

На правах рукописи



Шарапов Евгений Анатольевич

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ЭНЕРГЕТИКА СВЕРХСТРУКТУРНЫХ
ПЛАНАРНЫХ ДЕФЕКТОВ ТРОЙНЫХ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ
СПЛАВОВ НА ПРИМЕРЕ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: **Корзникова Елена Александровна**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (ИПСМ РАН), г. Уфа

Официальные оппоненты: **Соловьева Юлия Владимировна**, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, химии и теоретической механики, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск

Соколовский Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики конденсированного состояния, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Челябинский государственный университет, г. Челябинск

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита состоится «03» июня 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.080.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук по адресу: 450001, г. Уфа, ул. Халтурина, 39.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим выслать по адресу: 450001, г. Уфа, ул. Ст. Халтурина 39, ученому секретарю диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИПСМ РАН по адресу: <http://www.imsp.ru/>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.080.03, кандидат технических наук

Саркеева А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Металлы внесли значительный вклад в развитие человеческого общества, и сегодня большое количество различных металлов используется в самых разных продуктах. На практике чистые металлы используются редко, а в основном они применяются вместе с другими металлами в виде сплавов или прочих химических соединений. Периодическая таблица Д. И. Менделеева содержит 22 неметаллических элемента и 82 металла, откуда следует, что число двойных, а тем более многокомпонентных сплавов огромно. Среди тройных сплавов особое место занимает семейство сплавов Гейслера [1, 2], которые обычно определяются как тройные интерметаллидные соединения, образующиеся при стехиометрическом составе A_2BC со структурой $L2_1$, хотя к ним также относятся сплавы и с большим числом компонентов и с другой симметрией [3] (см. рис. 1). Первые сплавы Гейслера $CuMnSb$, Cu_2MnAl и Cu_2MnSn оказались ферромагнитными, несмотря на то, что в их состав не входили магнитные элементы (Fe, Co, Ni), что и вызвало к ним повышенный интерес. Помимо полных сплавов Гейслера A_2BC рассматривают также и половинные, ABC , при этом в качестве элемента А могут выступать Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt и Au; элементом В может быть один из металлов Ti, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Hf, Ta; а элементом С – Al, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi.

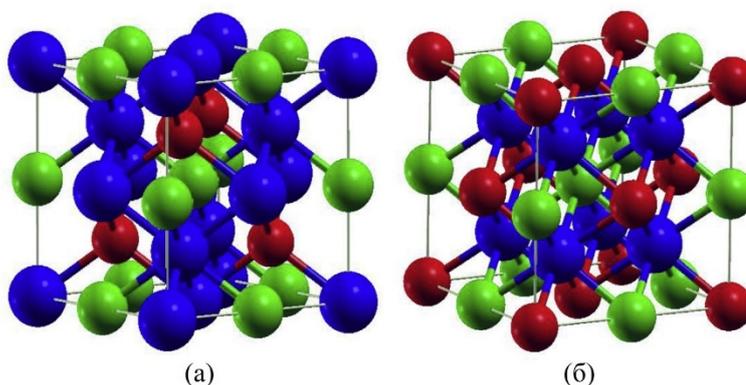


Рис. 1. Кристаллическая структура двух возможных структур фаз Гейслера: (а) сверхструктура $L2_1$ (симметрия $Fm-3m$) и (б) сверхструктура $C1_b$ (симметрия $F-43m$), на примере сплавов Zr_2NbX ($X=Al, Ga, In$), где синие, зеленые и красные сферы представляют атомы Zr, Nb и X соответственно [3].

Разнообразие химического состава определяет широкое разнообразие свойств сплавов Гейслера и областей их применения. Например, сплавы Гейслера, близкие по составу к Ni_2MnIn [4, 5], а также сплавы на основе кобальта, Co_2YZ , где $Y=(Co, Fe, Cr, Mn)$, Z – любой из sp элементов [6–8] являются полуметаллами и вызывают большой интерес как подходящие материалы для применений в спинтронике [8, 9].

Большинство магнитных сплавов с памятью формы принадлежит семейству сплавов Гейслера. Это сплавы на основе Ni (и несколько на основе Co), имеющие аустенитную кубическую фазу со сверхструктурой $L2_1$ при высоких температурах и низкосимметричную фазу при низких температурах, которая возникает в

результате мартенситного превращения [10]. Мартенситные превращения ответственны за проявление механо-калорического эффекта [10], состоящего в охлаждении образца, подвергнутого одноосной деформации (эластокалорический эффект) либо объемной деформации (барокалорический эффект). Сплавы Гейслера проявляют термоэлектрические эффекты Зеебека (появление электрического тока при наличии градиента температур в термоэлектрическом материале) и Пельтье (охлаждение или нагрев сторон материала при пропускании электрического тока) [11–13]. Магнитокалорическим эффектом называют изменение температуры магнетика в результате выделения или поглощения тепла при циклическом воздействии магнитного поля на вещество. Некоторые редкоземельные сплавы Гейслера проявляют очень сильный магнитокалорический эффект, что создает реальные предпосылки для разработки на их основе магнитных холодильных устройств, эффективно работающих в заданных интервалах температур [14–18].

На физические и механические свойства сплавов Гейслера большое влияние оказывают планарные сверхструктурные дефекты. Так, в работе [19] методами просвечивающей электронной микроскопии было показано, что антифазные границы являются сильными центрами закрепления движения магнитных доменных стенок. Магнитные доменные стенки также закреплены на антифазных границах, возникающих при расщеплении сверхрешеточных дислокаций при пластической деформации [20, 21]. Антифазные границы до некоторой степени подавляют магнитные свойства сплавов за счет атомного разупорядочения в области границ, что подтверждают изображения высокоразрешающей электронной микроскопии и первопринципные расчеты [22–25]. Антифазные границы могут наблюдаться не только в тонких фольгах методами просвечивающей электронной микроскопии, но и в объемных материалах с помощью магнитно-силовой микроскопии на специально ориентированных намагниченных образцах монокристалла в мартенситном состоянии [26]. Пластическая деформация сплавов Fe_2MnAl приводит к структурному фазовому превращению из упорядоченной структуры $L2_1$ в неупорядоченную A_2 , с переходом от парамагнитного к ферромагнитному состоянию, что предположительно объясняется постепенным преобразованием структуры $L2_1$ за счет формирования трубок антифазных границ и выделения кластеров Fe [27].

Несмотря на важную роль планарных сверхструктурных дефектов в формировании физических и механических свойств сплавов Гейслера, в литературе отсутствует системная информация о классификации и энергетических характеристиках подобных дефектов. В то же время, имеется значительный теоретический фундамент, хорошо апробированный на двухкомпонентных упорядоченных сплавах [28–33], позволяющий провести такое исследование и для трехкомпонентных сплавов Гейслера. Некоторую информацию о структуре и энергетике различных планарных дефектов в сплавах сверхструктуры $L2_1$ можно найти в работах [34–38]. Представляется важным и *актуальным* дать подробное описание координации атомов и возможных планарных сверхструктурных дефектов, а также провести расчет энергии этих дефектов в модели твердых сфер (без учета атомной релаксации).

На основании вышесказанного сформулируем **цель** данной диссертационной работы: кристаллогеометрический анализ планарных сверхструктурных дефектов тройных упорядоченных сплавов и оценка их энергии в модели твердых сфер и парных взаимодействий на примере сплавов Гейслера стехиометрического состава A_2BC со сверхструктурой $L2_1$.

Для достижения указанной цели, на примере сплавов стехиометрии A_2BC со сверхструктурой $L2_1$, решались следующие задачи:

1. Анализ упаковки атомов на координационных сферах.
2. Определение всех возможных энергетически эквивалентных, но геометрически различных структур сплавов.
3. Определение всех возможных векторов антифазности и плоскостей залегания сдвиговых антифазных границ.
4. Получение выражения для энергии планарных сверхструктурных дефектов в модели твердых сфер и парных взаимодействий.
5. Изучение в модельных сплавах стехиометрии A_2BC , заданных на квадратной решетке, фазового перехода порядок-беспорядок методом Монте-Карло.

Научная новизна данной работы состоит в следующем.

Впервые для сплавов Гейслера A_2BC сверхструктуры $L2_1$:

- дано полное описание заполнения атомами различных сортов координационных сфер сплава;
- дано полное описание множества всех возможных сдвиговых антифазных границ и показано отсутствие доменных границ;
- дано выражение для расчета энергии произвольных сдвиговых и термических антифазных границ в модели жестких сфер и парных взаимодействий;
- дано выражение параметров порядка для трехкомпонентного сплава.

