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

диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Уфа – 2021

Содержание

Введение

Глава 1. Обзор литературы и введение в проблему описания структуры и энергетических характеристик дефектов упорядоченных сплавов Гейслера

1.1. Планарные сверхструктурные дефекты в сплавах Гейслера

1.2. Известные подходы к классификации дефектов кристаллической структуры с акцентом на планарные сверхструктурные дефекты

1.3. Сверхструктурное упрочнение

1.4. Фазовый переход порядок-беспорядок

1.5. Метод Монте-Карло для моделирования диффузии в сплавах

1.6. Заключение по главе

Глава 2. Упаковка атомов и энергия сплавов Гейслера в модели парных взаимодействий

2.1. Кристаллогеометрия бездефектной сверхструктуры L21

2.1.1. Представление сверхструктуры L2₁ в виде объединения сдвигов 16 простых кубических решеток

2.1.2. Нахождение примитивной трансляционной ячейки сверхструктуры L2₁

2.1.3. Координация атомов в сверхструктуре $L2_1$

2.2. Энергия сублимации сверхструктуры L2₁ в модели парных взаимодействий

2.3. Энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры L2₁

2.3.1. Представления, получаемые сдвигом сверхструктуры на

решеточный вектор

2.3.2. Представления, получаемые применением точечных групп симметрии

2.4. Выводы по главе

Глава 3. Структура и энергия планарных сверхструктурных дефектов в сплавах Гейслера в модели твердых сфер

3.1. Перечень возможных сдвиговых анитифазных границ

3.2. Планарные сверхструктурные дефекты отличные от сдвиговых антифазных границ

3.3. Энергия планарных сверхструктурных дефектов

3.3.1. Дефекты в плоскости (001)

3.3.2. Дефекты в плоскости (011)

3.4. Выводы по главе

Глава 4. Фазовый переход порядок-беспорядок в трехкомпонентном сплаве, заданном на квадратной решетке

4.1. Описание модели

4.1.1. Параметры порядка трехкомпонентного сплава

4.1.2. Моделирование диффузии в трехкомпонентном сплаве методом

Монте-Карло

4.2. Пример моделирования процесса упорядочения сплава

4.3. Выводы по главе

Основные результаты и выводы

Список литературы

Введение

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 прочих химических соединений. Периодическая таблица ИЛИ 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 тройные как 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. В.1). Первые сплавы Гейслера CuMnSb, Cu₂MnAl и Cu₂MnSn 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 A могут выступать Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt и Au; элементом *B* может быть один из металлов Ti, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Hf, Ta; а элементом C Al, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi.

Разнообразие химического состава определяет широкое разнообразие свойств сплавов Гейслера и областей их применения. Например, ряд сплавов Гейслера близких по составу к Ni₂MnIn [4,5], а также на основе кобальта,

Co₂YZ, 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].



Рис. В.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 Zr₂NbX (X=Al,Ga,In), где синие, зеленые и красные сферы представляют атомы Zr, Nb и X соответственно [3].

Большинство магнитных сплавов с памятью формы принадлежат к семейству сплавов Гейслера. Это сплавы на основе Ni (и несколько на основе Со), имеющие аустенитную кубическую фазу со сверхструктурой $L2_1$ при высоких температурах и низкосимметричную фазу при низких температурах, мартенситного превращения [10]. которая возникает В результате Мартенситные превращения ответственны проявление за механокалорического эффекта [10], состоящего образца, В охлаждении

подвергнутого одноосной деформации (эластокалорический эффект) либо (барокалорический эффект). объемной деформации 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 циклическом воздействии магнитного поля тепла при на вещество. Некоторые редкоземельные сплавы Гейслера проявляют очень сильный магнитокалорический эффект, что создаёт 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 подтверждается изображениями 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 Fe₂MnAl приводит к структурному фазовому превращению из упорядоченной структуры $L2_1$ в неупорядоченную A₂, 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 важную роль планарных сверхструктурных дефектов в формировании физических и механических свойств сплавов Гейслера, в системная информация о классификации литературе отсутствует 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 дать подробное описание координации атомов и возможных планарных сверхструктурных дефектов а также привести 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*₂*BC* со сверхструктурой *L*2₁.

Для достижения указанной цели, на примере сплавов стехиометрии A₂BC со сверхструктурой L2₁, решались следующие задачи:

- 1. Анализ упаковки атомов на координационных сферах.
- 2. Определение всех возможных энергетически эквивалентных, но геометрически различных структур сплавов.
- 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*₂*BC*, заданных на квадратной решетке, фазового перехода порядок-беспорядок методом Монте-Карло.

Научная новизна данной работы состоит в следующем:

Впервые для сплавов Гейслера *А*₂*BC* сверхструктуры *L*2₁

- 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, что на основе представленного полного описания всех возможных энергетически эквивалентных состояний сплавов Гейслера со сверхструктурой L2₁, 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 L2₁ невозможны планарные сверхструктурные дефекты отличные от сдвиговых и термических антифазных границ.

2. В сплавах Гейслера сверхструктуры L2₁ имеется три семейства векторов антифазности.

 Сдвиговые антифазные границы в сплавах сверхструктуры L2₁
 возможны только в плоскостях с индексами Миллера (список дается для плоскостей с индексами Миллера не старше 2):

Первое семейство векторов антифазности:

 $(0\ 0\ 1),\ (0\ 1\ 0),\ (1\ 0\ 0),\ (0\ 1\ 1),\ (0\ 1\ \overline{1}),\ (1\ 1\ 0),\ (1\ \overline{1}\ 0),$

 $(1\ 1\ 1),\ (1\ 1\ \overline{1}),\ (1\ \overline{1}\ 1),\ (1\ \overline{1}\ \overline{1}),$

 $(0 1 2), (0 1 \overline{2}), (0 2 1), (0 2 \overline{1}), (1 0 2), (1 0 \overline{2}),$

 $(1 \ 2 \ 0), (1 \ \overline{2} \ 0), (2 \ 0 \ 1), (2 \ 0 \ \overline{1}), (2 \ 1 \ 0), (2 \ \overline{1} \ 0),$

 $(1 1 2), (1 1 \overline{2}), (1 \overline{1} \overline{2}), (2 1 \overline{1}), (2 \overline{1} 1),$

 $(1 2 2), (1 2 \overline{2}), (1 \overline{2} \overline{2}), (2 1 2), (2 1 \overline{2}), (2 \overline{1} \overline{2}).$

Второе семейство векторов антифазности:

 $(0\ 1\ 1), (0\ 1\ \overline{1}), (1\ 1\ 0), (1\ \overline{1}\ 0), (1\ 0\ \overline{1}),$

 $(1 1 2), (1 1 \overline{2}), (1 \overline{1} \overline{2}), (1 2 1), (1 \overline{2} \overline{1}), (1 \overline{2} 1), (2 1 \overline{1}), (2 \overline{1} 1).$

Третье семейство векторов антифазности:

 $(0\ 1\ 1), (0\ 1\ \overline{1}), (1\ 1\ 0), (1\ \overline{1}\ 0), (1\ 0\ 1), (1\ 1\ \overline{1}),$

 $(1 1 2), (1 1 \overline{2}), (1 \overline{1} 2), (1 \overline{1} \overline{2}), (1 2 \overline{1}), (1 \overline{2} 1), (1 \overline{2} \overline{1}),$

 $(2 1 1), (2 1 \overline{1}), (2 \overline{1} 1), (2 \overline{1} \overline{1}).$

4. Даны выражения энергии планарных сверхструктурных дефектов сверхструктуры *L*2₁.

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 Уфа, 1-5 октября 2018 г.): (г. 12-й Всероссийской школы-семинара магистрантов, зимней аспирантов И молодых ученых "Актуальные проблемы науки и техники" (г. Уфа 19-20 февраля 2019) 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, Магнитогорск, 04-07 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. Работы, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и из баз данных Scopus и Web of Science:

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

Bayazitov A.M., Korznikova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Khadiullin
 S.Kh., Sharapov E.A., Zakharov P.V., Dmitriev S.V. Scenarios of mass transfer in

fcc copper: the role of point defects. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2018. V. 447. P. 12040.

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

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

5) Шарапов Е.А., Дмитриев С.В., Корзникова Е.А. Кристаллогеометрический анализ структуры и энергии планарных дефектов в сплавах А₂ВС сверхструктуры L2₁. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16. № 4. С. 74-78.

Прочие публикации:

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

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

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 сплаве квадратной решетке. Автор модельном на принимал непосредственное участие в анализе и обсуждении результатов расчетов, в написании статей и 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.

<u>Глава 1. Обзор литературы и введение в проблему описания</u> <u>структуры и энергетических характеристик упорядоченных сплавов</u> <u>Гейслера</u>

1.1. Планарные сверхструктурные дефекты в сплавах Гейслера

Продолжая характеристику сплавов Гейслера, начатую во Введении, сфокусируемся на экспериментальных и теоретических работах, где анализировались планарные сверхструктурные дефекты. Как видно из рис. В.1 (а), структура сплавов Гейслера стехиометрии A_2BC представляет собой четыре вложенных друг в друга ГЦК решетки, две из которых заняты атомами сорта A, и две другие – атомами сорта B и C. Если a – это параметр ГЦК решетки, то они располагаются друг относительно друга со сдвигом на вектора (0,0,0) (A), (a/4, a/4, a/4) (B), (a/2, a/2, a/2) (A), и (3a/4, 3a/44,3a/4) (C).

В работе [24], с применением сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения в темном поле, получены снимки термической антифазной границы ориентации (011) в сплаве Ni₅₀Mn₂₀In₃₀ (см. рис. 1.1).

Доказательство того, что антифазные границы являются стопорами магнитных доменных стенок были представлены для сплава Ni₅₀Mn₂₅Al_{12,5}Ga_{12,5} в работе [19] (см. рис. 1.2), где было показано, что антифазные границы, отображаемые методом темного поля, практически идеально совпадали с магнитными доменными стенками, выявленными с помощью микроскопии Лоренца.



Рис. 1.1. (а) Структура термической антифазной границы ориентации (011) в сверхструктуре *L*2₁, разделяющей домены 1 и 2. (б,в) Фотографии высокого разрешения, показывающие данную антифазную границу в сплаве Ni₅₀Mn₂₀In₃₀. Приводится по результатам работы [24].



Рис. 1.2. (а) Лоренцевская микроскопия, показывающая доменную структуру и (б) карта локальной намагниченности сплава Ni₅₀Mn₂₅Al_{12,5}Ga_{12,5} [19].



Рис. 1.3. антифазной (a) Образ границы, полученный сканирующей просвечивающей электронной микроскопией в сплаве Co₂Fe(Al,Si) [25]. (б) Структурная модель термической антифазной границы, рассматриваемой в проекции [110]. Вертикальное направление соответствует [111]; плоскость (001) ориентирована вдоль прямоугольника, показанного черным пунктиром; плоскость антифазной границы обозначена двойной сплошной линией, а вертикальные пунктирные ЛИНИИ разделяют расчетную ячейку на трансляционные блоки [25].

Согласно работе [39], увеличение плотности термических антифазных коэрцитивную без ухудшения границ позволяет увеличить силу магнитомеханического эффекта в монокристаллах сплава Ni-Mn-Ga(-B) с магнитной памятью формы. Антифазные границы в поликристаллическом NbFeSb сплаве являются источником проводимости п-типа [40]. Ферромагнитный сплав Гейслера Pd₂MnSn демонстрирует значительное снижение намагниченности после холодной пластической деформации, без 16

какого-либо заметного изменения температуры Кюри, что обусловлено увеличением числа небольших антифазных доменов, которые антиферромагнитно связаны друг с другом [41].

Структуру и энергию планарных дефектов в сплавах сверхструктуры $L2_1$ изучали в работах [34-38,42-46] на примере сплава Ni₂AlNb и других. Были даны энергии образования комплексных дефектов упаковки в плоскостях зоны (111), рассмотрены трубки консервативных и комплексы неконсервативных антифазных границ, даны примеры расчета γ -поверхности в упорядоченных сплавах с ОЦК решеткой. В то же время велась разработка аналитических подходов к анализу структуры и энергии планарных дефектов в упорядоченных сплавах [31-33,47,48], однако аналитические подходы не были применены к трехкомпонентным сплавам.

1.2. Известные подходы к классификации дефектов кристаллической структуры с акцентом на планарные сверхструктурные дефекты

Существует несколько типов планарных дефектов, например, границы зерен, дефекты упаковки, двойниковые границы, межфазные границы, свободные поверхности, которые возможны как в чистых металлах, так и в упорядоченных сплавах. Однако в упорядоченных сплавах возможен особый тип планарных дефектов, называемых сверхструктурными, когда все атомы занимают положения некоторой решетки (в пренебрежении атомных

релаксаций из-за различия атомных радиусов компонент сплава), но при переходе через некоторую плоскость (плоскость залегания дефекта) происходит сбой в расположении атомов различных сортов, при этом в полупространствах по обе стороны от границы сохраняется идеальный порядок.



Рис. 1.4. Схематическое изображение (а) упорядоченного сплава и ряда сверхструктурных дефектов: (б) сдвиговой антифазной границы (сдвиг одного полукристалла относительно другого осуществлен параллельно границе), (в) термической антифазной границы (сдвиг одного полукристалла относительно другого осуществлен по нормали к границе) и (г) доменной

границы (один из полукристаллов повернут на угол, совмещающий узлы решетки).

Примеры сверхструктурных дефектов даны на рис. 1.4, где на (а) схематически показан упорядоченный сплав, а на других панелях примеры сверхструктурных дефектов. На (б), путем сдвига одного полукристалла относительно другого в направлении параллельно границе раздела, была получена сдвиговая антифазная граница. На (в), путем сдвига одного полукристалла относительно другого в направлении перпендикулярно границе раздела, была получена термическая антифазная граница. Заметим, что если сдвиговая граница не нарушает стехиометрию сплава, то термическая приводит к её нарушению. На (г) реализована доменная граница за счет поворота одного из полукристаллов на угол, совмещающий узлы решетки.

Интересно, что в сплавах наблюдаются и многочисленные комплексы планарных сверхструктурных дефектов, например, трубки сдвиговых антифазных границ [27,34].

Важно отметить, что сдвиговые антифазные границы образуются преимущественно в ходе пластической деформации сплавов за счет движения частичных дислокаций, нарушающих порядок за счет перерезания атомных плоскостей и стыковки их с нарушением сверхструктурного порядка. В то же время термические антифазные границы возникают за счет термоактивируемой диффузии компонентов сплава.

Поскольку сверхструктурный порядок вблизи планарного сверхструктурного дефекта нарушен, естественно ожидать, что релаксация атомов приведет к локальному смещению атомов вблизи дефекта. В работах [49,50] было показано существование двух типов планарных дефектов, образуемых относительным сдвигом частей бикристалла, устойчивых и неустойчивых, в последнем случае равновесная конфигурация достигается некоторым дополнительным релаксационным сдвигом. Авторами исследований [51-53] предложена классификация планарных дефектов по типам атомных смещений вблизи них и, тем самым, было выделено шесть классов дефектов в зависимости от направления сдвига атомов и от наличия или отсутствия расщепления атомных плоскостей.

Другой способ классификации дефектов учитывает элементы симметрии бикристалла, содержащего дефект [54].

Похожая идея использовалась авторами работы [55], где предложено планарные сверхструктурные дефекты преобразованию разделять ПО симметрии, переводящему друг в друга сверхструктуры, расположенные по разные стороны от плоскости дефекта. Если дефект получен параллельным кристалла переносом одной части относительно другой, получаем антифазную границу, причем, если вектор переноса параллелен границе, то сдвиговую [см. рис. 1.4(б)], а если не параллелен, то термическую [см. рис. 1.4(в)]. Если одна половина бикристалла получила поворот относительно оси симметрии, то имеем границу С-доменов [см. рис. 1.4(г)]. Наконец, если одна половина бикристалла получена отражением от плоскости симметрии

кристалла, получаем сверхструктурный двойник. Все вышеперечисленные дефекты наблюдаются экспериментально [56-60]. На самом деле, данный список можно продолжить, вооружившись списком точечных преобразований симметрии кубических кристаллов, который приведен в Приложении 2. Тогда можно ввести домены инверсии, получаемые путем применения операции инверсии или сочетаний вращение/инверсия или отражение/инверсия.

Большой интерес представляют также длиннопериодические структуры, экспериментально наблюдаемые в упорядоченных сплавах [61-69].

1.3. Сверхструктурное упрочнение

Важной особенностью упорядоченных сплавов является наличие для них особого механизма сверхструктурного упрочнения, который не наблюдается в чистых металлах или в неупорядоченных сплавах. Данный механизм проиллюстрирован на рис. 1.5 [70].



Рис. 1.5. (а) Кристалл под действием скалывающего напряжения, инициирующего зарождение и движение дислокации, которая облегчает сдвиговую деформацию. (б) Появление полной дислокации в

однокомпонентном кристалле. (в) Движение полной дислокации в однокомпонентном кристалле. (г) Движение двух частичных дислокаций в упорядоченном сплаве с образованием сдвиговой антифазной границы между ними. Адаптировано из работы [70].

На рис. 1.5 (а) показан кристалл под действием скалывающего напряжения, инициирующего зарождение и движение дислокации, которая облегчает сдвиговую деформацию. На (б) показано появление полной краевой дислокации в однокомпонентном кристалле, а на (в) её движение. На (г) видно, что в отличие от однокомпонентного кристалла, в упорядоченном сплаве сдвиг края экстраплоскости на одно решеточное расстояние приводит к нарушению сверхструктурного порядка, что связано с проигрышем энергии. Поэтому такая дислокация в сплаве является частичной, и для восстановления сверхструктурного порядка должна пробежать вторая частичная дислокация. Между двумя частичными дислокациями образуется планарный дефект – сдвиговая антифазная граница.

Таким образом, в упорядоченных сплавах скольжение дислокаций в определённых плоскостях и направлениях оказывается энергетически невыгодным из-за необходимого возникновения антифазных границ. Этим, в частности, объясняется аномальная (немонотонная) температурная зависимости предела текучести в ряде упорядоченных сплавов, например, в TiAl [71]. Действительно, если обычно нагрев приводит к падению предела

текучести металлов и сплавов, то для TiAl наблюдается его пиковое значение при достаточно высокой температуре около 1000 К [71].

