

PACS numbers: 05.10.Ln, 61.72.Bb, 64.60.De, 75.30.-m, 75.40.Mg, 75.50.Bb, 81.30.-t

Взаємочин магнетних і структурних властивостей стопів ГЦК-Ni-Fe: дослідження статистичної термодинаміки та кінетики методами комп'ютерного моделювання

I. В. Вернигора^{1,4}, С. М. Бокоч^{2,3}, В. А. Татаренко⁴

¹*Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58,
40030 Суми, Україна*

²*Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik,
Hausvogteiplatz 5–7,
10117 Berlin, Germany*

³*Laboratoire Jean Kuntzmann, UMR 5224 CNRS,
Tour IRMA, rue des Mathématiques, 51,
B.P. 53–38041 Grenoble Cedex 9, France*

⁴*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Дано огляд тих вірогідних експериментальних і теоретичних результатів досліджень ГЦК-стопів заміщення нікелю й заліза, які стосуються співіснування та взаємочину атомового («хемічного») і магнетного ладів. Зроблено спробу пов'язати набір симетрійно-енергетичних і конфігураційно-ентропійних характеристик просторового розподілу атомової підсистеми стопів ГЦК-Ni-Fe з їхнім магнетизмом (феро-, фері- та/чи антиферомагнетним ладом) та статистичними міжатомовими кореляціями (як далеко-, так і близькосяжними). Проаналізовано результати дослідження теоретичними методами рівноважної статистичної термодинаміки магнетних стопів і, зокрема, їх фазової діяграми, критичних точок і фазових перетворень та ін., а саме, методами самоузгодженого та середнього самоузгодженого полів, методом варіації кластерів, методом Монте-Карло та розрахунками *ab initio*. Серед методів дослідження кінетики структурних фазових перетворень лад-безлад і лад-лад магнетних стопів критично розглянуто особливості Онсагерової методи, методи фазового поля, кінетичної методи Монте-Карло та методи молекулярної динаміки. Показано, що коректна оцінка фізичних властивостей стопів ГЦК-Ni-Fe за допомогою методу комп'ютерного моделювання можлива за одночасного і самоузгодженого розгляду атомової й магнетної підсистем з урахуванням їх значного взаємного впливу.

In a given review, focus is on those certain results of experimental and theoret-

ical investigations of substitutional f.c.c.-Ni-Fe alloys, which concern the co-existence and interplay of atomic ('chemical') and magnetic orders. An attempt is performed to relate the symmetry-energy and configuration-entropy characteristics of spatial distribution of atomic subsystem of f.c.c.-Ni-Fe alloys with their magnetism (ferro-, ferri- and/or antiferromagnetic orders) and statistical interatomic correlations (of either short-range or long-range extents). A number of results of investigation by theoretical methods of equilibrium statistical thermodynamics of magnetic alloys are considered in details. In particular, the phase diagram, critical-point effects and phase transitions, *etc.* are analysed by means of the self-consistent-field and mean-field methods, the cluster-variation method, the Monte Carlo method, and *ab initio* calculations. Among the methods for investigation of kinetics of order-disorder and order-order phase transformations in magnetic alloys, the Onsager approach, the phase-field method, the kinetic Monte Carlo method, and the molecular dynamics method are critically considered. As shown, a consistent estimation of physical properties of f.c.c.-Ni-Fe alloys by the use of computational techniques and simulation is only possible by means of simultaneous and self-consistent study of atomic and magnetic subsystems with their significant mutual influence.

Дан обзор тех достоверных результатов экспериментальных и теоретических исследований ГЦК-сплавов замещения никеля и железа, которые связаны с сосуществованием и взаимным влиянием атомного («химического») и магнитного порядков. Осуществлена попытка связать набор симметрично-энергетических и конфигурационно-энтропийных характеристик пространственного распределения атомной подсистемы сплавов ГЦК-Ni-Fe с их магнетизмом (ферро-, ферри- и/или антиферромагнитным порядками) и статистическими межатомными корреляциями (как далеко-, так и короткодействующими). Проанализированы результаты исследований теоретическими методами равновесной статистической термодинамики магнитных сплавов, в частности, их фазовой диаграммы, критических точек и фазовых превращений и т.д., а именно, методами самосогласованного и среднего самосогласованного полей, методом вариации кластеров, методом Монте-Карло и расчетами *ab initio*. Среди методов исследования кинетики структурных фазовых превращений порядок-беспорядок и порядок-порядок магнитных сплавов критически рассмотрены особенности метода Онсагера, метода фазового поля, кинетического метода Монте-Карло и метода молекулярной динамики. Показано, что корректная оценка физических свойств сплавов ГЦК-Ni-Fe с помощью методов компьютерного моделирования возможна при одновременном и самосогласованном рассмотрении атомной и магнитной подсистем с учётом их заметного взаимного влияния.

Ключові слова: стопи ГЦК-Ni-Fe, фазове перетворення лад-безлад, магнетне впорядкування, інварний ефект, методи комп'ютерного моделювання, методи самоузгодженого поля, метода варіації кластерів, метода Монте-Карло, розрахунки *ab initio*, метода фазового поля, Онсагєрова метода, кінетична метода Монте-Карло, молекулярна динаміка.

(Отримано 5 березня 2010 р.; остаточний варіант — 20 вересня 2010 р.)

1. Вступ
 2. Огляд властивостей стопів ГЦК-Ni-Fe
 - 2.1. Фазова діаграма. Інварні, елінварні та пермалойні стопи
 - 2.2. Структурні властивості стопів ГЦК-Ni-Fe
 - 2.2.1. Коефіцієнт термічного розширення та мартенситне перетворення інварних стопів
 - 2.2.2. Формування мартенситу в інварних стопах
 - 2.2.3. Формування впорядкованих (над)структур
 - 2.3. Магнетні властивості стопів ГЦК-Ni-Fe
 - 2.3.1. Магнетні моменти та спонтанна намагнетованість
 - 2.3.2. Точка Кюрі
 - 2.3.3. Інші магнетні властивості стопів ГЦК-Ni-Fe
 3. Комп'ютерне моделювання мікроструктури та фізичних властивостей магнетних стопів
 - 3.1. Моделювання рівноважної статистичної термодинаміки
 - 3.1.1. Феноменологічні моделі і методи самоузгодженого поля
 - 3.1.2. Метода варіації кластерів
 - 3.1.3. Метода Монте-Карло
 - 3.1.4. Методи розрахунку з перших принципів *ab initio*
 - 3.2. Дослідження фізичної кінетики релаксації
 - 3.2.1. Онсагєрова метода
 - 3.2.2. Метода фазового поля
 - 3.2.3. Кінетична метода Монте-Карло
 - 3.2.4. Метода молекулярної динаміки
 4. Обговорення і висновки
- Цитована література

1. ВСТУП

Тематиці впорядкування атомів у металевих стопах, яким притаманний магнетизм, присвячено значну кількість як теоретичних [1–6], так і експериментальних праць [7–9] завдяки важливості таких матеріалів для промисловости. Фізичні властивості таких стопів, у першу чергу, істотно залежать від ступеня їх атомового (чи то конфігураційного) ладу. Очевидно, що така кооперативна особливість представляє собою додатковий регуляторний чинник («контролю» та/або «впливу»), що може бути використаний задля одержання матеріалів з потрібними властивостями. У стопах, які містять магнетні компоненти (наприклад, Fe–Ni, Fe–Co, Ni–Mn та ін.), явище атомового впорядкування співіснує із впорядкуванням некомпенсованих магнетних моментів атомів (тут і надалі ми будемо в основному розглядати льюкалізовані магнетні моменти, розподілені по вузлах «цупкої» ґратниці, причім нехтуючи внеском магнетизму «квазивільних» електронів, що допустимо за певних обставин і значно спрощує комп'ютерне моделювання атомарної структури й властивостей сто-

пу). Взаємочин та ентропійно-енергетична конкуренція цих двох типів ладу суттєво впливає на поведінку зазначених стопів. Дійсно, через чутливість магнетних властивостей до структурних змін, вони виявляються природньо чутливими й до термічної обробки, опромінення високоенергетичними частинками ззовні та ін. В свою чергу, магнетний відпал феромагнетного стопу за високих температур, як правило, спричиняє «направлене» атомове впорядкування і впливає на мікро- та наномасштабну структуру стопу. Таким чином, різноманітність фізичних властивостей, які виникають внаслідок взаємочину двох типів ладу, призводить до можливості широкого науково-технічного застосування таких стопів й, відповідно, ініціює велику кількість як теоретичних, так і експериментальних досліджень.

Одним з яскравих прикладів магнетних стопів є ГЦК-Ni-Fe, який вже понад 100 років викликає підвищений інтерес у багатьох дослідників завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, розмаїтості яких (поряд з їх мікроструктурою та фазовою композицією) залежить від складу стопу, температури та інших зовнішніх чинників [10–13]. Так, стопи $Ni_{1-c}Fe_c$ (c — відносна концентрація атомів заліза) на основі ГЦК-ґратниці у всьому інтервалі складів можуть бути «макроскопічно» феромагнетними (навіть за доменної мікроструктури) в результаті переходу (хоча б близького до) 2-го роду парамагнетик–феромагнетик у відповідних точках Кюрі $T_c(c)$. З пониженням температури відбувається перехід 1-го роду від неупорядкованої γ -фази типу A1 до, наприклад, впорядкованої (над)структури типу $L1_2-Ni_3Fe$ (взагалі-то нестехіометричного складу). І ступінь такого атомового ладу у стопі в значній мірі впливає на його магнетні властивості (та навпаки). Відомо, що фазова діаграма містить стабільну фазу, впорядковану за типом $L1_2-Ni_3Fe$, у широкому інтервалі концентрацій і температур [14]. За більш значного вмісту заліза ($c > 0,6$) можливе явище аномального термічного розширення (у інварних матеріалах, наприклад, у стопі $Fe_{63}Ni_{35}$), яке є важливим, наприклад, для використання у високоточних (прецизійних) інструментах. Магнетом'які матеріали з великим вмістом нікелю ($c < 0,4$ — пермалойні стопи, наприклад, $Ni_{80}Fe_{20}$) демонструють магнетні властивості, які можна використовувати у пристроях передачі та запису сигналів. Преципітація впорядкованої фази у залізоніклевих стопах відбувається за достатньо низьких температур (зокрема, < 780 К для стопів пермалойного складу), але це сповільнює процес впорядкування через низьку дифузійну активність. Тому у більшості експериментів рівноважний впорядкований стан так і не було досягнуто. Також під час відпалювання та старіння матеріалів було виявлено формування сферичних частинок-преципітатів, які зі зниженням температури збільшувалися до розмірів домен [15].

Експериментальні структурно-магнетні дослідження зазначених магнетних впорядкованих стопів (Ni-Fe, зокрема), як правило, ви-

конуються з використанням традиційних метод пружнього розсіяння Рентгенових променів або теплових нейтронів, Мессбаверової спектроскопії, електронної та польової мікроскопії, калориметрії та ін. [15–33]. У випадку, коли за низьких температур дифузійні процеси у матеріалах відбуваються повільно, деякі експериментальні методики втрачають свою чутливість до часових змін властивостей і в цьому разі стають незамінними теоретичні дослідження та комп'ютерне моделювання.

У занадто спрощених, а отже, на нашу думку, хибних теоретичних моделях, деякі автори нехтують одним з типів міжатомових взаємодій (магнетним чи то «деформаційно-індукованим» або навіть «електрохімічним»), мотивуючи це обмеженими можливостями їхніх комп'ютерів, тобто задля зменшення часу моделювання і т.п. Ці нефізичні припущення уможливають тестування наявних статистично-термодинамічних наближень на стопах різного складу, але не дозволяють адекватно описати фізичні властивості таких систем. За допомогою потужних обчислювальних центрів суперкомп'ютерів чи кластерів є можливість обчислення як термодинаміки, так і кінетики еволюції зазначених складних стопів за реалістичних умов, тобто із врахуванням всіх типів взаємодій атомів, різних розмірів кристалітів і відповідного часу симуляцій та ін. [34–36]. Комп'ютерні експерименти (симуляції) дозволяють змоделювати доволі великі системи аж до пізніх стадій еволюції, що неможливо здійснити у лабораторних експериментальних умовах. Також важливою перевагою симуляцій є можливість варіювання параметрів моделю (насамперед, параметрів взаємодій), що дає змогу досліджувати вплив різних внесків у взаємодії на досліджувані явища, а порівняння з експериментальними даними дозволяє оцінити їх величини. При відтворенні макроскопічної поведінки (наприклад, зміни термодинамічних величин з температурою та складом) стопів, чисельні симуляції дозволяють з'ясувати можливі мікроскопічні сценарії розвитку випадкових подій, що призводять до певного результату, але які важко (або дуже «дорого») спостерігати експериментально.

У представленій роботі обговорюються методи комп'ютерного моделювання (методи самоузгодженого та середнього самоузгодженого полів, метода варіації кластерів, метода Монте-Карло, методи розрахунків *ab initio* та ін.), котрі часто використовуються для дослідження статистичної термодинаміки та фізичної кінетики фазових перетворень стопів типу ГЦК-Ni-Fe.

