-8\beta_1/3.$$

В направлении [111] сумма  $D_{11}(q)-D_{12}(q)$  описывает поперечную акустическую моду  $T$  и имеет вид:

$$D_{11}-D_{12}=L_1(1-C_{11}C_{11}C_{11})+L_2(1-C_{21})+L_3(1-C_{21}C_{21})+L_4S_{11}S_{11}C_{11}=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.2.13})$$

где

$$L_1=8\alpha_1/3+16\beta_1/3; L_2=2\alpha_2+4\beta_2; L_3=2\alpha_3+10\beta_3; L_4=8\alpha_1/3-8\beta_1/3.$$

Экспериментально измеренные значения частот  $v(q)$  продольной ветви фононного спектра в направлении [100], подставляются в уравнение (П.2.7) и в результате получается система уравнений относительно неизвестных  $A_1$  и  $A_2$ . При этом количество уравнений равно числу измеренных частот  $v(q)$ . Методом наименьших квадратов рассчитываются коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$ . Аналогично в уравнения (П.2.8)- (П.2.13) подставляются значения частот  $v(q)$ , соответствующие ветвям фононного спектра вдоль направлений [100], [110] и [111] и из полученных систем уравнений методом наименьших квадратов рассчитываются коэффициенты  $B_1, B_2, E_1, E_2, M_1, M_2, N_1, N_2, K_1, K_2, K_3, K_4, L_1, L_2, L_3, L_4$ . Таким образом получаются восемнадцать уравнений, из которых также методом наименьших квадратов рассчитываются силовые постоянные  $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, \alpha_3, \beta_3$ .

**Приложение III.** Методика расчета радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых четырех координационных сферах ГЦК металлов и сплавов из фононного спектра.

Из общих формул (3.29), (3.30) можно выразить для ГЦК структур элементы динамической матрицы  $D(q)$  через радиальные и тангенциальные силовые постоянные на первых четырех координационных сферах в виде:

$$\begin{aligned} D_{11}= & 4\beta_1(3-C_{11}C_{12}-C_{11}C_{13}-C_{12}C_{13})+2(\alpha_1-\beta_1)(2-C_{11}C_{12}-C_{11}C_{13})+\beta_2(3-C_{21}-C_{22}-C_{23})+ \\ & +2(\alpha_2-\beta_2)(1-C_{21})+8\beta_3(3-C_{21}C_{12}C_{13}-C_{11}C_{22}C_{13}-C_{11}C_{12}C_{23})+4/3(\alpha_3-\beta_3)[4(1-C_{21}C_{12}C_{13})+ \\ & +(2-C_{11}C_{22}C_{13}-C_{11}C_{12}C_{23})+4\beta_4(3-C_{21}C_{22}-C_{21}C_{23}-C_{22}C_{23})+2(\alpha_4-\beta_4)(2-C_{21}C_{22}-C_{21}C_{23})+ \end{aligned}$$

$$+4\beta_5(6-C_{31}C_{12}-C_{31}C_{13}-C_{11}C_{32}-C_{11}C_{33}-C_{32}C_{13}-C_{12}C_{33})+2/5(\alpha_5-\beta_5)(9[2-C_{31}C_{12}-C_{31}C_{13}]+[2-C_{11}C_{32}-C_{11}C_{33}]).$$

$$D_{11}=D_{22}=D_{33}, \quad (\text{П.3.1})$$

$$D_{12}=2(\alpha_1-\beta_1)S_{11}S_{12}+4/3(\alpha_3-\beta_3)(2S_{21}S_{12}C_{13}+2S_{11}S_{22}C_{13}+S_{11}S_{12}C_{23})+2(\alpha_4-\beta_4)S_{21}S_{22}+6/5(\alpha_5-\beta_5)(S_{31}S_{12}+S_{11}S_{32}).$$

$$D_{12}=D_{21}=D_{31}=D_{13}=D_{23}=D_{32}. \quad (\text{П.3.2})$$

Здесь  $C_{1i}=\cos(aq_i/2)$ ,  $S_{1i}=\sin(aq_i/2)$ ,  $C_{2i}=\cos(aq_i)$ ,  $S_{2i}=\sin(aq_i)$ ,  $C_{3i}=\cos(3aq_i/2)$ ,  $S_{3i}=\sin(3aq_i/2)$ ,  $i=1,2,3$  ( $q_1=q_x$ ;  $q_2=q_y$ ;  $q_3=q_z$ ).