Если в ГЦК кристаллах скольжение происходит вдоль плоскостей с плотнейшей упаковкой, в особенности вдоль плоскости (111) в направлении [110], то скольжение в кристаллах с ОЦК решёткой происходит преимущественно в плоскости скольжения (110) и в направлении [111]. Вспомним, что сплавы со сверхструктурой L2₁ имеют базовую ОЦК решетку. Это значит, что скольжение дислокации в системе (110)[111] будет затруднено за счет сверхструктурного упрочнения и могут активироваться иные системы скольжения.

Вышесказанное свидетельствует определения 0 важности всех возможных кристаллографических ориентаций сдвиговых антифазных границ, что позволит соотнести их с системами легкого скольжения и сделать вывод об эффективности сверхструктурного упрочнения для того или иного упорядоченного сплава. В данной работе, в пункте 3.1., будет решена задача возможных сдвиговых антифазных перечислении всех границ 0 В сверхструктуре $L2_1$.

1.4. Фазовый переход порядок-беспорядок

Упорядоченные сплавы возникают из неупорядоченного сплава при понижении температуры в результате фазового перехода второго порядка порядок-беспорядок, в результате которого симметрия решетки понижается, а размер примитивной трансляционной ячейки увеличивается. Для каждого

сплава существует критическая температура фазового перехода, называемая точкой Курнакова, выше которой сплав находится в разупорядоченном состоянии (параметр порядка равен 0), а ниже начинается процесс упорядочения и параметр порядка растёт [70,72,73]. Параметры порядка обычно определяются как вероятность обнаружения атома того или иного сорта на данной подрешетке. Для разупорядоченного состояния эта вероятность просто равна концентрации данного компонента в сплаве, а в упорядоченном она отлична от концентрации (см. рис. 1.6).

Отметим, что упорядочение сплавов происходит исключительно за счет диффузии, поэтому данный процесс можно подавить, например, быстрым охлаждением (закалкой) из расплава или из твердого состояния с температурой выше точки Курнакова. Если же необходимо упорядочить сплав, то его следует охлаждать медленно, либо выдержать при температуре ниже точки Курнакова, но не при слишком низкой температуре, когда диффузия подавлена.



Рис. 1.6. Сплавы на основе ОЦК решетки. (а) Сплав в разупорядоченном состоянии, когда вероятность занять любую подрешетку у атомов разных сортов равна концентрации данного компонента. (б) Упорядоченный сплав со сверхструктурой В2, например, FeAl или NiTi a аустенитном состоянии. (в) Упорядоченный сплав со сверхструктурой D0₃, например, Fe₃Al (атомы, центрирующие кубы, обведены голубой каёмкой) [70].

Интересно, что интерметаллидные соединения, как правило, сохраняют свое упорядоченное состояние вплоть до точки плавления, то есть у них сверхструктурный порядок нарушается одновременно с кристаллическим порядком.

На сегодняшний день известно огромное количество упорядочивающихся сплавов, для них построены равновесные фазовые диаграммы в координатах концентрация-температура, то есть определено, в каких интервалах концентраций и температур рассматриваемая фаза является термодинамически устойчивой. Для многих сплавов это состояние является однофазным, но существуют и многофазные соединения, где сосуществуют две и более фаз, концентрационное соотношение между которыми меняется при изменении концентрации и/или температуры. Классическим примером является сплав никель-алюминий, в котором сосуществуют кубоидные образования γ' -фазы в матрице неупорядоченной γ -фазы [74].

Согласно феноменологической теории фазовых переходов [75,76], причиной смены структурного состояния с изменением температуры является энтропийный вклад в свободную энергию системы, *F* = *E* – *TS*, где 25

F – свободная энергия, E – энергия системы, S – энтропия (мера беспорядка в системе) и T – температура. Реализуется состояние не с минимальной энергией E, а с минимальной свободной энергией F. Энергия E упорядочивающегося сплава минимальна в упорядоченном состоянии, но при больших температурах более заметный вклад в свободную энергию дает энтропийный член и сплав начинает разупорядочиваться.

He все сплавы являются упорядочивающимися, некоторые металлические элементы вообще не образуют сплавов, а стремятся к разделению. Если рассмотреть бинарный сплав, то упорядочение становится энергетически выгодным, если энергия связи компоненты А и В будет ниже энергий связи А-А и В-В. В этом случае атомам А будет выгодно иметь в своем соседстве атомы B, а атомам B иметь соседями атомы A, что и приведет к их упорядоченному расположению. Пусть φ_{AA} , φ_{BB} и φ_{AB} – энергии парных взаимодействий соответствующих атомов. Для того, чтобы охарактеризовать стремление сплава К упорядочению, вводят так называемую энергию упорядочения $\omega = \varphi_{AA} + \varphi_{BB} - 2\varphi_{AB}$. Если $\omega > 0$, сплав будет иметь тенденцию к упорядочению, а в противном случае – к разупорядочению.

В теории фазовых переходов порядок-беспорядок большую роль играет собственно параметр порядка. В бинарных сплавах он определяется достаточно просто – через вероятности занятия атомами различных сортов разных подрешеток. Для сплавов с большим числом компонент определение

параметра порядка становится менее тривиальной задачей. В главе 4 данной диссертационной работы будет дано математическое определение параметров порядка для трехкомпонентного сплава.

Отметим, что в феноменологической теории Ландау фазовых переходов дается вывод поведения параметра порядка *η* вблизи точки перехода [75]:

$$\eta \sim \sqrt{T_c - T} , \qquad (1.1)$$

где *T_c* – температура фазового перехода.

1.5. Метод Монте-Карло для моделирования диффузии в сплавах

Диффузия атомов ответственна за многие процессы, протекающие в кристаллических твердых телах, например, уже отмечавшийся выше фазовый порядок-беспорядок, наблюдаемый переход BO многих сплавах при понижении температуры [77], диффузионная сварка под давлением [78], изменение структуры металлов при старении, отжиге и других видах термической обработки. Популярный метод атомистического моделирования - метод молекулярной динамики не способен описать процессы диффузии, поскольку он работает на характерных временах порядка 1 нс, что, по крайней мере, на 10÷12 порядков меньше характерных времен процессов, перечисленных выше. Для решения отмеченных задач был разработан метод Монте-Карло, который успешно используется при изучении процессов в сплавах, контролируемых диффузией [79-94]. Большая часть работ, однако, была выполнена для бинарных сплавов, но для практики важное значение имеют трехкомпонентные сплавы и сплавы с большим числом компонент.

Более подробное описание метода для трехкомпонентных сплавов будет дано в четвертой главе, здесь же ограничимся описанием основной идеи метода и некоторых основных результатов, полученных с его помощью.

Метод Монте-Карло для моделирования диффузии в сплавах состоит в перестановке атомов таким образом, чтобы с большей вероятностью осуществлялись перестановки, приводящие к понижению потенциальной энергии системы. Можно осуществлять перестановку соседствующих пар атомов, но общепризнано, что основным механизмом диффузии в металлах является вакансионный – когда на место вакансии осуществляет перескок один из окружающих ее атомов. Перескок атома в вакансию связано с преодолением гораздо меньшего потенциального барьера, чем обмен местами пары атомов в бездефектной решетке, хотя, при очень высоких температурах и такой механизм диффузии может реализовываться. Метод учитывает влияние температуры таким образом, что с ростом температуры выравниваются вероятности перескоков атомов вне зависимости от их сорта.

Первоначально метод Монте-Карло применялся к двумерным моделям сплавов [79-84]. Были изучены возможные типы атомного упорядочения и кинетика фазового перехода порядок-беспорядок [79,80].

В работе [85] были описаны все возможные энергетические состояния сплавов стехиометрического состава *АВ* на ГЦК, ОЦК и ПК решетках.

В цикле работ [86-96] исследовался фазовый переход порядокбеспорядок в бинарных сплавах на основе ОЦК решетки. С использованием метода Монте-Карло применительно к интерметаллиду NiAl изучено влияние концентрации вакансий на энергетические характеристики и структуру в процессе нагрева и охлаждения [86]. Было показано, что концентрация вакансий оказывает заметное области влияние В предпереходных структурно-фазовых слабоустойчивых состояний, слабо ВЛИЯЯ на температуру переходов.

На примере сплавов CuZn и NiAl изучено влияние комплексов антифазных границ (пары сдвиговых и пары термических границ) на их слабоустойчивые предпереходные состояния [88]. Установлено, что для слабоустойчивых структурнофазовых состояний, комплекс термических антифазных границ имеет энергию образования выше комплекса сдвиговых антифазных границ. Антифазные границы влияют на стабильность сплава при нагреве. С ростом температуры, в ходе процесса разупорядочения, наблюдается размытие границ и их фасетирование.

Резюмируя результаты работ [86-96], можно заключить, что сдвиговые и термические антифазные границы оказывают существенное влияние на кинетику фазовых переходов порядок-беспорядок.

1.6. Заключение по главе

Проведенный выше анализ экспериментальных и теоретических работ свидетельствует о том, что планарные сверхструктурные дефекты оказывают

существенное влияние на механические и функциональные свойства упорядочивающихся сплавов. Для анализа структуры энергетики И планарных сверхструктурных дефектов разработан кристаллогеометрический подход, который, однако, до сих пор применялся преимущественно к бинарным сплавам, в то время как важные с практической точки зрения многокомпонентные системы остаются слабо изученными. В частности, кристаллогеометрический анализ возможных сверхструктурных дефектов не был проведен для тройных сплавов стехиометрии A₂BC со сверхструктурой L2₁. В настоящей работе будет проведен анализ всех возможных доменов данной системы сплавов, будут найдены все возможные плоскости залегания СДВИГОВЫХ антифазных границ, будет дано выражение энергии ДЛЯ произвольного планарного сверхструктурного дефекта в приближении парных взаимодействий и твердых сфер.

Кинетика фазовых переходов порядок-беспорядок также исследовалась методом Монте-Карло, большей частью, для бинарных сплавов. В данной работе для тройного сплава будут получены выражения параметров порядка для тройного сплава и будет проанализирована кинетика фазового перехода порядок-беспорядок для модельного тройного сплава, заданного на двумерной квадратной решетке.

Можно ожидать, что решение поставленных задач послужит более глубокому пониманию влияние планарных сверхструктурных дефектов на свойства тройных сплавов.

<u>Глава 2. Упаковка атомов и энергия сплавов Гейслера в модели</u> парных взаимодействий

В данной главе сверхструктура $L2_1$ будет представлена как на основе кубической трансляционной ячейки с 16-ю атомами, так и на основе примитивной трансляционной ячейке минимального объема с 4-я атомами. Будет описана упаковка атомов в сверхструктуре $L2_1$, включая распределение атомов различных сортов по координационным сферам и выпуклым многогранникам. Затем будет представлено выражение для расчета энергии сублимации в сплавах Гейслера в модели твердых сфер и парных взаимодействий. Будут описаны все возможные энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры $L2_1$. Изложение строится в русле монографии [33].

2.1. Кристаллогеометрия бездефектной сверхструктуры L21

2.1.1. Представление сверхструктуры *L*2₁ в виде объединения сдвигов 16 простых кубических решеток.

Опишем упаковку атомов в тройных сплавах Гейслера стехиометрического состава A_2BC со сверхструктурой $L2_1$. Как показано на рис. 2.1, данная сверхструктура представляет собой объединение четырех ГЦК решеток, две из которых заняты атомами сорта A, одна атомами сорта B, и одна атомами сорта C. Каждая ГЦК решетка есть совокупность четырех простых кубических решеток, то есть сверхструктуру $L2_1$ можно разложить

на 16 простых кубических решеток. Пусть кубическая трансляционная ячейка, представленная на рис. 2.1 в декартовой системе координат xyz, имеет параметр решетки *а*. Кристаллогеометрический анализ сверхструктуры удобно провести взяв *a* = 4, в этом случае все координаты атомов будут выражаться целыми числами.



Рис. 2.1. Структура сплавов Гейслера стехиометрического состава A_2BC с параметром решетки *а*. Структура составлена из четырех вложенных ГЦК решеток или 16-и вложенных простых кубических решеток (пронумерованы). Кубические подрешетки 1-11 заполнены атомами сорта *A*, 9-12 атомами сорта *B*, и 13-16 атомами сорта *C*. Если пренебречь искажениями решетки из-за разницы размеров атомов, то можно считать, что данная сверхструктура задана на ОЦК решетке.

Прежде всего, дадим определение решетки L как совокупности точек в

трехмерном пространстве, имеющих радиус-векторы

$$\mathbf{x} = \mu_1 \mathbf{v}_1 + \mu_2 \mathbf{v}_2 + \mu_3 \mathbf{v}_3 , \qquad (2.1)$$

где μ_i – любые целые числа, \boldsymbol{v}_i – три линейно независимых вектора, определяющих базис решетки.

Пусть строками матрицы V являются координаты векторов v_i относительно Декартовой системы координат *хуг.* Тогда вектор-строку координат векторов решетки *L* можно записать в матричном виде:

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{\mu} \, \boldsymbol{V},\tag{2.2}$$

где μ – вектор-строка чисел μ_i . Матрица V называется порождающей матрицей решетки L, а вектора v_i – порождающими векторами этой решетки. Примитивная трансляционная ячейка решетки имеет объем detV. Порождающие вектора будем нумеровать так, чтобы detV >0.

В общем случае, сверхструктуру *Q* определим как объединение узлов *m*=1,2,...,*M* сдвигов решетки *L*, приписав каждому сдвигу свой сорт атомов *S_m*, занимающих узлы данного сдвига:

$$Q = \bigcup_{m=1}^{M} (L + \boldsymbol{\mu}_m)_{S_m} \,. \tag{2.3}$$

Сверхструктура L2₁ стехиометрии A₂BC, как отмечено выше, может быть представлена в виде объединения 16 сдвигов простой кубической решетки. Определим простую кубическую решетку L с параметром решетки равным 4 порождающими векторами

$$\boldsymbol{v}_1 = (4,0,0), \, \boldsymbol{v}_2 = (0,4,0), \, \boldsymbol{v}_1 = (0,0,4).$$
 (2.4)

Вектора сдвигов в выражении (2.3) будут:

$$\mu_{1} = (0,0,0), \quad \mu_{2} = (2,2,0), \quad \mu_{3} = (2,0,2), \quad \mu_{4} = (0,2,2),$$
$$\mu_{5} = (2,2,2), \quad \mu_{6} = (0,0,2), \quad \mu_{7} = (0,2,0), \quad \mu_{8} = (2,0,0),$$
$$\mu_{9} = (1,1,1), \quad \mu_{10} = (3,3,1), \quad \mu_{11} = (3,1,3), \quad \mu_{12} = (1,3,3),$$
$$\mu_{13} = (3,3,3), \quad \mu_{14} = (1,1,3), \quad \mu_{15} = (1,3,1), \quad \mu_{16} = (3,1,1). \quad (2.5)$$

Сорта сдвигов в выражении (2.3) будут (см. рис. 2.1):

$$S_{1} = A, \quad S_{2} = A, \quad S_{3} = A, \quad S_{4} = A,$$

$$S_{5} = A, \quad S_{6} = A, \quad S_{7} = A, \quad S_{8} = A,$$

$$S_{9} = B, \quad S_{10} = B, \quad S_{11} = B, \quad S_{12} = B,$$

$$S_{13} = C, \quad S_{14} = C, \quad S_{15} = C, \quad S_{16} = C.$$
(2.6)

2.1.2. Нахождение примитивной трансляционной ячейки сверхструктуры L2₁

Представляется интересным выяснить является ли кубическая трансляционная ячейка сверхструктуры *L*2₁, определённая выражениями (2.3)-(2.6), примитивной трансляционной ячейкой, то есть ячейкой минимального объема, и если нет, то следует найти такую ячеку. С этой целью решим задачу определения трансляционной ячейки минимального объема для этой сверхструктуры.

Алгоритм решения данной задачи состоит в рассмотрении сдвигов упаковок $L + \mu_m$ на вектора μ_j , j=1,...,M, и изображении результата такого сдвига в виде подстановки,

$$S_1 \qquad S_2 \qquad S_3 \qquad \dots \qquad S_M$$

где α_m – номер упаковки, пришедшей на место *m*-ой упаковки в результате сдвига, а в верхней и нижней строках выписаны сорта упаковок до и после сдвига, соответственно.

Операция сдвига упаковок на вектор μ_j для сверхструктуры $L2_1$, определённой выражениями (2.3)-(2.6), выполняется следующим образом

$$\boldsymbol{\mu}_k = \left(\boldsymbol{\mu}_m - \boldsymbol{\mu}_j\right) \operatorname{mod}(4), \qquad (2.7)$$

то есть компоненты векторов после вычитания возвращаются в объем кубической трансляционной ячейки, имеющей параметр решетки *a*=4.

Поскольку множество подстановок с математической точки зрения является группой, то, согласно теории групп, для них справедлив ряд утверждений:

- сдвиг на вектор $\mu_1 = (0,0,0)$ дает тождественную подстановку, то есть переводит каждую упаковку в себя с сохранением их сортов;

 если в подстановке имеются циклы, то они все имеют одинаковую длину;

- длина цикла может быть только делителем числа M, поэтому если M – простое число, то во всем множестве подстановок (2.6) нет подстановок с циклами длины, отличной от 1 или от M. Для сплава, где имеется более одного сорта атомов, цикл подстановки не может быть меньше, чем число сортов атомов, поэтому длина цикла не может равняться единице. Если же

длина цикла равна M, где M – простое число то это значит, что рассматриваемая трансляционная ячейка является примитивной и её объем не может быть уменьшен. Однако в нашем случае M =16 и, в принципе, объем ячейки может быть сокращен на один из делителей, то есть либо в 2, либо в 4 раза. Для сверхструктуры $L2_1$ объем ячейки не может быть сокращен в 8 раз, несмотря на то, что 8 – это тоже делитель числа 16. Если бы он был сокращен в 8 раз, то осталось бы всего две подрешетки, а в сверхструктуре имеется три сорта атомов. Итак, заключаем, что если объем кубической трансляционной ячейки сверхструктуры $L2_1$ и может быть сокращен, то только либо в 2 либо в 4 раза.