2. ОГЛЯД ВЛАСТИВОСТЕЙ СТОПІВ ГЦК-Ni-Fe

Застосування стопів Ni-Fe у промисловості та техніці обумовлене різноманітністю їх фізичних властивостей, які проявляють істотну чутливість до процесів магнетного й атомового впорядкування та

можуть бути покращені шляхом легування іншими елементами (наприклад, Co, Cr, Mo, Si та ін.). Обидва явища пояснюються властивостями складових елементів, а саме, їх належністю до групи $3d$ -перехідних металів, магнетизм яких пов'язують з незаповненою $3d$ - та заповненою $4s$ -електронними оболонками. Перекриття зовнішніх електронних оболонок та їх перегрупування призводять до практично повної дельокалізації зовнішніх електронів. Різноманітні властивості перехідних металів, наприклад, сильна когезія, високий електроопір, притаманний магнетизм, специфічні каталітичні властивості, формуються завдяки їхній електронній структурі. Магнетний лад виникає завдяки наявності обмінної взаємодії між льюкалізованими магнетними моментами йонів чи електронами провідності («між)зонний» магнетизм). І, насамкінець, необхідно не виключати можливість помітного впливу електронів провідності на систему некомпенсованих магнетних моментів «колишніх» d -електронів (льюкалізованих) [37, 38], що має місце, за уявленнями деяких спеціалістів, наприклад, в інварі.

Далі представлено опис наявної експериментальної фазової діаграми стопів ГЦК-Ni-Fe і зосереджено увагу на формуванні стопів типу пермалою (Ni_3Fe), елінвару (NiFe) й інвару (NiFe_3), їхніх структурних і магнетних властивостях із врахуванням взаємочину.

2.1. Фазова діаграма. Інварні, елінварні та пермалоїні стопи

На експериментально одержаній («метастабільній») фазовій діаграмі (рис. 1) тверді фази характеризуються високими температурами топлення та вузькими температурними діпазонами затвердіння, що пов'язане з подібністю електронних структур ніклю та заліза. В широкому концентраційному інтервалі досліджувани стопи мають ГЦК(γ)-структуру, що переходить в ОЦК(α)-структуру за вмісту < 27 ат. % Ni [10]. У всьому інтервалі концентрацій Ni > 27 ат. % ГЦК-фаза є стабільною за низьких температур, де спостерігаються «хемічний» та/або феромагнетний лади.

Спостережувана компактна ГЦК-структура стопів з Ni > 27 ат. % з науково-технічної точки зору має значні переваги [10]:

- можливість вальцювання до малих товщин ($d \cong 10$ мкм);
- відсутність ламкості за низьких температур (у інварів);
- можливість термічної обробки у широкій області температур без зміни фази, принаймні, її симетрії (така обробка є корисною для одержання рекристалізаційних текстур зі спеціальними магнетними властивостями).

Зі зменшенням температури, після магнетного переходу парамагнетик-феромагнетик, відбувається формування впорядкованих стопів типу $L1_0$ -NiFe та $L1_2$ -Ni₃Fe з неупорядкованих твердих ГЦК-розчинів. Однак, через повільність дифузійних процесів, що ускла-

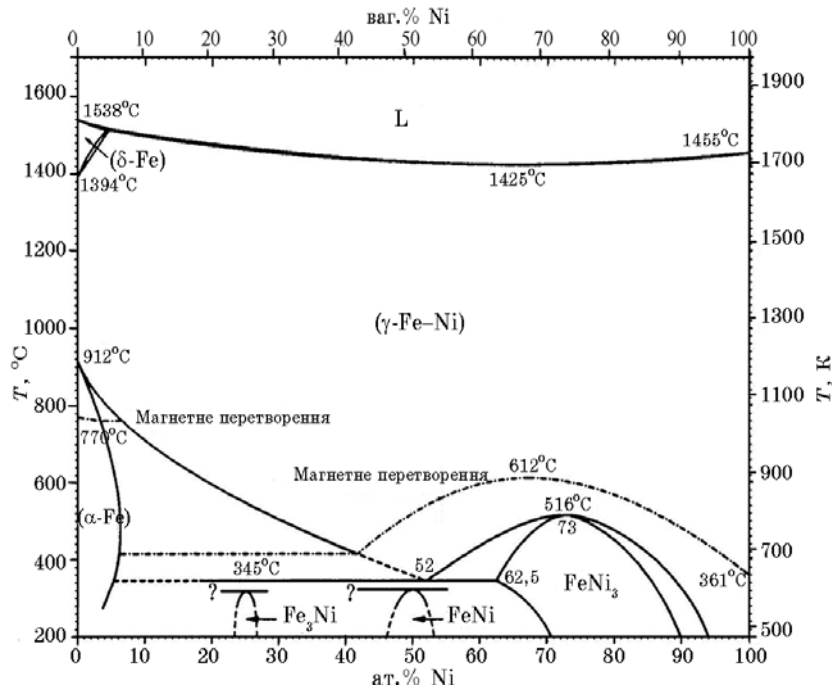


Рис. 1. Адаптована експериментально одержана («метастабільна») фазова діаграма стопів Ni-Fe (згідно з [14]).

днює досягання рівноважного стану за експериментальних умов, частина фазової діаграми за температур < 620 K все ще потребує додаткових тривалих експериментальних досліджень.

Структура метеоритного стопу (на прикладі Гльорієтового палазиту [39]) підрозділяється на декілька шарів (рис. 2): зовнішній шар (OTR) складається з суміші фаз типу $L1_2$ - Ni_3Fe , $L1_0$ - $NiFe$ та мартенситу; внутрішній шар становить так звану «непрозору зону» (CZ) із вмістом ≤ 36 ат. % Ni, тобто за складом близьку до інварного. Дослідження метеориту Санта Катарини методами електронної мікроскопії та електронної дифракції також підтверджують існування впорядкованої фази типу $L1_0$ - $FeNi$ [40]. У зразках зі складом, близьким до інварного, спостерігалися слабкі надструктурні відбиття типу $(100)^*$ при розсіянні Рентгенових променів [40], що також свідчить про можливість присутності фази типу $L1_2$ - Fe_3Ni у стопях Fe-Ni. У реальних метеоритних зразках кінетичні процеси прискорення зародкування нової фази (наприклад, α -фази у випадку інварів) можуть регулюватися наявністю домішок фосфору і сірки (у невеликих кількостях) [39, 42].

Окрім дослідження метеоритів, виконуються експерименти з опромінення інварних та елінварних зразків з метою прискорення дифу-

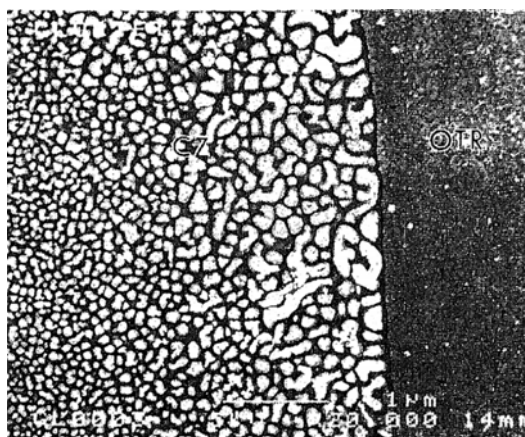


Рис. 2. Знімок Гльорієтового палазиту, зроблений за допомогою сканівного мікроскопу [39]: OTR (outer taenite rim) — зовнішній обід із залізонік-левого стопу, що складається з лусочків й смуг, у метеоритах; CZ (cloudy zone) — непрозора зона з плямами й прожилками.

зійних процесів. У зразках, що піддавалися радіаційному опроміненню, виникає короткосяжна дифузія внаслідок формування значної кількості нерівноважних вакансій та їх комплексів, що, у свою чергу, сприяє можливості термодинамічної сегрегації або локального «хемічного» (ізо)структурного розпаду (див. [42, 43] та бібліографію там).

Маємо зазначити, що можливість рівноважної впорядкованої фази типу $L1_2$ - Fe_3Ni було аргументовано теоретично [42, 44–46].

Як було зазначено вище, інварні стопи, а саме, Fe–36 ат.% Ni, вирізняються так званим «інварним ефектом» — притаманністю малого (чи від’ємного) коефіцієнту термічного розширення. (За відкриття цього феномену франко-швейцарський дослідник Ш. Гійом був удостоєний Нобелівської премії у 1920 р.) Іншою особливістю інварних стопів є нестійкість феромагнетизму, що виявляється під час експериментальних мірянь через швидке зменшення температури Кюрі, спонтанної намагнетованості та збільшення чутливості до високих полів при зменшенні вмісту заліза. Такі властивості інварних стопів тісно пов’язані з фазовими перетвореннями та з мікроструктурою, що формується під час термічної обробки.

Стопи інварного складу застосовуються в приладах, для яких важливою є просторова стійкість, а саме у біметалах, дротах для принтерів та записувальних пристроїв, трубопроводах і цистернах для нафти та газу, прецизійних інструментах, мембранах, пружинах, термостатах, астрономічних телескопах, сейсмологічних пристроях [41] та ін. Легування інварів домішками Co та Cr поліпшує їх властивості, а саме, сприяє зменшенню коефіцієнта теплового розширення та неіржавінню, наприклад, суперінварів Fe–Ni–Co

(35 ат.% Ni, 4–6 ат.% Co) та неіржавійних інварів Co-Fe-Cr (52 ат.% Co, 9 ат.% Cr) [41].

Елінварні стопи структурного типу $L1_0$ -NiFe характеризуються прецизійною сталістю модуля Юнга пружності у визначеному інтервалі температур. Вони застосовуються у випадках, коли важливою є стабільність пружної поведінки, а саме, у пружинах, платівках та дротах для годинників, хронометрів, інструментів для мірювання часу і різних електронних та електромагнетних інструментах, у механічних фільтрах, реле тощо [41, 47].

Щодо стопів пермалойного складу (в околі Ni_3Fe), то їх структурна стабільність, насамперед, підтверджується експериментами з дифракції променів, що демонструють надструктурні відбиття, які відповідають впорядкованій надструктурі типу $L1_2$ [16–24]. Магнетні мірювання Мессбаверовою спектроскопією також дозволяють знайти температури перетворення лад–безлад [26–28] поряд із традиційними експериментами з кальориметрії чи мірювання електроопору [30–33]. Слід зазначити, що стопи типу Ni_3Fe належать до магнетом'яких матеріалів, які легко намагнетовуються до намагнетованості насичення (M_s) відносно слабкими магнетними полями, демонструють «вузьку» петлю гістерези та низькі коерцитивні поля, малі магнетні втрати, великі початкові та максимальні проникності, малі значення магнетокристалічної анізотропії та магнетострикції. Для поліпшення магнетних властивостей, магнетом'які матеріали (і пермалої, зокрема) мають зазнавати відповідної термічної обробки задля підвищення їх хемічної чистоти та зміни їх далекого та/або близького атомових ладів. Леґування стопів типу Ni_3Fe домішками Mo, Cr, Cu, Co, Mn, Si покращує їх магнетні властивості. Наприклад, додавання Co сприяє підвищенню намагнетованості насичення пермалоїв та покращенню їх сприйнятливості до магнетного поля; Mo і Cu додають для покращення магнетом'яких властивостей (зокрема, Supermalloy $Ni_{79}Fe_{16}Mo_5$ має найвищу проникність серед інших магнетом'яких матеріалів) [48, 49].

2.2. Структурні властивості стопів ГЦК-Ni-Fe

2.2.1. Коефіцієнт термічного розширення та мартенситне перетворення інварних стопів

Аномальні значення коефіцієнту термічного розширення є однією з найбільш характерних властивостей інварних стопів. Коефіцієнт термічного розширення $\alpha(T)$ для феромагнетних інварних стопів має близьку до нуля (або навіть від'ємну) величину і майже не змінюється з температурою. Як видно з рисунку 3, крива $\alpha(T)$ лежить нижче відповідної Грюнайзенової кривої та демонструє позитивний магнетооб'ємний ефект, незалежно від температури.

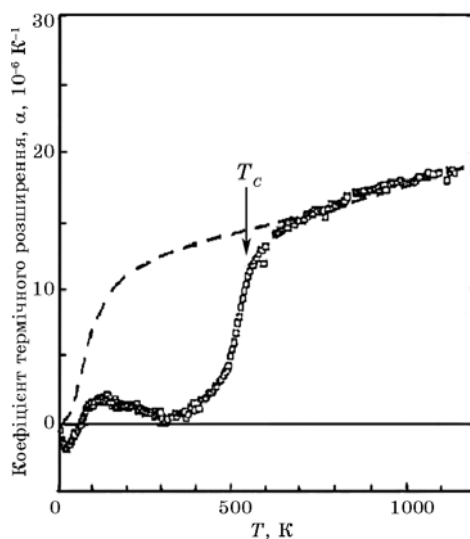


Рис. 3. Експериментально визначений коефіцієнт термічного розширення інварного ступу $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{65}$ [12]; для порівняння пунктирною лінією наведено теоретичну криву, розраховану без урахування магнетооб'ємних ефектів.

