

Новый метод расчета энергий упорядочения бинарных твердых растворов

В. М. Силонов^{1, а} Л. Энхтор^{2, б}

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Монгольский государственный университет, факультет естественных наук и искусств, кафедра физики. Монголия, 210646, Улан-Батор.

Поступила в редакцию 11.11.2019, после доработки 30.12.2019, принята к публикации 10.01.2019.

Для неупорядоченных твердых растворов предложен новый псевдопотенциальный метод расчета энергий упорядочения в произвольной координационной сфере с учетом линейного размерного эффекта. В основе метода лежит подгонка рассчитываемого методом модельного потенциала значения температуры фазового перехода порядок—беспорядок под ее известное экспериментальное значение. Проведены расчеты энергий упорядочения неупорядоченного твердого раствора Cu_3Au и оценены методом Кривоглаза—Клэппа—Мосса значения параметров ближнего порядка на четырнадцать координационных сферах. Получено удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

Ключевые слова: бинарные сплавы, эффективный парный потенциал, ближний порядок, энергия упорядочения, метод псевдопотенциала.

УДК: 538.9. PACS: 61.00.00, 61.10.

ВВЕДЕНИЕ

Существование ближнего порядка в бинарных твердых растворах надежно установлено экспериментальным методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей [1–3]. Аналогичные рентгенографические исследования с увеличением числа различных неупорядоченных бинарных твердых растворов проводятся вплоть до последнего времени [4–9]. В [10–12] с использованием квантово-механического метода модельного потенциала были предприняты попытки расчета знаков параметров ближнего порядка на первой координационной сфере для экспериментально изученных бинарных твердых растворов. Однако совпадение рассчитанных теоретически и определенных экспериментально знаков параметров ближнего порядка наблюдалось лишь в 2/3 случаев. Попытки учета третьего порядка теории возмущений оказались также неудачными. Отрицательные результаты были получены, в том числе, и для системы Cu—Au . В [13] была развита теория расчета энергий упорядочения в произвольной координационной сфере, учитывавшая статические смещения, ранее не применявшаяся.

Целью данной работы является разработка нового метода расчета энергий упорядочения на основе [13] в произвольной координационной сфере с учетом линейного размерного эффекта и проведение такого расчета на примере наиболее детально изученного неупорядоченного твердого раствора Cu_3Au .

1. УЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Как показано в [13], конфигурационную энергию неупорядоченного твердого раствора при наличии статических смещений можно записать в виде

$$E_{\text{conf}} = A_0 - B_0 + C_A C_B \sum_{i \neq 0} C_i \alpha_i V(r_i),$$

где

$$V(r_i) = [A(r_i) - B(r_i)]. \quad (1)$$

В (1) функция $A(r_i)$ — доля энергии упорядочения, записанная без учета размерного эффекта

$$A(r_i) = V_1^{AA}(r_i) + V_1^{BB}(r_i) - 2V_1^{AB}(r_i), \quad (2)$$

а $B(r_i)$ — с учетом линейного размерного эффекта; α_i — параметр ближнего порядка на i -й координационной сфере радиуса r_i ; C_i — координационное число; C_A, C_B — концентрации компонент.

Входящую в (2) энергию парного взаимодействия атомов сорта A запишем с помощью нормированной характеристической функции $G^{AA}(q)$, включающей вклады электростатического взаимодействия и второго порядка теории возмущений:

$$V_1^{AA}(r_H) = \frac{2(Z_A^*)^2}{\pi} \int_0^\infty G^{AA}(q) \frac{\sin qr_i}{qr_i} dq, \quad (3)$$

$$G^{AA}(q) = e^{-q^2/4\eta} - \frac{\Omega_0^2 q^4}{16\pi^2 (Z_A^*)^2} |w_A^0|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)(1 - f(q))}. \quad (4)$$

Энергии $V_1^{BB}(r_i)$ и $V_1^{AB}(r_i)$ записываются аналогичным образом. В (3), (4) w_A, w_B и Z_A, Z_B — формфакторы модельных потенциалов и валентности компонент сплава сортов A и B .