Практическая ценность работы заключается в том, что на основе представленного полного описания всех возможных энергетически эквивалентных состояний сплавов Гейслера со сверхструктурой $L2_1$ удалось провести систематизацию планарных сверхструктурных дефектов и дать оценку их энергии в модели твердых сфер и парных взаимодействий. Поскольку планарные сверхструктурные дефекты оказывают заметное влияние на физические и механические свойства сплавов Гейслера, полученные результаты полезны для разработки различных применений этих сплавов.

Методы исследования – это методы кристаллографии, использовавшиеся для кристаллографического анализа сверхструктурных дефектов тройных сплавов и расчета их энергий, а также метод Монте-Карло, применявшийся для анализа фазовых переходов порядок–беспорядок, с учетом диффузии по вакансионному механизму.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В сплавах Гейслера сверхструктуры $L2_1$ невозможны планарные сверхструктурные дефекты, отличные от сдвиговых и термических антифазных границ.
2. В сплавах Гейслера сверхструктуры $L2_1$ имеется три семейства векторов антифазности.

3. Сдвиговые антифазные границы в сплавах сверхструктуры $L2_1$ возможны только в следующих плоскостях (список дается для плоскостей с индексами Миллера не старше 2):

Первое семейство векторов антифазности:

$(0\ 0\ 1)$, $(0\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 1)$, $(0\ 1\ \bar{1})$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ \bar{1}\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ \bar{1})$, $(1\ \bar{1}\ 1)$, $(1\ \bar{1}\ \bar{1})$,
 $(0\ 1\ 2)$, $(0\ 1\ \bar{2})$, $(0\ 2\ 1)$, $(0\ 2\ \bar{1})$, $(1\ 0\ 2)$, $(1\ 0\ \bar{2})$, $(1\ 2\ 0)$, $(1\ \bar{2}\ 0)$, $(2\ 0\ 1)$, $(2\ 0\ \bar{1})$, $(2\ 1\ 0)$, $(2\ \bar{1}\ 0)$,
 $(1\ 1\ 2)$, $(1\ 1\ \bar{2})$, $(1\ \bar{1}\ 2)$, $(2\ 1\ 1)$, $(2\ \bar{1}\ 1)$, $(1\ 2\ 2)$, $(1\ 2\ \bar{2})$, $(1\ \bar{2}\ 2)$, $(2\ 1\ 2)$, $(2\ 1\ \bar{2})$.

Второе семейство векторов антифазности:

$(0\ 1\ 1)$, $(0\ 1\ \bar{1})$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ \bar{1}\ 0)$, $(1\ 0\ \bar{1})$,
 $(1\ 1\ 2)$, $(1\ 1\ \bar{2})$, $(1\ \bar{1}\ 2)$, $(1\ 2\ 1)$, $(1\ \bar{2}\ 1)$, $(1\ \bar{2}\ 1)$, $(2\ 1\ 1)$, $(2\ \bar{1}\ 1)$.

Третье семейство векторов антифазности:

$(0\ 1\ 1)$, $(0\ 1\ \bar{1})$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ \bar{1}\ 0)$, $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 1\ \bar{1})$,
 $(1\ 1\ 2)$, $(1\ 1\ \bar{2})$, $(1\ \bar{1}\ 2)$, $(1\ \bar{1}\ \bar{2})$, $(1\ 2\ \bar{1})$, $(1\ \bar{2}\ 1)$, $(1\ \bar{2}\ \bar{1})$,
 $(2\ 1\ 1)$, $(2\ 1\ \bar{1})$, $(2\ \bar{1}\ 1)$, $(2\ \bar{1}\ \bar{1})$.

4. Даны выражения энергии планарных сверхструктурных дефектов сверхструктуры $L2_1$.

5. Представлены выражения параметров порядка для тройных упорядоченных сплавов.

Апробация работы. При выполнении квалификационной работы были получены результаты, которые были представлены и обсуждены на V Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (г. Уфа, 1–5 октября 2018 г.), 12-й Всероссийской зимней школе-семинаре магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа 19–20 февраля 2019 г.), Международной научной конференции «Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения» (оз. Банное, 18–22 марта 2019 г.), XXI Зимней школе по механике сплошных сред (г. Пермь, 2019 г.), V Межрегиональной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков (г. Уфа, 15–17 апреля 2019 г.); международной конференции «Magnitogorsk Rolling Practice 2019», (г. Магнитогорск, 4-7 июня 2019 г.), международной конференции «12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference» (г. Ханья, Греция, 18–22 июня 2019 г.), международной конференции «The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics» (г. Эрланген, Германия, 5–8 августа 2019 г.).

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 12 печатных изданиях, из них 6 статей в журналах из списка ВАК, из них 3 работы в журналах, индексируемых в Web of Science и/или Scopus.

Личный вклад автора. Автором написаны программы, реализующие кристаллогеометрический и энергетический анализ фаз Гейслера и проведены все расчеты, результаты которых представлены в диссертации. Также автор самостоятельно провел моделирование методом Монте-Карло особенностей фазового перехода порядок–беспорядок в трехкомпонентном модельном сплаве на квадратной решетке. Автор принимал непосредственное участие в анализе и обсуждении результатов расчетов, в написании статей, подготовке и представлении докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, четыре главы, основные результаты и выводы, список литературы из 106 наименований. Работа занимает 114 страниц машинописного текста, содержит 4 таблицы, 21 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности и важности изучения планарных сверхструктурных дефектов в упорядочивающихся сплавах и, в частности, в тройных сплавах Гейслера; сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

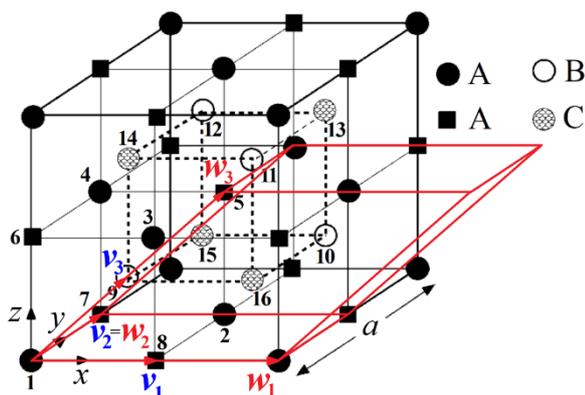


Рис. 2. Прimitивная трансляционная ячейка базовой ОЦК решетки, опирающаяся на векторы трансляции v_i , $i=1,2,3$, а также сверхструктуры L_{21} , опирающаяся на векторы трансляции w_i , $i=1,2,3$ (выделена красным). Для удобства считаем, что параметр решетки $a=4$. Координаты векторов: $v_1=(2,0,0)$, $v_2=(0,2,0)$, $v_3=(1,1,1)$, $w_1=(4,0,0)$, $w_2=(0,4,0)$, $w_3=(2,2,2)$. Ячейка содержит два атома сорта A и по одному атому сорта B и C . Объем ячейки в 4 раза меньше объема кубической ячейки.

Первая глава вводит в изучаемую проблему. Дан обзор экспериментальных и теоретических работ, в которых исследуются планарные сверхструктурные дефекты и их влияние на физические и механические свойства сплавов Гейслера. В частности, показано, что антифазные границы являются эффективными стопорами магнитных доменных стенок и, в целом, они снижают магнитные свойства сплавов за счет локального нарушения атомного порядка. Кроме того, сдвиговые антифазные границы (САФГ), образующиеся в упорядоченном сплаве при скольжении дислокаций, приводят к повышению напряжения течения. Описаны подходы к классификации планарных сверхструктурных дефектов по их различным признакам. Описан метод Монте-Карло для моделирования процесса диффузии в сплаве по вакансионному механизму и особенности фазового перехода порядок–беспорядок. В конце главы делается вывод о необходимости систематического анализа кристаллогеометрии планарных сверхструктурных дефектов и их энергетических характеристик в тройных сплавах Гейслера.

Во второй главе рассматривается кристаллогеометрия бездефектных тройных упорядоченных сплавов стехиометрии A_2BC со сверхструктурой L_{21} . Описан алгоритм поиска примитивной трансляционной ячейки сплава по

известной трансляционной ячейке. На рис. 2 показаны кубическая и примитивная трансляционные ячейки сверхструктуры.