Зазвичай інварний ефект пов'язують з виникненням магнетних неоднорідностей у стопах Ni–Fe, причиною яких є статистичні флюктуації складу, що через залежність від нього намагнетованости викликає помітні магнетні неоднорідності у широкому інтервалі температур [47]. Очевидно, що флюктуації магнетного моменту в об'ємі, пов'язані з інварним ефектом, також сприяють симетрійній зміні ГЦК-ґратниці ступу на менш щільну ОЦК-ґратницю [11, 12, 41]. Зазначимо, що інварний ефект провіщає мартенситне перетворення, яке відбувається зі зменшенням концентрації електронів із збільшенням вмісту Fe. (Відносне число $3d$ -електронів на один атом $e/\text{ат.}$ [11, 12, 41] є важливою характеристикою; коли $e/\text{ат.} > 8,5$, відзначається стабільність ГЦК-ґратниці та інварний ефект.)

На основі розрахунків *ab initio* ряд дослідників (див., наприклад, [11, 13, 41, 42, 46, 50] та бібліографію там) стверджують, що прояв інварного ефекту обумовлений двома станами магнетної підсистеми атомів заліза: станом з великим значенням атомових спінових чисел (high spin—*HS*) і великим питомим об'ємом та станом з малим значенням спінових чисел (low spin—*LS*) або навіть немагнетним (*NM*) і малим питомим об'ємом. Можна вважати, що такий модель засновано на гіпотезі, яку було запропоновано ще Вейссом [51], про наявність атомів заліза у двох магнетних γ -станах: у антиферромагнетному з малим значенням спінових чисел та у ферромагнетному з великим значенням спіну. За моделем і гіпотезою перехід від *HS*-стану до *LS*- або *NM*-стану відбувається зі збільшенням температу-

ри. Такого роду збудження спінової підсистеми спричиняє компенсацію «нормального» розширення кристалічної ґратниці.

В цілому інварний ефект не можна розглядати лише з атомарно-структурної точки зору і відокремлювати від магнетизму стопу. Очевидно, поява такої аномалії $\alpha(T)$ тісно пов'язана з магнетооб'ємними флюктуаціями, які, в свою чергу, мають колективний (кооперативний) характер. В елінварних і пермалойних стопах за умов високих тисків також можливий прояв інварного ефекту. Окрім залізовмісних інварних стопів Fe-Ni та Fe-Pt, аномальна поведінка $\alpha(T)$ спостерігається і для інших стопів, як бінарних, так і потрійних, що не містять заліза, наприклад, Ni-Mn, Co-Mn, Cr-Mn, Ni-Co-Mn, MnAsSb, YMn₂ тощо [41, 47]. Пояснення інварного ефекту у таких стопах базується саме на врахуванні ефектів магнетооб'ємних флюктуацій.

Деякі спеціалісти [52, 53], незважаючи на порівняно низькі температури інварного ефекту, зазначають важливість врахування фонного внеску у розрахунках коефіцієнту термічного розширення.

2.2.2. Формування мартенситу в інварних стопах

Структурне ГЦК \leftrightarrow ОЦК-перетворення, яке має місце в інварних стопах (при відносному вмісті заліза $c > 0,6$), генетично пов'язане зі структурним перетворенням чистого γ -Fe і має подібну природу, насамперед, залежну від магнетного стану стопу [56]. Але, на відміну від чистого γ -Fe, в якому для здійснення перетворення необхідне формування близького магнетного ладу, для інварних стопів вкрай важливим є формування магнетовпорядкованого стану. За незначних концентрацій нікелю ГЦК \leftrightarrow ОЦК-перетворення відбувається подібно до чистого γ -Fe за рахунок формування зародків нової ОЦК-фази та їх росту зі зниженням температури у відповідності до розвитку близького феромагнетного ладу у ОЦК-фазі. Втім, при збільшенні концентрації нікелю кінетика перетворення змінює свій характер: атоми нікелю сприяють формуванню такого енергетичного бар'єру, який, насамперед, перешкоджає перебігу перетворення, а при $c < 0,66$ унеможливує його взагалі. Відповідно до експериментальних досліджень, нестабільність ГЦК-ґратниці за температур, вищих за точку Кюрі, — передмартенситне явище, — у інварних стопах пов'язана з довгохвильовими поперечними статичними зміщеннями атомів, які виникають поблизу температури формування близького феромагнетного ладу (див. [56] і бібліографію там).

У свою чергу, першопринципні чисельні розрахунки [42] демонструють, що за великих концентрацій заліза неупорядкована α -фаза є більш вигідною з енергетичної точки зору, аніж неупорядкована γ -фаза (за температур, близьких до 0 К). Впорядкування до «макроскопічно» феромагнетної фази типу Fe₃Ni сприяє зниженню

ріжниці енергій стопу з ГЦК-ґратницею та неупорядкованого ферромагнетного ОЦК-стопу. Але, як доводять дослідження Бейнового механізму перетворення [42], структура $L1_2$ - Fe_3Ni виявляється навіть локально нестійкою щодо такого перетворення. У той же час, автори [42] показують, що зі збільшенням концентрації заліза енергетичний вигравш із формуванням мартенситу перевищує вигравш за енергією, який виникає завдяки обмінному «розщепленню».

Також було встановлено, що за дії радіаційного опромінення у стопах $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25}$ просторові модуляції складу або локальне впорядкування за структурним типом $L1_2$ (Fe_3Ni) призводять до підвищення температури мартенситного перетворення внаслідок стимульованого «пожвавлення» дифузійних процесів.

2.2.3. Формування впорядкованих (над)структур

Як вже зазначалося, внаслідок фазового перетворення типу безлад-лад, що відбувається зі зниженням температури, з неупорядкованих твердих розчинів на основі ГЦК-ґратниці формуються впорядковані стопи типу $L1_2$ - Fe_3Ni , $L1_0$ - NiFe або $L1_2$ - Ni_3Fe (рис. 4).

Можливість термодинамічно рівноважної впорядкованої фази Fe_3Ni , що має надструктуру типу $L1_2$, було передбачено теоретично [42, 44–46] та виявлено експериментально у метеоритних зразках [39, 40] і зразках, опромінених частинками з різними енергіями (див. [43] та посилання в ній). Зазначимо, що рядом авторів, наприклад, роботи [57], ця фаза вважається метастабільною, а зі зниженням температури більш енергетично вигідним стає мартенситоутворення [42].

У стопах NiFe відбувається формування впорядкованої шаруватої (над)структури типу $L1_0$, що також спостерігається у метеоритних зразках в якості однієї з виділених фаз у «непрозірній зоні» CZ

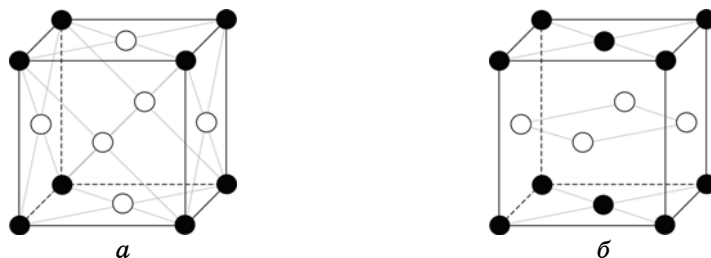


Рис. 4. Розподіл атомів Ni і Fe по вузлах ГЦК-ґратниці у ідеально впорядкованих надструктурах заміщення (винятково за температури $T = 0 \text{ K}$): (а) зі стехіометрією Ni_3Fe або Fe_3Ni й за типом $L1_2$ - Cu_3Au (закриті та відкриті кружки — атоми Fe(Ni) чи Ni(Fe) відповідно); (б) зі стехіометрією NiFe й за типом $L1_0$ - CuAuI (закриті і відкриті кружки — атоми Fe та Ni відповідно).

(рис. 2) та підтверджується теоретичними розрахунками [45, 53–55]. На основі результатів експериментальних досліджень [39] було виявлено, що фаза NiFe є метастабільним розчином при концентрації 52 ваг.% Ni з температурою впорядкування близько 593 К. Таке значення температури впорядкування було визначено у експериментах з мірювання електричного опору стопів Fe–Ni, попередньо опромінених високоенергетичними нейтронами й електронами [39].

Як відомо, фазове перетворення розупорядкованої фази структурного типу A1 у впорядковану за типом $L1_0$ -NiFe є фазовим переходом першого роду [45], що відбувається подібним чином, наприклад, в системі CuAuI [4, 5]. Формування атомового ладу є дуже повільним через низьку температуру впорядкування і може бути недосяжним за реальних експериментальних умов.

Перетворення лад–безлад пермалойних стопів з неупорядкованої структури типу A1 у впорядковану (над)структуру типу $L1_2$ -Ni₃Fe відбувається у широкому інтервалі концентрацій від 50 до 80 ат.% Ni (рис. 1). Зменшення параметра ґратниці стопу з 75 ат.% Ni при формуванні впорядкованої структури типу $L1_2$ є доволі незначним і приблизно дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ Å [33]. Формування атомового ладу сповільнене і має місце у інтервалі температур від 767 К до 773 К. Отже, неупорядкований стан може бути збережений за температур порядку 300 К шляхом швидкого охолодження від 773 К. Стоп Ni₃Fe демонструє термічний гістерезис в околі точки Курнакова внаслідок того, що, як вже згадувалося вище, відповідне перетворення у впорядкований стан відбувається за сценарієм переходу 1-го роду. Така кінетично-гістерезисна поведінка стопу Ni₃Fe дозволяє експериментально міряти його фізичні характеристики в залежності від температури (як для впорядкованих, так і для різних метастабільних і неупорядкованих станів) та досліджувати вплив конфігураційного атомового ладу на магнетні властивості [30].

Явище атомового впорядкування та формування впорядкованої структури традиційно досліджуються за допомогою експериментів з пружного розсіяння випромінювання (Рентгенових променів чи теплових нейтронів [16–24]), мірювання електричного опору та теплоємності [30, 33, 58], магнетних мірювань (наприклад, Мессбаверовою спектроскопією [26–28, 59, 60]) тощо. Експерименти з розсіяння випромінювання часто використовуються для дослідження близького атомового (чи магнетного/спінового) ладу у стопах, тобто вище точки перетворення лад–безлад (або точок Кюрі чи Нееля). Для залізо-ніклевих стопів під час таких мірювань необхідно враховувати малу зміну параметра ґратниці стопу та близькість факторів розсіяння атомів Ni й Fe, — $f_{\text{Ni}}(\mathbf{q})$ і $f_{\text{Fe}}(\mathbf{q})$ (\mathbf{q} — хвильовий вектор розсіяння), — у випадку розсіяння Рентгенових променів.

У таблиці 1 наведено температури впорядкування для стопів Ni–Fe, експериментально визначені за допомогою різних метод мірювання.

ТАБЛИЦЯ 1. Експериментально визначені температури Курнакова фазового перетворення лад-безлад T_K у масивних та нанорозмірних зразках стопів ГЦК-Ni-Fe.

Тип ГЦК-стопу	T_K , К	Посилання
$L1_2$ -Ni ₃ Fe	763	[69]
$L1_2$ -Ni ₃ Fe	776	[60]
Ni ₃ Fe	820 ($A1 \rightarrow L1_2$)	[58]
$L1_2$ -Ni ₃ Fe	773	[30]
$L1_2$ -Ni ₃ Fe	771	[33]
Ni ₃ Fe	776 ($L1_2 \rightarrow A1$), 785 ($A1 \rightarrow L1_2$)	[16]
$L1_2$ -Ni _{76,5} Fe _{23,5}	771±2	[20]
$L1_2$ -Ni ₇₃ Fe ₂₇	789 ($L1_2 \rightarrow A1$)	[26]
Ni ₇₀ Fe ₃₀ -нано (середній розмір зерна \cong 20 нм)	636	[61]
Ni ₇₂ Fe ₂₈ -нано (середній розмір зерна \cong 30 нм)	620	[65]
$L1_0$ -Ni ₄₈ Fe ₅₂	593	[39]

Маємо зазначити, що для нанорозмірних матеріалів на основі Ni-Fe та для матеріалів зі сформованою наноструктурою [61–65] спостерігається зниження температур фазових перетворень (як точки Курнакова, так і точки Кюрі). Такий факт можна, очевидно, пов'язати зі збільшенням параметра ґратниці при зменшенні розміру кристаліта і з відповідним зменшенням «електрохімічних» та обмінних параметрів міжатомових взаємодій.

У [61] автори посилаються на результати експериментів з дифракції електронів та внутрішнього тертя, які, однак, потребують більш детального обговорення, бо містять суперечливі обґрунтування. Так, піки, що з'являються на графіках внутрішнього тертя не обов'язково мають свідчити про появу впорядкованої структури: вони можуть також ідентифікувати релаксаційні процеси (наприклад, Зінерового чи то Снукового типу) на межі зерен та ін.

Слід також зазначити, що для досліджуваних нанорозмірних кристалітів спостерігається зменшення намагнетованості насичення (в першу чергу, спонтанної намагнетованості) та коерцитивної сили зі зменшенням розмірів частинок [64].

