Ближний порядок и размерный эффект в сплаве Ni-11at.%Сг

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, Их сургуулийн гудамж-1

Поступила в редакцию 26.12.2020, после доработки 22.04.2021, принята к публикации 28.04.2021.

В работе расчет энергий упорядочения в неупорядоченном твердом растворе Ni-11at.%Сг проводился методом модельного потенциала с учетом химической доли и части, обусловленной размерным эффектом. Неизвестные эффективные значения индивидуальных парных смещений оценивались с помощью подгонки рассчитываемых методом Кривоглаза—Клэппа—Мосса значений параметров ближнего порядка под их известные экспериментальные значения. Определяемые при этом значения энергий упорядочения использовались для расчета параметров ближнего порядка.

Ключевые слова: бинарные сплавы, эффективный парный потенциал, ближний порядок, энергия упорядочения, метод псевдопотенциала УДК: 538.9. PACS: 61.43.Bn, 34.20.Cf.

дк. 030.5. тасэ. 01.45.ын, 54.20.0.

введение

Рентгенографические и нейтронографические исследования ближнего порядка проводились во многих поликристаллических и монокристаллических неупорядоченных твердых растворах [1-4]. Во всех изучавшихся в этих работах сплавах было установлено нехаотическое взаимное расположение атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки. Было надежно установлено, что ближний порядок заметно влияет на физические и механические свойства. Поэтому важна разработка теоретических методов расчета энергий упорядочения и параметров ближнего порядка по характеристикам исходных компонент. Для этого необходимо создание теории ближнего порядка, учитывающей все обусловливающие его факторы. Первые попытки ее построения были предприняты в приближении свободных электронов [5, 6]. Работы в области электронной теории ближнего порядка на основе теории псевдопотенциала были начаты в [7-13]. В обзорной работе [2] были рассмотрены вклады в энергию упорядочения энергий зонной структуры, электростатической энергии, влияние обменно-корреляционных эффектов, вклад третьего порядка теории возмущений, размерного эффекта и др. Модельные потенциалы Хейне-Абаренкова-Анималу [14] позволяют проводить численные расчеты энергий упорядочения для неупорядоченных металлических твердых растворов. Об этом говорят результаты расчетов энергий упорядочения и параметров ближнего порядка для сплавов Си₃Аи (работа авторов 2020 г. в этом журнале) и Ni-14at.%Pt [15]. Отличительной особенностью этих сплавов является то, что их компоненты обладают одной и той же ГЦК- кристаллической структурой.

Существование ближнего порядка в сплавах Ni-Сг было установлено рентгенографически в [16] по модуляции интенсивности диффузного рассеяния. В [17] нейтронографическим методом изучался ближний порядок в монокристаллическом сплаве Ni₂Cr. В [18, 19] нейтронографически изучался ближний порядок в монокристаллических сплавах Ni-11at.%Сг и Ni-20at.%Сг. Результаты этих исследований показывают, что межатомные взаимодействия в системе Ni-Cr носят дальнодействующий характер, отличный от системы СизАи. В то же время в неупорядоченных, богатых никелем сплавах Ni-Cr с ГЦК-структурой определение параметров ближнего порядка и энергий упорядочения методом модельного потенциала ранее не проводилось. Важность подобных расчетов в сплавах системы Ni-Cr определяется их широким применением в технике в качестве нагревательных элементов, термопар, резисторов, реостатов работающих при высоких температурах и др.

Цель данной работы — определение с помощью метода модельного потенциала энергий упорядочения и параметров ближнего порядка с учетом размерного эффекта в сплаве Ni-11at.%Сг, компоненты которого имеют разную кристаллическую структуру.

1. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Расчет энергий упорядочения $V(r_i)$ проводился с использованием выражения

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

В выражении (1)

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

$$B(r_i) = \Delta_{AA,i} [V_2^{AB}(r_i) - V_2^{AA}(r_i)] - \Delta_{BB,i} [V_2^{BB}(r_i) - V_2^{AB}(r_i)] - \Delta_{AA,i} [V_1^{AB}(r_i) - V_1^{AA}(r_i)] + \Delta_{BB,i} [V_1^{BB}(r_i) - V_1^{AB}(r_i)].$$
(3)