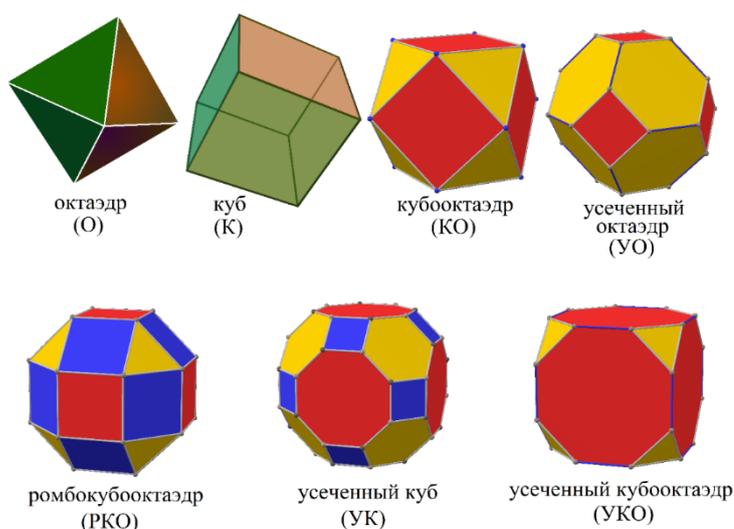


Рис. 3. Семь координационных многогранников для решеток кубической симметрии и их сокращенные обозначения. Число вершин: октаэдр – 6, куб – 8, кубооктаэдр – 12, усеченный октаэдр – 24, усеченный куб – 24, ромбокубооктаэдр – 24, усеченный кубооктаэдр – 48. Изображения многогранников взяты из Википедии.

Далее дается анализ упаковки атомов сплава по координационным сферам. Известно, что атомы в кристаллах кубической симметрии располагаются относительно любого выбранного атома на координационных сферах, которые могут быть представлены в виде комбинации вершин семи многогранников (рис. 3), см., например, монографию [33]. Два первых многогранника – октаэдр и куб, это два из пяти тел Платона, все грани которых одинаковы. Остальные пять многогранников – тела Архимеда. Многогранников семь, потому что имеется семь возможных соотношений индексов узлов $[[h, k, l]]$ в кубической решетке, а именно:

1. $|h| \neq |k| = |l| = 0$, октаэдр с числом вершин 6;
2. $|h| = |k| = |l| \neq 0$, куб с числом вершин 8;
3. $|h| = |k| \neq |l| = 0$, кубооктаэдр с числом вершин 12;
4. $|h| > |k| \neq |l| = 0$, октаэдр с числом вершин 6;
5. $0 \neq |h| < |k| = |l|$, усеченный октаэдр с числом вершин 24;
6. $|h| > |k| = |l| \neq 0$, ромбокубооктаэдр с числом вершин 24;
7. $|h| > |k| > |l| \neq 0$, усеченный кубооктаэдр с числом вершин 48.

Установлено, что оба атома сорта A имеют одинаковое окружение атомами различных сортов. Анализ окружения атомов на первых трех координационных сферах показал, что атомы сорта A на первой сфере из 8-ми соседей имеют по 4 атома сорта B и сорта C . Однако на второй и третьей сферах располагаются только атомы сорта A в количестве 6 и 12 соответственно. У атома сорта C на первой сфере все 8 атомов имеют сорт A , на второй – все 6 атомов сорта B , а на третьей – все 12 атомов сорта C . У атома сорта B на первой сфере все 8 атомов

имеют сорт A , на второй – все 6 атомов сорта C , а на третьей – все 12 атомов сорта B .

Можно также отметить, что вплоть до 9-й координационной сферы положения атомов на сферах определяется одним многогранником, однако на 10-й сфере имеем суперпозицию двух многогранников – ромбокубооктаэдр и куб, а на 13-й сфере – усеченный куб и октаэдр.

Дается выражение для расчета энергии сублимации сплава в расчете на единицу объема в модели твердых сфер и парных взаимодействий:

$$E = |W|^{-1} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^4 \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3=-\infty}^{+\infty} \varphi_{S_i S_j}(\mu_1 \mathbf{w}_1 + \mu_2 \mathbf{w}_2 + \mu_3 \mathbf{w}_3 + \delta_i - \delta_j) + \\ + \frac{|W|^{-1}}{2} \sum_{i=1}^4 \left[-\varphi_{S_i S_i}(0) + \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3=-\infty}^{+\infty} \varphi_{S_i S_i}(\mu_1 \mathbf{w}_1 + \mu_2 \mathbf{w}_2 + \mu_3 \mathbf{w}_3) \right]. \quad (1)$$

Здесь $\varphi_{S_i S_j}(r)$ – энергия взаимодействия пары атомов сорта S_i и S_j , находящихся на расстоянии r друг от друга. Через R_i обозначим радиусы координационных сфер. В выражении (1) первая строка дает энергию удаления моноатомных упаковок друг от друга, а вторая строка – энергии этих упаковок. Объем примитивной трансляционной ячейки равен $|W| = a^3/4$ (в 4 раза меньше, чем объем кубической трансляционной ячейки). Пределы суммирования по индексам μ_i взяты от минус до плюс бесконечности, однако на практике их достаточно брать конечными с учетом радиуса обрезки межатомных потенциалов. Выполняя суммирование в (1), приходим к следующему результату:

$$E = \frac{4}{a^3} \left[\begin{array}{l} 8\varphi_{AB}(R_1) + 8\varphi_{AC}(R_1) + \\ + 6\varphi_{AA}(R_2) + 6\varphi_{BC}(R_2) + \\ + 12\varphi_{AA}(R_3) + 6\varphi_{BB}(R_3) + 6\varphi_{CC}(R_3) + \\ + 24\varphi_{AB}(R_4) + 24\varphi_{AC}(R_4) + \\ + 8\varphi_{AA}(R_5) + 8\varphi_{BC}(R_5) + \\ + 6\varphi_{AA}(R_6) + 3\varphi_{BB}(R_6) + 3\varphi_{CC}(R_6) + \\ + 24\varphi_{AB}(R_7) + 24\varphi_{AC}(R_7) + \\ + 24\varphi_{AA}(R_8) + 24\varphi_{BC}(R_8) + \end{array} \right]. \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что на первой координационной сфере вклад в энергию сублимации дают только связи AB и AC . Во второй сфере появляется вклад от связей AA и BC . Связи BB и CC дают вклад только начиная с 3-й координационной сферы.

Наконец, решается задача перечисления всех возможных геометрически различных, но энергетически эквивалентных представлений сверхструктуры $L2_1$. Проанализированы представления, получаемые в результате сдвигов на решеточные вектора и в результате преобразований точечной симметрии кубических решеток. Найдено четыре геометрически различных расположения атомов по 16-ти кубическим подрешеткам сплава с одинаковой энергией:

Номер подрешетки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1-й способ	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
2-й способ	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	B	B	B	B
3-й способ	B	B	B	B	C	C	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A
4-й способ	C	C	C	C	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A

При этом, по сравнению со сдвигами, преобразования точечной симметрии не приводят к появлению новых представлений сверхструктуры.

В третьей главе рассматриваются структура и энергия планарных сверхструктурных дефектов в сплавах Гейслера стехиометрического состава A_2BC сверхструктуры $L2_1$.

При анализе механизмов пластической деформации упорядоченных сплавов и определении систем дислокационного скольжения оказывается важным иметь информацию о возможных векторах антифазности и о возможных низкоиндексных плоскостях залегания САФГ.

САФГ представляет собой планарный сверхструктурный дефект, когда по одну сторону от плоскости дефекта, определяемой индексами (h, k, l) , сохраняется исходная структура, а по другую – структура, сдвинутая на решеточный вектор, параллельный плоскости дефекта, при этом происходит смена сортов атомов на подрешетках сдвинутого полупространства. Решим задачу описания всех возможных ориентаций САФГ, а также определения максимального количества САФГ с различной энергией.

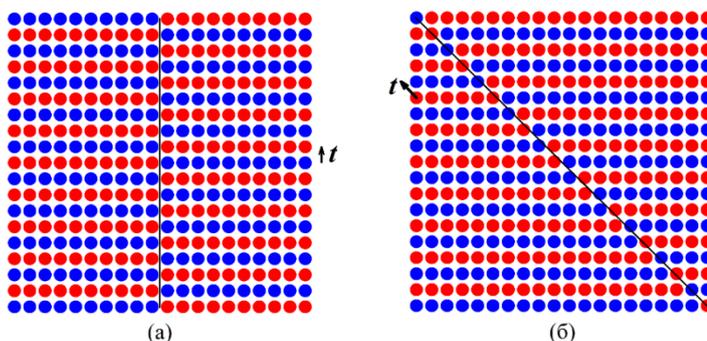


Рис. 4. Иллюстрация, показывающая САФГ с различными плоскостями залегания: (а) (100), (б) (110). Указаны векторы антифазности t . Эти векторы могут быть взяты в качестве векторов трансляции примитивной ячейки рассматриваемой сверхструктуры. Поскольку существует бесконечный набор таких векторов, то и число возможных плоскостей залегания САФГ бесконечно.