Элементарная ячейка сверхструктуры Q, заданной выражением (2.3), не является примитивной тогда и только тогда, когда среди всех подстановок кроме тождественной есть хотя бы одна эквивалентная тождественной, то есть переводящая друг в друга только упаковки с одинаковыми сортами атомов. Если длина цикла такой подстановки равна t, и ей соответствует вектор сдвига μ_j , то заменив один определенный вектор трансляции элементарной ячейки v_i на вектор μ_j , получим ячейку периодичности меньшего объема. Если t – простое число, то объем ячейки периодичности уменьшается в t раз. В общем случае, объем уменьшается в число раз, равное делителю числа t.

Итак, выпишем 16 подстановок вида (2.6), отвечающих сдвигу 16-и кубических подрешеток сверхструктуры $L2_1$ на вектора μ_i , j=1,...,16. Они
представлены на рис. 2.2 (первые 8) и рис. 2.3 (остальные 8). Легко видеть, что из 16-и подстановок первые 4 оказались тождественными (они не изменяют сорта атомов на упаковках), при этом первая не учитывается, поскольку она отвечает нулевому вектору сдвига и является тривиальной. Длина цикла каждой из нетривиальных тождественных подстановок равна t=2, это означает, что заменой исходных векторов трансляции v_i на соответствующие вектора сдвига можно уменьшить объем трансляционной ячейки в два раза. Поскольку, как отмечено выше, объем трансляционной ячейки сверхструктуры $L2_1$ можно уменьшить максимум в 4 раза, то можно два вектора v_i заменить на вектора сдвига. Новый базис обозначим w_i и возьмем

$$w_1 = v_1 = (4,0,0), \quad w_2 = \mu_2 = (2,2,0), \quad w_3 = v_3 = (2,0,2).$$
 (2.8)

(0,0,0)A A Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С 3 5 6 7 1 2 4 8 9 10 11 12 13 14 15 0 Α Α Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С (2,2,0)Α Α Α Α Α В В В С C C С Α Α В Α 1 0 3 2 5 4 7 6 9 8 11 10 13 12 15 14 Α Α Α Α Α В В Α Α Α В В С С С С (2,0,2)В CCC С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В 10 11 8 14 15 12 13 3 7 2 0 1 6 4 5 9 В С С С A A Α Α Α Α A A В В В С (0, 2, 2)Α Α Α Α Α Α А Α В В В В С С С С 5 3 2 1 0 7 6 4 11 10 9 8 15 14 13 12 Α Α Α В С С С A A Α Α Α В В В С (2, 2, 2)С С Α Α Α A A A В В В В С С Α Α 12 13 14 15 8 4 5 7 0 1 2 3 9 10 11 6 ΑΑ A A Α Α Α Α С С С С В В В В (0,0,2) Α Α Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С 3 2 13 12 15 14 9 8 5 4 7 6 1 0 11 10 ΑΑ С С С С A A Α Α Α Α В В В В (0,2,0)Α Α Α Α Α В В В В С С С С Α Α Α 6 7 4 5 2 3 0 1 14 15 12 13 10 11 8 9 Α Α Α Α Α С С С A A Α С В В В В (2,0,0)С Α Α В В В В С С С Α Α Α Α Α Α 15 14 13 12 11 10 9 2 7 6 5 4 3 1 0 8 С С С С В Α Α Α Α Α Α Α Α В В В

Рис. 2.2. Подстановки с 1-й по 8-ю, отвечающие сдвигу 16-и кубических подрешеток сверхструктуры $L2_1$ на вектора μ_j , j=1,...,8.

(1,1,1)Α В В С C C С Α Α Α Α Α Α Α В В 9 10 11 12 13 14 15 4 5 6 7 0 1 2 3 8 Α В В С С С С Α Α Α Α Α В В Α Α (3,3,1)С С С Α Α Α Α A A Α В В В С Α В 11 10 13 12 15 14 5 3 9 8 4 7 6 1 0 2 В В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α А (3,1,3)A A Α Α Α В В В В С С С С Α A A 10 11 8 9 14 15 12 13 6 7 4 5 2 3 1 0 В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α В Α (1,3,3)Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С Α Α 5 3 2 1 11 10 9 8 15 14 13 12 7 6 4 0 В В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α Α (3,3,3)A A A Α Α В В В В С С С С Α Α Α 2 12 13 14 15 8 9 10 11 0 1 3 4 5 7 6 CCC С В В В В Α Α Α Α Α Α Α А (1,1,3)С С С С A A A Α Α Α Α В В В В Α 13 12 15 14 9 11 10 1 3 2 5 8 0 4 7 6 С В Α Α Α Α Α Α Α C C C В В В А (1,3,1)A A Α Α Α Α В В В В С С С С Α Α 14 15 12 13 10 11 8 9 2 3 0 1 6 7 4 5 С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Α А (3,1,1)A A A Α Α Α В В В В С С С С Α А 15 14 13 12 11 10 9 8 3 2 1 0 7 6 5 4 С С В Α Α Α Α C C В В В Α Α Α Α

Рис. 2.3. Подстановки с 9-й по 16-ю, отвечающие сдвигу 16-и кубических подрешеток сверхструктуры $L2_1$ на вектора μ_j , *j*=9,...,16.



Рис. 2.4. Примитивная трансляционная ячейка сверхструктуры $L2_1$, опирающаяся на вектора трансляции w_i , i=1,2,3 (выделена красным). Для удобства полагаем a=4. Координаты векторов: $w_1 = (4,0,0)$, $w_2 = (2,2,0)$, $w_3 = (2,0,2)$. Ячейка содержит два атома сорта A и по одному атому сорта B и C. Объем ячейки в 4 раза меньше объема кубической ячейки.

Вектора нового базиса, определяющего примитивную трансляционную ячейку, и сама ячейка представлены на рис. 2.4 красным цветом. Ячейка содержит 2 атома сорта *A* и по одному атому сорта *B* и *C* и её объем в 4 раза меньше объема кубической ячейки. Для доказательства этого посчитаем объем ячейки как detV, где V – порождающая матрица строками которой являются компоненты векторов $w_1 = (4,0,0), w_2 = (2,2,0), w_3 = (2,0,2).$ Поскольку матрица V имеет все нули выше главной диагонали, то ее

определитель равен произведению диагональных элементов, то есть $4 \times 2 \times 2 = 16$, что действительно в 4 раза меньше объема кубической трансляционной ячейки равного $4^3 = 64$.

Таким образом, вместо описания сверхструктуры $L2_1$ в виде (2.3)-(2.6) на базе кубической трансляционной ячейке приходим к альтернативному её описанию на базе трансляционной ячейки минимального объема. Сверхструктуру \hat{Q} определим как объединение узлов m=1,2,...,4 сдвигов решетки \hat{L} , приписав каждому сдвигу свой сорт атомов S_m , занимающих узлы данного сдвига:

$$\widehat{Q} = \bigcup_{m=1}^{4} \left(\widehat{L} + \boldsymbol{\delta}_{m} \right)_{S_{m}}.$$
(2.9)

Решетка \hat{L} в выражении (2.9) определена векторами

$$w_1 = (4,0,0), w_2 = (2,2,0), w_3 = (2,0,2).$$
 (2.10)

Вектора сдвигов в выражении (2.9) будут:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = (0,0,0), \ \boldsymbol{\delta}_2 = (2,0,0), \ \boldsymbol{\delta}_3 = (3,1,1), \ \boldsymbol{\delta}_4 = (5,1,1).$$
 (2.11)

Сорта сдвигов в выражении (2.9) будут:

$$S_1 = A, \quad S_2 = A, \quad S_3 = C, \quad S_4 = B.$$
 (2.12)

Существенный выигрыш в сокращении числа упаковок с 16-и до 4-х в представлении сверхструктуры *L*2₁ упрощает решение некоторых кристаллографических задач. В частности, знание примитивной трансляционной ячейки необходимо для проведения полной классификации сдвиговых антифазных границ.

2.1.3. Координация атомов в сверхструктуре L2₁

Если не учитывать искажений решетки, которые возникают при релаксации структуры, содержащей три сорта атомов, то приближенно можно считать, что сверхструктура *L*2₁ задана на ОЦК решетке. 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. 2.5), 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,1]] 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| ≠ |l| = 0, октаэдр с числом вершин 6;

5. 0 ≠ |h| < |k| = |l|, усеченный октаэдр с числом вершин 24;

6. |h| > |k| = |l| ≠ 0, ромбокубооктаэдр с числом вершин 24;

7. |h| > |k| > |l| ≠ 0, усеченный кубооктаэдр с числом вершин 48.

Отметим, что координационные сферы с большими номерами могут формироваться несколькими многогранниками, как будет показано ниже.

Итак, сверхструктура L2₁, определена выражениями (2.9)-(2.12).

Рассматривая каждый из четырех атомов, входящих в примитивную трансляционную ячейку как центральный, опишем заполнение координационных сфер атомами различных сортов. Эта информация сведена в Табл. 2.1 – 2.4, для атомов с координатами $\delta_1 = (0,0,0)$, $\delta_2 = (2,0,0)$, $\delta_3 = (3,1,1)$, $\delta_4 = (5,1,1)$, соответственно. В таблицах указан номер координационной сферы (до 14-й включительно), радиус координационной сферы, общее число атомов на каждой сфере, а также число атомов каждого сорта. Кроме того, указан многогранник (или многогранники) в вершинах которого располагаются атомы на каждой из координационных сфер.



Рис. 2.5. 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 куб 24, ромбокубооктаэдр 24, усеченный кубооктаэдр 24. Изображения многогранников взяты из Википедии.

Таблица 2.1. Заполнение координационных сфер вокруг атома сорта А													
с радиус-вектором $\boldsymbol{\delta}_1 = (0,0,0).$													
Номер	Радиус	Число		Из них		Коорд.							
коорд.	коорд.	атомов			многогранник(и)								
сферы	сферы		сорта А	сорта В	сорта С								
1	$4\sqrt{3}/a$	8	0	4	4	К							
2	$4\sqrt{4}/a$	6	6	0	0	0							
3	$4\sqrt{8}/a$	12	12	0	0	КО							
4	$4\sqrt{11}/a$	24	0	12	12	РКО							
5	$4\sqrt{12}/a$	8	8	0	0	К							
6	$4\sqrt{16}/a$	6	6	0	0	0							
7	$4\sqrt{19}/a$	24	0	12	12	УК							
8	$4\sqrt{20}/a$	24	24	0	0	УО							
9	$4\sqrt{24}/a$	24	24	0	0	РКО							
10	$4\sqrt{27}/a$	32	0	16	16	РКО + К							
11	$4\sqrt{32}/a$	12	12	0	0	КО							
12	$4\sqrt{35}/a$	48	0	24	24	УКО							
13	$4\sqrt{36}/a$	30	30	0	0	УК + О							
14	$4\sqrt{40}/a$	24	24	0	0	УО							

Таблица 2.2. Заполнение координационных сфер вокруг атома сорта А

с радиус-вектором $\delta_1 = (2,0,0).$

Номер	Радиус	Число		Из них	Коорд.				
коорд.	коорд.	атомов				многогранник(и)			
сферы	сферы		сорта А	сорта В	сорта С				
1	$4\sqrt{3}/a$	8	0	4	4	К			
2	$4\sqrt{4}/a$	6	6	0	0	0			
3	$4\sqrt{8}/a$	12	12	0	0	КО			
4	$4\sqrt{11}/a$	24	0	12	12	РКО			
5	$4\sqrt{12}/a$	8	8	0	0	К			
6	$4\sqrt{16}/a$	6	6	0	0	0			
7	$4\sqrt{19}/a$	24	0	12	12	УК			
8	$4\sqrt{20}/a$	24	24	0	0	УО			
9	$4\sqrt{24}/a$	24	24	0	0	РКО			
10	$4\sqrt{27}/a$	32	0	16	16	РКО + К			
11	$4\sqrt{32}/a$	12	12	0	0	КО			
12	$4\sqrt{35}/a$	48	0	24	24	УКО			
13	$4\sqrt{36}/a$	30	30	0	0	УК + О			
14	$4\sqrt{40}/a$	24	24	0	0	УО			

Таблица 2.3. Заполнение координационных сфер вокруг атома сорта С

с радиус-вектором $\delta_1 = (3,1,1).$

	1		1			1			
Номер	Радиус	Число		Из них	Коорд.				
коорд.	коорд.	атомов				многогранник(и)			
сферы	сферы		сорта А	сорта В	сорта С				
1	$4\sqrt{3}/a$	8	8	0	0	К			
2	$4\sqrt{4}/a$	6	0	6	0	0			
3	$4\sqrt{8}/a$	12	0	0	12	КО			
4	$4\sqrt{11}/a$	24	24	0	0	РКО			
5	$4\sqrt{12}/a$	8	0	8	0	К			
6	$4\sqrt{16}/a$	6	0	0	6	0			
7	$4\sqrt{19}/a$	24	24	0	0	УК			
8	$4\sqrt{20}/a$	24	0	24	0	УО			
9	$4\sqrt{24}/a$	24	0	0	24	РКО			
10	$4\sqrt{27}/a$	32	32	0	0	РКО + К			
11	$4\sqrt{32}/a$	12	0	0	12	КО			
12	$4\sqrt{35}/a$	48	48	0	0	УКО			
13	$4\sqrt{36}/a$	30	0	30	0	УК + О			
14	$4\sqrt{40}/a$	24	0	0	24	УО			

Таблица 2.4. Заполнение координационных сфер вокруг атома сорта В													
с радиус-вектором $\boldsymbol{\delta}_1 = (5,1,1).$													
Номер	Радиус	Число		Из них		Коорд.							
коорд.	коорд.	атомов			многогранник(и)								
сферы	сферы		сорта А	сорта В	сорта С								
1	$4\sqrt{3}/a$	8	8	0	0	К							
2	$4\sqrt{4}/a$	6	0	0	6	0							
3	$4\sqrt{8}/a$	12	0	12	0	КО							
4	$4\sqrt{11}/a$	24	24	0	0	РКО							
5	$4\sqrt{12}/a$	8	0	0	8	К							
6	$4\sqrt{16}/a$	6	0	6	0	0							
7	$4\sqrt{19}/a$	24	24	0	0	УК							
8	$4\sqrt{20}/a$	24	0	0	24	УО							
9	$4\sqrt{24}/a$	24	0	24	0	РКО							
10	$4\sqrt{27}/a$	32	32	0	0	РКО + К							
11	$4\sqrt{32}/a$	12	0	12	0	КО							
12	$4\sqrt{35}/a$	48	48	0	0	УКО							
13	$4\sqrt{36}/a$	30	0	0	30	УК + О							
14	$4\sqrt{40}/a$	24	0	24	0	УО							

Таблицы 2.1 и 2.2 оказались идентичными, что означает, что оба атома сорта *А* имеют одинаковое окружение атомами различных сортов. Таблицы 2.3 и 2.4 отличаются от первых двух и друг от друга.

Проанализируем окружение атомов на первых трех координационных сферах. Из Таблиц 2.1 и 2.2 видно, что атомы сорта A на первой сфере из 8-и 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. Как видно из Табл. 2.3, 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. Из Табл. 2.4 следует, что 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.

2.2. Энергия сублимации сверхструктуры L2₁ в модели парных взаимодействий

Энергия сублимации системы взаимодействующих атомов определяется как работа, затрачиваемая на удаление всех атомов друг от друга на расстояние, когда они уже не взаимодействуют с другими атомами.

Парные межатомные взаимодействия характеризуются тем, что

48

присутствие других атомов не влияют на энергию взаимодействия рассматриваемой пары атомов.

Обозначим через $\varphi_{S_iS_j}(r)$ энергию взаимодействия пары атомов сорта S_i и S_j , находящихся на расстоянии r друг от друга. Сверхструктура $L2_1$ пусть будет задана на базе примитивной трансляционной ячейки выражениями (2.9)-(2.12). Энергию сублимации сверхструктуры \hat{Q} , включающей 4 моноатомных упаковки, в расчете на единицу объема, можно записать следующим образом:

$$E = |W|^{-1} \sum_{\substack{i,j=1\\i>j}}^{4} \sum_{\mu_{1},\mu_{2},\mu_{3}=-\infty}^{+\infty} \varphi_{S_{i}S_{j}} (\mu_{1} w_{1} + \mu_{1} w_{1} + \mu_{1} w_{1} + \delta_{i} - \delta_{j}) + \frac{1}{2} |W|^{-1} \sum_{i=1}^{4} \left[-\varphi_{S_{i}S_{i}}(0) + \sum_{\mu_{1},\mu_{2},\mu_{3}=-\infty}^{+\infty} \varphi_{S_{i}S_{i}}(\mu_{1} w_{1} + \mu_{1} w_{1} + \mu_{1} w_{1}) \right].$$

$$(2.13)$$

В выражении (2.13) 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 (2.13) приходим к следующему результату, учитывающему 14 первых координационных сфер:

$$E = \frac{4}{a^3} \begin{bmatrix} 8\varphi_{AB}(R_1) + 8\varphi_{AC}(R_1) + \\ +6\varphi_{AA}(R_2) + 6\varphi_{BC}(R_2) + \\ +12\varphi_{AA}(R_3) + 6\varphi_{BB}(R_3) + 6\varphi_{CC}(R_3) + \\ +24\varphi_{AB}(R_4) + 24\varphi_{AC}(R_4) + \\ +8\varphi_{AA}(R_5) + 8\varphi_{BC}(R_5) + \\ +6\varphi_{AA}(R_6) + 3\varphi_{BB}(R_6) + 3\varphi_{CC}(R_6) + \\ +24\varphi_{AB}(R_7) + 24\varphi_{AC}(R_7) + \\ +24\varphi_{AA}(R_8) + 24\varphi_{BC}(R_8) + \\ +24\varphi_{AA}(R_9) + 12\varphi_{BB}(R_9) + 12\varphi_{CC}(R_9) + \\ +32\varphi_{AB}(R_{10}) + 32\varphi_{AC}(R_{10}) + \\ +12\varphi_{AA}(R_{11}) + 6\varphi_{BB}(R_{11}) + 6\varphi_{CC}(R_{11}) + \\ +48\varphi_{AB}(R_{12}) + 48\varphi_{AC}(R_{12}) + \\ +30\varphi_{AA}(R_{13}) + 30\varphi_{BC}(R_{13}) + \\ +24\varphi_{AA}(R_{14}) + 12\varphi_{BB}(R_{14}) + 12\varphi_{CC}(R_{14}) \end{bmatrix},$$

$$(2.14)$$

где радиусы координационных сфер R_i можно найти в таблицах 2.1-2.4.