2.3. Магнетні властивості стопів ГЦК-Ni-Fe

2.3.1. Магнетні моменти та спонтанна намагнетованість

Однією з важливих аномальних магнетних характеристик стопів ГЦК-Ni-Fe є відхил середнього атомового магнетного моменту на-

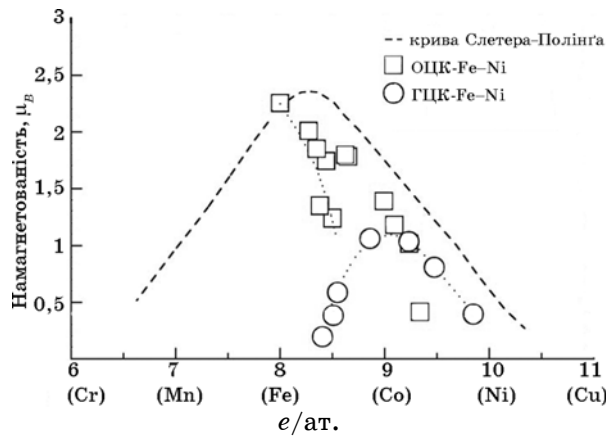


Рис. 5. Крива Слетера–Полінга [66].

ситу від кривої Слетера–Полінга (рис. 5) за тих концентрацій заліза і, відповідно, валентних електронів на один атом ($e/ат.$), що характеризуються проявом інварного ефекту і мартенситним перетворенням. Але така особливість не вважається невід’ємною рисою інварних стопів того що інші стопи, які демонструють інварний ефект (наприклад, Fe–Pt, Fe–Pd), не наслідують таку поведінку [41].

Концентраційну залежність середнього магнетного моменту на атом можна записати у наступному вигляді:

$$\bar{\mu}(c_{Fe}) = c_{Fe}\mu_{Fe} + c_{Ni}\mu_{Ni} \equiv c_{Fe}\mu_{Fe} + (1 - c_{Fe})\mu_{Ni}, \quad (1)$$

де $c_{Fe} = N_{Fe}/N$ — відносна концентрація атомів Fe, $N = N_{Fe} + N_{Ni}$ — повна кількість вузлових атомів стопу, N_{Fe} , N_{Ni} — кількість атомів Fe і Ni відповідно, а μ_{Fe} , μ_{Ni} — їхні магнетні моменти.

На рисунку 6 наведено експериментально визначену залежність середнього магнетного моменту від концентрації нікелю. Видно, що при концентраціях від 50 до 100 ат. % Ni значення питомого середнього магнетного моменту стопу $\bar{\mu}$ змінюється майже лінійно зі складом стопу, а це означає, що в даному концентраційному інтервалі μ_{Fe} і μ_{Ni} не залежать від c_{Fe} . Отже, в цьому інтервалі атомові магнетні моменти μ_{Fe} і μ_{Ni} можна вважати сталими величинами, що добре узгоджується з експериментальними даними робіт [32, 67–69].

Значення експериментально визначених за різними методами атомових магнетних моментів наведено у табл. 2.

Зі збільшенням вмісту заліза (з наближенням до інварної області) середній магнетний момент спочатку відхиляється від лінійності, а потім зменшується (для розупорядкованої ГЦК-фази). Як зазначалося, така поведінка пояснюється нестабільністю магнетного моменту стопу Fe₃Ni щодо змін об’єму. Тому твердження про те, що

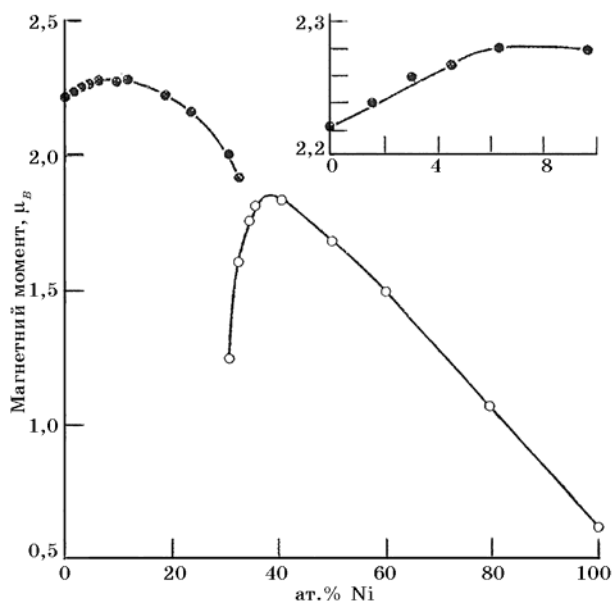


Рис. 6. Залежність магнетного моменту стопу на атом (у од. μ_B) від концентрації нікелю для ОЦК- (●) та ГЦК- (○) Ni–Fe стопів [32].

для спричинення переходу від феромагнетного до немагнетного стану буде достатньо навіть відносно малого тиску ($\cong 100$ кбар) [11] здається прийнятним.

Нестабільність магнетного моменту заліза пов'язана зі значеннями середньої концентрації валентних електронів на один атом ($e/\text{ат.}$) та локальним оточенням атомів Fe. А така поведінка може бути відповідальною за появу інварного ефекту і спричинює нестабільність ГЦК-гратниці [11, 12, 41]. Зокрема, Вассерман [41] підкреслює, що прояв інварного ефекту у досліджуваних стопах можливий в інтервалі концентрацій електронів $e/\text{ат.} = 8,5\text{--}8,7$, де кое-

ТАБЛИЦЯ 2. Експериментально визначені атомові магнетні моменти компонентів у стопах ГЦК-Ni–Fe.

Тип стопу	$\mu_{\text{Fe}} [\mu_B]$	$\mu_{\text{Ni}} [\mu_B]$	Посилання
A1-Ni ₃ Fe	2,62	0,6	[33]
L1 ₂ -Ni ₃ Fe	3,10	0,68	
A1-Ni ₃ Fe	3,13	0,63	[67]
A1-NiFe	2,54	0,78	
L1 ₂ -Ni ₃ Fe	2,97 ($\pm 0,15$)	0,62 ($\pm 0,05$)	[73]
A1-Ni–Fe	2,8 ($\pm 0,2$)	0,6	[68]
A1-Ni ₃ Fe	2,8	0,616	[74]

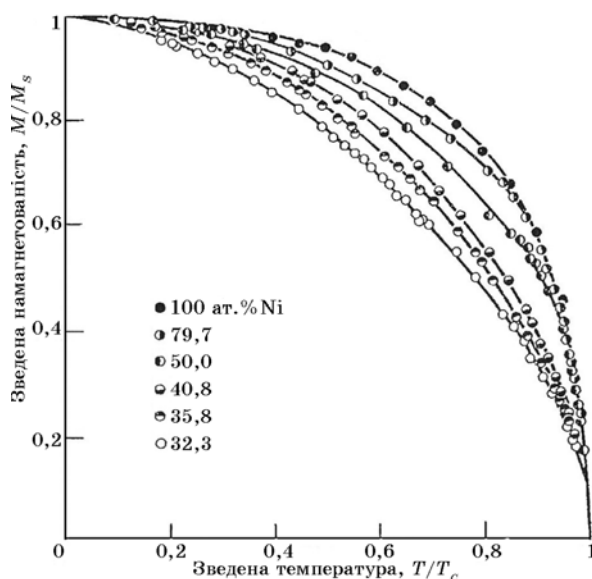


Рис. 7. Залежність зведеної намагнетованості від зведеної температури [32].

фіцієнт термічного розширення має мінімум для декількох подібних систем: Fe–Ni, Fe–Pt, Fe–Ni–Co та ін. (див. рис. 22 у [41]).

Для пояснення такої поведінки магнетного моменту (рис. 6), було запропоновано декілька наближень: наближення двох гамма-станів («2 γ ») [13, 51], модель блукальних електронів [70], модель локального оточення [71, 72] та ін. Одним з можливих пояснень є наявність антиферомагнетного характеру обмінної взаємодії у парах Fe–Fe найближчих сусідніх атомів заліза [13, 75–77]; зі збільшенням вмісту заліза такі антиферомагнетні взаємодії стають суттєвими, незважаючи на феромагнетну взаємодію у парах Fe–Ni й Ni–Ni та макроскопічний феромагнетний стан стопу в цілому.

На рисунку 7 зображено температурну залежність зведеної намагнетованості для стопів нікелю й заліза різного складу. Намагнетованість при заданій температурі збільшується зі збільшенням концентрації нікелю. Слід зазначити, що зі збільшенням вмісту заліза відбувається випрямлення кривої намагнетованості і порушується закон «відповідних станів», тобто поведінка кривих зведеної намагнетованості стопів з різним вмістом Fe не наслідуює єдину універсальну криву з наближенням до точки магнетного переходу T_c .

2.3.2. Точка Кюрі

Точку Кюрі T_c магнетного фазового переходу парамагнетик–феромагнетик (перехід 2-го роду) складно чітко поміряти через «розмит-

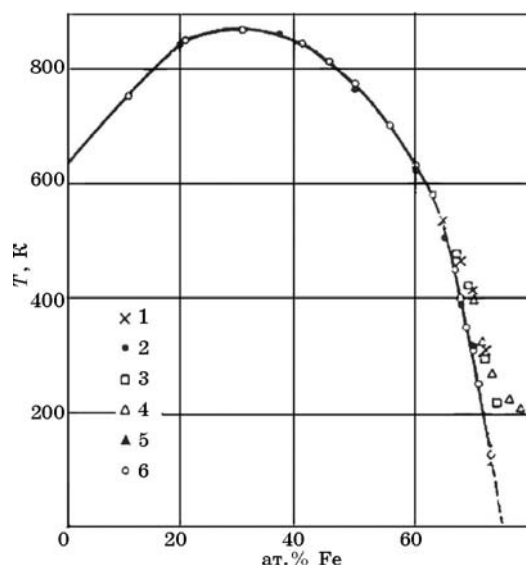


Рис. 8. Залежність температури Кюрі від концентрації атомів Fe $T_C(c_{Fe})$ у сплавах ГЦК-Ni-Fe [27]: 1 — [78], 2 — [32], 3 — [79], 4 — [80], 5 — [81], 6 — [27].

тям» фазового переходу; тому зазвичай її визначають шляхом екстраполяції кривої спонтанної намагнетованості $M(T)$ до перетину з температурною віссю.

Температуру Кюрі можна також знайти за допомогою мірювання теплоємності або електроопору, які демонструють аномальну поведінку поблизу цієї критичної точки.

Концентраційна залежність температури Кюрі сплавів ГЦК-Ni-Fe має максимум поблизу 27–30 ат. % Fe (рис. 8).

Теоретичні розрахунки, виконані у рамках наближення середнього «молекулярного» поля, якісно узгоджуються з експериментальними даними $\forall c_{Fe} \in (0; 0,6)$ (аналізу кривої $T_C(c_{Fe})$ див. у [45]). Але з наближенням до складів інварної області з'являються деякі невідповідності, зокрема, T_C зменшується до 0 К зі збільшенням c_{Fe} та зменшенням значень параметра кристалічної ґратниці $a(c_{Fe})$. У цій області концентрацій визначення точок Кюрі ускладнюється, з одного боку, «розмиттям» переходу парамагнетик–ферромагнетик, а з іншого боку, можливою «надчутливістю» системи до структурного перетворення $\gamma \leftrightarrow \alpha$ (чи $\gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma$), що не дозволяє досягнути тих концентрацій Fe, за яких T_C спадає до 0 К.

Теоретичну статистично-термодинамічну аналізу впливу можливих типів та ступеня атомового ладу на магнетний фазовий перехід сплавів ГЦК-Ni-Fe наведено в [45].

За експериментальними даними з визначення температури Кюрі метастабільних сплавів ГЦК-Ni-Fe (табл. 3) ступінь «хемічного» ла-

ТАБЛИЦЯ 3. Експериментально визначені значення температури Кюрі в залежності від стану ладу атомової підсистеми стопів ГЦК-Ni-Fe.

Тип стопу	T_c , К		Посилання
	впорядкована фаза (метастабільна)	невпорядкована γ -фаза (рівноважна)	
Ni ₃ Fe	—	863±3 (A1)	[26]
Ni ₃ Fe	943 (L1 ₂)	840 (A1)	[27]
Ni ₃ Fe	940 (L1 ₂)	871 (A1)	[30]
Ni ₃ Fe	954 (L1 ₂)	871 (A1)	[33]
Ni ₃ Fe	—	860 (A1)	[58]
Ni ₇₀ Fe ₃₀ -нано (середній розмір зерна \cong 20 нм)	—	728 (A1)	[61]
Ni ₇₀ Fe ₃₀ -нано (середній розмір зерна \cong 29 нм)	—	873 (A1)	[63]
NiFe	975 (L1 ₀)	775 (A1)	[27]
NiFe	816 (L1 ₀)	793 (A1)	[33]
Ni ₅₅ Fe ₄₅ -нано (середній розмір зерна \cong 39 нм)	—	833 (A1)	[63]
Ni ₄₅ Fe ₅₅ -нано (середній розмір зерна \cong 37,5 нм)	—	733 (A1)	[63]
Ni ₃₅ Fe ₆₅ -нано (середній розмір зерна \cong 39,5 нм)	—	693 (A1)	[63]

ду стопу істотно впливає на значення температури магнетного перетворення. Точки магнетних переходів T_c метастабільних впорядкованих стопів типу L1₂-Ni₃Fe й L1₀-NiFe перевищують T_c неспорядкованих стопів типу A1-Ni₃Fe і A1-NiFe приблизно на 100 К [27, 30, 45] та 100–200 К відповідно.

