

УДК 539.1:539.21

СТАТИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ КОМПОНЕНТ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ФОРМИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

В. М. Силонов, Т. В. Скоробогатова, О. В. Крисько

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: sols333@phys.msu.ru

**Проведен статистический корреляционный анализ имеющихся в литературе данных по ближ-
нему порядку в поликристаллических металлических твердых растворах с деформационным
и недеформационным вкладами в энергию упорядочения. Рассматриваются твердые растворы
с ОЦК и ГЦК кристаллическими структурами. Выявлена высокая степень корреляции харак-
теристик ближнего порядка на первой координационной сфере с деформационным вкладом
в энергию упорядочения. Показана возможность и реалистичность количественного анализа
вклада деформационной энергии в энергию упорядочения в твердых растворах с ГЦК и ОЦК
кристаллическими решетками на основе модели Борна–Бегби.**

Ближний порядок экспериментально обнаружен более чем в 70 неупорядоченных твердых раство-
рах [1–4]. Установлено его влияние на их многие физические свойства. Развита статистическая теория
ближнего порядка, связывающая спектр параметров ближнего порядка со значениями энергий упорядочения.
Во многих работах принимается, что в энергии упорядочения достаточно учитывать вклады прямого кулоновского
взаимодействия ионов сплава и их косвенного взаимодействия — через газ электронов проводимости. Однако при этом не учи-
тывается вклад в энергию упорядочения статических смещений атомов компонент твердых растворов (де-
формационная составляющая), предполагается, что они малы и не вносят заметного вклада в рассматри-
ваемые характеристики.

Целью настоящей работы являются разработка метода учета деформационного вклада в энергию упорядочения на первой координационной сфере и установление статистической корреляционной связи экспериментальных данных по параметрам ближнего порядка с деформационной составляющей энергии упорядочения с использованием простой модели Борна–Бегби. Анализ статистической корреляционной связи между экспериментальными данными по параметрам ближнего порядка и деформационным вкладом в энергию упорядочения дает ответ на вопрос о роли статических смещений атомов компонент неупорядоченных твердых растворов в формировании ближнего порядка (межатомных корреляций).

Согласно статистической теории ближнего порядка, параметр ближнего порядка для первой координационной сферы α_1 непосредственно связан с энергией упорядочения U_1 и концентрациями компонент C_A и C_B :

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^2} C_A C_B \left(e^{-2U_1/kT} - 1 \right). \quad (1)$$

Выражение (1) можно преобразовать к виду

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^2 C_A C_B} = e^{-2U_1/kT} - 1. \quad (2)$$

Такое преобразование отвечает переходу от параметров ближнего порядка Каули α_1 к параметрам корреляции ε_1 . Они различаются лишь множителем $\varepsilon_i = C_A C_B \alpha_i$. Энергию упорядочения на первой координационной сфере можно представить в виде суммы

$$U_1 = U_{1,id} + U_{1,def}, \quad (3)$$

где $U_{1,id}$ — энергия упорядочения в случае неискаженной (средней решетки), $U_{1,def}$ — энергия упорядочения за счет искажения решетки (смещения атомов из «идеальных» положений «усредненной» решетки). Поставив (3) в (2), можно выразить $U_{1,id}$ (недеформационный вклад в энергию упорядочения) через деформационную составляющую энергии упорядочения $U_{1,def}$ и параметр ближнего порядка α_1 :

$$\frac{-2U_{1,id}}{kT} = \ln \left(\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^2 C_A C_B} + 1 \right) + \frac{2U_{1,def}}{kT}. \quad (4)$$

Расчет вклада деформационной энергии в энергию упорядочения для первой координационной сферы проведем в модели Борна–Бегби с использованием соотношения

$$U_{1,def} = C_{11} a^3 \left(\Phi_1 \left(\frac{C_{12}}{C_{11}}, \frac{C_{44}}{C_{11}} \right) \right) \times \\ \times \sum_{\alpha, \alpha'=1}^{n-1} \left(\left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c^\alpha} \right) \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c^{\alpha'}} \right) \right), \quad (5)$$