Из выражения (2.14) 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.

2.3. Энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры L2₁

Классификация планарных сверхструктурных дефектов, которая будет представлена в следующей главе, существенно опирается на описание всех возможных расположений атомов разных сортов в примитивной трансляционной ячейке, которые дают одинаковую энергию сублимации. Здесь будет решена данная задача. Все возможные представления будут разбиты на две группы, на те, которые получаются сдвигом на решеточный вектор и те, которые получаются в результате преобразований точечной симметрии кубических решеток (см. Приложение 2).

2.3.1. Представления, получаемые сдвигом сверхструктуры на решеточный вектор

Принимаем, что сверхструктура $L2_1$ определена на кубической трансляционной ячейке выражениями (2.3)-(2.6). Проанализируем подстановки, получаемые сдвигом всех 16-и упаковок сверхструктуры $Q + \mu_m$ на вектора μ_j , j=1,2,...,16, которые представлены на рис. (2.2) и (2.3).

(2	,2,	2)	(0,0,2)				(0,	2,0)	(2	,0,	0)			
Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В	В	В	В	С	С	С	С
А	А	Α	Α	Α	Α	Α	А	С	С	С	С	В	В	В	В
(1,1,1) $(3,3,1)$ $($					(3,	(3,1,3)			,3,	3)					
Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В	В	В	В	С	С	С	С
В	В	В	В	С	С	С	С	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	А
(3	,3,	3)	(1,1	,3)		(1,	3,1)	(3	,1,	1)			
Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В	В	В	В	С	С	С	С
С	С	С	С	В	В	В	В	А	А	А	А	А	А	А	Α

Рис. 2.6. Три нетождественные подстановки, отвечающие сдвигам 16-и подрешеток сверхструктуры $L2_1$ на вектора μ_j : верхняя подстановка j=5,6,7,8, средняя подстановка j=9,10,11,12, нижняя подстановка j=13,14,15,16. Вектора сдвига выписаны над каждой из подстановок.

Ранее при построении примитивной трансляционной ячейки нас интересовали тождественные подстановки, переводящие друг в друга подрешетки с одинаковыми сортами атомов. Однако теперь нас интересуют

51

нетождественные подстановки и ими оказываются все подстановки с векторами трансляции j=5,6,...,16, причем, среди них имеется всего три различных, все они показаны на рис. 2.6. Здесь номера упаковок опущены и представлена только интересующая нас информация о смене сортов упаковок с 1-й по 16-ю. Из рис. 2.6. видно, что верхняя подстановка, соответствующая сдвигам j=5,6,7,8, меняет местами сорта атомов на подрешетках *B* и *C*. Средняя подстановка, соответствующая сдвигам j=9,10,11,12, переводит атомы сорта *A* на места атомов сорта *B* и *C*, при этом атомы *B* оказываются на подрешетках с 1 по 4, а атомы сорта *C* на подрешетках с 5 по 8. Нижняя подстановка, соответствующая сдвигам j=13,14,15,16, также переводит атомы сорта *A* на места атомов сорта *B* и *C*, при этом атомы *C* оказываются на подрешетках с 1 по 4, а атомы сорта *B* и *C*, при этом атомы *C* оказываются на подрешетках с 1 по 4, а атомов сорта *B* и *C*, при этом атомы *C* оказываются

2.3.2. Представления, получаемые применением точечных групп симметрии

Приступим К анализу подстановок, получаемых В результате преобразований точечной симметрии кубических решеток (см. Приложение 2). Все преобразования осуществляются путем умножения векторов подрешеток на унимодулярные матрицы T_i , i=1,2,...,48. Первые 24 матрицы имеют определитель равный 1, а остальные -1.

Изменение сортов упаковок в результате применения операций точечной симметрии показаны на рис. (2.7)-(2.10) для преобразований с 1-го по 12-е, с 13-го по 24-е, с 25-го по 36-е и с 37-го по 48-е, соответственно.

52

Преобразование 1 С С Α Α Α Α А Α Α В В В В С С Α В С С С Α Α В В В С А А Α Α Α Α Преобразование 2 С В В В В С С С Α Α Α Α А Α Α Α С С С С А Α Α В В В В Α Α Α Α Α Преобразование 3 С С С С Α Α В В В В Α Α Α Α А Α Α С С С С В В В В Α А Α Α Α Α Α Преобразование 4 В В С С С С Α Α Α Α Α А Α Α В В С С С С Α В В В В А А Α Α Α Α Α Преобразование 5 С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Α Α Α Α С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Преобразование 6 С Α В В В С С С Α Α Α Α Α Α Α В Α С С С С В В В В А А Α Α Α Α Α Преобразование 7 Α В В С С С С Α Α Α Α В В Α Α Α С С С Α Α А А Α Α С В В В В Α А Преобразование 8 Α Α Α В В В В С С С С Α Α Α Α Α С С Α Α А А А А А В В В В С С Α Преобразование 9 Α Α Α Α А В В В В С С С С Α Α Α В С С С Α Α Α А Α Α Α В В В С Α Преобразование 10 С С В В В С С Α Α Α А Α В Α Α Α Α С Α Α Α А А Α Α В В В В С С С Преобразование 11 С С С С Α Α Α Α Α Α В В В В Α Α Α А Α Α Α Α Α В В В В С С С С А Преобразование 12 Α С С С С Α Α Α Α В В В В Α Α Α С Α А А Α А А Α В В В В С С С А

Рис. 2.7. Смена сортов атомов 16-и подрешеток сверхструктуры *L*2₁ в результате применения преобразований точечной симметрии с 1-го по 12-е.

Преобразование 13 С A A Α Α Α В В С С С Α Α Α В В С С С В С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В Преобразование 14 С С С С Α Α Α Α Α Α Α В В В В Α В С С С С Α Α Α Α Α А Α В В В Α Преобразование 15 С С С С Α Α Α Α Α Α Α В В В В Α С Α В В В В С С С Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 16 С Α В В В С С С Α Α Α Α Α Α Α В С Α С С С В В В Α Α Α Α Α Α Α В Преобразование 17 Α Α Α Α В В В В С С С С Α Α Α Α С С С Α В В В С Α Α Α Α Α Α Α В Преобразование 18 С С С Α A A Α Α Α Α Α В В В В С С С С С В Α Α Α Α Α Α Α Α В В В Преобразование 19 С С С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 20 A A В С С С С Α Α Α Α Α В В В Α С С С С Α Α Α Α Α Α А В В В В Α Преобразование 21 Α Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С Α Α С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 22 С Α Α Α Α В В В В С С С Α A A Α С С С С Α Α Α В В В В Α Α Α Α Α Преобразование 23 Α Α Α В В В В С С С С Α Α Α Α Α С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 24 С В В В С С С Α Α Α Α В Α Α Α Α Α Α Α С С С С В В В В Α Α Α Α Α

Рис. 2.8. Смена сортов атомов 16-и подрешеток сверхструктуры *L*2₁ в результате применения преобразований точечной симметрии с 13-го по 24-е.

Преобразование 25 С С С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В В С С Α С С С В В В А А А Α Α В Α Α Преобразование 26 В В В С С С С A A A Α Α Α Α В Α С С С С Α Α Α Α А Α Α Α В В В В Преобразование 27 С С С С Α A A Α Α Α Α Α В В В В С С С С Α В В В В Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 28 С В В В С С С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В С С С С Α Α Α Α А Α Α Α В В Преобразование 29 С С С С Α ΑΑ Α Α Α Α В В В В Α В В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 30 С В В С С С A A A Α Α Α Α В В Α В С С С С Α Α Α Α А Α Α Α В В В Преобразование 31 С С С С Α Α Α Α Α Α Α В В В В Α В В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 32 С С В В В С С Α Α Α Α Α Α Α В Α Α Α Α А Α Α Α Α В В В В С С С С Преобразование 33 С С С С ΑΑ В В В В Α Α Α Α Α Α В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α В Α Преобразование 34 Α Α Α Α Α Α А В В В В С С С С Α С С С С В В Α Α Α Α Α Α В В Α Α Преобразование 35 Α Α Α В В В В С С С С Α Α Α Α Α С С С С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В В Преобразование 36 Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С Α Α С С С С Α Α Α Α Α Α Α А В В В В

Рис. 2.9. Смена сортов атомов 16-и подрешеток сверхструктуры *L*2₁ в результате применения преобразований точечной симметрии с 25-го по 36-е.

Преобразование 37 Α Α Α Α А Α Α Α В В В В С С С С Α С С С С В Α Α Α Α В В В Α Α Α Преобразование 38 С С С ΑΑ Α Α В В В В С Α Α Α Α С Α Α А Α Α Α Α Α С С С В В В В Преобразование 39 Α В В В В С С С С Α A A Α Α Α Α С С С С Α Α В В В Α Α Α Α Α Α В Преобразование 40 Α Α Α В В В В С С С С Α Α Α Α Α Α Α Α Α Α Α Α С С С С В В В В Α Преобразование 41 С С В В В С С ΑΑ Α Α В Α Α Α Α С С С С Α Α Α В В В В Α Α Α Α Α Преобразование 42 С С С ΑΑ Α Α В В В В С Α Α Α Α С С С С В В Α Α Α Α Α Α В В Α Α Преобразование 43 В В С С Α Α Α Α Α Α Α В В С С Α С С Α Α В В В В С С Α Α Α Α Α Α Преобразование 44 В С С С С Α Α Α Α В В В Α Α Α Α С С С Α Α Α В В В В С Α Α Α Α Α Преобразование 45 С Α Α В С С С Α Α Α Α Α Α В В В С С С С Α А А Α Α Α Α Α В В В В Преобразование 46 С С Α Α Α Α Α В В В В С С Α Α Α В С С С С В В В Α Α Α Α Α Α Α Α Преобразование 47 С Α Α Α Α Α Α Α Α В В В В С С С С С С С В В В В Α Α Α Α А Α Α Α Преобразование 48 С С С С В В В В Α Α Α Α Α Α Α Α С С С С Α Α А Α Α Α Α Α В В В В

Рис. 2.10. Смена сортов атомов 16-и подрешеток сверхструктуры *L*2₁ в результате применения преобразований точечной симметрии с 37-го по 48-е.

Из информации, представленной на рис. (2.7)-(2.10) видно, что преобразования 1, 8-15, 17, 20, 23, 28-33 и 43-48 не приводят к смене сортов атомов на подрешетках. Все остальные преобразования, а именно 2-7, 16, 18, 19, 21, 22, 24-27 и 34-42 изменяют сорта атомов на подрешетках, но точно таким способом, что и сдвиг на любой из векторов (2,2,2), (0,0,2), (0,2,0) или (2,0,0), см. рис. (2.6), верхнюю подстановку. Таким образом, по сравнению со сдвигами, преобразования точечной симметрии не приводят к появлению новых геометрически различных, но энергетически эквивалентных расположений сортов атомов по подрешеткам.

2.4. Выводы по главе

Представлен кристаллогеометрический анализ тройных сплавов Гейслера стехиометрического состава *A*₂*BC* со сверхструктурой *L*2₁, а также дано выражение энергии сплава через энергии парных взаимодействий. В частности, получены следующие результаты.

Показано, что примитивная трансляционная ячейка сверхструктуры L2₁ включает 4 подрешетки (см. пункт 2.1.2. и рис. 2.4). Эта информация потребуется в главе 3 при описании всех возможных антифазных границ.

Дано описание заполнения координационных сфер атомами разных сортов вокруг атомов сорта *A*, *B* и *C* вплоть до 14-й координационной сферы (см. пункт 2.1.3. и Таблицы 2.1-2.4). Полученные результаты позволяют, на качественном уровне, судить о вкладах различных парных связей в энергию сублимации сплава. Так, если ограничиться анализом окружения атомов на

57

первых трех координационных сферах, то можно заключить, что атомы сорта A на первой сфере из 8-и 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 C на первой сфере все 8 атомов сорта C. У атома сорта C, а на третьей все 12 атомов сорта B.

В разделе 2.2. получено выражение энергии сублимации сплава через энергии парных взаимодействий (2.14), откуда 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.

В разделе 2.3. найдены все энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры *L*2₁. Сорта атомов могут быть распределены по 16 кубическим подрешеткам одним из следующих четырех способов:

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

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 различные представлений сверхструктуры *L*2₁. Эта информация будет использована при классификации планарных сверхструктурных дефектов в сплавах Гейслера.

<u>Глава 3. Структура и энергия планарных сверхструктурных</u> дефектов в сплавах Гейслера в модели твердых сфер

Результаты, полученные в главе 2 позволяют подойти к описанию всех возможных планарных сверхструктурных дефектов в сплавах Гейслера стехиометрического состава *A*₂*BC* со сверхструктурой *L*2₁.

3.1. Перечень возможных сдвиговых анитифазных границ

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. Возникают вопросы: возможны ли САФГ с любой ориентацией (*h*,*k*,*l*), и если нет, то какие ориентации возможны; а также каково максимальное количество САФГ с различной энергией? Здесь будут даны ответы на эти вопросы.

В монографии [33] показано, как находить плоскости залегания САФГ для случая, когда трансляционная ячейка сверхструктуры получается

60

удлинением векторов трансляции примитивной ячейки базовой ОЦК решетки на целые числа.



Рис. 3.1. Примитивная трансляционная ячейка базовой ОЦК решетки, опирающаяся на вектора трансляции v_i , i=1,2,3, а также сверхструктуры $L2_1$, опирающаяся на вектора трансляции w_i , i=1,2,3 (выделена красным). Для удобства считаем, что параметр решетки a=4. Координаты векторов: $v_1 =$ (2,0,0), $v_2 = (0,2,0)$, $v_3 = (1,1,1)$, $w_1 = (4,0,0)$, $w_2 = (0,2,0)$, $w_3 = (2,2,2)$. Отметим, что вектора трансляции ОЦК решетки и сверхструктуры $L2_1$ пропорциональны: $w_1 = 2v_1$, $w_2 = v_2$, $w_3 = 2v_3$. Ячейка содержит два атома сорта A и по одному атому сорта B и C. Объем ячейки в 4 раза меньше объема кубической ячейки.

Поэтому переопределим примитивную трансляционную ячейку сверхструктуры \hat{Q} [см. рис. 2.4 и уравнения (2.9)-(2.12)] в эквивалентном

виде, описав сверхструктуру \tilde{Q} , как объединение узлов m=1,2,...,4 сдвигов решетки \tilde{L} , порождаемой векторами w_i , i=1,2,3, на вектора θ_m , приписав каждому сдвигу свой сорт атомов S_m , занимающих узлы данного сдвига:

$$\tilde{Q} = \bigcup_{m=1}^{4} \left(\tilde{L} + \boldsymbol{\theta}_m \right)_{S_m}.$$
(3.2)

решетка *L̃* в выражении (3.2) определена векторами трансляции

$$w_1 = (4,0,0), w_2 = (0,2,0), w_3 = (2,2,2).$$
 (3.3)

Вектора сдвигов в выражении (3.2) будут:

$$\boldsymbol{\theta}_1 = (0,0,0), \ \boldsymbol{\theta}_2 = (2,0,0), \ \boldsymbol{\theta}_3 = (1,1,1), \ \boldsymbol{\theta}_4 = (3,1,1).$$
 (3.4)

Сорта сдвигов в выражении (3.2) будут:

$$S_1 = A, \quad S_2 = A, \quad S_3 = B, \quad S_4 = C.$$
 (3.5)

При данном выборе векторов трансляции сверхструктуры *L*2₁, они оказываются пропорциональными векторам трансляции ОЦК решетки:

$$w_1 = K_1 v_1, w_2 = K_2 v_2, w_3 = K_3 v_3,$$
 где $K_1 = 2, K_2 = 1, K_3 = 2.$ (3.6)

Теперь мы можем применить разработанную теорию [33] для перечисления плоскостей залегания САФГ.

Обозначим вектор антифазности через t. Это должен быть вектор принадлежащий решетке и он должен быть параллелен плоскости дефекта (h,k,l). Примитивная трансляционная ячейка сверхструктуры $L2_1$ включает 4 подрешетки (см. рис. 3.1). Положения моноатомных подрешеток примитивной ячейки определяется векторами θ_m , m=1,...,4. При этом, как следует из алгоритма построения примитивной ячейки, сдвиг на любой из них кроме $\theta_1 = 0$, приводит к смене сортов, иначе объем ячейки можно было бы уменьшить. Иначе говоря, число сдвигов, совмещающих разносортные

упаковки сверхструктуры L2₁ равно 3, и значит, имеем три вектора антифазности:

$$t_1 = \theta_2 = (2,0,0), \quad t_2 = \theta_3 = (1,1,1), \quad t_3 = \theta_4 = (3,1,1).$$
 (3.7)



Рис. 3.2. Иллюстрация, показывающая САФГ с различными плоскостями залегания: (а) (100), (б) (110). Указаны вектора антифазности *t*. Эти вектора 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.

Число векторов антифазности, приводящих к различным значениям энергии САФГ может быть меньше, чем 3. Если есть некоторое преобразование точечной симметрии, не изменяющее сортов атомов на подрешетках и при этом один вектор антифазности переходит в другой, то оба они будут давать одинаковую энергию антифазной границы. Однако в нашем случае такое невозможно, поскольку все вектора антифазности (3.1) имеют различную длину, а преобразования точечной симметрии длин векторов не меняют, так что один вектор не может быть отображен на другой. Заключаем, что в сверхструктуре L2₁ может быть до трёх САФГ одинаковой ориентации с различными энергиями.