Определим примитивную трансляционную ячейку сверхструктуры \tilde{Q} как объединение узлов $m=1,2,\dots,4$ сдвигов решетки \tilde{L} , порождаемой векторами w_i , $i=1,2,3$, на векторы θ_m , приписав каждому сдвигу свой сорт атомов S_m , занимающих узлы данного сдвига:

$$\tilde{Q} = \cup_{m=1}^4 (\tilde{L} + \theta_m)_{S_m}. \quad (3)$$

решетка \tilde{L} в выражении (3) определена векторами трансляции

$$\mathbf{w}_1 = (4,0,0), \mathbf{w}_2 = (0,2,0), \mathbf{w}_3 = (2,2,2). \quad (4)$$

Векторы сдвигов в выражении (3.2) будут:

$$\boldsymbol{\theta}_1 = (0,0,0), \boldsymbol{\theta}_2 = (2,0,0), \boldsymbol{\theta}_3 = (1,1,1), \boldsymbol{\theta}_4 = (3,1,1). \quad (5)$$

Сорта сдвигов в выражении (3.2) будут:

$$S_1 = A, S_2 = A, S_3 = B, S_4 = C. \quad (6)$$

При данном выборе векторов трансляции сверхструктуры $L2_1$ они оказываются пропорциональными векторам трансляции ОЦК решетки:

$$\mathbf{w}_1 = K_1 \mathbf{v}_1, \mathbf{w}_2 = K_2 \mathbf{v}_2, \mathbf{w}_3 = K_3 \mathbf{v}_3, \quad (7)$$

где $K_1 = 2, K_2 = 1, K_3 = 2$.

Обозначим вектор антифазности через \mathbf{t} . Это должен быть вектор, принадлежащий решетке, и он должен быть параллелен плоскости дефекта (h, k, l) . Прimitивная трансляционная ячейка сверхструктуры $L2_1$ включает 4 подрешетки (см. рис. 2). Положения моноатомных подрешеток примитивной ячейки определяется векторами $\boldsymbol{\theta}_m$, $m=1,\dots,4$. При этом, как следует из алгоритма построения примитивной ячейки, сдвиг на любой из них, кроме $\boldsymbol{\theta}_1 = \mathbf{0}$, приводит к смене сортов, иначе объем ячейки можно было бы уменьшить. Иначе говоря, число сдвигов, совмещающих разноразные упаковки сверхструктуры $L2_1$ равно 3, и, значит, имеем три вектора антифазности:

$$\mathbf{t}_1 = \boldsymbol{\theta}_2 = (2,0,0), \mathbf{t}_2 = \boldsymbol{\theta}_3 = (1,1,1), \mathbf{t}_3 = \boldsymbol{\theta}_4 = (3,1,1). \quad (8)$$

Каждый вектор антифазности определяет бесконечное семейство плоскостей, в которых он образует САФГ (см. иллюстративный рис. 4). Компоненты векторов антифазности \mathbf{t}_i , $i=1,2,3$ в выражении (8) заданы относительно декартовой системы координат. Выразим их в базисе векторов \mathbf{v}_i , $i=1,2,3$, порождающих базовую ОЦК решетку:

$$\mathbf{t}_1 = (1,0,0), \mathbf{t}_2 = (0,0,1), \mathbf{t}_3 = (1,0,1). \quad (9)$$

Вектор антифазности \mathbf{t}_i с компонентами $\mathbf{t}_i = (t_{1i}, t_{2i}, t_{3i})$ производит совмещение узлов упаковки \tilde{L} с упаковкой $\tilde{L} + \mathbf{t}_i$, что возможно при сдвиге на любой из векторов вида

$$(t_{1i} + \xi K_1, t_{2i} + \eta K_2, t_{3i} + \varphi K_3) \stackrel{\text{def}}{=} (a, b, c), \quad (10)$$

где ξ, η, φ – произвольные целые числа. Индексы Миллера плоскости (h, k, l) , параллельной хотя бы одному из векторов данного семейства, то есть плоскости, в которых образуются САФГ при данном сдвиге, определяются уравнением

$$ah + bk + cl = 0, \quad (11)$$

относительно неизвестных h, k, l . Для перечисления всех возможных плоскостей САФГ решение целочисленного уравнения (1) может быть взято в виде:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -bc(\alpha + \beta) \\ ac\alpha \\ ab\beta \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где α и β – любые целые числа. Подставляя сюда выражения для a, b , и c из (10), получим искомое решение задачи:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(t_{2i} + \eta K_2)(t_{3i} + \varphi K_3)(\alpha + \beta) \\ (t_{1i} + \xi K_1)(t_{3i} + \varphi K_3)\alpha \\ (t_{1i} + \xi K_1)(t_{2i} + \eta K_2)\beta \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Перебирая все целочисленные индексы $\xi, \eta, \varphi, \alpha, \beta$ в выражении (13), находим все возможные плоскости залегания САФГ для выбранного вектора антифазности t_i . Напомним, что в (13) $K_1 = 2, K_2 = 1, K_3 = 2$ (7). Для нахождения плоскостей с малыми индексами Миллера достаточно рассмотреть $-N < \xi, \eta, \varphi, \alpha, \beta < N$, где N – достаточно большое целое число.

Немаловажно напомнить, что индексы Миллера, найденные из (13), будут задавать плоскости в базисе v_i . Для их перевода в индексы (h', k', l') относительно декартовой системы координат следует воспользоваться следующими выражениями:

$$(h', k', l') = \left(\frac{W_1}{W}, \frac{-W_2}{W}, \frac{W_3}{W} \right), \quad (14)$$

где следует посчитать определители четырех матриц:

$$W = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} \\ v_{21} & v_{22} & v_{23} \\ v_{31} & v_{32} & v_{33} \end{vmatrix}, \quad W_1 = \begin{vmatrix} v_{12} & v_{13} & h \\ v_{22} & v_{23} & k \\ v_{32} & v_{33} & l \end{vmatrix},$$

$$W_2 = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{13} & h \\ v_{21} & v_{23} & k \\ v_{31} & v_{33} & l \end{vmatrix}, \quad W_3 = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & h \\ v_{21} & v_{22} & k \\ v_{31} & v_{32} & l \end{vmatrix}.$$

Здесь компоненты векторов v_i заданы относительно декартовой системы координат.

Осуществив перебор всех целочисленных индексов $\xi, \eta, \varphi, \alpha, \beta$ в (13) и переведя результат в индексы Миллера относительно декартовой системы координат (h', k', l') , находим все возможные плоскости залегания САФГ с индексами Миллера не более 2 для всех трех векторов антифазности t_i . Представим полученные результаты для плоскостей с индексами Миллера не больше 2.

Первый вектор антифазности $t_1 = (1, 0, 0)$ дает САФГ в плоскостях:

$$\begin{aligned} &(0 \ 0 \ 1), (0 \ 1 \ 0), (1 \ 0 \ 0), \\ &(0 \ 1 \ 1), (0 \ 1 \ \bar{1}), (1 \ 1 \ 0), (1 \ \bar{1} \ 0), \\ &(1 \ 1 \ 1), (1 \ 1 \ \bar{1}), (1 \ \bar{1} \ 1), (1 \ \bar{1} \ \bar{1}), \\ &(0 \ 1 \ 2), (0 \ 1 \ \bar{2}), (0 \ 2 \ 1), (0 \ 2 \ \bar{1}), (1 \ 0 \ 2), (1 \ 0 \ \bar{2}), \\ &(1 \ 2 \ 0), (1 \ \bar{2} \ 0), (2 \ 0 \ 1), (2 \ 0 \ \bar{1}), (2 \ 1 \ 0), (2 \ \bar{1} \ 0), \\ &(1 \ 1 \ 2), (1 \ 1 \ \bar{2}), (1 \ \bar{1} \ 2), (2 \ 1 \ \bar{1}), (2 \ \bar{1} \ 1), \\ &(1 \ 2 \ 2), (1 \ 2 \ \bar{2}), (1 \ \bar{2} \ 2), (2 \ 1 \ 2), (2 \ 1 \ \bar{2}), (2 \ \bar{1} \ 2). \end{aligned}$$

Второй вектор антифазности $t_2 = (0, 0, 1)$ дает САФГ в плоскостях:

$$\begin{aligned} &(0 \ 1 \ 1), (0 \ 1 \ \bar{1}), (1 \ 1 \ 0), (1 \ \bar{1} \ 0), (1 \ 0 \ \bar{1}), \\ &(1 \ 1 \ 2), (1 \ 1 \ \bar{2}), (1 \ \bar{1} \ 2), (1 \ 2 \ 1), (1 \ \bar{2} \ 1), (1 \ 2 \ \bar{1}), (2 \ 1 \ \bar{1}), (2 \ \bar{1} \ 1). \end{aligned}$$

Третий вектор антифазности $t_3 = (1, 0, 1)$ дает САФГ в плоскостях:

$$\begin{aligned} &(0 \ 1 \ 1), (0 \ 1 \ \bar{1}), (1 \ 1 \ 0), (1 \ \bar{1} \ 0), (1 \ 0 \ 1), (1 \ 1 \ \bar{1}), \\ &(1 \ 1 \ 2), (1 \ 1 \ \bar{2}), (1 \ \bar{1} \ 2), (1 \ \bar{1} \ \bar{2}), (1 \ 2 \ \bar{1}), (1 \ \bar{2} \ 1), (1 \ \bar{2} \ \bar{1}), \\ &(2 \ 1 \ 1), (2 \ 1 \ \bar{1}), (2 \ \bar{1} \ 1), (2 \ \bar{1} \ \bar{1}). \end{aligned}$$

Из представленных результатов видно, что есть плоскости, где САФГ порождает лишь один из трех векторов антифазности, а есть такие плоскости, где САФГ дают два из трех, либо все три вектора антифазности.