^{*a*} E-mail: silonov_v@mail.ru

⁶ E-mail: enkhtor@num.edu.mn

Входящие в эти выражения энергии парного взаимодействия имеют вид

$$V_{1}^{AA}(r_{i}) = \frac{2(Z_{A}^{*})}{\pi} \int_{0}^{\infty} G^{AA}(q) \frac{\sin qr_{i}}{qr_{i}} dq,$$

$$V_{1}^{BB}(r_{i}) = \frac{2(Z_{B}^{*})}{\pi} \int_{0}^{\infty} G^{BB}(q) \frac{\sin qr_{i}}{qr_{i}} dq,$$

$$V_{2}^{AA}(r_{i}) = \frac{2(Z_{A}^{*})}{\pi} \int G^{AA}(q) \cos qr_{i} dq,$$

$$V_{2}^{BB}(r_{i}) = \frac{2(Z_{B}^{*})}{\pi} \int G^{BB}(q) \cos qr_{i} dq,$$
(4)

$$V_1^{AB}(r_i) = \frac{2Z_A^* Z_B^*}{\pi} \int_{0}^{\infty} \sqrt{G^{AA}(q)} \sqrt{G^{BB}(q)} \frac{\sin qr_i}{qr_i} dq,$$

$$V_2^{AB}(r_i) = \frac{2Z_A^* Z_B^*}{\pi} \int_0^{\infty} \sqrt{G^{AA}(q)} \sqrt{G^{BB}(q)} \cos(qr) dq,$$

$$C_2^{NN}(q) = e^{-q^2/4\eta} \qquad \Omega_0^2 q^4 = |w_1^0(q)|^2 = \varepsilon(q) - 1$$

$$G^{NN}(q) = e^{-q^2/4\eta} - \frac{\varepsilon_{0q}}{16\pi^2 (Z^*)^2} |w^0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q)}{\varepsilon(q)(1 - f(q))}$$

где Ω_0 — атомный объем, $w^0(q)$ — неэкранированный формфактор псевдопотенциала, Z^* — эффективная валентность, $\varepsilon(q)$ — функция диэлектрической проницаемости, f(q) — поправка на обмен и корреляцию, η — параметр Эвальда, $\Delta_{AA,i} = \frac{r_{AA,i}^1}{r_i} - 1$ и $\Delta_{BB,i} = \frac{r_{BB,i}^1}{r_i} - 1$, i — номер координационной сферы.

Входящие в (4) формфакторы $w^0(q)$ никеля и хрома рассчитывались с использованием выражений и параметров, приведенных в [14]. Значения параметров формфакторов модельных потенциалов переходных металлов никеля и хрома приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров псевдопотенциалов никеля и хрома

	A_0	A_1	A_2	R_m	Ω	Z	m^*	R_c	$lpha_{ m eff}$	$ E_c $
Ni	0.99	1.05	0.98	2.2	73.6	2	1.0	1.304	0.063	0.093
Cr	1.60	1.47	1.40	2.5	80.6	3	1.0	1.191	0.044	0.102

С использованием параметров модельных потенциалов, приведенных в табл. 1, рассчитывались значения нормированных характеристических функций (4). Учет тепловых колебаний проводился в модели Дебая. Значения среднеквадратичных смещений $\sqrt{\langle u_s^2 \rangle}$ для никеля и хрома оказались соответственно равными 0.065 и 0.061 Å.

Предварительно проводился расчет фурье-образов энергий упорядочения $V(r_i)$, найденных с использованием выражений (1)–(4):

$$V(k) = \sum_{r} V(r)e^{kkr}.$$

Расчет проводился для всех значений k из неприводимой части первой зоны Бриллюэна. Затем с использованием выражения Кривоглаза—Клэппа— Мосса [20-22]:

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

где C_A и C_B — концентрации компонент, проводился расчет фурье-образов параметров ближнего порядка $\alpha(k)$. Далее с использованием выражения

$$\alpha(r) = \sum_{r} \alpha(k) e^{kkr}$$

рассчитывались значения параметров ближнего порядка для необходимого числа координационных сфер.