Каждый вектор антифазности определяет бесконечное семейство плоскостей, в которых он образует САФГ (см. рис. 3.2). Компоненты векторов антифазности t_i , i=1,2,3 в выражении (3.7) заданы относительно Декартовой системы координат. Выразим их в базисе векторов v_i , i=1,2,3, порождающих базовую ОЦК решетку:

$$t_1 = (1,0,0), \quad t_2 = (0,0,1), \quad t_3 = (1,0,1).$$
 (3.8)

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

$$(t_{1i} + \xi K_1, t_{2i} + \eta K_2, t_{3i} + \varphi K_3) \stackrel{\text{\tiny def}}{=} (a, b, c), \tag{3.9}$$

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

$$ah + bk + cl = 0$$
, (3.10)

относительно неизвестных *h*, *k*, *l*. Для перечисления всех возможных плоскостей САФГ решение целочисленного уравнения (3.10) может быть взято в виде (см. Приложение 1)

$$\binom{h}{k}_{l} = \binom{-bc(\alpha + \beta)}{ac\alpha}_{ab\beta}, \qquad (3.11)$$

где α и β – любые целые числа. Подставляя сюда выражения для *a*, *b*, и *c* из (3.9) получим искомое решение задачи:

$$\binom{h}{k}_{l} = \begin{pmatrix} -(t_{2i} + \eta K_{2})(t_{3i} + \varphi K_{3})(\alpha + \beta) \\ (t_{1i} + \xi K_{1})(t_{3i} + \varphi K_{3})\alpha \\ (t_{1i} + \xi K_{1})(t_{2i} + \eta K_{2})\beta \end{pmatrix}.$$
(3.12)

Перебирая все целочисленные индексы ξ , η , φ , α , β в выражении (3.12) находим все возможные плоскости залегания САФГ для выбранного вектора антифазности t_i . Напомним, что в (3.12) $K_1 = 2$, $K_2 = 1$, $K_3 = 2$, см. (3.6). Для нахождения плоскостей с малыми индексами Миллера достаточно рассмотреть $-N < \xi$, η , φ , α , $\beta < N$, где N – достаточно большое целое число.

Немаловажно напомнить, что индексы Миллера найденные из (3.12) будут задавать плоскости в базисе v_i . Для их перевода в индексы (h', k', l') относительно Декартовой системы координат следует воспользоваться следующими выражениями:

$$(h', k', l') = \left(\frac{W_1}{W}, \frac{-W_2}{W}, \frac{W_3}{W}\right), \qquad (3.13)$$

где следует посчитать определители четырех матриц:

$$W = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} \\ v_{21} & v_{22} & v_{23} \\ v_{31} & v_{32} & v_{33} \end{vmatrix}, \qquad W_1 = \begin{vmatrix} v_{12} & v_{13} & h \\ v_{22} & v_{23} & k \\ v_{32} & v_{33} & l \end{vmatrix},$$
$$W_2 = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{13} & h \\ v_{21} & v_{23} & k \\ v_{31} & v_{33} & l \end{vmatrix}, \qquad W_3 = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & h \\ v_{21} & v_{22} & k \\ v_{31} & v_{32} & l \end{vmatrix}.$$

Здесь компоненты векторов v_i заданы относительно Декартовой системы координат.

Для первого вектора антифазности $t_1 = (1,0,0)$ выражение (3.12) приобретает вид

$$\binom{h}{k}_{l} = \binom{-2\eta\varphi(\alpha+\beta)}{2(1+2\xi)\varphi\alpha}_{(1+2\xi)\eta\beta}.$$

Для второго вектора антифазности $t_2 = (0,0,1)$ выражение (3.12) приобретает вид

$$\binom{h}{k}_{l} = \binom{-\eta(1+2\varphi)(\alpha+\beta)}{2\xi(1+2\varphi)\alpha}_{2\xi\eta\beta}$$

Для третьего вектора антифазности $t_3 = (0,1,1)$ выражение (3.12) приобретает вид

$$\binom{h}{k}_{l} = \binom{-(1+\eta)(1+2\varphi)(\alpha+\beta)}{2\xi(1+2\varphi)\alpha}_{2\xi(1+\eta)\beta}.$$

Осуществив перебор всех целочисленных индексов ξ , η , φ , α , β в последних трёх выражениях и переведя результат в индексы Миллера относительно Декартовой системы координат (h', k', l') находим все возможные плоскости залегания САФГ с индексами Миллера не более 3 для всех трёх 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: (0 0 1), (0 1 0), (1 0 0), (0 1 1), (0 1 1), (1 1 0), (1 1 0),

 $(1\ 1\ 1),\ (1\ 1\ \overline{1}),\ (1\ \overline{1}\ 1),\ (1\ \overline{1}\ \overline{1}),$

 $(0\ 1\ 2), (0\ 1\ \overline{2}), (0\ 2\ 1), (0\ 2\ \overline{1}), (1\ 0\ 2), (1\ 0\ \overline{2}),$

 $(1\ 2\ 0), (1\ \overline{2}\ 0), (2\ 0\ 1), (2\ 0\ \overline{1}), (2\ 1\ 0), (2\ \overline{1}\ 0),$

 $(1 1 2), (1 1 \overline{2}), (1 \overline{1} \overline{2}), (2 1 \overline{1}), (2 \overline{1} 1),$

 $(1 2 2), (1 2 \overline{2}), (1 \overline{2} \overline{2}), (2 1 2), (2 1 \overline{2}), (2 \overline{1} \overline{2}).$

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

 $(0\ 1\ 1), (0\ 1\ \overline{1}), (1\ 1\ 0), (1\ \overline{1}\ 0), (1\ 0\ \overline{1}),$

 $(1 1 2), (1 1 \overline{2}), (1 \overline{1} \overline{2}), (1 2 1), (1 \overline{2} \overline{1}), (1 \overline{2} 1), (2 1 \overline{1}), (2 \overline{1} 1).$

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

 $(0\ 1\ 1), (0\ 1\ \overline{1}), (1\ 1\ 0), (1\ \overline{1}\ 0), (1\ 0\ 1),$

(111),

 $(1 1 2), (1 1 \overline{2}), (1 \overline{1} 2), (1 \overline{1} \overline{2}), (1 2 \overline{1}), (1 \overline{2} 1), (1 \overline{2} \overline{1}),$

 $(2 1 1), (2 1 \overline{1}), (2 \overline{1} 1), (2 \overline{1} \overline{1}).$

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

Например, только вектор \boldsymbol{t}_1 даёт САФГ в плоскостях

 $(0\ 0\ 1), (0\ 1\ 0), (1\ 0\ 0),$

 $(1 1 1), (1 \overline{1} 1), (1 \overline{1} \overline{1}),$

 $(0 1 2), (0 1 \overline{2}), (0 2 1), (0 2 \overline{1}), (1 0 2), (1 0 \overline{2}),$

 $(1\ 2\ 0), (1\ \overline{2}\ 0), (2\ 0\ 1), (2\ 0\ \overline{1}), (2\ 1\ 0), (2\ \overline{1}\ 0),$

 $(2\ 1\ 2), (2\ 1\ \overline{2}), (2\ \overline{1}\ \overline{2}).$

Только вектора t_1 и t_3 дают САФГ в плоскости (1 1 $\overline{1}$).

Все три вектора дают САФГ, например, в плоскостях

 $(0\ 1\ 1),\ (0\ 1\ \overline{1}),\ (1\ 1\ 0),\ (1\ \overline{1}\ 0).$

3.2. Планарные сверхструктурные дефекты отличные от сдвиговых антифазных границ

Если сдвиговые антифазные границы получаются в результате сдвига одного полупространства относительно другого на вектор антифазности параллельно плоскости дефекта, то термическая антифазная граница получается если вектор сдвига не параллелен границе.

Что касается доменных границ типа границ *С*-доменов [см. иллюстративный пример на рис. 1.4. (г)], то они в сверхструктуре *L*2₁ невозможны поскольку, как было показано в пункте 2.3.2, все геометрически различные представления, получаемые применением точечных групп симметрии, имеют тот же вид, что и представления, получаемые сдвигом на решеточный вектор.

Таким образом, заключаем, что в сверхструктуре L2₁ из планарных сверхструктурных дефектов возможны только сдвиговые и термические антифазные границы.

3.3. Энергия планарных сверхструктурных дефектов

Пусть сверхструктура $L2_1$ задана выражениями (3.2)-(3.5). Чтобы рассчитать энергию любого планарного сверхструктурного дефекта, расслоим сверхструктуру на двумерные моноатомные упаковки Ω , параллельные ориентации дефекта (*h*,*k*,*l*):

$$\tilde{Q} = \bigcup_{m=1}^{4} \bigcup_{\xi=-\infty}^{+\infty} (P + \boldsymbol{\theta}_m + \xi \boldsymbol{u}_3)_{S_m}, \qquad (3.14)$$

68

где P – двумерная решетка параллельная плоскости дефекта, опирающаяся на вектора u_1 , u_2 , θ_m – вектора трансляции (3.4), u_3 – вектор не лежащий в плоскости векторов u_1 , u_2 . Отметим, что вектора u_i порождают решетку \tilde{L} в выражении (3.2). Выбор векторов u_i определяет плоскость залегания планарного дефекта.

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

$$\tilde{Q}_{-} = \bigcup_{m=1}^{4} \bigcup_{\xi=-\infty}^{-1} (P + \theta_{m} + \xi u_{3})_{S_{m}},$$

$$\hat{Q}_{+} = \bigcup_{m=1}^{4} \bigcup_{\xi=0}^{+\infty} (P + \theta_{m} + \xi u_{3})_{S_{\alpha_{m}}},$$
(3.15)

которые отличаются расположением сортов атомов по подрешеткам, причем, данные расположения являются энергетически эквивалентными. В (3.15) индексы «-» и «+» отмечают нижний и верхний полукристаллы. Энергию дефекта в расчете на единицу площади вычислим согласно

$$E = E(\tilde{Q}_{-} \leftrightarrow \hat{Q}_{+}) - \frac{E}{2}(\tilde{Q}_{-} \leftrightarrow \tilde{Q}_{+}) - \frac{E}{2}(\hat{Q}_{-} \leftrightarrow \hat{Q}_{+}), \qquad (3.16)$$

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 трёх энергий выражается следующей суммой:

$$E(\tilde{Q}_{-} \leftrightarrow \hat{Q}_{+}) = \frac{1}{|\boldsymbol{u}_{1} \times \boldsymbol{u}_{2}|} \sum_{m=1}^{4} \sum_{n=1}^{4} \sum_{\eta_{3}=-\infty}^{-1} \sum_{\eta_{3}=0}^{\infty} \sum_{\eta_{1},\eta_{2}=-\infty}^{+\infty} \varphi_{S_{m}S_{\alpha_{n}}(|\boldsymbol{r}|)},$$

где $|\mathbf{r}| = \mathbf{r}_{S_m} - \mathbf{r}_{S_{\alpha_n}} = (m\boldsymbol{\theta}_m + \eta_3 \boldsymbol{u}_3) - (n\boldsymbol{\theta}_n + \eta_1 \boldsymbol{u}_1 + \eta_2 \boldsymbol{u}_2 + \eta_3 \boldsymbol{u}_3),$ (3.17) 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 $\varphi_{S_m S_n(|r|)}$ и $\varphi_{S_{\alpha_m} S_{\alpha_n}(|r|)}$, соответственно.

Рассмотрим сверхструктурные дефекты с различными плоскостями залегания.

3.3.1. Дефекты в плоскости (001)

Как видно из рис. 3.1, расслоение на моноатомные двумерные упаковки, параллельные плоскости (001) определяется векторами

$$\boldsymbol{u}_1 = (4,0,0), \, \boldsymbol{u}_2 = (0,2,0), \, \boldsymbol{u}_3 = (2,2,2).$$
 (3.18)

а вектора сдвига упаковок

Вектора сдвигов в выражении (3.2) будут:

$$\boldsymbol{\theta}_1 = (0,0,0), \ \boldsymbol{\theta}_2 = (2,0,0), \ \boldsymbol{\theta}_3 = (1,1,1), \ \boldsymbol{\theta}_4 = (3,1,1).$$
 (3.19)

Подставляя (3.18) и (3.19) в (3.16) с учетом (3.17) получаем следующие результаты, которые представлены в терминах энергий упорядочения $\omega_{S_mS_n}$ и энергетических параметров $\Delta_{S_mS_n}$, определяемых следующим образом:

$$\omega_{AB} = \varphi_{AA}(R) + \varphi_{BB}(R) - 2\varphi_{AB}(R)$$
$$\omega_{AC} = \varphi_{AA}(R) + \varphi_{CC}(R) - 2\varphi_{AC}(R)$$
$$\omega_{BC} = \varphi_{BB}(R) + \varphi_{CC}(R) - 2\varphi_{BC}(R)$$
$$\Delta_{AB} = \varphi_{AA}(R) - \varphi_{BB}(R)$$
$$\Delta_{AC} = \varphi_{AA}(R) - \varphi_{CC}(R)$$
$$\Delta_{BC} = \varphi_{BB}(R) - \varphi_{CC}(R)$$

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

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

$$E = \frac{2}{a^2} \begin{pmatrix} 2\omega_{BC}(R_2) - 8\omega_{BC}(R_3) + 8\omega_{BC}(R_5) - 4\omega_{BC}(R_6) + 24\omega_{BC}(R_8) \\ -32\omega_{BC}(R_9) - 16\omega_{BC}(R_{11}) + 46\omega_{BC}(R_{13}) - 32\omega_{BC}(R_{14}) \end{pmatrix}$$

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

$$E = \frac{2}{a^2} \begin{pmatrix} 4\omega_{AB}(R_1) + 4\omega_{AC}(R_1) - 4\omega_{BC}(R_1) - 4\Delta_{AB}(R_1) - 4\Delta_{AC}(R_1) \\ -2\omega_{AB}(R_2) - 2\omega_{AC}(R_2) + 2\omega_{BC}(R_2) \\ -8\omega_{AB}(R_3) - 8\omega_{AC}(R_3) \\ 20\omega_{AB}(R_4) + 20\omega_{AC}(R_4) - 16\omega_{BC}(R_4) - 12\Delta_{AB}(R_4) - 12\Delta_{AC}(R_4) \\ -8\omega_{AB}(R_5) - 8\omega_{AC}(R_5) + 8\omega_{BC}(R_5) \\ -4\omega_{AB}(R_6) - 4\omega_{AC}(R_6) \\ 28\omega_{AB}(R_7) + 28\omega_{AC}(R_7) - 20\omega_{BC}(R_7) - 12\Delta_{AB}(R_7) - 12\Delta_{AC}(R_7) \\ -24\omega_{AB}(R_8) - 24\omega_{AC}(R_8) + 24\omega_{BC}(R_8) \\ +32\omega_{AB}(R_9) + 32\omega_{AC}(R_9) \\ 40\omega_{AB}(R_{10}) + 40\omega_{AC}(R_{10}) - 28\omega_{BC}(R_{10}) - 16\Delta_{AB}(R_{10}) - 16\Delta_{AC}(R_{10}) \\ -16\omega_{AB}(R_{11}) - 16\omega_{AC}(R_{11}) \\ 72\omega_{AB}(R_{12}) + 72\omega_{AC}(R_{12}) - 48\omega_{BC}(R_{12}) - 24\Delta_{AB}(R_{12}) - 24\Delta_{AC}(R_{12}) \\ -46\omega_{AB}(R_{13}) - 46\omega_{AC}(R_{13}) + 46\omega_{BC}(R_{13}) \\ -32\omega_{AB}(R_{14}) - 32\omega_{AC}(R_{14}) \end{pmatrix}$$

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

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

Отметим, что энергия первого из трёх дефектов выражается через энергии упорядочения $\omega_{S_mS_n}$, 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 $\omega_{S_mS_n}$, так как это термические антифазные границы, приводящие к локальному нарушению стехиометрии вблизи границы. Этот результат полностью согласуется с результатами анализа пункта 3.1, где было показано, что в плоскости (001) только один вектор антифазности, t_1 , дает САФГ, а два других вектора не дают такого дефекта. 3.3.2. Дефекты в плоскости (011)

Расщепляя сверхструктуру L2₁ на двумерные упаковки параллельные плоскости (011), используя выражения (3.16), (3.17), получим следующие результаты.

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

$$E = \frac{2}{a^2} \begin{pmatrix} 4\omega_{BC}(R_2) - 14\omega_{BC}(R_3) + 12\omega_{BC}(R_5) - 8\omega_{BC}(R_6) + 40\omega_{BC}(R_8) \\ -44\omega_{BC}(R_9) - 24\omega_{BC}(R_{11}) + 60\omega_{BC}(R_{13}) - 56\omega_{BC}(R_{14}) \end{pmatrix}$$

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

$$E = \frac{2}{a^2} \begin{pmatrix} 6\omega_{AB}(R_1) + 6\omega_{AC}(R_1) - 3\omega_{BC}(R_1) \\ -4\omega_{AB}(R_2) - 4\omega_{AC}(R_2) + 4\omega_{BC}(R_2) \\ -14\omega_{AB}(R_3) - 14\omega_{AC}(R_3) \\ +30\omega_{AB}(R_4) + 30\omega_{AC}(R_4) - 15\omega_{BC}(R_4) \\ -12\omega_{AB}(R_5) - 12\omega_{AC}(R_5) + 12\omega_{BC}(R_5) \\ -8\omega_{AB}(R_6) - 8\omega_{AC}(R_6) \\ +38\omega_{AB}(R_7) + 38\omega_{AC}(R_7) - 19\omega_{BC}(R_7) \\ -40\omega_{AB}(R_8) - 40\omega_{AC}(R_8) + 40\omega_{BC}(R_8) \\ -44\omega_{AB}(R_9) - 44\omega_{AC}(R_9) \\ +60\omega_{AB}(R_{10}) + 60\omega_{AC}(R_{10}) - 30\omega_{BC}(R_{10}) \\ -24\omega_{AB}(R_{11}) - 24\omega_{AC}(R_{11}) \\ +104\omega_{AB}(R_{12}) + 104\omega_{AC}(R_{12}) - 52\omega_{BC}(R_{12}) \\ -60\omega_{AB}(R_{13}) - 60\omega_{AC}(R_{13}) + 60\omega_{BC}(R_{13}) \\ -56\omega_{AB}(R_{14}) - 56\omega_{AC}(R_{14}) \end{pmatrix}$$

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

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

Стоит заметить, что энергия дефектов для всех трёх векторов антифазности выражается через энергии упорядочения $\omega_{S_mS_n}$, то есть во всех трёх случаях имеем сдвиговые антифазные границы, не нарушающие стехиометрии сплава. Эти результаты соответствуют анализу пункта 3.1, 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 плоскостях (001), так и в плоскостях (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.

3.4. Выводы по главе

Кристаллогеометрический анализ сплавов Гейслера со сверхструктурой L2₁, проведенный в данной главе, позволил получить выражение (3.12), для нахождения всех возможных плоскостей залегания сдвиговых анитифазных границ. Перебором целочисленных параметров в данном выражении был составлен список всех возможных плоскостей САФГ с индексами Миллера не старше 2, который приведен в конце пункта 3.1.