Например, только вектор \mathbf{t}_1 дает САФГ в плоскостях

$$(0\ 0\ 1), (0\ 1\ 0), (1\ 0\ 0), \\ (1\ 1\ 1), (1\ \bar{1}\ 1), (1\ \bar{1}\ \bar{1}), \\ (0\ 1\ 2), (0\ 1\ \bar{2}), (0\ 2\ 1), (0\ 2\ \bar{1}), (1\ 0\ 2), (1\ 0\ \bar{2}), \\ (1\ 2\ 0), (1\ \bar{2}\ 0), (2\ 0\ 1), (2\ 0\ \bar{1}), (2\ 1\ 0), (2\ \bar{1}\ 0), \\ (2\ 1\ 2), (2\ 1\ \bar{2}), (2\ \bar{1}\ \bar{2}).$$

Только векторы \mathbf{t}_1 и \mathbf{t}_3 дают САФГ в плоскости $(1\ 1\ \bar{1})$.

Все три вектора дают САФГ, например, в плоскостях $(0\ 1\ 1), (0\ 1\ \bar{1}), (1\ 1\ 0), (1\ \bar{1}\ 0)$.

Чтобы рассчитать энергию любого планарного сверхструктурного дефекта, расслоим сверхструктуру на двумерные моноатомные упаковки Ω , параллельные ориентации дефекта (h, k, l) :

$$\tilde{Q} = \bigcup_{m=1}^4 \bigcup_{\xi=-\infty}^{+\infty} (\Omega + \boldsymbol{\theta}_m + \xi \mathbf{u}_3)_{S_m}, \quad (15)$$

где Ω – двумерная решетка, параллельная плоскости дефекта, опирающаяся на векторы $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \boldsymbol{\theta}_m$ – векторы трансляции (5), \mathbf{u}_3 – вектор, не лежащий в плоскости векторов $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$. Отметим, что векторы \mathbf{u}_i порождают решетку \tilde{L} в выражении (3). Выбор векторов \mathbf{u}_i определяет плоскость залегания планарного дефекта.

Планарный сверхструктурный дефект формируется стыковкой по плоскости (h, k, l) двух полукристаллов

$$\tilde{Q}_- = \bigcup_{m=1}^4 \bigcup_{\xi=-\infty}^{-1} (P + \boldsymbol{\theta}_m + \xi \mathbf{u}_3)_{S_m}, \\ \hat{Q}_+ = \bigcup_{m=1}^4 \bigcup_{\xi=0}^{+\infty} (P + \boldsymbol{\theta}_m + \xi \mathbf{u}_3)_{S_{\alpha_m}}, \quad (16)$$

которые отличаются расположением сортов атомов по подрешеткам, причем данные расположения являются энергетически эквивалентными. В (16) индексы «–» и «+» отмечают нижний и верхний полукристаллы. Энергию дефекта в расчете на единицу площади вычислим согласно

$$E = E(\tilde{Q}_- \leftrightarrow \hat{Q}_+) - \frac{E}{2}(\tilde{Q}_- \leftrightarrow \tilde{Q}_+) - \frac{E}{2}(\hat{Q}_- \leftrightarrow \hat{Q}_+), \quad (17)$$

где первый член в правой части – это энергия, выделяющаяся при присоединении двух различных доменов, а два других члена – это поверхностная энергия этих доменов в расчете на единицу площади. Первая их трех энергий выражается следующей суммой:

$$E(\tilde{Q}_- \leftrightarrow \hat{Q}_+) = \frac{1}{|\mathbf{u}_1 \times \mathbf{u}_2|} \sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 \sum_{\eta_3=-\infty}^{-1} \sum_{\eta_3=0}^{\infty} \sum_{\eta_1, \eta_2=-\infty}^{+\infty} \Phi_{S_m S_{\alpha_n}}(|\mathbf{r}|), \\ \text{где } |\mathbf{r}| = \mathbf{r}_{S_m} - \mathbf{r}_{S_{\alpha_n}} = (m\boldsymbol{\theta}_m + \eta_3 \mathbf{u}_3) - (n\boldsymbol{\theta}_n + \eta_1 \mathbf{u}_1 + \eta_2 \mathbf{u}_2 + \eta_3 \mathbf{u}_3), \quad (18)$$

а множитель перед суммой нормирует энергию на единицу площади.

Энергии $E(\tilde{Q}_- \leftrightarrow \tilde{Q}_+)$ и $E(\hat{Q}_- \leftrightarrow \hat{Q}_+)$ вычисляются также, но аргумент суммы будет $\Phi_{S_m S_n}(|\mathbf{r}|)$ и $\Phi_{S_{\alpha_m} S_{\alpha_n}}(|\mathbf{r}|)$ соответственно.

Рассмотрим сверхструктурные дефекты с различными плоскостями залегания.

Дефекты в плоскости (001). Как видно из рис. 2, расслоение на моноатомные двумерные упаковки, параллельные плоскости (001), определяется векторами

$$\mathbf{u}_1 = (4,0,0), \mathbf{u}_2 = (0,2,0), \mathbf{u}_3 = (2,2,2), \quad (19)$$

а векторы сдвига упаковок в выражении (3) будут:

$$\boldsymbol{\theta}_1 = (0,0,0), \boldsymbol{\theta}_2 = (2,0,0), \boldsymbol{\theta}_3 = (1,1,1), \boldsymbol{\theta}_4 = (3,1,1). \quad (20)$$

Подставляя (19) и (20) в (17) с учетом (18), получаем следующие результаты, которые представлены в терминах энергий упорядочения $\omega_{S_m S_n}$ и энергетических параметров $\Delta_{S_m S_n}$, определяемых следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_{AB} &= \varphi_{AA}(R) + \varphi_{BB}(R) - 2\varphi_{AB}(R), \\ \omega_{AC} &= \varphi_{AA}(R) + \varphi_{CC}(R) - 2\varphi_{AC}(R), \\ \omega_{BC} &= \varphi_{BB}(R) + \varphi_{CC}(R) - 2\varphi_{BC}(R), \\ \Delta_{AB} &= \varphi_{AA}(R) - \varphi_{BB}(R), \\ \Delta_{AC} &= \varphi_{AA}(R) - \varphi_{CC}(R), \\ \Delta_{BC} &= \varphi_{BB}(R) - \varphi_{CC}(R). \end{aligned}$$

Итак, для трех векторов антифазности имеем следующие выражения для энергий антифазных границ.

1. Случай $S_m = A, A, B, C$, $S_{\alpha_m} = A, A, C, B$

$$E = \frac{2}{a^2} [2\omega_{BC}(R_2) - 8\omega_{BC}(R_3) + 8\omega_{BC}(R_5) - 4\omega_{BC}(R_6) + 24\omega_{BC}(R_8)].$$

Здесь, как и ранее, R_i – радиусы координационных сфер.

2. Случай $S_m = A, A, B, C$, $S_{\alpha_m} = B, C, A, A$

$$E = \frac{2}{a^2} \begin{pmatrix} 4\omega_{AB}(R_1) + 4\omega_{AC}(R_1) - 4\omega_{BC}(R_1) - 4\Delta_{AB}(R_1) - 4\Delta_{AC}(R_1) \\ -2\omega_{AB}(R_2) - 2\omega_{AC}(R_2) + 2\omega_{BC}(R_2) \\ -8\omega_{AB}(R_3) - 8\omega_{AC}(R_3) \\ 20\omega_{AB}(R_4) + 20\omega_{AC}(R_4) - 16\omega_{BC}(R_4) - 12\Delta_{AB}(R_4) - 12\Delta_{AC}(R_4) \\ -8\omega_{AB}(R_5) - 8\omega_{AC}(R_5) + 8\omega_{BC}(R_5) \\ -4\omega_{AB}(R_6) - 4\omega_{AC}(R_6) \\ 28\omega_{AB}(R_7) + 28\omega_{AC}(R_7) - 20\omega_{BC}(R_7) - 12\Delta_{AB}(R_7) - 12\Delta_{AC}(R_7) \\ -24\omega_{AB}(R_8) - 24\omega_{AC}(R_8) + 24\omega_{BC}(R_8) \end{pmatrix}$$

3. Случай $S_m = A, A, B, C$, $S_{\alpha_m} = C, B, A, A$

Здесь получается результат такой же, как и в случае 2.