Кальориметричні міряння підтверджують вплив конфігураційного ладу на магнетні властивості, зокрема, на температуру Кюрі T_c . З рисунку 9 [30] видно, що, якщо система потрапила у метастабільний стан (а таке може статися, якщо швидкість нагрівання була достатньо високою) зі ступенем далекого атомового ладу за Горським–Бреггом–Вільямсом $S_{BW} = 0,60$ або $0,66$, то це різним чином вплине на значення T_c .

Температура Кюрі та температура Нееля інварних стопів знижуються лінійно з тиском (< 20 кбар) [41], що також є однією з характерних рис як феро-, так і антиферомагнетних інварів. Подібна залежність проявляється і в поведінці намагнетованости.

Натомість за великих значень тиску макроскопічний феромагнетизм зникає, і стає можливим виникнення антиферомагнетного ладу [41, 82].

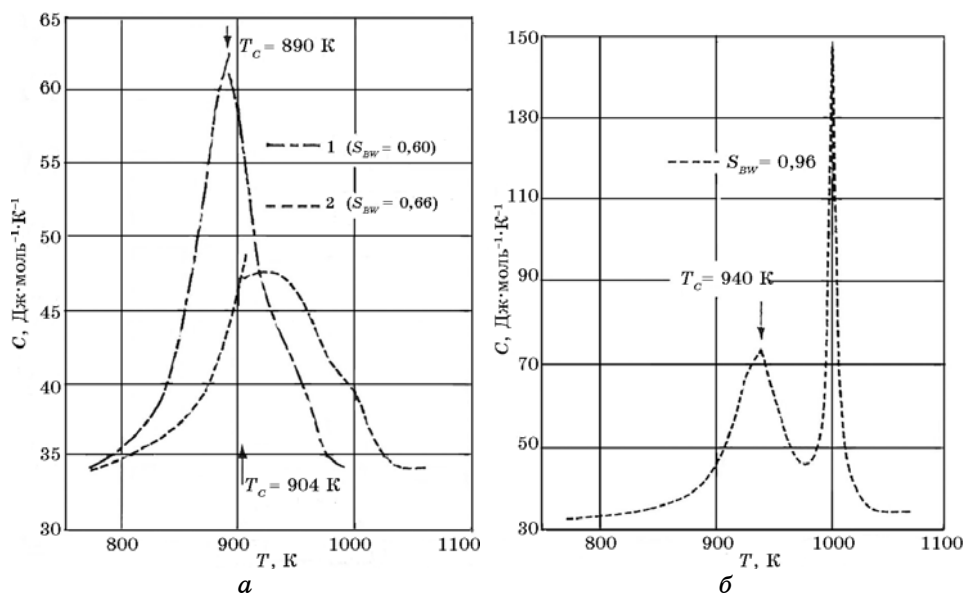


Рис. 9. Тепломісткість пермалойного ступу C у станах з різними ступенями далекого атомового ладу за Горським–Бреггом–Вільямсом S_{BW} [30]: (а) $S_{BW} = 0,60$ ($T_c = 890 \text{ К}$) та $S_{BW} = 0,66$ ($T_c = 904 \text{ К}$); (б) $S_{BW} = 0,96$ ($T_c = 940 \text{ К}$).

2.3.3. Інші магнетні властивості сплавів ГЦК-Ni-Fe

Об'ємна магнетострикція, яка пов'язана з коефіцієнтом термічного розширення, для інварних сплавів також проявляє аномальну поведінку: для феро- та антиферромагнетних інварних сплавів вона має значення, помітно вищі, аніж для інших магнетних сплавів. В інтервалі концентрацій, де коефіцієнт термічного розширення має мінімальні значення, об'ємна магнетострикція досягає своїх максимальних значень [41]. При наведенні зовнішнього магнетного поля, напруженість якого перевищує необхідну для досягання технічного насити, в інтервалі температур $T > T_c$ значення об'ємної магнетострикції збільшується зі збільшенням зовнішнього поля — явище *наведеної об'ємної магнетострикції*.

До характерних властивостей пермалойних сплавів можна віднести високі проникність, сталі магнетної анізотропії та магнетострикції, низьку коерцитивну силу та майже прямокутню форму петлі гістерези [48, 49, 83].

Криві *проникності* мають максимум поблизу складу 79 ат.% Ni і помітно змінюються під впливом термічної обробки: максимум підвищується після швидкого охолодження та магнетного відпалу (що також змінює форму петлі гістерези). Зазначений максимум проникності лежить між концентраціями з нульовими значеннями

магнетокристалічної анізотронії (K) та *монокристалічної магнетострикції* (λ). Таку поведінку можна пояснити, використовуючи ідеї теорії домен: коли $K = 0$ та відсутні дефекти, поворот домен буде відбуватися відносно легко, що спричинить великі значення сприйнятливості; якщо ж $\lambda = 0$, то опір зміщенню домен є незначним, що знову викликає високі значення сприйнятливості [48].

Термічна обробка також впливає на параметри *магнетної анізотронії*, які мають менші значення (більш негативні) для повільно охолоджених стопів. При концентраціях поблизу складу Ni_3Fe з'являється глибокий мінімум. Магнетострикція змінюється з термічною обробкою у вузькому інтервалі концентрацій 68–81 ат. % Ni. Виявилось, що впорядковані стопи є природньо більш анізотропними, аніж неупорядковані; для стопів ГЦК-Ni-Fe із вмістом Ni поблизу 73 ат. % λ_{111} і λ_{100} ([111] та [100] — це напрямки легкого магнетування) майже однакові, що знов-таки свідчить про вплив стану атомового ладу на магнетні властивості.

3. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАГНЕТНИХ СТОПІВ

Теоретичне моделювання термодинамічно рівноважних та кінетичних властивостей стопів Ni-Fe важливе, головним чином, через те, що експериментальні дослідження за деяких умов є неможливими або занадто «дорогими» з точки зору практичної реалізації. Насамперед, можна навести приклад дослідження феномену впорядкування в цих стопах, який за великих концентрацій заліза експериментально дослідити важко, тому що повільність дифузійних процесів за реальних умов не дозволяє одержати зразки зі сформованою впорядкованою (над)структурою. У той же час, моделювання дозволяє дослідити як ідеально впорядкований стоп, так і стоп за наявності лише близького атомового ладу, тобто за умов близьких до лабораторних. Моделювання також дозволяє дослідити структури, які формуються за різних температур і тисків, визначити яким чином відбувається формування тих чи інших структур з часом, визначити як рівноважні, так і нерівноважні характеристики системи (структурні, механічні, магнетні) за різних умов, оцінити оптимальні енергетичні параметри.

Різноманітність відомих теоретичних моделей дозволяє виконувати дослідження у різних часових масштабах, — від пікосекунд до секунд, — та за різних розмірів систем, — від кількох атомів до мільйонів атомів. Методики, що можуть бути застосовними до конкретної системи, визначаються метою дослідження, властивостями, які піддаються вивченню, та характеристиками самої системи.

У цьому розділі буде наведено кілька метод, які часто використовуються для дослідження систем, подібних до Ni-Fe, тобто для сис-

тем, які мають тенденцію до формування впорядкованих структур і виявляють магнетний лад. Описані методи були застосовані різними спеціалістами до системи ГЦК-Ni-Fe для дослідження як фазової діаграми стопу, так і кінетичних процесів у ньому. Деякі з них можна поєднати між з собою, і таким чином надається можливість самоузгоджено досліджувати систему. Результати моделювань зазвичай використовують для порівняння з наявними експериментальними даними і прогнозування поведінки систем в цілому.

3.1. Моделювання рівноважної статистичної термодинаміки

Нижче будуть описані моделі, які були успішно використані для дослідження рівноважної термодинаміки стопів ГЦК-Ni-Fe, розрахунків фазової діаграми та оцінювання енергетичних параметрів міжатомових взаємодій.

3.1.1. Феноменологічні моделі і методи самоузгодженого поля

Для дослідження умов, за яких можлива реалізація інварних та елінварних ефектів, у роботах [84, 85] автори використали класичний макроскопічний термодинамічний підхід, базуючись на моделю Дебая-Грюнаїзена та феноменологічній теорії Ландау фазових переходів 2-го роду. Авторами було зазначено, що явне врахування магнон-фононних взаємодій є визначальним фактором для опису зазначених ефектів.

Інший феноменологічний модель, запропонований в огляді [47], також використаний авторами для пояснення інварного ефекту та дослідження впливу магнетооб'ємних ефектів. Виходячи з виразів для визначення термодинамічних потенціалів, вдалося теоретично дослідити вплив фононів, флюктуацій намагнетованості і об'ємних дефектів, неоднорідностей складу та магнетного стану. Результати запропонованого феноменологічного моделю були успішно апробовані на експериментальних даних. Загалом, автори зазначили складність інварної проблеми й те, що для побудови мікроскопічної теорії магнетооб'ємних взаємодій необхідно брати до уваги нештивність магнетних моментів, проміжну валентність, взаємний зв'язок флюктуацій спінів та зарядів. Також було виявлено, що неоднорідність магнетної структури у таких стопах тісно пов'язана зі статистичними флюктуаціями складу, які впливають на магнетний стан через залежність від складу намагнетованості.

Для дослідження стопів, в яких магнетизм відіграє важливу роль у поведінці систем, та їхніх фазових діаграм Інден [86] запропонував напівемпіричний *формальний модель* магнетного внеску у впорядкування. Цей модель базується на визначенні тепломісткості, від якої

шляхом інтегрування можна перейти до інших термодинамічних функцій. Запропонований модель може застосовуватися разом з наближенням Горського–Брегга–Вільямса [1–6]. Використовуючи це наближення, яке ще називають наближенням *середнього поля*, Інде-ну вдалося поєднати внески як магнетного, так і конфігураційного ладів та побудувати декілька модельних фазових діаграм для різних наборів значень параметрів взаємодій та спінових чисел. (Наближення середнього поля можна успішно використовувати в якості нульового та для визначення асимптотично якісної оцінки рівноважних параметрів системи через похідні вільної енергії.)

За умови сталого тиску p та об'єму V можна визначити конфігураційнозалежну частину Гельмгольцевої вільної енергії як

$$F_{\text{conf}} = U_{\text{conf}} - TS_{\text{conf}} = (U_{\text{chem}} + U_{\text{magn}}) - T(S_{\text{chem}} + S_{\text{magn}}),$$

де U_{conf} — конфігураційна внутрішня енергія, що складається з внутрішніх енергій атомової (U_{chem}) і магнетної (U_{magn}) підсистем, T — абсолютна температура, S_{conf} — конфігураційна ентропія, що є сумою ентропій атомової (S_{chem}) та магнетної (S_{magn}) підсистем відповідно. Запис виразу для конфігураційнозалежної частини вільної енергії у такій формі вже включає конфігураційні внески для термодинамічних потенціалів обох взаємодіючих підсистем — атомової й магнетної. Явні вирази для F_{conf} можливих (над)структур заміщення типу $L1_2\text{-Ni}_3\text{Fe}$, $L1_0\text{-NiFe}$ та $L1_2\text{-NiFe}_3$ наведено в [45] (див. бібліографію там). Суттєвою перевагою цього підходу є можливість з відносною легкістю кількісно дослідити окремо вплив кожного з внесків на властивості модельної системи: фазову діаграму, температури фазових перетворень, поведінку параметрів порядку та ін.

Більш спрощені варіанти наближення середнього (самоузгодженого) поля були також використані багатьма іншими спеціалістами [1–6, 87–91] для дослідження взаємного впливу конфігураційного та магнетного ладів у стопах з ОЦК- і ГЦК-ґратницями із врахуванням різних значень параметрів взаємодій та спінових чисел; у тому числі наближення було протестовано на стопах Ni-Fe [76, 92–96, 115]. В результаті вдалося встановити, що магнетизм здатен впливати на температуру фазового перетворення лад–безлад, підвищуючи або зменшуючи її значення в залежності від розглядуваної системи. Показано [45], що у випадку стопів ГЦК-Ni-Fe магнетизм сприяє конфігураційному впорядкуванню, підвищуючи Курнакову точку (приблизно на 100 К для всіх відомих (над)структурних станів стопу). Також можна зазначити істотний вплив ступеня атомового ладу на стан магнетного ладу, який проявляється, наприклад, у поведінці спонтанної намагнетованості у точці фазового перетворення лад–безлад: відбувається стрибок магнетних характеристик (див. аналізу в [45]). Таким чином, наближення (середнього) самоу-

згодженого поля дозволяє визначити фізично і встановити кількісно, що взаємний вплив магнетної та атомової підсистем відповідальний за притаманні унікальні властивості стопів ГЦК-Ni-Fe.

З використанням методи (середнього) самоузгодженого поля поведінку атомової підсистеми стопів взагалі-то визначається через ймовірності заміщення вузлів атомами різних сортів і відповідні параметри міжатомових взаємодій (у найпростішому наближенні — ефективно парні). В результаті вдається в явній формі записати вирази для конфігураційнозалежної частини вільної енергії магнетних стопів і, в кінцевому рахунку, кількісно оцінити значення параметрів ладу для магнетної й атомової підсистем та побудувати діяграму станів (включаючи критичні точки) [45].