Показано, что в сверхструктуре *L*2₁ невозможны планарные сверхструктурные дефекты отличные от сдвиговых и термических антифазных границ, поскольку все преобразования точечной симметрии (см. приложение 2) приводят к реализациям сверхструктуры, получаемых одним из сдвигов.

В разделе 3.3 даны выражения (3.16), (3.17) 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 *L*2₁.

Глава 4. Фазовый переход порядок-беспорядок в трехкомпонентном сплаве, заданном на квадратной решетке

В данной 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.

4.1. Описание модели

4.1.1. Параметры порядка трехкомпонентного сплава

Рассмотрим трехкомпонентный 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:

$$c_A = \frac{m}{m+n+k}, \quad c_B = \frac{n}{m+n+k}, \quad c_C = \frac{k}{m+n+k}.$$
 (4.1)

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:

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

$$p_{CA}^{(i)} + p_{CB}^{(i)} + p_{CC}^{(i)} = 1, \ c_A + c_B + c_C = 1,$$
(4.2)
(5)

$$c_{A}\left(p_{AA}^{(i)}-c_{A}\right) = -\frac{1}{2}\left[c_{A}\left(p_{AB}^{(i)}+p_{AC}^{(i)}\right)+c_{B}\left(p_{BA}^{(i)}-2c_{A}\right)+c_{C}\left(p_{CA}^{(i)}-2c_{A}\right)\right], \quad (4.3)$$

$$c_{B}\left(p_{BB}^{(i)}-c_{B}\right) = -\frac{1}{2}\left[c_{B}\left(p_{BA}^{(i)}+p_{BC}^{(i)}\right)+c_{A}\left(p_{AB}^{(i)}-2c_{B}\right)+c_{C}\left(p_{CB}^{(i)}-2c_{B}\right)\right], \quad (4.4)$$

$$c_{C}\left(p_{CC}^{(i)}-c_{C}\right) = -\frac{1}{2}\left[c_{C}\left(p_{CA}^{(i)}+p_{CB}^{(i)}\right)+c_{A}\left(p_{AC}^{(i)}-2c_{C}\right)+c_{B}\left(p_{BC}^{(i)}-2c_{C}\right)\right].$$
 (4.5)

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:

$$E = \sum_{i=1}^{I} \frac{N_i}{2} \begin{bmatrix} c_A \left(p_{AA}^{(i)} \phi_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} \phi_{AB}^{(i)} + p_{AC}^{(i)} \phi_{AC}^{(i)} \right) \\ + c_B \left(p_{BA}^{(i)} \phi_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} \phi_{BB}^{(i)} + p_{BC}^{(i)} \phi_{BC}^{(i)} \right) \\ + c_C \left(p_{CA}^{(i)} \phi_{CA}^{(i)} + p_{CB}^{(i)} \phi_{CB}^{(i)} + p_{CC}^{(i)} \phi_{CC}^{(i)} \right) \end{bmatrix}.$$
(4.6)

В полностью разупорядоченном состоянии вероятность найти атом сорта *Y* на *i*-ой координационной сфере атома сорта *X* равна концентрации c_Y . То есть в разупорядоченном сплаве имеем $p_{AA}^{(i)} = p_{BA}^{(i)} = p_{CA}^{(i)} = c_A$, $p_{AB}^{(i)} = p_{BB}^{(i)} = p_{CB}^{(i)} = c_B$, $p_{AC}^{(i)} = p_{BC}^{(i)} = c_C$, что после подстановки в (4.6) даёт энергию полностью разупорядоченного состояния сплава:

$$E_{disord} = \sum_{i=1}^{I} \frac{N_i}{2} \begin{bmatrix} c_A^2 \phi_{AA}^{(i)} + c_B^2 \phi_{BB}^{(i)} + c_C^2 \phi_{CC}^{(i)} \\ + 2c_A c_B \phi_{AB}^{(i)} + 2c_A c_C \phi_{AC}^{(i)} + 2c_B c_C \phi_{BC}^{(i)} \end{bmatrix}.$$
 (4.7)

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 (4.6) даёт энергию «сплава» в виде отдельных компонент:

$$E_{decomp} = \sum_{i=1}^{I} \frac{N_i}{2} \Big[c_A \phi_{AA}^{(i)} + c_B \phi_{BB}^{(i)} + c_C \phi_{CC}^{(i)} \Big].$$
(4.8)

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

$$\Delta E = E_{decomp} - E_{disord} = -\sum_{i=1}^{I} \frac{N_i}{4} \Big[\alpha_{AB}^{(i)} \omega_{AB}^{(i)} + \alpha_{AC}^{(i)} \omega_{AC}^{(i)} + \alpha_{BC}^{(i)} \omega_{BC}^{(i)} \Big], (4.9)$$

где введены параметры ближнего порядка

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

$$(4.10)$$

и энергии упорядочения

$$\omega_{AB}^{(i)} = \phi_{AA}^{(i)} + \phi_{BB}^{(i)} - 2\phi_{AB}^{(i)},$$

$$\omega_{AC}^{(i)} = \phi_{AA}^{(i)} + \phi_{CC}^{(i)} - 2\phi_{AC}^{(i)},$$

$$\omega_{BC}^{(i)} = \phi_{BB}^{(i)} + \phi_{CC}^{(i)} - 2\phi_{BC}^{(i)}.$$
(4.11)

При выводе формулы (4.9) были использованы соотношения между вероятностями $p_{XY}^{(i)}$ и концентрациями компонент (4.2-4.5).

Важным результатом, следующим из (4.9), является то, что разница между энергией любой структуры и её энергии в разупорядоченном состоянии выражается через координационные числа N_i , энергии упорядочения $\omega_{XY}^{(i)}$, и параметрами ближнего порядка $\alpha_{XY}^{(i)}$.

4.1.2. Моделирование диффузии в трехкомпонентном сплаве методомМонте-Карло

Представим математическую модель, описывающую процесс диффузии по вакансионному механизму в модели жестких сфер, которая применима к трехкомпонентному сплаву стехиометрии $A_m B_n C_k$, заданному на решетке любой размерности и любого типа. Предлагаемая модель предполагает, что диффузия в сплаве происходит по вакансионному механизму, что соответствует экспериментальным данным. Данная модель является обобщением рассмотренной ранее модели [79], поскольку в ней явно учитывается температура и допускается рассмотрение решеток любой размерности.

Один из атомов, окружающих вакансию, имеет возможность занять её место с некоторой вероятностью, что является отдельным актом диффузии. Пусть любой из атомов, расположенных на первых K координационных сферах вакансии может осуществить перескок на её место. Всего таких атомов будет $M = \sum_{k=1}^{K} N_k$, где N_k - координационные числа рассматриваемой решетки. Для каждого из M атомов, которые могут осуществить перескок, определяется вероятность p_m занять место вакансии, при этом выполняется равенство $\sum_{m=1}^{M} p_m = 1$. Для нахождения вероятностей p_m вычисляется изменение энергии сплава ΔE_m , связанное с перескоком -го атома на место вакансии, с учётом температуры сплава T:

$$p_m = \frac{P_m}{\sum_{m=1}^M P_m},$$
 (4.12)

где в числителе стоят числа

$$P_m = exp\left(-\frac{\Delta E_m}{kT}\right),\tag{4.13}$$

78

и $k = 8.61733^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана.

Межатомные взаимодействия удобно описывать парным потенциалом Морзе

$$\phi_{KL}(r^{(i)}) = D_{KL}\{exp[-2\alpha_{KL}(r^{(i)} - R_{KL})] - 2exp[-\alpha_{KL}(r^{(i)} - R_{KL})]\},$$
(4.14)

с параметрами *D_{KL}*, *α_{KL}*, *R_{KL}*, где *r*^(*i*) – радиус *i*-ой координационной сферы. Разумеется, может использоваться и любой другой межатомный потенциал, в том числе, и многочастичный.

4.2. Пример моделирования процесса упорядочения сплава

Для примера рассмотрим модельный сплав стехиометрического состава A_2BC (m=2, n=1, k=1), атомы которого занимают узлы двумерной квадратной решетки. Будем учитывать взаимодействие атомов пятой до координационной сферы. Координационные числа квадратной решетки следующие: $N_1 = N_2 = N_3 = N_5 = 4$, $N_4 = 8$. Параметры потенциалов Морзе (4.14) выберем следующими: $R_{XY}=1.05$ Å и $\alpha_{XY}=5.0$ для всех $X, Y = \{A, B, C\}, D_{AA}=1.3$ эВ, $D_{BB}=D_{CC}=D_{AB}=D_{AC}=1.0$ эВ, $D_{BC}=1.5$ эВ. При данном выборе равновесное расстояние между парой атомов равно 1.05 Å, наиболее сильная межатомная связь осуществляется между атомами сортов В и С, вторая по силе между атомами сорта A, и все остальные связи имеют одинаковую и более высокую энергию.

Температура сплава 600 К, что ниже точки Курнакова для рассматриваемых межатомных взаимодействий. Пусть расчетная ячейка

содержит 100х100 атомов и наложены периодические граничные условия. В расчетную ячейку помещается одна вакансия, что соответствует концентрации вакансий 10⁻⁴. В качестве единицы времени выбирается среднее время, необходимое для термоактивируемого перескока вакансии.

В качестве исходного состояния выберем полностью разупорядоченную структуру, когда атомы разных сортов занимают узлы решетки с вероятностью равной их концентрации.

На рис. 4.1(а) представлен сплав в исходном разупорядоченном состоянии, в то время как на рис. 4.1(б) дана структура сплава после того, как вакансия осуществила $6x10^7$ перескоков. Черным, желтым и красным цветом показаны атомы сорта *A*, *B* и *C*, соответственно. Анализ рисунков показывает, что с течением времени компонента *A* выделяется в чистом виде. С другой стороны, компоненты *B* и *C* образуют упорядоченную фазу с шахматным порядком. Для обоснования этого результата рассчитаем энергии упорядочения (4.11) для выбранных значений параметров потенциалов Морзе:

$$\omega_{AB} = D_{AA} + D_{BB} - 2D_{AB} = 0.3,$$

$$\omega_{AC} = D_{AA} + D_{CC} - 2D_{AC} = 0.3,$$

$$\omega_{BC} = D_{BB} + D_{CC} - 2D_{BC} = -1.0.$$
(4.15)

Видим, что энергии упорядочения ω_{AB} и ω_{AC} оказываются положительными, что обуславливает выделение чистой компоненты сплава *A*. С другой стороны, энергия упорядочения ω_{BC} оказалась отрицательной, и это является причиной упорядоченного расположения атомов сортов *B* и *C* в шахматном порядке.



а

б

Рис. 4.1. (а) Исходная разупорядоченная структура модельного сплава A_2BC и (б) структура сплава после 6×10^7 скачков вакансии. Атомы сортов *A*, *B* и *C* показаны черными, желтыми и красными квадратами, соответственно.

На рис. 4.2 представлены временные зависимости (а) потенциальной энергии сплава в расчете на атом, ΔE , и (б) параметров порядка (4.10) на первой координационной сфере. Видно, что потенциальная энергия сплава монотонно убывает с течением времени, что заложено в модели выражениями (4.12) и (4.13). Параметры порядка уменьшаются для компонент *AB* и *BC*, а для компонент *BC* параметр порядка растет с течением времени, что отражает структурные изменения сплава, описанные выше.

Представленный пример показывает эффективность использования Монте-Карло моделирования диффузии метода для В сплавах. Представленные выражения для параметров порядка (4.10) позволяют охарактеризовать структурные изменения, происходящие В ходе упорядочения трехкомпонентного сплава.



Рис. 4.2. Изменение с течением времени (а) потенциальной энергии сплава в расчете на атом, ΔE , найденной из выражения (4.9), и (б) параметров порядка сплава (4.10) на первой координационной сфере.

4.3. Выводы по главе

В данной главе сформулирована модель, позволяющая изучать процессы диффузии по вакансионному механизму в трехкомпонентных сплавах с использованием метода Монте-Карло в приближении твердых сфер. Приведены выражения потенциальной энергии сплава в расчете на атом. Разница между энергией сплава в текущем состоянии и его энергией в полностью разупорядоченном состоянии выражена через энергии упорядочения и параметры порядка. Тем самым получены выражения параметров порядка для трехкомпонентного сплава.

Предложенная модель учитывает влияние температуры, она может применяться к сплавам с любой кристаллической решеткой, любой размерности, с учетом межатомных взаимодействий в произвольном количестве координационных сфер.

Возможности предложенной модели проиллюстрированы на примере модельного сплава стехиометрии A_2BC , атомы которого занимают узлы двумерной квадратной решетки. Показана физическая непротиворечивость полученных результатов. Модель может быть использована для изучения кинетики фазовых переходов порядок-беспорядок, диффузионной сварки различных металлов через прокладку из третьего элемента и других проблем для трехкомпонентных сплавов, где процессы диффузии играют важную роль.

Представленные результаты расширяют возможности компьютерного моделирования процессов диффузии в трехкомпонентных сплавах методом Монте-Карло.

83

Основные результаты и выводы:

Представлен кристаллогеометрический анализ тройных сплавов Гейслера стехиометрического состава *A*₂*BC* со сверхструктурой *L*2₁. В частности, получены следующие результаты.

1. Дано описание заполнения координационных сфер атомами разных сортов вокруг атомов сорта A, B и C вплоть до 14-й координационной сферы (см. пункт 2.1.3. и Таблицы 2.1-2.4). Ограничиваясь анализом окружения атомов на первых трех координационных сферах, то можно заключить, что атомы сорта A на первой сфере из 8-и 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 C. У атома сорта B на первой сфере все 8 атомов имеют сорт A, на второй все 12 атомов сорта B.

2. Получено выражение энергии сублимации сплава через энергии парных взаимодействий (2.14), откуда 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.

3. Найдены все энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры *L*2₁. Сорта атомов могут быть распределены по 16 кубическим подрешеткам одним из следующих четырех способов:

84

Номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
подрешетки																
1-й способ	A	A	A	A	A	A	A	A	В	В	В	В	С	С	С	С
2-й способ	A	A	A	A	A	A	A	A	С	С	С	С	В	В	В	В
3-й способ	В	В	В	В	С	С	С	С	A	A	A	A	A	A	A	A
4-й способ	С	С	С	С	В	В	В	В	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 различные 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 (3.12), для нахождения всех возможных плоскостей залегания сдвиговых анитифазных границ в сплавах Гейслера сверхструктуры *L*2₁. Составлен список всех возможных плоскостей САФГ с индексами Миллера не старше 2, который приведен в конце пункта 3.1.

5. Даны выражения (3.16), (3.17) 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 *L*2₁ и при обсуждении влияния планарных сверхструктурных дефектов на свойства тройных сплавов [97-104].

<u>Приложение 1. Решение систем целочисленных линейных</u> алгебраических уравнений в целых числах

Следуя теории, изложенной, например, в монографиях [105,106], опишем алгоритм нахождения целочисленных решений систем линейных алгебраических уравнений с целочисленными коэффициентами, который широко используется для решения задач о структуре и энергетике планарных дефектов в упорядоченных сплавах.

Дана система линейных алгебраических уравнений

$$A\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b} , \qquad (\Pi 1.1)$$

где $A - m \times n$ матрица ранга $0 < r \le \min(m,n)$, с целочисленными коэффициентами, **b** – целочисленный вектор-столбец правых частей. Требуется найти все возможные вектор-столбцы **x** с целочисленными коэффициентами, удовлетворяющими соотношению (П1.1).

Как известно, рассматриваемая система может вовсе не содержать целочисленных решений, иметь единственное решение, или бесконечное множество решений, причем, условия, разграничивающие эти случаи, отличаются от таковых, имеющих место при решении систем линейных уравнений над полем действительных чисел. Условия, достаточные для существования решений системы (П1.1) будут даны ниже.

Метод решения основан на отыскании по матрице *А* таких унимодулярных матриц *P* и *Q*, что

87

$$PAQ = S = \begin{bmatrix} s_{11} & & & \\ & \ddots & & 0 \\ & & r_{11} & & \\ & & 0 & & \\ & 0 & & \ddots & \\ & & & & 0 \end{bmatrix} = \boldsymbol{b} , \qquad (\Pi 1.2)$$

Напомним, что унимодулярной называется квадратная матрица с целочисленными коэффициентами и определителем равным ±1. Матрица S, называемая приведенной формой Смита, имеет диагональный вид, причем, все её *r* первых диагональных элемента отличны от нуля, а остальные равны нулю.

Матрицы *P* и *Q* могут быть найдены всегда, и положим, что они нам известны. Проделаем эквивалентное преобразование системы (П1.2) (т.е. преобразование, не изменяющее её решений):

$$PAQQ^{-1}\boldsymbol{x} = P\boldsymbol{b} . \tag{\Pi1.3}$$

Здесь обе части уравнения были умножены слева на матрицу P и введено умножение на единичную матрицу $QQ^{-1} = E$.

Перейдем в (П1.3) к новым переменным

$$y = Q^{-1}x$$
, (II1.4)

тогда с учетом (П1.2) получим систему уравнений

$$S\mathbf{y} = \mathbf{c} , \qquad (\Pi 1.5)$$

где $\boldsymbol{c} = P\boldsymbol{b}$.

Если удастся решить (П1.5), то по каждому найденному целочисленному решению **у** из (П2.4) всегда можно будет найти соответствующий ему

целочисленный вектор x, так как если Q – унимодулярная матрица, то Q^{-1} – целочисленная.

Поскольку система (П1.5) имеет диагональную матрицу, она, по сути, представляет собой систему независимых равенств

$$s_{11}y_1 = c_1$$
,
 \vdots
 $s_{rr}y_r = c_r$,
 $0y_{r+1} = c_{r+1}$, (II1.6)
 \vdots
 $0y_n = c_n$,

откуда видно, что система уравнений (П1.5), а, следовательно, и система (П1.1) будет иметь целочисленное решение в том случае, если все компоненты вектора c = Pb с c_1 по c_r будут кратны соответствующим диагональным элементам матрицы *S*, а компоненты с c_{r+1} по c_n будут равны 0. Если эти условия выполнены, то (П1.5) имеет следующее множество решений:

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} c_1 / s_{11} \\ \vdots \\ c_r / s_{rr} \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_{n-r} \end{pmatrix}, \tag{\Pi1.7}$$

где α_i - любые целые числа.