Вклад в энергию упорядочения, обусловленный линейным размерным эффектом [13], также может быть записан с помощью нормированных характеристических функций в виде

$$B(r_i) = \Delta_{AA,i} [V_2^{AB}(r_i) - V_2^{AA}(r_i)] - \Delta_{BB} [V_2^{BB}(r_i) - V_2^{AB}(r_i)] - \Delta_{AA,i} [V_1^{AB}(r_i) - V_1^{AA}(r_i)] + \Delta_{BB} [V_1^{BB}(r_i) - V_1^{AB}(r_i)], \quad (5)$$

где

$$V_2^{AA}(r_i) = \frac{2(Z_A^*)}{\pi} \int G^{AA}(q) \cos qr_i dq.$$

^а E-mail: silonov_v@mail.ru

^б E-mail: enkhtor@num.edu.mn

Входящие в (5) функции $V_2^{BB}(r_i)$ и $V_2^{AB}(r_i)$ определяются аналогично. Входящие в эти выражения значения энергий парных взаимодействий можно оценить с помощью нормированных характеристических функций и формфакторов модельных потенциалов.

В данной работе при расчетах энергий упорядочения использовались формфакторы модельных потенциалов ТММР [14]. Температурная поправка вводилась умножением формфакторов меди и золота на множители $\exp(-M)$, где

$$M = \frac{q^2}{2} \langle u_s^2 \rangle = \frac{q^2}{2} \frac{3\hbar^2 T}{M k_B \Theta_D^2} \left(\Phi(X) + \frac{X}{4} \right),$$

$\langle u_s^2 \rangle$ — среднеквадратичные смещения, \hbar — постоянная Планка, T — температура, M — масса атома, k_B — постоянная Больцмана, Θ_D — температура Дебая, $\Phi(X)$ — функция Дебая, $X = \Theta_D/T$.

Параметры $\Delta_{AA,i}$ и $\Delta_{BB,i}$ рассчитывались с использованием схемы изменения размеров атомов никеля и платины при образовании твердого раствора, приведенной на рисунке, аналогичной использованной в [15]. Предположим, что зависимости размеров атомов от концентрации близки к линейным и параллельны между собой. На рисунке эти зависимости изображены сплошными линиями. Пусть $r_{AA,i}^0$ и $r_{BB,i}^0$ — межатомные расстояния атомов в чистых металлах, а $r_{AA,i}^1$ и $r_{BB,i}^1$ — в сплаве. Тогда можно показать, что

$$r_{AA}^1 = r_{AA}^0 + \frac{r_{BB}^0 - r_{AA}^0}{K} C_B \quad (6)$$

и

$$r_{BB}^1 = r_{BB}^0 - \frac{r_{BB}^0 - r_{AA}^0}{K} C_A. \quad (7)$$

В (6) и (7) K — подгоночный параметр.

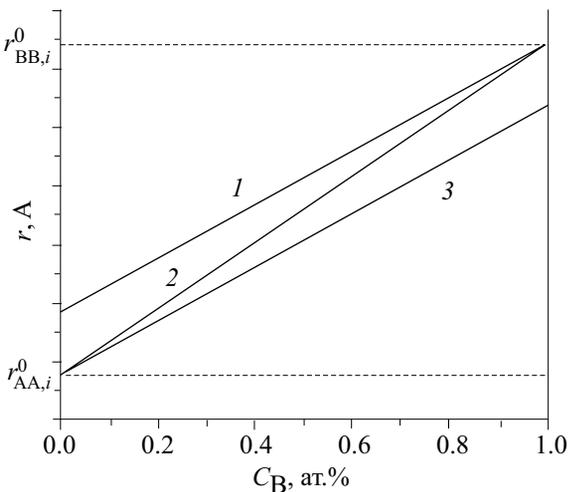


Рисунок. Предполагаемые зависимости размеров атомов сортов А и В от концентрации для i -й координационной сферы. 1 — для атомов сорта В, 2 — радиус i -й координационной сферы в твердом растворе, 3 — для атомов сорта А

В предлагаемой модели параметры смещений будут иметь вид

$$\Delta_{AA,i} = \frac{r_{AA,i}^1}{r_i} - 1 \quad (8)$$

и

$$\Delta_{BB,i} = \frac{r_{BB,i}^1}{r_i} - 1. \quad (9)$$

В (8), (9) r_i радиус i -й координационной сферы изучаемого сплава (на рисунке он также изображен сплошной линией). Каждое конкретное значение параметра K отвечает определенным значениям $\Delta_{AA,i}$ и $\Delta_{BB,i}$ и соответственно определяемому спектру значений $B(r_i)$.