Из уравнения (П.2.3) с применением выражений (П.3.1) и (П.3.2) можно получить выражения для квадратов частот  $v^2(q)$  нормальных мод в направлениях симметрии [100], [110] и [111]:

$$\begin{aligned} \text{в [100]} \quad v^2(q) &= D_{11}(q)/(4\pi^2M), \\ v^2(q) &= D_{33}(q)/(4\pi^2M), \end{aligned} \quad (\text{П.3.3})$$

$$\begin{aligned} \text{в [110]} \quad v^2(q) &= (D_{11}(q)+D_{12}(q))/(4\pi^2M), \\ v^2(q) &= D_{33}(q)/(4\pi^2M), \end{aligned} \quad (\text{П.3.4})$$

$$\begin{aligned} \text{в [111]} \quad v^2(q) &= (D_{11}(q)-D_{12}(q))/(4\pi^2M), \\ v^2(q) &= (D_{11}(q)+2D_{12}(q))/(4\pi^2M), \\ v^2(q) &= (D_{11}(q)-D_{12}(q))/(4\pi^2M). \end{aligned} \quad (\text{П.3.5})$$

В направлении [100] элемент  $D_{11}$  описывает продольную акустическую моду  $L$  и с учетом (П.3.1) этот элемент можно привести к виду похожему на разложение по гармоническим функциям:

$$D_{11}=A_1(1-C_{11})+A_2(1-C_{21})+A_3(1-C_{31})=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.6})$$

где коэффициенты разложения  $A_n$  ( $n=1,2$ ) выражаются через линейные комбинации силовых постоянных  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  ( $i=1,\dots,4$ ):

$$A_1=4\alpha_1+4\beta_1+8/3\alpha_3+40/3\beta_3+4/5\alpha_5+36/5\beta_5;$$

$$A_2=2\alpha_2+16/3\alpha_3+8/3\beta_3+4\alpha_4+4\beta_4;$$

$$A_3=36/5\alpha_5+4/5\beta_5.$$

Аналогично элемент  $D_{33}$  в направлении [001] поперечную моду  $T$  имеет следующий вид:

$$D_{33}=B_1(1-C_{11})+B_2(1-C_{21})+B_3(1-C_{31})=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.7})$$

где

$$B_1=2\alpha_1+6\beta_1+20/3\alpha_3+28/3\beta_3+18/5\alpha_5+22/5\beta_5,$$

$$B_2=2\beta_2+4/3\alpha_3+20/3\beta_3+2\alpha_4+6\beta_4,$$

$$B_3=2/5\alpha_5+38/5\beta_5.$$

В направлении [110] сумма  $D_{11}(q)+D_{12}(q)$  описывает продольную акустическую моду  $L$  и выражается в виде:

$$D_{11}+D_{12}=E_1(1-C_{11})+E_2(1-C_{21})+E_3(1-C_{21}C_{11})+E_4(S_{21}S_{11})+E_5(1-C_{41})+ \\ +E_6(1-C_{31})+E_7(1-C_{31}C_{11})+E_8(S_{31}S_{11})=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.8})$$

где

$$E_1=2\alpha_1+6\beta_1+2/5\alpha_5+38/5\beta_5,$$

$$E_2=\alpha_1-\beta_1+3\alpha_2+3\beta_2+4/3\alpha_3+8/3\beta_3+2\alpha_4+6\beta_4.$$

$$E_3=20/3\alpha_3+28/3\beta_3.$$

$$E_4=16/3(\alpha_3-\beta_3),$$

$$E_5=2\alpha_4,$$

$$E_6=18/5\alpha_5+22/5\beta_5,$$

$$E_7=2/5\alpha_5+38/5\beta_5,$$

$$E_8=12/5(\alpha_5-\beta_5).$$

Также в направлении [110] разность  $D_{11}(q)-D_{12}(q)$  описывает поперечную акустическую моду  $T_1$  имеет вид :

$$D_{11}-D_{12}=M_1(1-C_{11})+M_2(1-C_{21})+M_3(1-C_{21}C_{11})+M_4(S_{21}S_{11})+M_5(1-C_{41})+M_6(1-C_{31})+ \\ +M_7(1-C_{31}C_{11})+M_8(S_{31}S_{11})=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.9})$$