Как и в работе авторов 2020 г., в данной работе предполагалось, что при образовании твердого раствора изменяются не только исходные атомные объемы компонент, но и средние расстояния между одноименными атомами, т.е. изменяются индивидуальные парные смещения. Определить их априори не представляется возможным, но их можно оценить с помощью какой-либо подгонки. В используемой авторами модели для первой координационной сферы связи исходных индивидуальных расстояния $r^0_{AA,i}$ и $r^0_{BB,i}$ с индивидуальными расстояниями в твердом растворе $r^1_{AA,i}$ и $r^1_{BB,i}$ с учетом подгоночных параметров K_A и K_B можно записать следующим образом: $r^1_{AA,i} = (r^0_{BA,i} + (r^0_{BB,i} - r^0_{AA,i})C_B)K_A$ и $r^1_{BB,i} = (r^0_{BB,i} - (r^0_{BB,i} - r^0_{AA,i})C_A)K_B$.

Приведенные выше выражения позволяют оценить численные значения энергий $A(r_i)$ (2) и $B(r_i)$ (3) в произвольной координационной сфере при конкретных значениях температуры и параметра кристаллической решетки. При расчетах энергий упорядочения методом модельного потенциала вначале оценивались значения функций $A(r_i)$ и, при затравочных значениях подгоночных параметров КА и КВ, значения функций $B(r_i)$. Далее по значениям энергий V(r_i) проводился расчет значений параметров ближнего порядка на пятнадцати координационных сферах. Рассчитанные теоретические значения параметров ближнего порядка сравнивались с экспериментальными значениями, полученными в [18]. Затем с помощью вариации подгоночных параметров КА и КВ достигалось максимальное значение параметра корреляции между теоретическими и экспериментальными значениями параметров ближнего порядка. Полученные при этом значения индивидуальных парных смещений считались истинными.

Результаты расчета энергий упорядочения $V^{\text{th}}(r_i)$ неупорядоченного твердого раствора Ni-11at.%Сг и их составляющих $A(r_i)$ и $B(r_i)$ приведены в табл. 2. Расчеты проводились для первых пятнадцати координационных сфер.

Во втором столбце табл. 2 приведены значения радиусов координационных сфер. Согласно табл. 2 рассчитанные методом модельного потенциала значения энергий $A(r_i)$ и $B(r_i)$ в зависимости от межатомного расстояния носят знакопеременный характер. Сопоставляя значения энергий $A(r_i)$ и $B(r_i)$ для первых трех координационных сфер, видим, что вклады химической части энергий упорядочения $A(r_i)$ по

Таблица 2. Рассчитанные методом модельного потенциала значения химической $A(r_i)$ и доли, обусловленной размерным эффектом $B(r_i)$, составляющих энергии упорядочения $V^{\text{th}}(r_i)$, а также значения энергий упорядочения для первых пятнадцати координационных сфер для сплава Ni-11at.%Cr (мэВ) [18]

i	r_i , Å	$A(r_i)$	$B(r_i)$	$V^{\mathrm{th}}(r_i)$	$V(r_i)$ [18]
1	2.4977	22.43	-3.80	26.23	22.7
2	3.5322	-3.20	-1.21	-1.99	-10.9
3	4.3261	1.96	0.78	1.19	-1.6
4	4.9953	-0.85	0.24	-1.09	5.1
5	5.5849	0.01	-0.49	0.50	0.0
6	6.1179	0.56	0.29	0.27	-0.6
7	6.6082	-0.27	0.26	-0.53	-0.8
8	7.0644	-0.27	-0.38	0.11	1.2
9	7.4929	0.22	-0.24	0.45	-2.1
10	7.8983	0.20	0.29	-0.09	-0.5
11	8.2838	-0.11	-0.30	0.19	-1.1
12	8.6521	-0.1663	-0.15	-0.02	0.6
13	9.0054	0.02	-0.21	0.23	-0.3
14	9.6734	0.06	0.83	-0.78	-0.5
15	9.9906	-0.06	0.03	-0.09	-1.30

абсолютной величине существенно превышают вклады, обусловленные размерным эффектом $B(r_i)$. Это связано с небольшим различием атомных объемов никеля и хрома. В пятом столбце таблицы приведены их суммы, т. е. теоретические значения энергий упорядочения $V^{\text{th}}(r_i)$. В последнем столбце таблицы приведены значения энергий упорядочения, найденные из экспериментальных значений $\alpha(r_i)$, которые получены методом диффузного рассеяния нейтронов сплавом Ni-11at.%Cr в [18]. Сопоставляя их с данными, приведенными в пятом столбце, видим, что они находятся в удовлетворительном согласии. Для оценки близости теоретически рассчитанных значений энергий упорядочения и аналогичных данных [18] рассчитывался коэффициент корреляции $r_{x,e}$ с помощью соотношения

$$r_{x,e} = \frac{Cov(X,Y)}{S_x S_y},$$
$$Cov(X,Y) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}),$$
$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

Он оказался равным 0.897, что говорит об их тесной связи. Это позволяет надеяться на неслучайный характер «выбросов» на третьей и четвертой координационных сферах. Так, на наиболее значимых первых двух координационных сферах их значения не только совпали по знаку, но и оказались близкими по величине. Для наглядности значения энергий упорядочения для сплава Ni-11at.%Сг приведены на рис. 1. Видно, что обе представленные зависимости носят сходный знакопеременный характер.