которое может быть получено на основе выражений, приведенных в работе [5]. Здесь

$$\Phi_1 \left(\frac{C_{12}}{C_{11}}, \frac{C_{44}}{C_{11}} \right) =$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{1}{Na} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{F}_{\mathbf{Q},N}^{\alpha} \hat{D}_{\mathbf{Q},N}^{-1} \mathbf{F}_{-\mathbf{Q},N}^{\alpha'} \sum_l \cos(\mathbf{Q}\mathbf{R}_l^1), \quad (6)$$

$$\mathbf{F}_{\mathbf{Q},N}^{\alpha} = \mathbf{F}_{\mathbf{Q}}^{\alpha} / (a^2 C_{11}) / \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c^{\alpha}} \right), \quad (7)$$

$$\hat{D}_{\mathbf{Q},N} = \hat{D}_{\mathbf{Q}} / (a C_{11}),$$

где нормированные фурье-компоненты квазиупругих сил $\mathbf{F}_{\mathbf{Q},N}^{\alpha}$ и нормированная динамическая матрица $\hat{D}_{\mathbf{Q},N}$ зависят только от типа решетки и отношений упругих постоянных $\frac{C_{12}}{C_{11}}$ и $\frac{C_{44}}{C_{11}}$, a — постоянная кристаллической решетки для ГЦК- и ОЦК-систем.

Значения $\mathbf{F}_{\mathbf{Q},N}^{\alpha}$ и $\hat{D}_{\mathbf{Q},N}$ рассчитывались на основе модели Борна–Бегби. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с помощью метода особых точек [7]. Сходимость интегралов с точностью 0.1% во всем интервале значений $\frac{C_{12}}{C_{11}}$ и $\frac{C_{44}}{C_{11}}$ наблюдалась при числе особых точек в 1/48-й части 1-й зоны Бриллюэна: для ОЦК 11 969, для ГЦК 22 881.

Обозначим левую часть соотношения (1), зависящую только от α_1 как $L_1(\alpha_1)$, правую часть соотношения (1) — как $R_1(U_1)$, левую часть соотношения (2) обозначим как $L_2(\alpha_1)$, а правую часть соотношения (2) — как $R_2(U_1)$.

Для анализа влияния деформационной составляющей энергии упорядочения на ближний порядок нами были выбраны твердые растворы, параметры ближнего порядка α_1 которых на первой координационной сфере были получены с помощью рентгено- и нейтронографических методов. Из известных в литературе систем были оставлены 24 системы. Отбирались данные по двухкомпонентным твердым растворам с наименьшей концентрацией второй компоненты. Системы, в которых концентрация второй компоненты превышала 30 атомных процентов, исключались. Были исключены также системы, в которых экспериментальные значения α_1 при подстановке в выражение (2) приводили к значению $L_2(\alpha_1)$ меньше минус единицы. В табл. 1 приведены значения параметров ближнего порядка на первой координационной сфере для 24 систем и рассчитанные по этим данным левые и правые части выражений (1) и (2). При расчете левых частей использовались полученные экспериментально значения α_1 , а при расчете правых — данные табл. 1. Энергии упорядочения U_1 принимались равными $U_{1,\text{def}}$ — деформационной энергии на первой координационной сфере. В табл. 1 приведены также значения $-2U_{1,\text{def}}/kT$, рассчитывавшиеся с использованием выражения (5), и значения недеформационного вклада в энергию упорядочения $-2U_{1,\text{id}}/kT$, рассчитанные по формуле (4). Температура принималась равной 300 К.

Очевидно, что в случае существенного влияния деформационной энергии на формирование ближнего упорядочения должна существовать корреляционная связь между $L_1(\alpha_1)$ и $R_1(U_{1,\text{def}})$, а также между $L_2(\alpha_1)$ и $R_2(U_{2,\text{def}})$. Априори степень корреляционной

связи между этими параметрами не очевидна. Результаты расчета коэффициента корреляции r , детали расчета которого приведены в [6], между этими характеристиками представлены в табл. 2. В ней выделены значения коэффициентов корреляции между характеристиками твердых растворов из табл. 1, которые представляют интерес для оценки влияния деформационной энергии на энергию упорядочения на первой координационной сфере. Рассматриваются связи между изменением объема элементарной ячейки при внесении примеси, энергией деформационного взаимодействия, параметрами порядка и концентрацией примеси. Видно, что $L_1(\alpha_1)$ существенно коррелирует с концентрацией примеси. Согласно (1), в расчетные значения $R_1(U_{1,\text{def}})$ концентрация примеси входит как сомножитель, следовательно, при анализе корреляционной связи этих двух величин существенную роль может играть концентрация примеси. Нас интересует главным образом корреляционная связь между деформационной энергией и параметрами, характеризующими ближний порядок. Поэтому будет проведен отдельный статистический анализ влияния концентрации на $L_1(\alpha_1)$ и $L_2(\alpha_1) = L_1(\alpha_1)/C_A C_B$.