Заметим, что для однородной системы (П1.1), то есть для случая $\boldsymbol{b} = 0$, приходим к $\boldsymbol{c} = P\boldsymbol{b} = 0$, и необходимые условия существования целочисленного решения системы всегда выполнены, причем, решение (П1.5) будет иметь вид:

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_{n-r} \end{pmatrix}, \tag{\Pi1.8}$$

В частности, если r=n, то в векторе **у** все компоненты будут нулевыми.

Получив решение **у** системы (П1.5), с помощью (П1.4), располагая матрицей *Q*, находим решение системы (П1.1):

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{Q}\boldsymbol{y} \,, \tag{\Pi1.9}$$

которое всегда можно представить в виде

$$\boldsymbol{x} = G\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_{n-r} \end{pmatrix} + \boldsymbol{x}_0 , \qquad (\Pi 1.10)$$

где G – некоторая целочисленная $n \times (n-r)$ матрица, x_0 – некоторый целочисленный вектор. Первое слагаемое в правой части (П1.10) представляет собой общее решение однородной системы Ax = 0, причем, при n=r оно пропадает, а второе слагаемое есть некоторое (любое) частное решение системы (П1.1).

Осталось показать, как по любой целочисленной $m \times n$ матрице A найти унимодулярные P, Q и приведенную форму Смита S, связанные равенством (П1.2). Прежде всего отметим, что так как |AB|=|A||B| для любых квадратных матриц A и B, то произведение любого числа унимодулярных матриц есть снова унимодулярная матрица.

Далее введем две специальные матрицы:

1) матрицу U(i,j) перестановки строк и столбцов, которая получается если в единичной матрице поменять местами *i*-й и *j*-й столбцы или строки. Тогда если A – произвольная целочисленная матрица, то произведение U(i,j)A имеет результатом перестановку столбцов *i* и *j* в матрице A. Произведение AU(i,j)имеет результатом перестановку строк *i* и *j* в матрице A.

2) Матрицу $V(i,j,\alpha)$, которая получается если в единичной матрице нулевой внедиагональный элемент *i,j* заменить на - α . Произведение $V(i,j,\alpha)A$ имеет результатом вычетание из *i*-й строки матрицы A произведения α на *j*-ю строку матрицы A. Произведение $AV(i,j,\alpha)$ имеет результатом вычетание из *j*-го столбца α раз взятого *i*-го столбца.

Алгоритм нахождения приведенной формы Смита следующий:

а) Перестановками строк и столбцов поместить элемент с наименьшим (среди ненулевых элементов) модулем в левый верхний угол. Пусть этот элемент и есть a_{11} . Далее заменим каждый элемент первой строки остатком от деления этого элемента на a_{11} (это сводится к умножению матрицы *A* справа на элементарные матрицы $V(i,j,\alpha)$), а затем каждый элемент первого столбца остатком от его деления на a_{11} (это сводится к умножению матрицы *A* слева на элементарные матрицы $V(i,j,\alpha)$).

Повторим всё предыдущее с новой, только что полученной матрицей, до тех пор, пока все элементы в первой строке и в первом столбце не окажутся нулями.

Таким образом, за конечное число таких операций мы необходимо получим две такие унимодулярные матрицы P_1 и Q_1 , что

$$P_1 A Q_1 = \begin{bmatrix} s_{11} & 0\\ 0 & A_1 \end{bmatrix} = S_1 . \tag{\Pi1.11}$$

б) Если все коэффициенты матрицы A_1 равны 0, то матрица A имеет ранг r=1и матрица S_1 является приведенной формой Смита матрицы A. Если это не так, то к матрице A_1 следует заново применить все преобразования, определенные в a), и определить такие матрицы P_2 и Q_2 , что

$$P_2 P_1 A Q_1 Q_2 = \begin{bmatrix} s_{11} & 0 & 0 \\ 0 & s_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_2 \end{bmatrix} = S_2 .$$
(II1.12)

Если r - ранг матрицы A, то через r шагов необходимо получим матрицу A_r с нулевыми коэффициентами, и приведённая форма Смита получается в виде (П1.2) с унимодулярными матрицами $P = P_r \dots P_2 P_1, Q = Q_1 Q_2 \dots Q_r$.

<u>Приложение 2. Матрицы преобразований точечной симметрии</u> кубических решеток (ПК, ГЦК, ОЦК)

1.	Тождественное преобразование.		1	0	0]
		$T_1 =$	0	1	0
			0	0	1
2.	Поворот вокруг оси второго порядка,		0	1	0]
	определяемой вектором (1, 1, 0), на угол π.	$T_2 =$	1	0	0
			0	0	-1

3. Поворот вокруг оси второго порядка,	[0	-1	0]
определяемой вектором (-1, 1, 0), на угол π.	$T_3 = -1$	0	0
	0	0	-1
4. Поворот вокруг оси второго порядка,	ΓΟ	0	-1]
определяемой вектором (-1, 0, 1), на угол π.	$T_4 = \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$	-1	0
	$\lfloor -1 \rfloor$	0	0
5. Поворот вокруг оси второго порядка,	٥٦	0	1]
определяемой вектором (1, 0, 1), на угол π.	$T_5 = 0$	-1	0
	L 1	0	0
6. Поворот вокруг оси второго порядка,	[-1	0	0]
определяемой вектором (0, 1, -1), на угол π.	$T_6 = 0$	0	-1
	Lo	-1	0
7. Поворот вокруг оси второго порядка,	[-1	0	0]
определяемой вектором (0, 1, 1), на угол π.	$T_7 = 0$	0	1
		1	0
8. Поворот вокруг оси третьего порядка,	٢٥	1	0]
определяемой вектором (1, 1, 1), на угол	$T_8 = 0$	0	1
$2\pi/3$.	1	0	0
9. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	0	1]
определяемой вектором (1, 1, 1), на угол	$T_9 = 1$	0	0
$4\pi/3.$	LO	1	0
10. Поворот вокруг оси третьего порядка.	ГО	0	-11
определяемой вектором (-1, 1, 1), на угол	$T_{10} = -1 $	0	0
$2\pi/3$.		1	0
		-	

11. Поворот вокруг оси третьего порядка,	ΓO	-1	0]
определяемой вектором (-1, 1, 1), на угол	$T_{11=}$ 0	0	1
$4\pi/3$.	$\lfloor -1 \rfloor$	0	0
12. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	1	0]
определяемой вектором (-1, -1, 1), на угол	T ₁₂₌ 0	0	-1
$2\pi/3.$	$\lfloor -1 \rfloor$	0	0
13. Поворот вокруг оси третьего порядка,	0	0	-1]
определяемой вектором (-1, -1, 1), на угол	$T_{13} = 1$	0	0
$4\pi/3.$	Lo	-1	0]
14 日	ГО	0	17
14. Поворот вокруг оси третьего порядка,		0	
определяемой вектором (1, -1, 1), на угол	$I_{14} = -1$	0	0
$2\pi/3$.	ĽΟ	-1	0]
15 Поворот вокруг оси третьего порялка	ΓΟ	-1	01
определяемой вектором (1 -1 1) на угол	$T_{15} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	0	_1
$4\pi/3$		0	
	L I	0	10
16. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[1	0	0]
определяемой вектором $(1, 0, 0)$, на угол $\pi/2$.	$T_{16} = 0$	0	1
	0	-1	0
17. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[1	0	0]
определяемой вектором (1, 0, 0), на угол π.	$T_{17} = 0$	-1	0
	Lo	0	_1]
18. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[1	0	0]
определяемой вектором (1, 0, 0), на угол	$T_{18} = 0$	0	-1
$3\pi/2.$	Lo	1	0

19. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[0	0	-1]
определяемой вектором (0, 1, 0), на угол π/2.	$T_{19} = 0$	1	0
	L 1	0	0
20. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[-1	0	0]
определяемой вектором (0, 1, 0), на угол π.	$T_{20} = 0$	1	0
	LO	0	_1]
21. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[0	0	1]
определяемой вектором (0, 1, 0), на угол	$T_{21} = 0$	1	0
$3\pi/2.$	L-1	0	0
22. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	0	1	0]
определяемой вектором $(0, 0, 1)$, на угол $\pi/2$.	$T_{22} = -1$	0	0
	LΟ	0	1
23. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[-1	0	0]
определяемой вектором (0, 0, 1), на угол π.	$T_{23} = 0$	-1	0
	Lo	0	1
24. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	٥٦	-1	0]
определяемой вектором (0, 0, 1), на угол	$T_{24} = 1$	0	0
$3\pi/2$.	Lo	0	1
25. Отражение в плоскости, определяемой	[1	0	0
вектором (0, 0, 1).	$T_{25} = 0$	1	0
	LΟ	0	-1
26. Отражение в плоскости, определяемой	[1	0	0]
вектором (0, 1, 0).	$T_{26} = 0$	-1	0
	Lo	0	1

27. Отражение в плоскости, определяемой	[-1	0	0]
вектором (1, 0, 0).	$T_{27} = 0$	1	0
	LO	0	1
28. Отражение в плоскости, определяемой	[0	-1	0]
вектором (1, 1, 0).	$T_{28} = -1$	0	0
	L 0	0	1
29. Отражение в плоскости, определяемой	[0	1	0]
вектором (1, -1, 0).	$T_{29} = 1$	0	0
	0	0	1
30. Отражение в плоскости, определяемой	ΓΟ	0	-1]
вектором (1, 0, 1).	$T_{30} = 0$	1	0
	L-1	0	0
31. Отражение в плоскости, определяемой	[0]	0	1]
вектором (-1, 0, 1).	$T_{31} = 0$	1	0
	1	0	0
32. Отражение в плоскости, определяемой	[1	0	0]
вектором (0, 1, 1).	$T_{32} = 0$	0	-1
	0	-1	0
33. Отражение в плоскости, определяемой	[1	0	0]
вектором (0, -1, 1).	$T_{33} = 0$	0	1
	LO	1	0
34. Инверсия	[-1	0	0]
	$T_{34} = 0$	-1	0
		0	_1]
35. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	-1	0]
определяемой вектором (1, 1, 1), на угол 2π/3	$T_{35} = 0$	0	-1
с последующей инверсией.	$\lfloor -1 \rfloor$	0	0

36. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	0	-1]
определяемой вектором (1, 1, 1), на угол 4π/3	$T_{36} = -1$	0	0
с последующей инверсией.		-1	0
37. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	0	1]
определяемой вектором (-1, 1, 1), на угол	$T_{37} = 1$	0	0
2π/3 с последующей инверсией.	Lo	-1	0
38. Поворот вокруг оси третьего порядка.	ΓΟ	1	0]
определяемой вектором (-1, 1, 1), на угол	$T_{38} = \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$	0	-1
$4\pi/3$ с последующей инверсией		0	0
	L	Ū	Ĵ
39. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	-1	0]
определяемой вектором (-1, -1, 1), на угол	$T_{39} = 0$	0	1
2π/3 с последующей инверсией.	L 1	0	0
	F O	0	4 7
40. Поворот вокруг оси третьего порядка,		0	
определяемой вектором (-1, -1, 1), на угол	$T_{40} = -1$	0	0
4π/3 с последующей инверсией.	L 0	1	0]
41. Поворот вокруг оси третьего порядка,	ΓO	0	-1]
определяемой вектором (1, -1, 1), на угол	$T_{41} = 1$	0	0
2π/3 с последующей инверсией.		1	0
42. Поворот вокруг оси третьего порядка,	[0	1	0]
определяемой вектором (1, -1, 1), на угол	$T_{42} = \begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$	0	1
4π/3 с последующей инверсией.	$\lfloor -1 \rfloor$	0	0

43. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[-1	0	0]
определяемой вектором $(1, 0, 0)$, на угол $\pi/2$	$T_{43} = 0$	0	-1
с последующей инверсией.	L O	1	0
44. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	[-1	0	0]
определяемой вектором (1, 0, 0), на угол 3π/2	$T_{44} = 0$	0	1
с последующей инверсией.	Lo	-1	0
45. Поворот вокруг оси четвертого порялка.	ΓΟ	0	1]
определяемой вектором (0, 1, 0), на угод $\pi/2$	$T_{45} = 0$	-1	0
с последующей инверсией.		0	0
46. Поворот вокруг оси четвертого порядка,	٥٦	0	-1]
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\ 0 \end{bmatrix}$	0 -1	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \end{bmatrix}$
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 с последующей инверсией. 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1 \end{bmatrix}$	0 -1 0	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 с последующей инверсией. 47. Поворот вокруг оси четвертого порядка, 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\\end{bmatrix}$	0 -1 0 -1	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 с последующей инверсией. 47. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 0, 1), на угол π/2 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\\end{bmatrix}$ $T_{47} = \begin{bmatrix} 0\\1\\\end{bmatrix}$	$0 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 0$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 с последующей инверсией. 47. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 0, 1), на угол π/2 с последующей инверсией. 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\\end{bmatrix}$ $T_{47} = \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\\end{bmatrix}$	$0 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 с последующей инверсией. 47. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 0, 1), на угол π/2 с последующей инверсией. 48. Поворот вокруг оси четвертого порядка, 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\\end{bmatrix}$ $T_{47} = \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\\end{bmatrix}$	$0 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$
 46. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 1, 0), на угол 3π/2 с последующей инверсией. 47. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 0, 1), на угол π/2 с последующей инверсией. 48. Поворот вокруг оси четвертого порядка, определяемой вектором (0, 0, 1), на угол 3π/2 	$T_{46} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\\end{bmatrix}$ $T_{47} = \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\\end{bmatrix}$ $T_{48} = \begin{bmatrix} 0\\-1\\\end{bmatrix}$	$egin{array}{c} 0 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{array}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$

Список литературы

- Heusler F., Starck W., Haupt E. Magnetisch-chemische Studien // Verh. DPG.
 1903. Vol. 5. P. 220.
- Heusler F. Über magnetische Manganlegierungen // Verh. DPG. 1903. Vol. 5. P. 219.
- S. Yousuf, D. C. Gupta, Investigation of spin polarized band structure, magnetism, and mechanical properties of new gapless Zr₂NbX (X¹/₄ Al, Ga, In) Heusler alloys. Journal of Alloys and Compounds 766 (2018) 241-247.
- Novikov A.I., Gan'shina E.A., Gonzalez-Legarreta L., Prida V.M., Hernando B., Granovsky A.B. Magnetic and magneto-optical research of Ni_{43.7}Mn_{43.6}In_{12.7} alloy ribbons // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 233. P. 200–204.
- Gan'shina E., Novikov A., Chernenko V., Barandiaran J., Cesari E., Rodionov I., Titov I., Prudnikov V., Granovsky A. Magneto-optical study of martensitic transition in Ni₄₅Mn_{36.7}In_{13.3}Co₅ (at. %) single crystals // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol. 233–234. — P. 225–229.
- S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, Search for half-metallic compounds in Co₂MnZ (Z=IIIb, IVb, Vb element). J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2152 (1995).
- S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, Co₂MnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure. Phys. Rev. B 66, 094421 (2002).

- J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh, W. H. Butler, Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications. Phys. Rev. B 95, 024411 (2017).
- M.I. Katsnelson, V.Yu Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot, Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. Rev. Mod. Phys. 80 (2008) 315.
- L. Manosa, A. Planes, Materials with giant mechanocaloric effects: cooling by strength (Review). Advanced Materials V. 29, 2017, 1603607.
- 11. Singh, S., Zeeshan, M., Singh, U., van den Brink, J., Kandpal, H.C. Firstprinciples investigations of orthorhombic-cubic phase transition and its effect on thermoelectric properties in cobalt-based ternary alloys. Journal of Physics. Condensed Matter 32(5), 055505 (2020).
- Sofi, S.A., Gupta, D.C. Investigation of high pressure and temperature study of thermo-physical properties in semiconducting Fe₂ZrSi Heusler. Physica B: Condensed Matter 577, 411792 (2020).
- Hinterleitner, B., Knapp, I., Poneder, M., Shi, Y., Muller, H., Eguchi, G., Eisenmenger-Sittner, C., Stoger-Pollach, M., Kakefuda, Y., Kawamoto, N., Guo, Q., Baba, T., Mori, T., Ullah, S., Chen, X.-Q., Bauer, E. Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy (2019) Nature, 576 (7785), pp. 85-90.

- Modak, R., Raja, M.M., Srinivasan, A. Enhanced magneto-caloric effect upon Co substitution in Ni-Mn-Sn thin films. 2018 Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 448, 146-152.
- Paul, S., Kundu, A., Sanyal, B., Ghosh, S. Anti-site disorder and improved functionality of Mn₂NiX (X = Al, Ga, In, Sn) inverse Heusler alloys. 2014 Journal of Applied Physics V. 116, 133903.
- Андреенко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках. УФН, 1989, т.158, №4, с. 553-579.
- Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М., Наука, 1990, 94 с.
- Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Изд. МГУ, 1989, 248 с.
- Murakami, Y., Shindo, D., Kobayashi, K., Oikawa, K., Kainuma, R., Ishida, K. TEM studies of crystallographic and magnetic microstructures in Ni-based ferromagnetic shape memory alloys. (2006) Materials Science and Engineering A, 438-440 pp. 1050-1053.
- Evsyukov, V.A., Kopylova, V.M., Agapitova, N.V., Garshina, M.N., Nikiforova, L.V. Amplitude dependence of the internal friction of Cu-Mn-Al alloys with a martensite transformation. 1991 Metal Science and Heat Treatment 33(3), 235-238.