Можно отметить, что ранние оценки энергий упорядочения, проводившиеся по аналогичной методике



Рис. 1. Зависимость энергий упорядочения сплава Ni-11at.%Сг от межатомного расстояния: • — полученные в [18], ■ — рассчитанные в данной работе методом модельного потенциала

для многих неупорядоченных твердых растворов с учетом лишь химической части энергии упорядочения, часто оказывались неудачными даже для первой координационной сферы [2].

В табл. 3 приведены теоретические значения α_i^{th} , рассчитанные по полученным в работе значениям энергий упорядочения $V^{\text{th}}(r_i)$, и экспериментальные α_i^{\exp} [18] значения параметров ближнего порядка для неупорядоченного сплава Ni–11at.%Сг для первых пятнадцати координационных сфер, полученные в результате варьирования подгоночных коэффициентов K_A и K_B .

Видно, что для первых восьми координационных сфер (кроме четвертой) их значения совпали по знаку и оказались близкими по величине. При этом в целом характер зависимости $\alpha_i^{\rm th}$ остается

Таблица 3. Рассчитанные методом модельного потенциала теоретические значения $\alpha_i^{\rm th}$ и экспериментальные значения $\alpha_i^{\rm exp}$ [18] параметров ближнего порядка для сплава Ni-11at.%Cr

i	lmn	$lpha_i^{ ext{th}}$	α_i^{\exp} [20]
1	110	-0.0601	-0.0547
2	200	0.0282	0.0381
3	211	0.0027	0.0093
4	220	0.0080	-0.0116
5	310	-0.0075	-0.0040
6	222	-0.0011	-0.0062
7	321	0.0006	0.0029
8	400	-0.0029	-0.0001
9	330	-0.0047	0.0060
10	420	-0.0008	0.0014
11	332	0.0018	-0.0018
12	422	0.0003	0.0022
13	431	0.0033	-0.0024
14	521	0.0021	-0.0003
15	440	0.0040	-0.0006



Рис. 2. Зависимости параметров ближнего порядка для сплава Ni-11at.%Сг от номера координационной сферы:

 полученные в [18], ■ – рассчитанные в данной работе методом модельного потенциала

знакопеременным. Отметим, что в литературе отсутствуют данные о теоретических расчетах в системе Ni-Cr как энергий упорядочения, так и параметров ближнего порядка, основанных на характеристиках компонент.

На рис. 2 приведены зависимости параметров ближнего порядка от номера координационной сферы для сплава Ni-11at.%Cr, рассчитанные в данной работе методом модельного потенциала и полученные в [18].

Коэффициент корреляции значений параметров ближнего порядка, полученных в [18] и рассчитанных в данной работе методом модельного потенциала, составил 0.914, что говорит об их тесной связи. Полученные результаты свидетельствуют об адекватности используемой в данной работе модели неупорядоченного твердого раствора и прогностических возможностях метода модельного потенциала.