Проанализируем корреляционную связь между концентрацией примеси и параметрами, характеризующими ближнее упорядочение.

Для исследования возможной корреляционной связи использовались значения, приведенные в табл. 1. Рассчитанные коэффициенты корреляции приведены в табл. 2. Значительная корреляция между концентрацией второй компоненты C_B и $L_1(\alpha_1)$ (коэффициент корреляции равен 0.631) следует из определения α_1 .

Для изучения влияния концентрации C_B на степень корреляционной связи между экспериментальными значениями параметра ближнего порядка α_1 и рассчитанными значениями деформационного вклада в энергию упорядочения $U_{1,\text{def}}$ мы будем рассматривать более подробно корреляцию между $L_2(\alpha_1)$ и величинами, характеризующими системы из табл. 2. Значение $L_2(\alpha_1)$, в отличие от $L_1(\alpha_1)$, не зависит от C_B (коэффициент корреляции 0.021), т.е. корреляция практически отсутствует, в то время как степень корреляционной связи $L_1(\alpha_1)$ с концентрацией C_B равна -0.631 , и корреляционная связь является умеренной. Это связано с тем, что L_1 пропорционален квадрату C_B . Рассмотрим корреляционную связь между $L_2(\alpha_1)$ и изменением объема элементарной ячейки в твердом растворе в зависимости от концентрации компонент. Из табл. 2 видно, что коэффициент корреляции между $L_2(\alpha_1)$ и $\left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dC}\right)^2$ равен 0.503, и с точки зрения статистической теории это говорит об умеренной линейной связи между $L_2(\alpha_1)$ и $\left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dC}\right)^2$. То есть изменение объема элементарной ячейки за счет примесной компоненты, возможно, линейно связано с $L_2(\alpha_1)$. Учет деформационного вклада в энергию

Таблица 1

Экспериментальные значения параметров ближнего порядка α_1 и рассчитанные из этих значений величины $L_1(\alpha_1)$, R_1 , $L_2(\alpha_1)$, R_2 , а также значения $\frac{-2U_{1,def}}{k_B T}$ и $\frac{-2U_{1,id}}{k_B T}$ для ряда сплавов

№	Твердый раствор	α_1	$L_1(\alpha_1)$	R_1	$L_2(\alpha_1)$	R_2	$\frac{-2U_{1,def}}{k_B T}$	$\frac{-2U_{1,id}}{k_B T}$
1	Ni-6.3 at.% Al	-0.06	-0.053	-0.0575	-0.9046	-0.9748	-3.681	1.331
2	Au-25 at.% Cu	-0.08	-0.069	-0.1820	-0.3658	-0.9707	-3.531	3.075
3	Ni-25 at.% Pd	-0.3	-0.178	-0.1814	-0.9467	-0.9675	-3.426	0.494
4	Cu-10 at.% Au	-0.09	-0.076	-0.0855	-0.8417	-0.9497	-2.989	1.146
5	Ni-6 at.% W	-0.05	-0.045	-0.0530	-0.8041	-0.9392	-2.800	1.170
6	Cu-12 at.% Al	-0.12	-0.096	-0.0977	-0.9059	-0.9253	-2.594	0.231
7	Pd-15 at.% Co	-0.15	-0.113	-0.1086	-0.8896	-0.8517	-1.908	-0.295
8	Ni-22.5 at.% Pt	-0.13	-0.102	-0.1480	-0.5839	-0.8487	-1.889	1.012
9	Ni-7.3 at.% Re	-0.034	-0.032	-0.0545	-0.4699	-0.8050	-1.635	1.000
10	Cu-15 at.% Zn	-0.17	-0.124	-0.0943	-0.9740	-0.7397	-1.346	-2.304
11	Cu-3 at.% Pt	-0.03	-0.028	-0.0209	-0.9717	-0.7178	-1.265	-2.302
12	Fe-14.8 at.% Al	-0.12	-0.096	-0.0891	-0.9808	-0.7070	-1.228	-0.194
13	Ni-2 at.% Ir	-0.02	-0.019	-0.0138	-0.7587	-0.7051	-1.221	-2.731
14	Pd-25 at.% Ni	-0.26	-0.164	-0.1179	-0.8734	-0.6288	-0.991	-1.076
15	Cu-13 at.% Pd	-0.073	-0.063	-0.0695	-0.5606	-0.6143	-0.953	0.130
16	Ni-18 at.% Rh	-0.09	-0.076	-0.0880	-0.5132	-0.5961	-0.907	0.187
17	Pd-23 at.% Au	-0.26	-0.164	-0.0897	-0.9247	-0.5066	-0.706	-1.880
18	Fe-5 at.% Re	-0.02	-0.019	-0.0179	-0.4047	-0.3773	-0.474	-0.045
19	Cu-15 at.% Ni	0.05	0.055	-0.0117	0.4345	-0.0917	-0.096	0.457
20	Ni-22.5 at.% Fe	-0.108	-0.088	-0.0132	-0.5045	-0.0759	-0.079	-0.623
21	Cu-17 at.% Mn	-0.097	-0.081	-0.0025	-0.5713	-0.0179	-0.018	-0.829
22	Ag-11 at.% Al	-0.06	-0.053	-0.0015	-0.5455	-0.0151	-0.015	-0.773
23	Al-3 at.% Ag	0.012	0.012	-0.0003	0.4224	-0.0107	-0.011	0.363
24	Ag-25 at.% Au	-0.05	-0.045	-0.0003	-0.2419	-0.0014	-0.001	-0.276