Отже, для опису статистичної термодинаміки бінарного стопу, як правило, використовують Гамільтоніян Ізінгового типу [4, 5]:

$$H \approx H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \sum_{\alpha, \beta} W^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_{\alpha}(\mathbf{r}) C_{\beta}(\mathbf{r}'), \quad (2)$$

де $W^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — енергетичні параметри «парної» (ефективно парної) взаємодії між атомами типу α і β , які розташовані у вузлах \mathbf{r} і \mathbf{r}' . Кінетичний та інші конфігураційнонезалежні внески включено у H_0 . Псевдоспінові змінні $c_{\alpha}(\mathbf{r})$ ($c_{\beta}(\mathbf{r}')$) представляють собою випадкові функції заміщення, що описують атомарні конфігурації в стопі:

$$C_{\alpha}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{якщо вузол } \mathbf{r} \text{ зайнятий атомом сорту } \alpha, \\ 0 & \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (3)$$

Вважатимемо, що кожний вузол кристалічної ґратниці зайнятий якимсь одним атомом, і, отже, змінні $C_{\alpha}(\mathbf{r})$ є взаємозалежними:

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha}(\mathbf{r}) = 1. \quad (4)$$

Методу «молекулярного» (ефективного середнього) поля також було застосовано для дослідження магнетних характеристик стопів Ni-Fe [27, 98–100]. У кожній з цих робіт автори визначили концентраційну залежність температури Кюрі, дослідили намагнетованість і проаналізували значення параметрів магнетних взаємодій з урахуванням гіпотези про антиферромагнетизм γ -Fe. Використовуючи такий підхід, враховуючи векторну природу спінів, статистичну термодинаміку магнетної конфігурації бінарного стопу можна визначити в термінах спінових змінних $\{S_{\alpha}(\mathbf{r})\}$ ($\{S_{\beta}(\mathbf{r}')\}$) для атомів типу α (β) за допомогою Гайзенбергового Гамільтоніяна [37, 38]:

$$H_{\text{magn}} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}_{\beta}(\mathbf{r}')), \quad (5a)$$

де $J^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — це енергетичні параметри парної магнетної взаємодії між атомами сортів α і β (з відповідними векторами спінових моме-

нтів), що розташовані у вузлах \mathbf{r} та \mathbf{r}' . З урахуванням додаткового ступеня вільності, пов'язаного з випадковістю конфігурування в «хемічній» підсистемі атомів-носіїв локалізованих магнетних моментів, але в наближенні ефективного середнього («молекулярного») поля для спрощувального Ізінгового моделю (з відповідними значеннями скалярних спінових чисел $\{S_\alpha(\mathbf{r})\}$ атомів у вузлах $\{\mathbf{r}\}$ ґратниці) цьому Гамільтоніану можна надати наступного вигляду [4, 45, 82, 95, 96, 101, 123]:

$$H_{\text{magn}} \cong \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_\alpha(\mathbf{r}) C_\beta(\mathbf{r}') S_\alpha(\mathbf{r}) S_\beta(\mathbf{r}'). \quad (56)$$

Такий підхід було використано для дослідження стопів як з одним, так і з двома магнетними атомами: ОЦК-Fe-Al, ОЦК-Fe-Co, ГЦК-Ni-Fe [27, 45, 87–96, 101, 102].

Розвинена А. Г. Хачатуряном [4, 5] метода статичних концентраційних хвиль дозволила спростити статистичний опис атомарної конфігурації стопу і, як результат, пов'язати опис процесів впорядкування стопів з енергетичними параметрами міжатомових взаємодій. Використовуючи такий підхід у поєднанні з Вейссовою теорією «молекулярного» поля [37, 38], можна побудувати ефективний модель систем, в яких важливу роль відіграють як спінова, так і атомарна конфігурації [27, 45, 82, 95, 96, 101, 102]. Важливою проблемою у такій постановці є визначення енергетичних параметрів міжатомових взаємодій («електрохемічних», магнетних чи то «деформаційно-індукованих»), які, у свою чергу, прямо пов'язані з відповідними температурами фазових перетворень. У роботах [4, 5, 45, 101, 102] продемонстровано, що значення параметрів взаємодій (часто й з урахуванням «деформаційно-індукованого» та/або магнетного внеску [45]) можна визначити з експериментальних даних стосовно пружнього розсіяння Рентгенових променів або теплових нейтронів шляхом застосування співвідношень типу відомої формули Кривоглаза–Клеппа–Мосса [7, 45, 82, 95, 96, 101, 102]:

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}) \propto |\varphi(\mathbf{k})|^2 \frac{c(1-c)}{1 + c(1-c) \tilde{w}(\mathbf{k})/(k_B T)}, \quad (7)$$

яка пов'язує розподіл (по оберненому простору квазіхвильових векторів \mathbf{k}) інтенсивності $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k})$ випромінення, що дифузно розсіюється через близький атомовий лад, з Фур'є-компонентами енергій «змішання», які визначаються через повні енергії взаємодії у парах атомів як $\tilde{w}(\mathbf{k}) = \tilde{W}^{AA}(\mathbf{k}) + \tilde{W}^{BB}(\mathbf{k}) - 2\tilde{W}^{AB}(\mathbf{k})$ у найпростішому наближенні; $\varphi(\mathbf{k})$ — «ефективний» фактор розсіяння, що залежить від різниці $f_A(\mathbf{q}) - f_B(\mathbf{q})$ атомових факторів розсіяння атомів сортів A і B бінарного стопу заміщення $A_{1-c}B_c$; c — відносна частка (концентрація) атомів одного з цих двох компонентів. Зазначимо, що $\tilde{w}(\mathbf{k})$ для повних енергій «змішання» у формулах типу (7) можна представи-

ти у вигляді суми трьох складових, а саме, близькосяжних «електрохімічних» і магнетних енергій «змішання» та далекосяжної «деформаційно-індукованої» енергії «змішання» [45].

Завдяки формулам типу (7) вдається оцінити параметри міжатоомової взаємодії, що має взагалі-то необмежений радіус дії, враховуючи її не лише у першій чи декількох близьких координаційних сферах, а у «нескінченній» кількості координаційних сфер.

Визначення ж параметрів магнетних взаємодій, як правило, здійснюється шляхом теоретичної апроксимації експериментально визначеної залежності температури Кюрі від складу $T_C(c_{Fe})$.

Комбінація метод самоузгодженого та «молекулярного» полів у поєднанні з напівемпіричною оцінкою параметрів «електрохімічних» взаємодій поряд з напівфеноменологічною оцінкою параметрів «деформаційно-індукованої» і магнетних взаємодій атомів дозволяє достатньо точно спрогнозувати фазову діаграму стопів ГЦК-Ni-Fe [45].

У роботах [45, 82, 95, 96] із використанням різних статистично-термодинамічних наближень виконано відповідне моделювання і одержано фазову діаграму. Так, наприклад, фазова діаграма, побудована в [45] (рис. 10), добре узгоджується з наведеною на рис. 1 експериментально одержаною фазовою діаграмою. Авторами [45] було

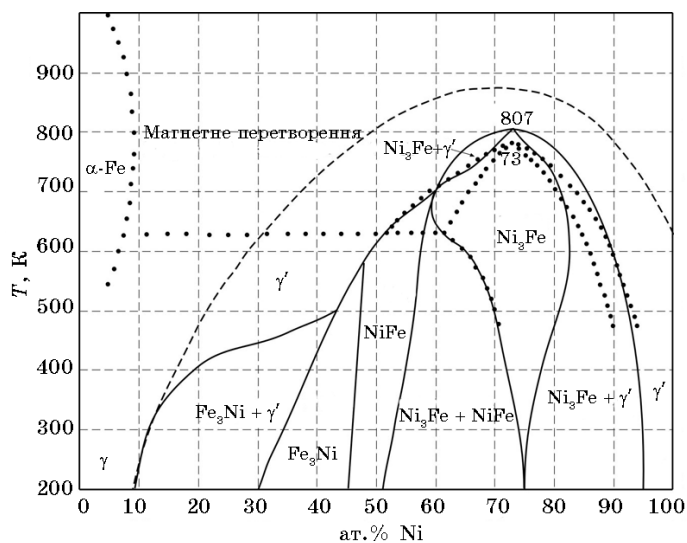


Рис. 10. Фазова діаграма стопів ГЦК-Ni-Fe, побудована у рамках наближень самоузгодженого та «молекулярного» полів (суцільні лінії — рівноважні перетворення лад-безлад, пунктирна лінія — магнетні фазові переходи) [45]; γ' — ферромагнетна, а γ — парамагнетна близьковпорядковані ГЦК-фази; — лінії («нерівноважних») фазових перетворень лад-безлад згідно з рис. 1.

спрогнозовано її низькотемпературну область ($T < 400$ К), що, як було зазначено, неможливо здійснити експериментально через малу дифузійну рухливість компонентів стопу за низьких температур.

Слід також зазначити, що є й інші варіанти методи середнього поля. Наприклад, Ранкурт та ін. [97] запропонували застосування кластерної методи до стопів ГЦК-Ni-Fe у широкому інтервалі концентрацій та структурних станів ($L1_2$ -Ni₃Fe, $L1_0$ -NiFe, $L1_2$ -Fe₃Ni). На думку авторів [97], зазначений підхід дозволяє краще за інші моделі врахувати ефекти локального оточення. З іншого боку, усі кластерні моделі (див., наприклад, аналізу далі в п. 3.1.2) обмежуються параметрами міжатомових взаємодій у доволі обмеженому наборі координаційних сфер (найчастіше у першій координаційній сфері), що неприпустимо до опису стопів типу ГЦК-Ni-Fe і з урахуванням результатів роботи [45] робить ряд висновків авторів [97] сумнівними.

3.1.2. Метода варіації кластерів

Крім наближення середнього поля, для статистично-термодинамічних досліджень широко застосовується *метода варіації кластерів*, яка представляє собою ієрархічну схему для розрахунку конфігураційних внутрішньої енергії й ентропії систем Ізінґового типу. На відміну від метод самоузгодженого чи середнього самоузгодженого полів, у методі варіації кластерів явно враховуються два типи кореляційних внесків до вільної енергії, а саме, далекого і близького ладів. Фундаментальною ідеєю цієї методи є представлення вільної енергії через ймовірності зустріти кластери, сформовані вузлами кристалічної ґратниці та заміщені атомами різних сортів. Мінімізація вільної енергії за цими ймовірностями дозволяє самоузгоджено визначити їх значення. У піонерських роботах Р. Кікучі [104] викладено основи цієї методи, яка, за словами самого автора, подібна до метод Кірквуда, Бете та Крамерса-Ваннье і у граничних випадках збігається з ними (див. [104–106] та бібліографію в них).

Через відсутність у методі варіації кластерів універсального виразу для визначення ентропії необхідно наперед визначити типи кластерів, які будуть використовуватися у застосованому наближенні. Чим більший розмір вибраного кластеру, тим більш віддалених атомів кореляції беруться до уваги і, очевидно, тим кращим стає апроксимація. Для ГЦК-структур виділяють наступні кластери: вузол, ребро, трикутник, тетраедр і октаедр — це так зване наближення тетраедрів-октаедрів [92, 104–108], в якому кількість конфігурацій у неупорядкованому стопі можна визначити за наступною формулою [111]:

$$\Omega_{\text{dis}} = \frac{\{\text{трикутник}\}^8 \{\text{вузол}\}}{\{\text{ребро}\}^6 \{\text{тетраедр}\}^2 \{\text{октаедр}\}}. \quad (8a)$$

Фігурними дужками позначено добуток факторіалів наступного вигляду:

$$\{\text{кластер}\} = \prod_J [Nx_n(J)]!, \quad (86)$$

де $x_n(J)$ — ймовірність виняткового розташування атомів (сортів α та β) у кластері обраного типу, що складається з n вузлів; J позначає множину значень змінних заміщення Ізінґового типу у кожному вузлі (+1; -1) для атомів сорту α (або β) (всього маємо 2^n таких множин); N — загальна кількість вузлів кристалічної ґратниці.

Ймовірності кластерів пов'язані з кореляційними функціями, а диференціювання вільної енергії за кореляційними функціями дозволяє одержати інформацію про них у рівноважному стані системи, тобто охарактеризувати як льокальні атомарні конфігурації (близький лад), так і далекосяжні заміщення вузлів (далекий лад).

Визначення конфігураційної внутрішньої енергії стопу виконується через розвивання кластерів [109] за означеними кореляційними функціями $\{\xi_n^{(k)}\}$:

$$U_{\text{conf}} = \sum_n \sum_k \omega_n^{(k)} w_n^{(k)} \xi_n^{(k)} - c_A U_A^\emptyset - c_B U_B^\emptyset, \quad (8в)$$

де $\omega_n^{(k)}$ — число кластерів на один вузол типу (n, k) чи координаційне число; $w_n^{(k)}$ — енергетичні параметри «ефективних» взаємодій у кластері; другий і третій доданки визначаються лише питомими внутрішніми енергіями кристалів чистих компонентів A і B . У (8в) параметри «ефективних» взаємодій містять всю інформацію про стоп, що можна одержати, наприклад, з першопринципних розрахунків повної енергії; для їх розрахунку часто використовують методи, інкорпоровані у розрахункові пакети CALPHAD, VASP та ін.