Таким образом, находя значение подгоночного параметра K , можно оценить значения параметров линейного размерного эффекта $\Delta_{AA,i}$ и $\Delta_{BB,i}$, и далее с помощью соотношения (1) рассчитать значения энергий упорядочения. Затем находя фурье-образ энергии упорядочения с помощью выражения

$$V(k_m) = \sum_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i k_m \mathbf{r}},$$

оценить пробное теоретическое значение температуры фазового перехода порядок—беспорядок:

$$T_A^{\text{th}} = \min \left(-\frac{2C_A C_B}{k_B} V^{\text{th}}(k_m) \right).$$

После этого можно подобрать необходимое значение подгоночного параметра K , отвечающее известному экспериментальному значению температуры фазового перехода T_c .

Далее по найденным теоретическим значениям энергий упорядочения $V^{\text{th}}(r_i)$ методом КСМ можно найти соответствующие экспериментальному значению температуры T_c значения параметров ближнего порядка $\alpha^{\text{th}}(r_i)$ и сопоставить их с экспериментальными данными $\alpha^{\text{exp}}(r_i)$ [16]. Для этого можно использовать выражение метода Кривоглаза—Клэппа—Мосса

$$\alpha(k) = \frac{1}{1 + 2C_A C_B \frac{V(k)}{k_B}},$$

связывающее значения фурье-образов параметров ближнего порядка $\alpha(k)$ с фурье-образом энергии упорядочения $V(k)$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные выше выражения позволяют оценить численные значения энергий $A(r_i)$ и $B(r_i)$ в произвольной координационной сфере при известных значениях температуры фазового перехода порядок—беспорядок T_c и известном значении параметра кристаллической решетки. Слагаемое энергии упорядочения $A(r_i)$ принято считать химической составляющей энергии упорядочения $V(r_i)$, а слагаемое $B(r_i)$ — упругой. В качестве проверочного сплава был выбран хорошо изученный сплав Cu_3Au с известным значением температуры фазового перехода T_c , равной 390°C [17]. В табл. 2 приведены значения химической $A(r_i)$ и упругой $B(r_i)$ составляющих

Табл. 1. Рассчитанные значения химической $A_1(r_i)$ и упругой $B_1(r_i)$ составляющих энергии упорядочения, а также значения энергий упорядочения и параметров ближнего порядка для первых четырнадцати координационных сфер для сплава Cu_3Au , подогнанные под температуру фазового перехода порядок—беспорядок, равную 390°C , и параметра кристаллической решетки 3.753\AA , отвечающего температуре измерений 550°C (все энергии в мэВ). Параметры кристаллических решеток находились с использованием данных, полученных в [18]

i	lmn	$A_1(r_i)$	$B_1(r_i)$	$V_1^{\text{th}}(r_i)$	$\alpha_1^{\text{th}}(r_i)$	$\alpha^{\text{exp}}(r_i)$ [16]	$\alpha(r_i) L1_2$
1	110	31.4	-16.0	47.4	-0.088	-0.131	-0.333
2	200	-6.0	12.9	-18.9	0.037	0.105	1
3	211	-8.4	-1.3	-7.1	-0.033	0.026	-0.333
4	220	4.0	-5.2	9.3	0.081	0.046	1
5	310	4.1	0.2	4.0	0.048	-0.032	-0.333
6	222	-1.1	3.4	-4.5	0.314	-0.009	1
7	321	-3.1	1.6	-4.7	-0.141	-0.003	-0.333
8	400	-1.3	-1.5	0.2	-0.113	0.019	1
9	330,411	1.1	-2.3	3.4	0.280	0.007	-0.333
10	420	1.9	-1.0	2.9	0.055	0.007	1
11	233	1.1	1.0	0.1	0.007	—	-0.333
12	422	-0.4	1.6	-2.0	0.008	—	1
13	431,510	-1.2	1.2	-2.4	0.003	—	-0.333
14	521	-1.1	-0.1	-1.0	0.000	—	1