Таблица 2

Коэффициенты корреляции r_{yx} между характеристиками систем

	C_B	$(\frac{1}{V} \frac{dV}{dC})^2$	$L_1(\alpha_1)$	R_1	$L_2(\alpha_1)$	R_2	$\frac{-2U_{1,def}}{kT}$	$\frac{-2U_{1,id}}{kT}$
C_B	1.000	-0.260	-0.631	-0.532	-0.021	0.069	0.009	0.136
$(\frac{1}{V} \frac{dV}{dC})^2$	-0.265	1.000	-0.137	-0.430	-0.503	-0.835	-0.850	0.426
$L_1(\alpha_1)$	-0.631	-0.137	1.000	0.681	0.671	0.381	0.301	0.155
R_1	-0.534	-0.430	0.681	1.000	0.396	0.733	0.694	-0.388
$L_2(\alpha_1)$	-0.020	-0.503	0.671	0.396	1.000	0.645	0.489	0.341
R_2	0.068	0.835	0.381	0.733	0.645	1.000	0.898	-0.297
$\frac{-2U_{1,def}}{kT}$	0.009	-0.850	0.301	0.694	0.489	0.898	1.000	-0.536
$\frac{-2U_{1,id}}{kT}$	0.136	0.426	0.155	-0.388	0.341	-0.297	-0.536	1.000

упорядочения $U_{1,def}$ и соотношения (2) дает корреляционную связь между $L_2(\alpha_1)$ и $R_2(U_1)$, равную 0.644. Это означает, что значения деформационной энергии, полученные в модели Борна-Бегби и использованные при расчете R_2 , повышают степень корреляции между экспериментально полученными данными по параметрам ближнего порядка и результатами теоретических расчетов R_2 . Значительная корреляция (больше 0.6) между выражениями,

полученными из экспериментальных значений α_1 , и выражениями, полученными из теоретических значений деформационной энергии, говорит о ее значительном влиянии на ближнее упорядочение.

На основании приведенных результатов можно утверждать, что формирование ближнего порядка в металлических твердых растворах в значительной степени определяется влиянием деформационного вклада.

Литература

1. *Иверонова В.И., Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в твердых растворах. М., 1977.
2. *Татаренко В.А., Радченко Т.М.* Прямі и непрямі методи аналізу міжатоної взаємодії та кінетики релаксації близького порядку в щільно впакованих твердих розчинах заміщення (втїлення) // *Успехи физики металлов.* 2002. **3**. С. 111.
3. *Кривоглаз М.А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев, 1984.
4. *Силонов В.М.* Межатомные корреляции в твердых растворах металлов. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М., 1990.
5. *Кацнельсон А.А., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Крисько О.В.* ФММ. 1985. **60**, № 2. С. 243.
6. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. М., 2003.
7. *Chadi D., Cohen M.L.* // *Phys. Rev. B.* 1973. **8**, N 12. P. 5747.

Поступила в редакцию
10.12.04