где

$$M_1=2\alpha_1+6\beta_1+2/5\alpha_5+38/5\beta_5,$$

$$M_2=-\alpha_1+\beta_1+3\alpha_2+3\beta_2+4\beta_3+2\alpha_4+6\beta_4,$$

$$M_3=20/3\alpha_3+28/3\beta_3.$$

$$M_4=16/3(-\alpha_3+\beta_3),$$

$$M_5=2\beta_4,$$

$$M_6=18/5\alpha_5+22/5\beta_5,$$

$$M_7=2/5\alpha_5+38/5\beta_5,$$

$$M_8=12/5(\alpha_5-\beta_5).$$

В направлении [110] элемент  $D_{33}(q)$  описывает поперечную акустическую моду  $T_2$  и записывается следующим образом:

$$D_{33}=N_1(1-C_{11})+N_2(1-C_{21})+ N_3(1-C_{21}C_{11})+N_4(1-C_{41})+ N_5(1-C_{31})+ \\ +N_6(1- C_{31}C_{11})=4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.10})$$

где

$$N_1=4\alpha_1+4\beta_1+36/5\alpha_5+4/5\beta_5, \\ N_2=2\beta_1+4\beta_2+8/3\alpha_3+4/3\beta_3+4\alpha_4+4\beta_4, \\ N_3=8/3\alpha_3+40/3\beta_3, \\ N_4=2\beta_4, \\ N_5=4/5\alpha_5+36/5\beta_5, \\ N_6=8\beta_5.$$

В направлении [111] сумма  $D_{11}(q)+2D_{12}(q)$  описывает продольную акустическую моду  $L$  и имеет вид:

$$D_{11}+2D_{12}=K_1(1-C_{11}C_{11})+K_2(1-C_{11}C_{11}C_{21})+K_3(4S_{21}S_{11}C_{11}+S_{11}S_{11}C_{21})+ \\ +K_4(1-C_{41})+ K_5(1-C_{11}C_{31})+ K_6(S_{11}S_{31}) = 4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.11})$$

где

$$K_1=8\alpha_1+4\beta_1+4\alpha_2+8\beta_2, \\ K_2=8\alpha_3+\beta_3, \\ K_3=8/3\alpha_3-8/3\beta_3, \\ K_4=4\alpha_4+2\beta_4, \\ K_5=8\alpha_5+16\beta_5, \\ K_6=24/5\alpha_5-24/5\beta_5.$$

В направлении [111] сумма  $D_{11}(q)-D_{12}(q)$  описывает поперечную акустическую моду  $T$  имеет вид:

$$D_{11}-D_{12}=L_1(1-C_{11}C_{11})+L_2(1-C_{11}C_{11}C_{21})+L_3(4S_{21}S_{11}C_{11}+S_{11}S_{11}C_{21})+ \\ +L_4(1-C_{41})+ L_5(1-C_{11}C_{31})+ L_6(S_{11}S_{31})= 4\pi^2Mv^2(q), \quad (\text{П.3.12})$$

где

$$L_1=2\alpha_1+10\beta_1+4\alpha_2+8\beta_2, \\ L_2=8\alpha_3+\beta_3, \\ L_3= - 4/3\alpha_3+4/3\beta_3,$$

$$L_4 = \alpha_4 + 5\beta_4,$$

$$L_5 = 8\alpha_5 + 16\beta_5,$$

$$L_6 = -12/5\alpha_5 + 12/5\beta_5.$$

Экспериментально измеренные значения частот  $\nu(q)$  продольной ветви фононного спектра в направлении [100], подставляются в уравнение (П.3.6) и в результате получается система уравнений относительно неизвестных  $A_1$  и  $A_2$ . Количество уравнений равно числу измеренных частот  $\nu(q)$ . Методом наименьших квадратов рассчитываются коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$ , которые выражаются через силовые постоянные межатомного взаимодействия  $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, \alpha_3, \beta_3, \alpha_4, \beta_4$ . Аналогично в уравнения (П.3.7)- (П.3.12) подставляются значения частот  $\nu(q)$ , соответствующие ветвям фононного спектра вдоль направлений [100], [110] и [111] и из полученных систем уравнений методом наименьших квадратов рассчитываются коэффициенты  $B_1, B_2, E_1, E_2, M_1, M_2, N_1, N_2, K_1, K_2, L_1, L_2$ . Таким образом получаются четырнадцать уравнений, из которых также методом наименьших квадратов рассчитываются силовые постоянные  $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, \alpha_3, \beta_3, \alpha_4, \beta_4$ .