Отметим, что энергия первого из трех дефектов выражается через энергии упорядочения $\omega_{S_m S_n}$, свидетельствуя о том, что это сдвиговая антифазная граница, не нарушающая стехиометрии сплава. В то же время энергии второго и третьего дефектов не выражаются только через $\omega_{S_m S_n}$, так как это термические антифазные границы, приводящие к локальному нарушению стехиометрии вблизи границы. Этот результат полностью согласуется с вышеприведенными результатами анализа САФГ, где было показано, что в плоскости (001) только один вектор антифазности, \mathbf{t}_1 , дает САФГ, а два других вектора не дают такого дефекта.

Дефекты в плоскости (011). Расщепляя сверхструктуру $L2_1$ на двумерные упаковки параллельные плоскости (011), используя выражения (17), (18), получим следующие результаты.

1. Случай $S_m = A, A, B, C$, $S_{\alpha_m} = A, A, C, B$

$$E = \frac{2}{a^2} [4\omega_{BC}(R_2) - 14\omega_{BC}(R_3) + 12\omega_{BC}(R_5) - 8\omega_{BC}(R_6) + 40\omega_{BC}(R_8)]$$

2. Случай $S_m = A, A, B, C$, $S_{\alpha_m} = B, C, A, A$

$$E = \frac{2}{a^2} \begin{pmatrix} 6\omega_{AB}(R_1) + 6\omega_{AC}(R_1) - 3\omega_{BC}(R_1) \\ -4\omega_{AB}(R_2) - 4\omega_{AC}(R_2) + 4\omega_{BC}(R_2) \\ -14\omega_{AB}(R_3) - 14\omega_{AC}(R_3) \\ +30\omega_{AB}(R_4) + 30\omega_{AC}(R_4) - 15\omega_{BC}(R_4) \\ -12\omega_{AB}(R_5) - 12\omega_{AC}(R_5) + 12\omega_{BC}(R_5) \\ -8\omega_{AB}(R_6) - 8\omega_{AC}(R_6) \\ +38\omega_{AB}(R_7) + 38\omega_{AC}(R_7) - 19\omega_{BC}(R_7) \\ -40\omega_{AB}(R_8) - 40\omega_{AC}(R_8) + 40\omega_{BC}(R_8) \end{pmatrix}$$

3. Случай $S_m = A, A, B, C$, $S_{\alpha_m} = C, B, A, A$

Здесь получается результат такой же, как и в случае 2.

Стоит заметить, что энергия дефектов для всех трех векторов антифазности выражается через энергии упорядочения $\omega_{S_m S_n}$, то есть во всех трех случаях имеем сдвиговые антифазные границы, не нарушающие стехиометрии сплава. Эти результаты соответствуют анализу САФГ, где было показано, что в плоскости (011) все три вектора антифазности, t_i , дают САФГ. Также отметим, что энергии всех САФГ с вектором антифазности t_1 , как в плоскости (001), так и в плоскости (011), выражаются только через энергию упорядочения ω_{BC} , то есть образование этих САФГ происходит сменой сортов атомов на подрешетках B и C . Однако энергии САФГ ориентации (011) с векторами антифазности t_2 и t_3 выражаются через все три энергии упорядочения, ω_{AB} , ω_{AC} , ω_{BC} , то есть сорта атомов меняются на всех упаковках.

В четвертой главе получены соотношения параметров порядка для анализа фазового перехода порядок–беспорядок в трехкомпонентных сплавах, описана методика моделирования процесса диффузии в трехкомпонентных сплавах по методу Монте-Карло и рассмотрен демонстрационный пример приложения данного метода к модельному сплаву на квадратной решетке.

Приведем вывод параметров порядка для трехкомпонентного сплава. Для этого рассмотрим сплав состава $A_m B_n C_k$ (m , n и k – заданные целые числа), атомы которого занимают узлы некоторой решетки, у которой на i -й координационной сфере расположено N_i атомов. Размерность решетки не имеет значения для приводимых ниже соотношений. Концентрации атомов сортов A , B и C определяются следующим образом:

$$c_A = \frac{m}{m+n+k}, \quad c_B = \frac{n}{m+n+k}, \quad c_C = \frac{k}{m+n+k}. \quad (21)$$

Обозначим через $p_{XY}^{(i)}$ вероятность того, что на i -й координационной сфере у атома сорта X расположен атом сорта Y , где $X, Y = \{A, B, C\}$. Не сложно показать, что в трехкомпонентном сплаве девять вероятностей $p_{XY}^{(i)}$, и три концентрации c_A, c_B, c_C связаны следующими соотношениями:

$$p_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} + p_{AC}^{(i)} = 1, \quad p_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} + p_{BC}^{(i)} = 1,$$

$$p_{CA}^{(i)} + p_{CB}^{(i)} + p_{CC}^{(i)} = 1, c_A + c_B + c_C = 1, \quad (22)$$

$$c_A (p_{AA}^{(i)} - c_A) = -\frac{1}{2} \left[c_A (p_{AB}^{(i)} + p_{AC}^{(i)}) + c_B (p_{BA}^{(i)} - 2c_A) + c_C (p_{CA}^{(i)} - 2c_A) \right], \quad (23)$$

$$c_B (p_{BB}^{(i)} - c_B) = -\frac{1}{2} \left[c_B (p_{BA}^{(i)} + p_{BC}^{(i)}) + c_A (p_{AB}^{(i)} - 2c_B) + c_C (p_{CB}^{(i)} - 2c_B) \right], \quad (24)$$

$$c_C (p_{CC}^{(i)} - c_C) = -\frac{1}{2} \left[c_C (p_{CA}^{(i)} + p_{CB}^{(i)}) + c_A (p_{AC}^{(i)} - 2c_C) + c_B (p_{BC}^{(i)} - 2c_C) \right]. \quad (25)$$

Пусть $\phi_{XY}^{(i)}$ – это энергия взаимодействия пары атомов сортов X и Y , расстояние между которыми равно радиусу i -й координационной сферы.

Можно рассчитать потенциальную энергию сплава в расчете на атом, учитывая взаимодействия атомов в первых I координационных сферах:

$$E = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} \left[\begin{aligned} &c_A (p_{AA}^{(i)} \phi_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} \phi_{AB}^{(i)} + p_{AC}^{(i)} \phi_{AC}^{(i)}) \\ &+ c_B (p_{BA}^{(i)} \phi_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} \phi_{BB}^{(i)} + p_{BC}^{(i)} \phi_{BC}^{(i)}) \\ &+ c_C (p_{CA}^{(i)} \phi_{CA}^{(i)} + p_{CB}^{(i)} \phi_{CB}^{(i)} + p_{CC}^{(i)} \phi_{CC}^{(i)}) \end{aligned} \right]. \quad (26)$$

В полностью разупорядоченном состоянии вероятность найти атом сорта Y на i -й координационной сфере атома сорта X равна концентрации c_Y . То есть в разупорядоченном сплаве имеем $p_{AA}^{(i)} = p_{BA}^{(i)} = p_{CA}^{(i)} = c_A$, $p_{AB}^{(i)} = p_{BB}^{(i)} = p_{CB}^{(i)} = c_B$, $p_{AC}^{(i)} = p_{BC}^{(i)} = p_{CC}^{(i)} = c_C$, что после подстановки в (26) дает энергию полностью разупорядоченного состояния сплава:

$$E_{disord} = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} \left[\begin{aligned} &c_A^2 \phi_{AA}^{(i)} + c_B^2 \phi_{BB}^{(i)} + c_C^2 \phi_{CC}^{(i)} \\ &+ 2c_A c_B \phi_{AB}^{(i)} + 2c_A c_C \phi_{AC}^{(i)} + 2c_B c_C \phi_{BC}^{(i)} \end{aligned} \right]. \quad (27)$$

Если сплав распадается на отдельные компоненты, то для него $p_{AB}^{(i)} = p_{BA}^{(i)} = p_{AC}^{(i)} = p_{CA}^{(i)} = p_{BC}^{(i)} = p_{CB}^{(i)} = 0$, $p_{AA}^{(i)} = 1$, $p_{BB}^{(i)} = 1$, $p_{CC}^{(i)} = 1$, что после подстановки в (26) дает энергию «сплава» в виде отдельных компонент:

$$E_{decomp} = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} \left[c_A \phi_{AA}^{(i)} + c_B \phi_{BB}^{(i)} + c_C \phi_{CC}^{(i)} \right]. \quad (28)$$