Наведений вираз для внутрішньої енергії не є універсальним; зокрема, різними спеціалістами застосовуються розрахунки з потенціалами Леннард-Джонса [110], Морзе [54, 55, 111, 112], за класичною Ізінґовою формулою [114] тощо. Врахування ефектів коливань кристалічної ґратниці можливе за допомогою коригувальних доданків у виразі для вільної енергії, наприклад, поліноміальних членів у формі Редліха-Кьюстера [109], з використанням моделю Дебая-Грюнайзена у квазігармонічному наближенні [54, 55, 111, 112] або модифікованої методи варіації кластерів з континуальними зміщеннями [113]. Як показують результати цих досліджень, коливання ґратниці можуть впливати на значення температур перетворення лад-безлад та стійкість неупорядкованої фази.

Метода варіації кластерів також дозволяє врахувати внесок магнетної підсистеми, що було доведено на прикладі досліджень стопів як з одним, так і з двома магнетними компонентами [107, 108]. Врахування магнетної складової здійснювалося за допомогою Ізінґового

або Гайзенберґового моделів, а в результаті, як і в моделю середнього самоузгодженого поля (див., зокрема, [45]), вдалося довести істотний вплив магнетної підсистеми на значення температури перетворення лад-безлад та на асиметрію фазової діаграми щодо максимуму температури Кюрі $T_C(c_{Fe})$ (рис. 10). Врахування ефектів близького атомового ладу вище Курнакової точки дозволило виявити його вплив на температуру Кюрі, яка у відповідних стопах ГЦК-Ni-Fe має вищі значення у порівнянні зі стопами, де «хемічний» близький лад взагалі не враховувався. Приклад фазової діаграми, одержаної за допомогою методи варіації кластерів у [114], наведено на рис. 11.

Слід зазначити, що, як і за допомогою методи середнього самоузгодженого поля [45], так і за допомогою методи варіації кластерів (а саме, її оберненої версії [116]), параметри немагнетних взаємодій можна розрахувати й за експериментальними даними про розсіяння випромінення. Авторами [114–116, 119] зазначається важливість усвідомлення залежності параметрів взаємодій (як «електрохемічних» і «деформаційно-індукованих», так і магнетних) від концентрації стопу та зовнішніх умов (температури або тиску), що здатні впливати на параметри ґратниці і, таким чином, на параметри взаємодії. У [116] також зауважується необхідність врахування параметрів взаємодій не лише у 1-й координаційній сфері, а й між більш віддаленими сусідами (хоча б у 2-й–4-й сферах включно).

Врахування параметрів взаємодій можна також виконувати в рамках модифікованої версії методи варіації кластерів — так званої *методи варіації кластерних полів* [117–119], яка є застосовною й до систем з сильними взаємодіями. Успішне використання такої

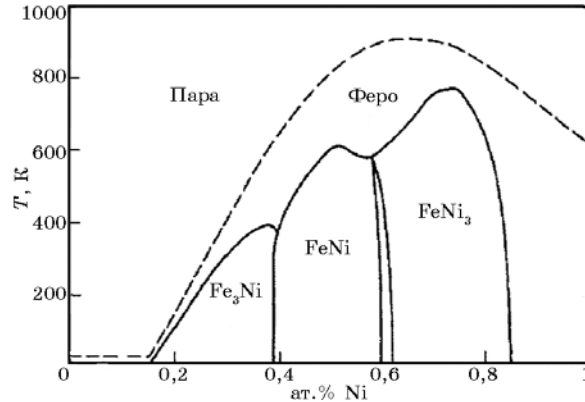


Рис. 11. Фазова діаграма стопів ГЦК-Ni-Fe, побудована за допомогою методи варіації кластерів [114]. «Феро» — макроскопічно феромагнетна, а «Пара» — парамагнетна близько впорядковані фази відповідно. Феромагнетні фази типу $FeNi_3$, $FeNi$ й Fe_3Ni атомовоупорядковані за надструктурними типами $L1_2$, $L1_0$ і $L1_2$ відповідно.

методи було продемонстровано у серії відомих праць Ваксом та співавторами на прикладі стопів ГЦК-Ni-Fe, ГЦК-Ni-Al та ін. у порівнянні з результатами, одержаними за стандартними методами варіації кластерів і середнього самоузгодженого поля.

3.1.3. Метода Монте-Карло

Важливе місце серед метод комп'ютерного моделювання займає *метода Монте-Карло*, яка є методою стохастичних симуляцій і базується на теорії Маркових процесів [34–36]. Внаслідок відсутності поняття пам'яті у Маркових ланцюгах, статистичні властивості досліджуваної системи у майбутньому визначаються за її теперішнім станом, незважаючи на «минуле». Під час таких симуляцій генерується деяка послідовність станів системи, перехід між якими відбувається згідно з наперед визначеним алгоритмом (наприклад, алгоритмами Метрополіса [120], Гльобера [34, 35] та ін.). Серед переваг такої методи можна відзначити її відносну простоту та можливість враховувати параметри взаємодій, одержані за допомогою розрахунків *ab initio*; до недоліків її можна віднести переоцінку ефектів флюктуацій за високих температур.

Дослідження термодинамічних величин (наприклад, внутрішньої енергії, параметрів ладу, тепломісткості, сприйнятливості та ін.) відбувається шляхом статистичного усереднення їх значень у вибраному ансамблі. Шляхом інтегрування можна дослідити поведінку вільної енергії системи. Фазову діаграму можна побудувати, використовуючи симуляції у канонічному або великому канонічному ансамблях, де відповідно підтримуються сталими концентрація чи хемічний потенціал системи [34, 35, 92]. Суттєвою перевагою методи Монте-Карло є врахування статистичних флюктуацій термодинамічних величин та близького ладу, що, в свою чергу, при вдалому визначенні параметрів міжатомових взаємодій дозволяє оцінити адекватні значення температур фазових перетворень.

Як і у попередніх моделях, дослідження стопу за методою Монте-Карло починається з вибору Гамільтоніяна. Для опису атомарної конфігурації стопів найчастіше використовують Ізінгів Гамільтоніяна (див., наприклад, формулу (2)). У свою чергу, магнетну підсистему можна описати також Ізінговим Гамільтоніяном або ж більш загальним Гайзенберговим Гамільтоніяном, який враховує векторну природу спінів (див., наприклад, формули (5)).

Дослідження стопу ГЦК-Ni-Fe, в якому атомарна конфігурація пов'язана зі спіноюю, складалося з послідовної аналізи авторами [45, 93, 94, 121–123] кожного з внесків у взаємодію та їх взаємочину. Ранкурт із співавторами [97, 121, 122] присвятив значну кількість праць моделюванню цього стопу; в них розглянуто магнетний лад у інварних стопах і розглянуто ідею про фрустрацію льокальних мо-

ментів, досліджено взаємочин атомового і магнетного порядків у кожній з впорядкованих фаз типу $L1_2$ -Ni₃Fe, $L1_0$ -NiFe, $L1_2$ -Fe₃Ni; із застосуванням моделювання за методом Монте-Карло в ізотермічно-ізобарному ансамблі з потенціалом Леннард-Джонса в якості немагнетного внеску було оцінено параметри сумарних міжатомових взаємодій між найближчими сусідами для стопів інварного складу через порівняння з експериментальними даними досліджень відповідних тонких плівок [122].

Серед інших робіт можна виділити праці Тейлора, Джьорфі та ін. [93, 94], в яких зосереджено увагу на дослідженні стопів пермалойних (типу Ni₃Fe) і елінварних (типу NiFe) складів; для моделювання магнетної підсистеми авторами було протестовано Ізінгів та Гайзенбергів моделі, причім останній природньо виявився кращим у описі близького ладу. Також було промодельовано багатошарову плівку Ni/Fe [124] із врахуванням феромагнетизму ніклю й антиферомагнетизму заліза; у результаті виявлено відмінність температур Кюрі макроскопічно однорідного масивного стопу та багатошарової плівки, а також відмінність у поведінці їхніх намагнетованостей за низьких температур.

Із застосуванням моделювання за методом Монте-Карло можна спрогнозувати фазову діаграму стопу і порівняти її з експериментальними даними та діаграмами, розрахованими за допомогою інших метод. Результати, одержані за допомогою методи Монте-Карло, часто добре узгоджуються з результатами розрахунку за методом варіації кластерів та експерименту. Зокрема, авторами [123] було використано Ізінгів Гамільтоніян для моделювання «хемічної» підсистеми, а Гайзенбергів Гамільтоніян — для моделювання магнетної конфігурації; аналізу фазової діаграми було здійснено за допомогою симуляції «відпалу» стопів різних концентрацій, загартованих від температур, вищих за точку Кюрі, до температур, близьких до нульової (частину діаграми, змодельовану для пермалойних стопів [123], наведено на рис. 12). Також авторами було досліджено вплив зовнішнього магнетного поля на температуру Курнакова; в результаті було виявлено, що вона підвищується зі збільшенням магнетного поля, що в черговий раз доводить взаємочин атомового і магнетного ладів.

За допомогою методи Монте-Карло можна досліджувати близький лад у стопах і таким чином, зокрема, оцінювати параметри міжатомової взаємодії. Відповідний алгоритм було запропоновано Геленом і Коеном [125]; він ґрунтується на використанні даних про параметри Уоррена-Кавлі з експериментів з пружного дифузного розсіяння Рентгенових променів або теплових нейтронів. Таку ж методи було використано для стопів ГЦК-Ni-Fe [126] і в результаті вдалося відтворити атомарні конфігурації, що відповідають експериментальним картинам розподілу (в оберненому просторі) інтенсивности дифузного розсіяння.

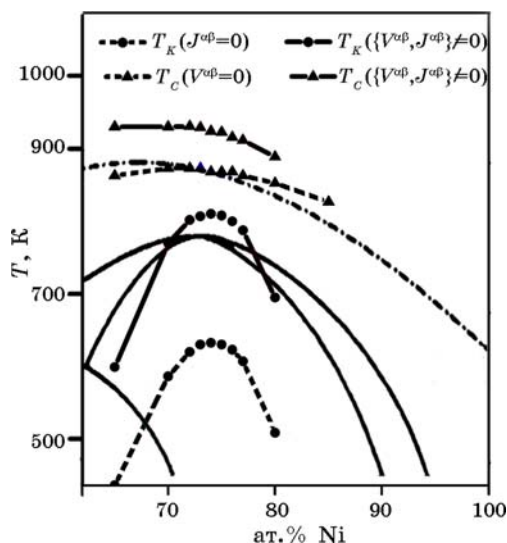


Рис. 12. Фазова діаграма стопів ГЦК-Ni-Fe пермалойних складів, змодельована за допомогою методи Монте-Карло [123]. На рисунку зображено результати моделювань з врахуванням магнетних і «хемічних» типів взаємодій одночасно та кожного внеску окремо ($V^{\alpha\beta}$ — «хемічні» парні взаємодії, $J^{\alpha\beta}$ — магнетні парні взаємодії; $\alpha, \beta = \text{Fe, Ni}$).

Метода Монте-Карло також застосовувалася для з'ясування механізму переходу між високоспіновим (HS) і низькоспіновим (LS) магнетними станами атомів заліза в інварних стопів. Такахаші [127] запропонував модель, який, окрім наявності двох спінових станів, також враховує внесок фононів, роль яких для такого переходу, на думку автора, виявляється доволі важливою. У рамках запропонованого моделю переход між HS - і LS -станами пояснюється зростанням об'єму через «розмиття» кристалічної ґратниці. Подібний модель було використано Грюнером та співавторами [128], які дослідили моноатомовий кристал і бінарний стоп, враховуючи вплив атомового ладу та пружних ефектів. Автори зазначили, що врахування неупорядкованої атомарної конфігурації й антиферомагнетних взаємодій між атомами заліза є важливим і забезпечує прийнятну узгодженість при порівнянні одержаних результатів з експериментальними даними, а задля більшої вірогідності результатів у майбутніх дослідженнях бажано було б враховувати залежність параметрів взаємодій від міжатомових відстаней, а особливо між атомами заліза.

Обернену методу Монте-Карло і, зокрема, її лінеаризовану версію [129], як і описані раніше методи, можна також використати для оцінювання енергетичних параметрів міжатомових взаємодій. Запропонована Ліветом [129] лінеаризована обернена метода Монте-

Карло дозволяє, виходячи з експериментальних даних про дифузне розсіяння Рентгенових променів або теплових нейтронів, одержати значення параметрів парних взаємодій атомів для декількох координаційних сфер (у загальному випадку кількість сфер визначається набором відомих параметрів близького ладу Уоррена–Кавлі), адекватно враховуючи флюктуаційні ефекти. У зазначеній роботі автором було проаналізовано характеристики стопу ГЦК-Ni₃Fe і відзначено, що параметри взаємодій не можуть бути сталими величинами при зміні температури через взаємочин «хемічної» і магнетної підсистем. Також, як виявилось [129], для опису близького атомового ладу у досліджуваному стопі з належним рівнем точності суттєвим є врахування міжатомових взаємодій між віддаленими сусідами (зокрема, взаємодій до 4-ї координаційної сфери включно).