Табл. 2. То же, что в табл. 1, но рассчитано с параметром кристаллической решетки, равным 3.731\AA

i	$A_2(r_i)$	$B_2(r_i)$	$V_2^{\text{th}}(r_i)$	$\alpha_2^{\text{th}}(r_i)$
1	31.6	-19.3	50.9	-0.075
2	-5.3	14.7	-20.0	0.424
3	-8.9	-1.0	-7.9	-0.246
4	3.7	-6.0	9.7	0.546
5	4.4	-0.1	4.5	-0.152
6	-0.8	3.7	-4.5	0.667
7	-3.1	2.2	-5.3	-0.204
8	-1.6	-1.5	-0.1	0.566
9	0.9	-2.6	3.4	-0.012
10	1.9	-1.3	3.2	0.023
11	1.2	0.8	0.4	0.291
12	-0.2	2.1	-2.3	-0.057
13	-1.1	1.6	-2.8	0.002
14	-1.2	0.3	-1.5	0.001

энергии упорядочения сплава Cu_3Au для 550°C для первых четырнадцати координационных сфер (эти значения помечены нижним индексом — «один»).

Из табл. 1 видно, что обе составляющие энергии упорядочения (химическая $A(r_i)$ и упругая $B(r_i)$) носят характерный дальнедействующий знакопеременный вид в зависимости от межатомного расстояния. На первой координационной сфере знак $B(r_1)$ положителен, а его значение вдвое меньше вклада химической составляющей. На второй координационной сфере, наоборот, вклад упругой составляющей $B(r_2)$ превышает вдвое вклад химической $A(r_2)$. На других координационных сферах вклады $B(r_i)$ также оказались существенными. Поэтому можно утверждать, что в ряде случаев статические смещения могут вносить определяющий вклад в формирование ближнего порядка и их необходимо учитывать в подобных расчетах.

В табл. 1 для сплава Cu_3Au также приведены рассчитанные значения энергий упорядочения для четырнадцати координационных сфер. Видно, что эти значения носят знакопеременный дальнедействующий характер. Проверка предложенной расчетной схемы проводилась с помощью расчета методом КСМ теоретических значений параметров ближнего порядка $\alpha^{\text{th}}(r_i)$ с использованием рассчитанных в данной работе значений энергий упорядочения $V^{\text{th}}(r_i)$ (см. пятый столбец табл. 2). В шестом столбце табл. 2 приведены рассчитанные для температуры 550°C теоретические значения параметров ближнего порядка $\alpha^{\text{th}}(r_i)$, а в седьмом столбце — экспериментальные значения, полученные в [1] в результате рентгенографических измерений непосредственно при 550°C . Из сравнения рассчитанных и экспериментальных значений параметров ближнего порядка видно, что на первых двух координационных сферах значения параметров ближнего порядка не только совпали по знаку, но и оказались близкими по величине. Совпадение по знаку наблюдается и на ряде других координационных сфер. Рассчитанный коэффициент корреляций теоретических и экспериментальных значений параметров ближнего порядка оказался равным 0.90, что говорит об их тесной связи. Сравнение рассчитанных значений параметров ближнего порядка с максимально возможными для сверхструктуры $L1_2$, приведенными в восьмом столбце таблицы, говорит о том, что метод псевдопотенциала для сплава Cu_3Au дает совпадающее с экспериментом описание типа ближнего порядка.