Если энергию E_{disord} выбрать в качестве точки отсчета, то энергию любой структуры можно охарактеризовать разностью

$$\Delta E = E - E_{disord} = -\sum_{i=1}^I \frac{N_i}{4} \left[\alpha_{AB}^{(i)} \omega_{AB}^{(i)} + \alpha_{AC}^{(i)} \omega_{AC}^{(i)} + \alpha_{BC}^{(i)} \omega_{BC}^{(i)} \right], \quad (29)$$

где введены параметры ближнего порядка

$$\begin{aligned} \alpha_{AB}^{(i)} &= c_A p_{AB}^{(i)} + c_B p_{BA}^{(i)} - 2c_A c_B, \\ \alpha_{AC}^{(i)} &= c_A p_{AC}^{(i)} + c_C p_{CA}^{(i)} - 2c_A c_C, \\ \alpha_{BC}^{(i)} &= c_B p_{BC}^{(i)} + c_C p_{CB}^{(i)} - 2c_B c_C. \end{aligned} \quad (30)$$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Представлен кристаллогеометрический анализ тройных сплавов Гейслера стехиометрического состава A_2BC со сверхструктурой $L2_1$. В частности, получены следующие результаты.

1. Дано описание заполнения координационных сфер атомами разных сортов вокруг атомов сорта А, В и С вплоть до 14-й координационной сферы. Ограничиваясь анализом окружения атомов на первых трех координационных сферах, можно заключить, что атомы сорта А на первой сфере из 8-ми соседей имеют по 4 атома сорта В и сорта С. Однако на второй и третьей сферах располагаются только атомы сорта А в количестве 6 и 12 соответственно. У атома сорта С на первой сфере все 8 атомов имеют сорт А, на второй – все 6 атомов сорта В, а на третьей – все 12 атомов сорта С. У атома сорта В на первой сфере все 8 атомов имеют сорт А, на второй – все 6 атомов сорта С, а на третьей – все 12 атомов сорта В.

2. Получено выражение энергии сублимации сплава через энергии парных взаимодействий, откуда следует, что на первой координационной сфере вклад в энергию сублимации дают только связи АВ и АС. Во второй сфере появляется вклад от связей АА и ВС. Связи ВВ и СС дают вклад только начиная с 3-й координационной сферы.

3. Найдены все энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры $L2_1$. Сорта атомов могут быть распределены по 16-ти кубическим подрешеткам одним из следующих четырех способов:

Номер подрешетки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1-й способ	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
2-й способ	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	B	B	B	B
3-й способ	B	B	B	B	C	C	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A
4-й способ	C	C	C	C	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A

Кроме того, показано, что все четыре способа вытекают из сдвигов на один из решеточных векторов, в то время как преобразования точечной симметрии не дают новых геометрически различных представлений сверхструктуры $L2_1$. На этом основании сделан вывод об отсутствии в сверхструктуре $L2_1$ планарных сверхструктурных дефектов, отличных от сдвиговых и термических антифазных границ.

4. Получено выражение для нахождения всех возможных плоскостей залегания сдвиговых антифазных границ в сплавах Гейслера сверхструктуры $L2_1$. Составлен список всех возможных плоскостей САФГ с индексами Миллера не старше 2.

5. Даны выражения для расчета энергии любого планарного сверхструктурного дефекта в модели парных связей и жестких сфер. В полном соответствии с ранее полученными результатами показано, что в плоскости (001) имеется лишь одна сдвиговая антифазная граница и две термические с одинаковыми энергиями. В плоскости (011) все три сверхструктурных дефекта являются сдвиговыми антифазными границами, причем у двух из них энергии совпадают.

Полученные результаты полезны при анализе возможных систем скольжения в сплавах Гейслера со сверхструктурой $L2_1$ и при обсуждении влияния планарных сверхструктурных дефектов на физические и механические свойства тройных сплавов.

Литература

1. Heusler, F. Magnetisch-chemische Studien / F. Heusler, W. Starck, E. Haupt // Verh. DPG. – 1903. – Vol. 5. – P. 220223.
2. Heusler, F. Über magnetische Manganlegierungen / F. Heusler // Verh. DPG. – 1903. – Vol. 5. – P. 219.
3. Yousuf, S. Investigation of spin polarized band structure, magnetism, and mechanical properties of new gapless Zr₂NbX (XH Al, Ga, In) Heusler alloys / S. Yousuf, D. C. Gupta // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 766. – P. 241-247.
4. Novikov, A. I. Magnetic and magneto-optical research of Ni_{43.7}Mn_{43.6}In_{12.7} alloy ribbons / A. I. Novikov, E. A. Gan'shina, L. Gonzalez-Legarreta, V. M. Prida, B. Hernando, A. B. Granovsky // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 233. – P. 200-204.
5. Gan'shina, E. Magneto-optical study of martensitic transition in Ni₄₅Mn₃₆7In₁₃ 3Co₅ (at. %) single crystals / E. Gan'shina, A. Novikov, V. Chernenko, J. Barandiaran, E. Cesari, I. Rodionov, I. Titov, V. Prudnikov, A. Granovsky // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 233-234. – P. 225-229.
6. Ishida, S. Search for half-metallic compounds in Co₂MnZ (Z=IIIb, IVb, Vb element) / S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano // Journal of the Physical Society of Japan. – 1995. – V. 64. – P. 2152-2157.
7. Picozzi, S. Co₂MnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure / S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – P. 094421.
8. Ma, J. Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications / J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh, W. H. Butler // Physical Review B. – 2017. – Vol. 95. – P. 024411.
9. Katsnelson, M. I. Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects / M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot // Reviews of Modern Physics. – 2008. – Vol. 80. – P. 315-379.
10. Manosa, L. Materials with giant mechanocaloric effects: cooling by strength (Review) / L. Manosa, A. Planes // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29, N 11. – P. 1603607.
11. Singh, S. First-principles investigations of orthorhombic-cubic phase transition and its effect on thermoelectric properties in cobalt-based ternary alloys / S. Singh, M. Zeeshan, U. Singh, J. van den Brink, H. C. Kandpal // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – Vol. 32. – P. 055505.

12. Sofi, S. A. Investigation of high pressure and temperature study of thermo-physical properties in semiconducting Fe₂ZrSi Heusler / S. A. Sofi, D. C. Gupta // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 577. – P. 411792.
13. Hinterleitner, B. Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy / B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poneder, Y. Shi, H. Muller, G. Eguchi, C. Eisenmenger-Sittner, M. Stoger-Pollach, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, Q. Guo, T. Baba, T. Mori, S. Ullah, X.-Q. Chen, E. Bauer // *Nature*. – 2019. – Vol. 576 (7785). – P. 85-90.
14. Modak, R. Enhanced magneto-caloric effect upon Co substitution in Ni-Mn-Sn thin films / R. Modak, M. M. Raja, A. Srinivasan // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 448. – P. 146-152.
15. Paul, S. Anti-site disorder and improved functionality of Mn₂NiX (X = Al, Ga, In, Sn) inverse Heusler alloys / S. Paul, A. Kundu, B. Sanyal, S. Ghosh // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 133903.
16. Андреевко, А. С. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках / А. С. Андреевко, К. П. Белов, С. А. Никитин, А. М. Тишин // *Успехи физических наук*. – 1989. – Т. 158. – С. 553–579.
17. Белов, К. П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках / К. П. Белов. – М. : Наука, 1990. – 94 с.
18. Никитин, С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов / С. А. Никитин. – М. : Изд. МГУ, 1989. – 248 с.
19. Murakami, Y. TEM studies of crystallographic and magnetic microstructures in Ni-based ferromagnetic shape memory alloys / Y. Murakami, D. Shindo, K. Kobayashi, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – Vol. 438-440. – P. 1050-1053.
20. Evsyukov, V. A. Amplitude dependence of the internal friction of Cu-Mn-Al alloys with a martensite transformation / V. A. Evsyukov, V. M. Kopylova, N. V. Agapitova, M. N. Garshina, L. V. Nikiforova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1991. – Vol. 33. – P. 235-238.
21. Lapworth, A. J. Effect of antiphase boundaries on the magnetic properties of Cu-Mn-Al heusler alloys / A. J. Lapworth, J. P. Jakubovics // *Philosophical Magazine*. – 1974. – Vol. 29. – P. 253-273.
22. Murakami, Y. Determination of magnetic flux density at the nanometer-scale antiphase boundary in Heusler alloy Ni₅₀Mn₂₅Al_{12.5}Ga_{12.5} / Y. Murakami, K. Yanagisawa, K. Niitsu, H. S. Park, T. Matsuda, R. Kainuma, D. Shindo, A. Tonomura // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – P. 2095-2101.
23. Zhang, Y. J. Cluster spin glass state caused by antiphase boundaries in NiFeGa alloys / Y. J. Zhang, Q. Q. Zeng, Z. Y. Wei, Z. P. Hou, Z. H. Liu, E. K. Liu, X. K. Xi, W. H. Wang, X. Q. Ma, G. H. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 749. – P. 134-139.
24. Niitsu, K. Atomic-resolution evaluation of microsegregation and degree of atomic order at antiphase boundaries in Ni₅₀Mn₂₀In₃₀ Heusler alloy / K. Niitsu, K. Minakuchi, X. Xu, M. Nagasako, I. Ohnuma, T. Tanigaki, Y. Murakami, D. Shindo, R. Kainuma // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 122. – P. 166-177.