#### Приложение IV. Вывод Фурье-образа квазиупругой силы для ГЦК решетки

С учетом первых двух координационных сфер Фурье-образ  $x$ - компоненты квазиупругой силы  $P_1(q)$  имеет вид:

$$P_1 = \sum_{s=1}^{12} \sigma_1 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_s^{(1)}) + \sum_{s=1}^6 \sigma_2 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_s^{(2)}), \quad (\text{П.4.1})$$

где в первой сумме индекс  $s=1, \dots, 12$  с учетом числа атомов на первой координационной сфере, а во второй сумме  $s=1, \dots, 6$ , так как на второй сфере шесть атомов.  $\mathbf{R}_s^{(1)}$  и  $\mathbf{R}_s^{(2)}$  радиусы-векторы  $s$ -ого атома на первой и второй координационных сферах, которые можно представить на конкретной сфере в виде  $\mathbf{R} = a(h\mathbf{x} + k\mathbf{y} + l\mathbf{z})/2$ . Здесь  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  –орты вдоль координатных осей декартовой системы координат, а  $h, k, l$  - набор координат атомов на конкретной координационной сфере.

В первой сумме выражения (П.4.1) радиус- векторы  $\mathbf{R}_s^{(1)}$  выражаются через координаты (110), ( $\bar{1}10$ ), ( $1\bar{1}0$ ), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), (101), ( $\bar{1}01$ ), ( $10\bar{1}$ ), ( $\bar{1}0\bar{1}$ ) и поэтому эта сумма с учетом  $\mathbf{q} = q_1\mathbf{x} + q_2\mathbf{y} + q_3\mathbf{z}$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \sigma_1 \exp(ia\{q_1 + q_2\}/2) - \sigma_1 \exp(ia\{-q_1 + q_2\}/2) + \\ & + \sigma_1 \exp(ia\{q_1 - q_2\}/2) - \sigma_1 \exp(ia\{-q_1 - q_2\}/2) + \\ & + \sigma_1 \exp(ia\{q_1 - q_3\}/2) - \sigma_1 \exp(ia\{-q_1 + q_3\}/2) + \\ & + \sigma_1 \exp(ia\{q_1 - q_3\}/2) - \sigma_1 \exp(ia\{-q_1 - q_3\}/2) = \end{aligned}$$

$$= 4i\sigma_1 \sin(aq_1/2)[\cos(aq_2/2) + \cos(aq_3/2)].$$

Здесь не входят атомы с координатами  $(011)$ ,  $(0\bar{1}1)$ ,  $(01\bar{1})$ ,  $(0\bar{1}\bar{1})$ , так как эти атомы находятся на одной  $YZ$  плоскости с центральным атомом, и следовательно от их смещений вдоль оси  $X$  вместе с центральным атомом не возникает компонента силы вдоль оси  $X$ . По этой же причине во второй сумме выражения (П.4.1) не входят координаты атомов  $(020)$ ,  $(0\bar{2}0)$ ,  $(002)$ ,  $(00\bar{2})$ , а входят только атомы с координатами  $(200)$ ,  $(\bar{2}00)$ . Поэтому вторая сумма представляется как разница сил вдоль оси  $X$ , действующих от этих двух атомов на центральный атом, и имеет вид

$$\sigma_2 \exp(iaq_1) - \sigma_2 \exp(iaq_2) = 2i\sigma_2 \sin(aq_1).$$

Это является вторым членом в выражении (8.5) Фурье-компоненты квазиупругой силы для ГЦК структуры.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Хочу почтить светлую память моего руководителя по кандидатской диссертации и соавтора многих моих работ, профессора физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова д.ф.м.н. В.М.Силонова, без всесторонней помощи и сотрудничества которого я не смог бы достичь моего нынешнего положения. Также я с благодарностью вспоминаю профессора физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова д.ф.м.н. А.С.Илюшина, который при жизни в полной мере поддерживал сотрудничество между кафедрой физики Твердого тела физического факультета МГУ и кафедрой физики МонГУ.

Искренне благодарю свою семью, родителей, сестер и брата, которые всегда и во всем поддерживали меня. Выражаю благодарность своим коллегам и соавторам моих работ, в том числе своему старому другу профессору Р.Галбадраху. Хочу поблагодарить в лице проректора Монгольского госуниверситета профессора д.б.н. Б.Баяртогтоха ректорат МонГУ, который финансировал мои многочисленные командировки в МГУ с 1993 по 1994 гг. Также благодарю директора Института Физики и Технологии Монгольской Академии Наук академика Ж.Даваасамбуу за поддержку в публикации моих работ.

Особую благодарность выражаю заведующему кафедрой Физики Твердого Тела физического факультета МГУ профессору д.ф.м.н. А.П.Орешко и сотрудникам кафедры за всестороннюю поддержку и теплый прием.

С благодарностью Л.Энхтор

2 декабря 2024 г.