Для оценки степени влияния значения параметра кристаллической решетки на рассчитываемые методом модельного потенциала значения энергий упорядочения и параметров ближнего порядка в работе проводились аналогичные расчеты для параметра кристаллической решетки, отвечающего комнатной температуре и равного 3.731\AA . Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

Из сопоставления табл. 1 и 2 видно, что увеличение параметра кристаллической решетки на 0.022\AA привело к большому соответствию рассчитываемых знаков параметров ближнего порядка знакам сверхструктуры $L1_2$. При этом рассчитываемые значения параметров ближнего порядка по абсолютной величине заметно выросли. Это говорит о большой чувствительности псевдопотенциальных расчетов энергий упорядочения к значениям параметров кристаллических решеток изучаемых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, учет в электронной теории линейного размерного эффекта позволил для сплава Cu_3Au провести численный расчет энергий упорядочения и параметров ближнего для первых четырнадцати координационных сфер. В расчетах использовалась подгонка теоретических значений температуры фазового перехода порядок—беспорядок под ее экспериментальное значение. С использованием модельных псевдопотенциалов ТММР проведена оценка вклада упругой энергии в энергию упорядочения и выявлена ее важная роль в формировании ближнего порядка. Рассчитанные для сплава Cu_3Au значения параметров ближнего порядка удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

Настоящая работа выполнена при финансировании российско-монгольского гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 52-44003/19 по теме «Закономерности формирования структуры и свойств функциональных композиционных систем с целью получения материалов биомедицинского и радиационно-защитного назначения».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука. 1977.
2. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: 1967.
3. Schonfeld B. // Progress in materials science. 1999. **44**. P. 435.
4. Sax C. R., Schonfeld B., Ruban A. V. // Phys. Rev. B. 2015. **89**. 014201.
5. Schonfeld B., Sax C. R. // Acta materialia. 2018. **151**. P. 470.
6. Schonfeld B., Sax C. R., Zemp J. et al. // Phys. Rev. B. 2019. **99**. 014206.
7. Энхтор Л., Силонов В. М., Сафронов П. П. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 4. С. 14.
8. Энхтор Л., Силонов В. М. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2019. № 2. С. 73. (Enkhtor L., Silonov V. M. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2019. **74**, N 2. P. 181.)
9. Enkhtor L., Silonov V. M. // Solid State Phenomena. 2019. **288**. P. 65.
10. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хрущов М. М. // ФТТ. 1978. **20**. С. 2812.
11. Katsnelson A. A., Silonov V. M., Khwaja F. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1979. **91**. P. 11.
12. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хаваджа Ф. А. // ФММ. 1980. **49**. С. 51.
13. Кацнельсон А. А., Мехрабов А. О., Силонов В. М. // ФММ. 1976. **42**, № 2. С. 278.
14. Animalu A. O. E. // Phys. Rev. B. 1973. **8**, N 8. P. 3542.
15. Flinn P. A., Averbach B. L., Cohen M. // Acta Metallurgica. 1953. **1**. P. 665.
16. Cowley J. M. // J. Appl. Phys. 1950. **21**. P. 24.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. 3. Книга 1. М.: Машиностроение, 1999.
18. Cahn R. W. // Intermetallics. 1999. **7**. P. 1089.

New Method for Calculating Pairwise Effective Potential in Binary Solid Solutions

V. M. Silonov^{1,a}, L. Enkhtor^{2,b}

¹Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

²Department of Physics, School of Science and Arts, National University of Mongolia. Ulan-Bator 210646, Mongolia.

E-mail: ^asilonov_v@mail.ru, ^benkhtor@num.edu.mn.

A new method for calculating the pairwise effective potential on arbitrary shells of the binary disordered solid solutions is proposed with account for the linear size effect. The method is based on the fitting of the order-disorder temperature calculated by the model potential method to its known experimental value. In disordered Cu_3Au alloy, the pairwise effective potential is calculated and the short-range order parameters on the first fourteen shell are estimated using the Krivoglaz—Clapp—Mossmethod. A satisfactory coincidence with the experimental data is obtained.

Keywords: binary alloy, effective pairwise potential, short-range order, pseudopotential method.

PACS: 61.00.00, 61.10.

Received 11 November 2019.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 2. Pp. 158–162.

Сведения об авторах

1. Силонов Валентин Михайлович — доктор физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник, профессор; тел.: (495) 939-43-08, e-mail: silonov_v@mail.ru.

2. Энхтор Лхамсурэн — канд. физ.-мат. наук, профессор; e-mail: enkhtor@num.edu.mn.