- Lapworth, A.J., Jakubovics, J.P. Effect of antiphase boundaries on the magnetic properties of Cu—Mn-Al heusler alloys (1974) Philosophical Magazine, 29 (2), pp. 253-273.
- Murakami, Y., Yanagisawa, K., Niitsu, K., Park, H.S., Matsuda, T., Kainuma, R., Shindo, D., Tonomura, A. Determination of magnetic flux density at the nanometer-scale antiphase boundary in Heusler alloy Ni₅₀Mn₂₅Al_{12.5}Ga_{12.5}. (2013) Acta Materialia, 61 (6), pp. 2095-2101.
- Zhang, Y.J., Zeng, Q.Q., Wei, Z.Y., Hou, Z.P., Liu, Z.H., Liu, E.K., Xi, X.K., Wang, W.H., Ma, X.Q., Wu, G.H. Cluster spin glass state caused by antiphase boundaries in NiFeGa alloys. (2018) Journal of Alloys and Compounds, 749, pp. 134-139.
- Niitsu, K., Minakuchi, K., Xu, X., Nagasako, M., Ohnuma, I., Tanigaki, T., Murakami, Y., Shindo, D., Kainuma, R. Atomic-resolution evaluation of microsegregation and degree of atomic order at antiphase boundaries in Ni₅₀Mn₂₀In₃₀ Heusler alloy (2017) Acta Materialia, 122, pp. 166-177.
- 25. Nedelkoski, Z., Sanchez, A.M., Ghasemi, A., Hamaya, K., Evans, R.F.L., Bell, G.R., Hirohata, A., Lazarov, V.K. The antiphase boundary in halfmetallic Heusler alloy Co₂Fe(Al,Si): atomic structure, spin polarization reversal, and domain wall effects (2016) Applied Physics Letters, 109 (22), 222405.
- Straka, L., Fekete, L., Heczko, O. Antiphase boundaries in bulk Ni-Mn-Ga Heusler alloy observed by magnetic force microscopy. 2018 Applied Physics Letters 113(17), 172901.

- 27. Guimaraes, C.E.A., Proveti, J.R.C., Nascimento, V.P., Biondo, A., Larica, C., Passamani, E.C. Plastic deformation inducing ferromagnetism in Fe₂MnAl: Probing Fe magnetism. (2018) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 458, pp. 225-231.
- Gorlov, N.V., Dem'yanov, B.F., Starostenkov, M.D. Atomic configuration of antiphase boundaries in alloys. 1985 Soviet Physics Journal 28(2), 125-129.
- Starostenkov, M.D., Gorlov, N.V., Tsaregorodtsev, A.I., Dem'yanov, B.F.
 Sate of the lattice of L1₂ ordered alloys near stacking faulta. 1986 Physics of Metals and Metallography 62(1), 1-8.
- 30. Baranov, M.A., Starostenkov, M.D., Nikiforov, A.G. Application of the hardspheres' model for determination of the energy characteristics of point defects in alloys with antiphase boundaries (1997) Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 19 (12), pp. 47-53.
- Starostenkov, M.D., Dmitriev, S.V., Starostenkova, O.Kh. Rules for filling coordination spheres in cubic crystals with interstices (1997) Journal of Structural Chemistry, 38 (6), pp. 930-935.
- 32. Dmitriev, S.V., Wusatowska-Sarnek, A.M., Starostenkov, M.D., Belyakov, A.N., Shigenari, T., Sakai, T. Crystallogeometrical Approach to Stacking-Fault Analysis in Ordered Alloys (1998) Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 54, 430-437.
- 33. С.В. Дмитриев, М.Д. Старостенков, А.Н. Жданов. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах. Барнаул.: Изд-во АлтГТУ, 1995.- 256 с.

- 34. Старостенков М.Д., Баранов М.А., Новичихина Т.И. Взаимодействие параллельных плоских дефектов в сплаве Ni₂AlNb сверхструктуры L2₁. В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированнх средах. Компьютерное моделирование. Ш Международная школа-семинар. Научный редактор: Старостенков Михаил Дмитриевич. 1996. С. 83.
- 35. Старостенков М.Д., Баранов М.А., Новичихина Т.И. Моделирование комплексных дефектов упаковки сплаве сверхструктуры L2₁. В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированнх средах. Компьютерное моделирование. III Международная школа-семинар. Научный редактор: Старостенков Михаил Дмитриевич. 1996. С. 83.
- 36. Баранов М.А., Новичихина Т.И., Старостенков М.Д. Энергии образования антифазных границ в сверхструктуре L2₁ в приближении жестких сфер. Металлофизика и новейшие технологии. 1996. № 1. С. 47.
- 37. Новичихина Т.И., Баранов М.А., Старостенков М.Д. Энергетика термических антифазных границ в сплаве со сверхструктурой L2₁. В сборнике: Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах I Международный семинар. 1992. С. 69-70.
- 38. Старостенков М.Д., Баранов М.А., Новичихина Т.И. Классификация антифазных границ и дефектов упаковки в сплавах сверхструктуры L2₁ по типам атомных конфигураций вблизи них. В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированнх средах. Компьютерное моделирование. III Международная школа-семинар. Научный редактор: Старостенков Михаил Дмитриевич. 1996. С. 82.

- Straka, L., Fekete, L., Rames, M., Belas, E., Heczko, O. Magnetic coercivity control by heat treatment in Heusler Ni–Mn–Ga(–B) single crystals. 2019 Acta Materialia 169, 109-121.
- Hobbis, D., Hermann, R.P., Wang, H., Parker, D.S., Pandey, T., Martin, J., Page, K., Nolas, G.S. Structural, chemical, electrical, and thermal properties of n-type NbFeSb (2019) Inorganic Chemistry, 58 (3), pp. 1826-1833.
- Kamiyama, T., Shinohara, T., Tomiyoshi, S., Minonishi, Y., Yamamoto, H., Asano, H., Watanabe, N. Effect of deformation on Pd₂MnSn Heusler alloy studied with transmission electron microscopy, profile analysis of neutron powder diffraction pattern, and magnetization measurement. (1990) Journal of Applied Physics, 68 (9), pp. 4741-4750.
- Baranov, M.A., Novichikhina, T.I., Starostenkov, M.D. Energies of the antiphase-domain boundaries formation within the L2₁ superstructure in terms of rigid spheres approximation (1996) Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 18 (1), pp. 47-52.
- 43. Baranov, M.A., Novichikhina, T.I., Starostenkov, M.D. Calculation of the formation energies of superstructure planar defects according to rigid spheres approximation (1996) Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 18 (1), pp. 40-46.
- 44. Baranov, M.A., Novochikhina, T.I., Starostenkov, M.D. Energies of formation of antiphase boundaries in the L2₁ superstructure from the rigid spheres approximation (1996) Metal Physics and Advanced Technologies, 16 (1), pp. 75-84.

- 45. Baranov, M.A., Novichikhina, T.I., Starostenkov, M.D. Calculation of the formation energies of superstructure planar defects by the rigid spheres approximation (1996) Metal Physics and Advanced Technologies, 16 (1), pp. 63-73.
- 46. Novichikhina, T.I., Baranov, M.A., Starostenkov, M.D., Romanenko, V.V.
 Computer modeling of profiles of γ-surfaces in alloys with bcc-lattice-based superstructures (1996) Technical Physics Letters, 22 (3), pp. 218-220.
- Starostenkov, M.D., Dmitriev, S.V., Frolov, A.M., Volkova, S.M. Formation energy of planar superstructure defects in ordered FCC and BCC alloy lattices. Russian Physics Journal. Volume 37, Issue 11, November 1994, Pages 1059-1062.
- Starostenkov, M.D., Dmitriev, S.V., Golobokova, S.I. Method of determing the energy of antiphase boundaries in {h01} planes in a superstructure with an arbitrary primitive cell. Russian Physics Journal. Volume 35, Issue 5, May 1992, Pages 456-460.
- Paidar, V., Pope, D.P., Yamaguchi, M. Structural stability and deformation behavior of L12 ordered alloys (1981) Scripta Metallurgica, 15 (9), pp. 1029-1031.
- Yamaguchi, M., Vitek, V., Pope, D.P. Planar faults in the L12, lattice Stability and structure (1981) Philosophical Magazine A, 43 (4), pp. 1027-1044.

- Starostenkov, M.D., Gorlov, N.V. State of lattice of alloys with L1₂ superlattice near stacking faults. Interstitial defects (1989) Physics of Metals and Metallography, 67 (2), pp. 35-43.
- 52. Starostenkov, M.D., Gorlov, N.V., Starostenkova, O.Kh. State of the lattice of an ordered alloy with Ll₂ superlattice near complexes of dual antiphase boundaries (1988) Physics of Metals and Metallography, 66 (6), pp. 54-61.
- Starostenkov, M.D., Gorlov, N.V., Dem'yanov, B.F. Atomic configurations of antiphase boundaries in *Ll*₂ superlattice alloys: APB of 1/2<110>{110} type (1987) Soviet Physics Journal, 30 (7), pp. 606-608.
- 54. Голубенко Т.Я., Козлов Э.В. Ориентационная зависимость энергии АФГ и симметрия атомных положений // Изв. вузов. Физика. 1988. №5. С. 98-100.
- Инденбом В.Л., Логинов Е.Б. Об условиях возникновения антифазных доменов при фазовых превращениях // Кристаллография. – 1987. – Т. 32.- вып. 6. – С. 1520-1522.
- Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.
- 57. Yoo M.H. Deformation twinning in superlattice structures // J. Mater. Res. –
 1989. V. 4.- P. 50-54.
- 58. Попов Л.Е., Козлов Э.В. Механические свойства упорядоченных растворов. – М.: Металлургия, 1970. – 216 с.
- 59. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 168 с.

- 60. Cahn R.W., Coll J.A. Twinning in iron-aluminum alloys // Acta Met. 1961.
 V. 9. P. 138-143.
- Morozov, M.M., Potekaev, A.I., Klopotov, A.A., Markova, T.N., Klopotov,
 V.D. Long-period structure in Cu–Pd–Me and Ti–Al–Me metallic alloys.
 2015 Steel in Translation 45(8), p. 564-570.
- Potekaev, A.I., Starostenkov, M.D., Sinitsa, N.V., Yashin, A.V., Kharina, E.G., Kulagina, V.V. Peculiar behavior of structure rearrangement in nanofiber of intermetallic Ni3Al, containing long-period paired thermal antiphase boundaries, under high-rate tensile uniaxial loading along 001 (2011) Russian Physics Journal, 54 (2), pp. 180-188.
- Potekaev, A.I., Starostenkov, M.D., Sinitsa, N.V., Yashin, A.V., Kharina, E.G., Kulagina, V.V. Mechanisms of structure rearrangements in a nanofiber model of intermetallic compound Ni3Al, containing long-period antiphase boundaries, in the course of high-speed uniaxial tensile loading (2011) Russian Physics Journal, 53 (8), pp. 818-826.
- Dmitriev, S.V., Potekaev, A.I., Samsonov, A.V. Long-period states of a crystal finite-size-particle system (2009) Russian Physics Journal, 52 (6), pp. 622-639.
- Dmitriev, S.V., Nazarov, A.A., Potekaev, A.I., Pshenichnyuk, A.I., Khadeeva,
 L.Z. Dynamic long-period nanosized states in lattice structure (2009) Russian
 Physics Journal, 52 (2), pp. 132-137.
- 66. Velikokhatnyi, O.I., Eremeev, S.V., Naumov, I.I., Potekaev, A.I. On the nature of different temperature dependences of the size of antiphase domains
in commensurate long-period structures (2004) Journal of Experimental and Theoretical Physics, 98 (3), pp. 565-571.

- 67. Velikokhatnyj, O.I., Eremeev, S.V., Naumov, I.I., Potekaev, A.I. On the nature of various temperature dependences of size antiphase domain in commensurable long-period structures (2004) Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoj Fiziki, 125 (3), pp. 640-648.
- Velikokhatnyi, O.I., Eremeev, S.V., Naumov, I.I., Potekaev, A.I. Electronic structure and character of long-period superstructures in precious-metal alloys (2000) Computational Materials Science, 19 (1-4), pp. 275-284.
- Potekaev, A.I. Long-period states of ordered intermetallic alloys. 2. Physical representation of the nature of their formation (1996) Russian Physics Journal, 39 (6), pp. 521-533.
- В. Г. Вакс. Упорядочивающиеся сплавы: структуры, фазовые переходы, прочность. Соросовский образовательный журнал №3, 1997, С. 115-123.
- B. A. Greenberg, M. A. Ivanov. Anomalies in deformation behaviour of TiAl intermetallic. Usp. Fiz. Met. 2000, V. 1, P. 9–48.
- Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы. УФН Т. 173 С. 577–608 (2003).
- Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства. УФН Т. 176 С. 900–906 (2006).
- Кир Б.Х. Перспективные материалы // В мире науки. 1986. №12. С. 99-108.

- 75. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1967. Ч.1.
- 76. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- 77. Potekaev A.I., Kulagina V.V., Chaplygina A.A., Starostenkov M.D.,
 Klopotov A.A. // Russian Physics Journal. 2013. V. 56(6). P. 620-629.
- Galieva E.V., Lutfullin R.Y., Akhunova A.K., Valitov V.A., Dmitriev S.V. // Sci. Technol. Weld. Joi. – 2018. – V. 23(7). – P. 612-618.
- Andrukhova, O.V., Kozlov, E.V., Dmitriev, S.V., Starostenkov, M.D. Possible mechanisms of atomic disorder in binary alloys (1997) Physics of the Solid State, 39 (8), pp. 1292-1296.
- Dmitriev, S.V., Kozlov, E.V., Lomskikh, N.V., Starostenkov, M.D. Study of the disordering kinetics in terms of a two-dimensional alloy model (1997) Russian Physics Journal, 40 (3), pp. 285-291.
- Kistanov A.A., Iskandarov A.M., Dmitriev S.V. // Russian Physics Journal. –
 2012. V.54, No.10. P. 1128–1136.
- Халиков А.Р. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т.8, №.4. – С. 109–116.
- Andrukhova, O.V., Dmitriev, S.V., Kozlov, E.V., Starostenkov, M.D. Influence of temperature of the structure of a two-dimensional binary alloy in the equilibrium state (1997) Russian Metallurgy (Metally), (6), 98-106.
- 84. Andrukhova, O.V., Dmitriev, S.V., Kozlov, E.V., Starostenkov, M.D. The effect of temperature on the structure of two-dimensional binary alloy in the

equilibrium state (1997) Izvestia Akademii nauk SSSR. Metally, (6), pp. 83-89.

- Iskandarov A.M., Dmitriev S.V. Possible energy states of stoichiometric AB alloys on fcc, bcc and sc lattices // Crystallography Reports. – 2012. – V.57, No.5. – P. 746–750.
- 86. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Чаплыгин П.А., Старостенков М.Д., Кулагина В.В., Клопотов А.А., Гринкевич Л.С. Влияние концентрации вакансий на слабоустойчивые предпереходные структурно-фазовые состояния и энергетические характеристики интерметаллида NiAl. Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62. № 1 (733). С. 104-111.
- Starostenkov M.D., Chaplygina A.A., Chaplygin P.A. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – V.9, No.4. – P. 566–569.
- 88. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Чаплыгин П.А., Старостенков М.Д., Кулагина В.В., Клопотов А.А. Структурно-фазовые особенности слабоустойчивых предпереходных состояний ОЦК-сплавов с комплексами планарных дефектов (антифазных границ). Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61. № 3 (723). С. 12-27.
- Potekaev A.I., Chaplygina A.A., Chaplygin P.A., Starostenkov M.D., Kulagina V.V., Klopotov A.A. // Russian Physics Journal. – 2018. – V.60, No.10. – P. 1776–1786.

- 90. Potekaev A.I., Chaplygina A.A., Chaplygin P.A., Starostenkov M.D., Kulagina V.V., Tazin I.D. // Russian Physics Journal. 2018. V.60, No.9. P. 1590–1599.
- Potekaev A.I., Chaplygina A.A., Kulagina V.V., Chaplygin P.A., Starostenkov M.D. // Russian Physics Journal. – 2018. – V.60, No.2. – P. 215–226.
- Potekaev A.I., Chaplygina A.A., Kulagina V.V., Chaplygin P.A., Starostenkov M.D., Grinkevich L.S. // Russian Physics Journal. – 2017. – V.59, No.10. – P. 1532–1542.
- 93. Starostenkov M., Chaplygin P., Chaplygina A., Potekaev A. // Procedia IUTAM. – 2017. – V.23. – P. 78–83.
- 94. Chaplygina A.A., Potekaev A.I., Chaplygin P.A., Kulagina V.V., Starostenkov M.D., Grinkevich L.S. // Russian Physics Journal. – 2016. – V.59, No.5. – P. 605–611.
- 95. Chaplygin P.A., Starostenkov M.D., Potekaev A.I., Chaplygina A.A., Klopotov A.A., Kulagina V.V., Grinkevich L.S. // Russian Physics Journal. – 2015. – V.58, No.4. – P. 485–491.
- 96. Starostenkov M., Chaplygina A., Romanenko V. // Key Engineering Materials. – 2014. – V.592-593. – P. 321–324.
- 97. Шавров В.Г., Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В. Магнитоуправляемая память формы и гигантский магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2008. Т. 72. № 4. С. 559-561.

- 98. Бучельников В.Д., Загребин М.А., Таскаев С.В., Шавров В.Г., Коледов В.В., Ховайло В.В. Новые сплавы Гейслера с метамагнитоструктурным фазовым переходом. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2008. Т. 72. № 4. С. 596-600.
- 99. Кульков С.С., Немирович-Данченко Л.Ю., Руденский Г.Е., Кулькова С.Е. Влияние дефектов на магнитные свойства сплавов Гейслера в объеме и на поверхности. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3. № 2. С. 78-83.
- 100. Свяжин А.Д., Шредер Е.И., Воронин В.И., Бергер И.Ф., Данилов С.Е. Атомный беспорядок и магнитные, электрические и оптические свойства сплава Гейслера Co₂CdAl. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2013. Т. 143. № 3. С. 518-526.
- 101. Прудников В.В., Прудников П.В., Романовский Д.Е. Моделирование методами Монте-Карло мультислойных магнитных структур и расчет коэффициента магнитосопротивления. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 102. № 9-10. С. 759-765.
- 102. Калетина Ю.В., Ефимова Е.Д., Герасимов Е.Г., Калетин А.Ю., Фокина Е.А. Особенности структуры и свойств сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после термоциклической обработки. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2016. Т. 18. № 3. С. 30-40.

113

- 103. Калетина Ю.В., Грешнова Е.Д., Калетин А.Ю. Эволюция структуры и свойств сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после пластической деформации. Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 11. С. 2204-2209.
- 104. Остриков О.М., Шматок Е.В. Особенности механического двойникования, локального разрушения и формирование каналов Розе в монокристаллах Ni₂MnGa при индентировании их поверхности пирамидой Виккерса. Материалы, технологии, инструменты. 2013. Т. 18. № 3. С. 5-10.
- 105. М. Мину. Математическое программирование. М.: Наука, 1990.- 488 с.
- 106. К.А. Родосский. Алгоритм Евклида. М.: Наука, 1988.- 240 с.