25. Nedelkoski, Z. The antiphase boundary in half-metallic Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$: atomic structure, spin polarization reversal, and domain wall effects / Z. Nedelkoski, A. M. Sanchez, A. Ghasemi, K. Hamaya, R. F. L. Evans, G. R. Bell, A. Hirohata, V. K. Lazarov // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Vol. 109. – P. 222405.
26. Straka, L. Antiphase boundaries in bulk Ni-Mn-Ga Heusler alloy observed by magnetic force microscopy / L. Straka, L. Fekete, O. Heczko // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113. – P. 172901.
27. Guimaraes, C. E. A. Plastic deformation inducing ferromagnetism in Fe_2MnAl : Probing Fe magnetism / C. E. A. Guimaraes, J. R. C. Proveti, V. P. Nascimento, A. Biondo, C. Larica, E. C. Passamani // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 458. – P. 225-231.
28. Gorlov, N. V. Atomic configuration of antiphase boundaries in alloys / VI. V. Gorlov, B. F. Dem'yanov, M. D. Starostenkov // *Soviet Physics Journal*. – 1985. – Vol. 28, N 2. – P. 125-129.
29. Starostenkov, M. D. State of the lattice of L12 ordered alloys near stacking fault / M. D. Starostenkov, N. V. Gorlov, A. I. Tsaregorodtsev, B. F. Dem'yanov // *Physics of Metals and Metallography*. – 1986. – Vol. 62. – P. 1-8.
30. Baranov, M. A. Application of the hard-spheres' model for determination of the energy characteristics of point defects in alloys with antiphase boundaries / M. A. Baranov, M. D. Starostenkov, A. G. Nikiforov // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 1997. – Vol. 19. – P. 47-53.
31. Starostenkov, M. D. Rules for filling coordination spheres in cubic crystals with interstices / M. D. Starostenkov, S. V. Dmitriev, O. Kh. Starostenkova // *Journal of Structural Chemistry*. – 1997. – Vol. 38, N 6. – P. 930-935.
32. Dmitriev, S. V. Crystallogeometrical Approach to Stacking-Fault Analysis in Ordered Alloys / S. V. Dmitriev, A. M. Wusatowska-Sarnek, M. D. Starostenkov, A. N. Belyakov, T. Shigenari, T. Sakai // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 1998. – Vol. 54. – P. 430-437.
33. Дмитриев, С. В. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах / С. В. Дмитриев, М. Д. Старостенков, А. Н. Жданов // Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995. – С. 256.
34. Старостенков, М. Д. Взаимодействие параллельных плоских дефектов в сплаве Ni_2AlNb сверхструктуры L21 / М. Д. Старостенков, М. А. Баранов, Т. И. Новичихина // Барнаул: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование. III Международная школа-семинар, 1996. – С. 83.
35. Старостенков, М. Д. Моделирование комплексных дефектов упаковки в сплаве сверхструктуры L21 / М. Д. Старостенков, М. А. Баранов, Т. И. Новичихина // Барнаул: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование. III Международная школа-семинар, 1996. – С. 83.
36. Баранов, М. А. Энергии образования антифазных границ в сверхструктуре L21 в приближении жестких сфер / М. А. Баранов Т. И. Новичихина, М. Д. Старостенков // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 1996. – № 1. – С. 47-51.

37. Новичихина, Т. И. Энергетика термических антифазных границ в сплаве со сверхструктурой L21 / Т. И. Новичихина, М. А. Баранов, М. Д. Старостенков // Барнаул: Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах. I Международный семинар, 1992. – С. 69.

38. Старостенков, М. Д. Классификация антифазных границ и дефектов упаковки в сплавах сверхструктуры L21 по типам атомных конфигураций вблизи них / М. Д. Старостенков, М. А. Баранов, Т. И. Новичихина // Барнаул: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование. III Международная школа-семинар, 1996. – С. 82.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и из баз данных Scopus и Web of Science:

1. Шарапов, Е. А. Моделирование методом Монте-Карло процессов диффузии в трехкомпонентных сплавах / А. Р. Халиков, Е. А. Шарапов, Е. А. Корзникова, А. И. Потекаев, М. Д. Старостенков, Э. В. Галиева, С. В. Дмитриев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 4 (736). – С. 119–124.

2. Sharapov, E. A. Scenarios of mass transfer in fcc copper: the role of point defects / A. M. Bayazitov, E. A. Korznikova, I. A. Shepelev, A. P. Chetverikov, S. Kh. Khadiullin, E. A. Sharapov, P. V. Zakharov, S. V. Dmitriev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2018. – 2018. – Vol. 447. – P. 12040.

3. Шарапов, Е. А. Об упрощенной процедуре описания всех возможных структур бинарного сплава A_nB_m / А. Р. Халиков, Е. А. Шарапов, Е. А. Корзникова, В. А. Валитов, С. В. Дмитриев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т. 15, № 4. – С. 482–488.

4. Шарапов, Е. А. Моделирование методом Монте-Карло процесса диффузионной сварки двух металлов через прокладку / И. П. Лобзенко, А. Р. Халиков, Е. А. Шарапов, Е. А. Корзникова, А. С. Семенов, С. В. Дмитриев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 16, № 1. – С. 47–54.

5. Шарапов, Е. А. Кристаллогеометрический анализ структуры и энергии планарных дефектов в сплавах A_2BC сверхструктуры $L2_1$ / Е. А. Шарапов, С. В. Дмитриев, Е. А. Корзникова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 16, № 4. – С. 547–552.

6. Sharapov, E. A. Simulation of diffusion bonding of different heat resistant nickel-base alloys / A. R. Khalikov, E. A. Sharapov, V. A. Valitov, E. V. Galieva, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev // Computation. – 2020. – Vol. 8. – P. 102.

Прочие публикации по теме диссертации:

7. Шарапов, Е. А. Возбуждение кинков в цепочке Клейна-Гордона при ударе в конец цепочки молекулой / М. Н. Семёнова, Е. А. Шарапов, Е. А. Корзникова, С. В. Дмитриев // Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения: сборник тезисов Международной научной конференции (18-22 марта 2019 г.). – Уфа, 2019. – С. 69–70.

8. Шарапов, Е. А. Нелинейная динамика делокализованных мод в двумерных решетках / Е. А. Шарапов, М. Н. Семёнова // Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах: материалы V Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков (15-17 апреля 2019 г.). – Уфа, 2019. – С. 6.

9. Sharapov, E. A. Atomistic simulations of deformation mechanisms during metal forming / E. A. Korznikova, E. A. Sharapov // Материалы IV международной молодежной научно-практической конференции Magnitogorsk Rolling Practice 2019. Под редакцией А. Г. Корчунова. – 2019. – С. 7–8.

10. Шарапов, Е. А. Моделирование кинетики упорядочения бинарного сплава в процессе диффузионной сварки / Е. А. Корзникова, Е. А. Шарапов, А. Р. Халиков, С. В. Дмитриев // Materials. Technologies. Design. – 2019. – Т. 1, № 1. – С. 58–64.

11. Sharapov, E. A. Crystal geometry of defectless three component L21 superstructure for antiphase boundaries specification in Heusler type compounds // E. A. Sharapov, E. A. Korznikova, A. S. Semenov, S. V. Dmitriev // Materials. Technologies. Design. – 2020. – Vol. 1, N 1. – С. 23–28.

12. Шарапов, Е. А. Способы определения плоскостей залегания антифазных границ в сплавах Гейслера на основе кристаллогеометрического анализа: Учебное пособие / Е. А. Корзникова, Е. А. Шарапов, С. В. Дмитриев. – Уфа: Научно-издательский центр Вестник науки, 2020. – 114 с.