Проведенная методом модельного потенциала оценка эффективных значений индивидуальных парных смещений, отвечающих экспериментальным значениям параметров ближнего порядка, показала, что в случае сплава Ni-11at.%Cr средние значения между атомами Ni вырастают на 0.0096 Å, а между атомами Cr уменьшаются на 0.0553 Å. Отвечающие правилу Вегарда, эти значения составляют соответственно 0.0084 Å и 0.0681 Å. Качественно эти значения согласуются с использованной моделью образования твердого раствора. Если изменения средних расстояний между атомами никеля по сравнению с моделью Вегарда оказались малыми (≈ 0.001 Å), то изменение этих расстояний между атомами хрома составили ≈ 0.01 Å. Теоретически выявленные изменения средних значений индивидуальных смещений в сплаве Ni-11at.%Сг отвечают положительному отклонению рассчитываемого значения параметра кристаллической решетки сплава от правила Вегарда. Можно констатировать, что прогнозируемые с помощью метода модельного потенциала изменения индивидуальных парных смещений никеля и хрома являются реальными, хотя приведенные расчетные значения не являются абсолютными и наблюдаемые их изменения указывают лишь на возможные тенденции подобных изменений.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенная с использованием метода модельного потенциала оценка эффективных значений индивидуальных парных смещений позволила провести расчет энергий упорядочения в неупорядоченном твердом растворе Ni-11at.%Сr, компоненты которого обладают различной кристаллической структурой. Также была проведена оценка значений параметров ближнего порядка сплава Ni-11at.%Сг на пятнадцати координационных сферах. Сопоставление полученных данных о вкладах химической части энергий упорядочения и доли обусловленной размерным эффектом показало, что, несмотря на малое различие атомных объемов никеля и хрома, необходим учет размерного эффекта. В совокупности с данными, полученными для сплавов систем Cu-Au (работа авторов 2020 г.) и Ni-Pt [15], можно утверждать, что главными слагаемыми энергий упорядочения неупорядоченных твердых растворов являются химический ближний порядок и вклад, связанный со статическими смещениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, учет линейного размерного эффекта позволил для сплава Ni-11at.%Сг провести численный расчет энергий упорядочения и параметров ближнего порядка для первых пятнадцати координационных сфер. С использованием модельных псевдопотенциалов переходных металлов проведена оценка вклада размерного эффекта в энергию упорядочения и выявлена ее важная роль в формировании ближнего порядка в системе Ni-Cr.

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.
- Katsnelson A. A., Silonov V. M., Khwaja F. A. // Phys. stat. sol. 1979. 91. P. 11.
- Schonfeld B. // Progress in materials science. 1999. 44. P. 435.
- 4. *Силонов В. М. //* Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии (РЭНСИТ). 2011. **3**. С. 34.
- 5. Flinn P.A. // Phys. Rev. 1956. 104. P. 350.
- 6. Friedel J. // Adv. Phys. 1954. 3. P. 446.
- Hayes T. M., Brooks H., Bienenstock A. // Phys. Rev. 1968. 175. P. 699.
- 8. Inglesfield J. K. // J. Phys. C. 1968. 1. P. 1337.
- 9. Inglesfield J. K. // J. Phys. C. 1968. 2. P. 1285.
- 10. Inglesfield J. K. //J. Phys. C. 1968. 2. P. 1293.
- Kogachi M., Matsuo J. // J. Phys. Chem. Solids. 1971.
 32. P. 2393.
- 12. Kogachi M. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. 34. P. 67.
- 13. Kogachi M. // J. Phys. Chem. Solids. 1974. 35. P. 109.
- 14. Animalu A. O. E. // Phys.Rev. B. 1973. 8, N 8. P. 3542.

- Силонов В. М., Энхтор Л. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии (РЭНСИТ). 2020. 12. С. 227.
- 16. Багаряцкий Ю.А., Тяпкин Д.Д. // ДАН СССР 1958. 128. Р. 806.
- 17. Винтайкин Е.З. // ФММ 1967. **24**. С. 754.
- Schweika W., Haubold H.G. // Phys. Rev. 1988. 27, N 16. P. 9240.
- Schonfeld B., Reinhard L., Kostorz G., Buhrer W. // Phys. Stst. Sol. (b). 1988. 148. P. 457.

Short-Range Order and Size Effect in Ni-11at.%Cr Alloy

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. Ulaanbaatar 210646, Mongolia. E-mail: ^asilonov_v@mail.ru, ^benkhtor@num.edu.mn.

In this work, we calculated efficient pairwise potentials using the prototype potential method and taking the chemical fraction and the fraction caused by the size effect into account. Unknown efficiency values of individual pair displacements were found using the fitting of values of short-range order parameters calculated by the Krivoglaz—Clapp—Moss method to their known experimental values. The values of the effective pairwise potentials determined by this method were used to calculate the short-range order parameters.

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

PACS: 61.00.00, 61.10. Received 26 December 2020.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2021. 76, No. 4. Pp. 221-225.

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; тел.: 976-91162345, e-mail: enkhtor@num.edu.mn.

- 20. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958.
- Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
- 22. Moss S. C., Clapp P. C. // Phys. Rev. 1968. 171. P. 764.