3.1.4. Методи розрахунку з перших принципів *ab initio*

В якості параметрів взаємодій, що фігурують у наведених вище методиках моделювань, маємо використовувати значення, одержані за допомогою першопринципних розрахунків (*ab initio*). Але, як правило, розрахунки *ab initio* застосовують для дослідження властивостей електронної структури стопів, параметрів їх ґратниць, модулів пружності, енергій основних станів, стабільності фаз за температури у 0 К, і це є основним недоліком відповідних методик.

Фізико-математичний апарат цього підходу ґрунтується на адіябатичному наближенні Борна–Оппенгайма, що дозволяє застосовувати рівняння Шредингера для хвильової функції електронної підсистеми незалежно від часу. Для розрахунку електронних властивостей конденсованої речовини найпопулярнішою є теорія функціоналу густини (DFT) [130, 131], що оперує поняттям одноелектронної густини (one-electron density) $\rho(\mathbf{r})$. Для визначення її розподілу застосовною виявилась система рівнянь Кона–Шема [131]:

$$\hat{H}\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\alpha}\phi_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha(\text{occup})} |\phi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

(у Ридберґових атомових одиницях); тут \hat{H} — ефективний Гамільтоніан Кона–Шема, $v(\mathbf{r})$ — ефективний одноелектронний потенціал, $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ — одноелектронна хвильова функція, що відповідає енергії стану α . У формулі (9) сума береться за всіма зайнятими станами α .

Серед метод розв’язання рівнянь Кона–Шема можна виділити ті, що базуються на визначенні Гамільтоніяна чи на визначенні хвильових функцій (наприклад, обчислювальні методології псевдопотенціалу чи приєднаних пласких хвиль (APW)), та ті, що базуються на використанні Грінових функцій (методи Коррінґи–Кона–Ростокера (KKR), точних МТ-орбіталей (EMTO) та лінійних МТ-орбіталей (LMTO)). Для дослідження невпорядкованих стопів часто

застосовують наближення когерентного потенціалу (CPA) або методу надкомірки (Supercell). Остання, в свою чергу, потребує визначення можливих атомарних конфігурацій, що може бути зроблено за допомогою явного задання комірок спеціальних квазіструктур. Важливою проблемою є визначення обмінно-кореляційних енергій, для чого часто застосовують наближення льокальної густини (LDA), методу зануреного атома (EAM), наближення узагальненого градієнту (GGA), наближення льокального електронного газу Ері (LAG, LAA) тощо. Якщо, окрім (не)впорядкованої атомарної конфігурації, досліджуваній стоп має магнетний лад, то застосовують наближення льокальної спінової густини (LSDA). Також використовують наближення, де фіксується певний магнетний стан (FSM): антиферомагнетний (AFM), феромагнетний (FM), парамагнетний (PM або DLM) чи зовсім невпорядкований (NM, коли навіть близький лад у розташуванні некомпенсованих магнетних моментів вважається відсутнім). Стислий опис вище зазначених метод можна знайти в огляді [132].

Для визначення ефективних енергій взаємодій, яких включено у Гамільтоніан, використовують методу Коннолі–Вільямса [133], методу $S^{(2)}$ [134], методу узагальнених збурень (GPM) [135], методу Ліхтенштейна–Кацнельсона–Губанова (що застосовується у Гайзенберговому Гамільтоніані у разі феромагнетних взаємодій) [136].

Згадані методи часто використовують у поєднанні одна з одною: LDA–EAM, EMTO–CPA–GGA, KKR–CPA, Supercell–APW–GGA, LSDA–LMTO–CPA тощо. Вибір методики залежить від типу досліджуваної системи і параметрів дослідження. Одержані значення параметрів апробовують статистично-термодинамічними методами Монте-Карло, варіації кластерів і молекулярної динаміки.

Стопи Ni–Fe було широко досліджено за допомогою розрахунків *ab initio*; зокрема, в багатьох роботах було оцінено параметри взаємодій атомів у стопах різного складу і кристалах чистих елементів, геометричні параметри їх ґратниць, значення магнетних моментів, енергії формування різних впорядкованих фаз, енергії основного стану, енергії міграції вакансій та інші параметри. Оцінку стабільності стопів ГЦК–Ni–Fe у їх різних впорядкованих конфігураціях типу $L1_2$ -Ni₃Fe, $L1_0$ -NiFe, $L1_2$ -Fe₃Ni було наведено у роботі Мішіна та ін. [137]; у працях Мохрі та ін. [54, 55] значну увагу приділено опису рівноважного стану фази $L1_0$ -NiFe за методом варіації кластерів.

Магнетний стан і його неоднорідність у стопах ГЦК–Ni–Fe зі значною концентрацією заліза було досліджено у роботах Шротера [46], Рубана [135, 138, 139], Абрікосова [140], ван Шилфгаарда [50] зі співавторами. Зокрема, для випадку інварних стопів було з'ясовано, що магнетна поведінка стопів Ni–Fe тісно пов'язана з залежністю магнетних моментів та їх взаємодій від льокального оточення та досліджуваного об'єму [138–140]. Було знайдено, що у

стопах, багатих на залізо, антиферомагнетно орієнтовані магнетні моменти заліза з'являються у вузлах, які не мають жодного або мають одного найближчого сусіда Ni. Вважається, що поява антиферомагнетно орієнтованих магнетних моментів Fe зумовлена локально фрустрованими параметрами магнетної взаємодії у стопах Ni-Fe [139].

У більшості праць (у тому числі й згаданих вище) було враховано антиферомагнетний зв'язок між найближчими сусідами. Однак також обговорювалася доволі дискусійна гіпотеза про феромагнетну взаємодію атомових моментів Fe-Fe, яка ґрунтується на деяких сумнівних експериментальних спостереженнях, цитованих у [75], що суперечать антиферомагнетизму ГЦК-Fe.

У деяких роботах [41, 50, 140] також зазначалося, що виникнення інварного ефекту можна пояснити магнетооб'ємними взаємодіями, які виражаються, насамперед, у тому, що інвар перебуває у феромагнетному стані при достатньо великих значеннях параметра ґратниці, а при його зменшенні відбувається перехід до немагнетного або парамагнетного стану. Таким же чином можна пояснити залежність магнетного стану інвару від зовнішнього тиску, за критичних значень якого відбувається перехід між магнетними станами: як зазначалося раніше, для переходу між феромагнетним та немагнетним станами достатньо тиску в 100 кбар [11]; у свою чергу, перехід від *HS*- до *LS*-стану відбувається при значеннях тиску величиною у 7 ГПа [41]. У деяких працях також зазначалося можливість утворення стану спінового скла [41].

У роботах Кудрновського зі співавторами [141–143] досліджувалася точка Кюрі стопів ГЦК-Ni-Fe (та інших стопів на основі перехідних металів); було вкотре відмічено, що атомове впорядкування у таких стопах нерозривно пов'язане з магнетною конфігурацією; зокрема, магнетизм може навіть викликати впорядкування чи розпад стопу. Такий висновок було висловлено й у працях Стаунтон та ін. [144, 145].

Шротер зі співавторами [46] навели діаграми концентраційних залежностей різниць енергій між різними станами стопу та магнетних моментів (рис. 13): $E_{LS} - E_{HS}$ — різниця енергій між *LS*- і *HS*-станами; $E_{LS} - E_{NM}$ — різниця енергій між *LS*- та *NM*-станами; $E_{ГЦК} - E_{ОЦК}$ — різниця енергій між ГЦК- і ОЦК-фазами стопу. Зазначимо, що в області концентрацій $c_{Fe} \approx 0,65$ стопи не лише демонструють інварну поведінку через малі значення $E_{LS} - E_{HS}$, але й перебувають близько до області структурної нестабільності, про що свідчать малі значення $E_{ГЦК} - E_{ОЦК}$ [11]. Також видно, що в області виникнення мартенситного перетворення $E_{NM} - E_{HS}$ та $E_{ГЦК} - E_{ОЦК}$ мають близькі значення [46].

У роботі [146] за допомогою розрахунків *ab initio* було досліджено динаміку кристалічної ґратниці стопів, багатих на залізо, у тому

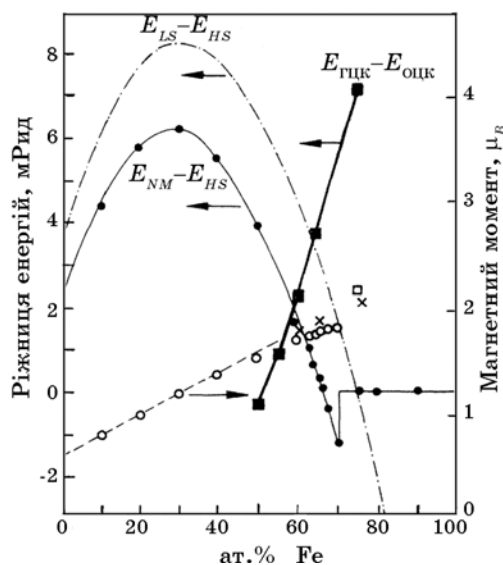


Рис. 13. Залежності різниць між енергіями станів стопу та магнетних моментів на атом від концентрації заліза, розраховані *ab initio* [46].

числі й стопу Fe_3Ni . Автори дослідили термодинаміку впорядкованих структур типу $D0_{22}$ у випадку стопу з ГЦК-гратницею та типу $D0_3$ у випадку стопу на основі ОЦК-гратниці, зокрема, розглянули дисперсію фононів для зазначених надструктур, незважаючи на той факт, що жодну з них не було раніше виявлено експериментально у досліджуваних стопах.

3.2. Дослідження фізичної кінетики релаксації

Методи комп'ютерного моделювання дозволяють дослідити й фізичну кінетику стопів, враховуючи еволюцію їх (мікро)структури та властивостей з часом. Нижче обговоримо декілька метод, які найчастіше використовуються для дослідження процесів фазових перетворень, зокрема, кінетики атомового впорядкування.

3.2.1. Онсаґерова метода

Для опису кінетики фазових перетворень на мікроскопічному рівні можна застосувати мікроскопічну теорію дифузії за Онсаґером. Такий підхід було використано для дослідження кінетичних шляхів еволюції мікроструктури під час процесу грубшання [147–149].

Вперше мікроскопічні рівняння дифузії Онсаґероного типу було записано і розв'язано в рамках методи флуктуаційних (зокрема,

статичних) концентраційних хвиль А. Г. Хачатуряном [4, 5]:

$$\frac{dP_{\alpha}(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{r}'} L_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_{\alpha} c_{\beta} \left[\frac{\delta F}{\delta P_{\beta}(\mathbf{r}', t)} \right], \quad (10)$$

де $P_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, \nu$) — одночастинкова ймовірність заміщення атомом сорту α вузла \mathbf{r} кристалічної ґратниці у момент часу t ; $L_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — Ермітова матриця Онсаґерових кінетичних коефіцієнтів, F — конфігураційнозалежна частина Гельмгольцової вільної енергії досліджуваного ν -компонентного стопу, c_{α} — відносна частка (концентрація) атомів сорту α . Явний вираз для конфігураційної частини вільної енергії макроскопічно однорідного стопу типу ГЦК-Ni-Fe можна одержати, використовуючи методу статичних концентраційних хвиль і, наприклад, наближення самоузгодженого поля (див., наприклад, [45, 82, 95]).

Для бінарного стопу вираз (10) значно спрощується. Розв'язок можна знаходити шляхом переходу до оберненого простору, використовуючи методи розв'язання диференціальних рівнянь (Ойлерову методу чи методу Рунґе-Кутти) [147–149]. Такий підхід, у першу чергу, дозволяє врахувати внески «електрохімічні» (тобто конфігураційні, типу атомового ладу та його ступеня за часової релаксації) та «деформаційно-індуковані» (макроскопічні, типу невідповідності параметрів ґратниці співіснуючих материнської та «нової» фаз) шляхом врахування відповідних членів у вільній енергії.

Така метода моделювання, як і інші, головним чином залежить від вибору параметрів міжатомових взаємодій. Нами було виконано моделювання кінетики атомового ладу стопу ГЦК-Ni-Fe за Онсаґеровою методою з урахуванням параметрів як міжатомових «електрохімічних» та «деформаційно-індукованих», так і магнетних взаємодій, одержаних у роботі [45]. Через те що швидкість релаксаційних повертів спінових моментів є набагато вищою за швидкість атомових (мікро)дифузійних стрибків у даному стопі, в формулюванні моделю було знехтувано похідними за часом від намагнетованостей нікелевої і залізної підсистем, а до магнетної складової енергії «змішання» було включено лише «середні» (рівноважні за заданих концентрацій і температури відпалу T_a) значення намагнетованостей у повністю розупорядкованій та впорядкованій фазах структурних типів $A1$ -Ni-Fe і $L1_2$ -Ni₃Fe відповідно. У результаті було підтверджено, що магнетизм сприяє формуванню феромагнетної фази, впорядкованої за типом $L1_2$ -Ni₃Fe (рис. 14).

Подібні результати було також одержано [150] з врахуванням міжатомових взаємодій, розрахованих *ab initio*.

В роботі [151] Онсаґерову методу було застосовано для дослідження еволюції параметра далекого атомового ладу у стопах пермалойного (типу $L1_2$ -Ni₃Fe) складу. Авторами було показано, що на часову еволюцію параметра далекого ладу впливають як склад дос-

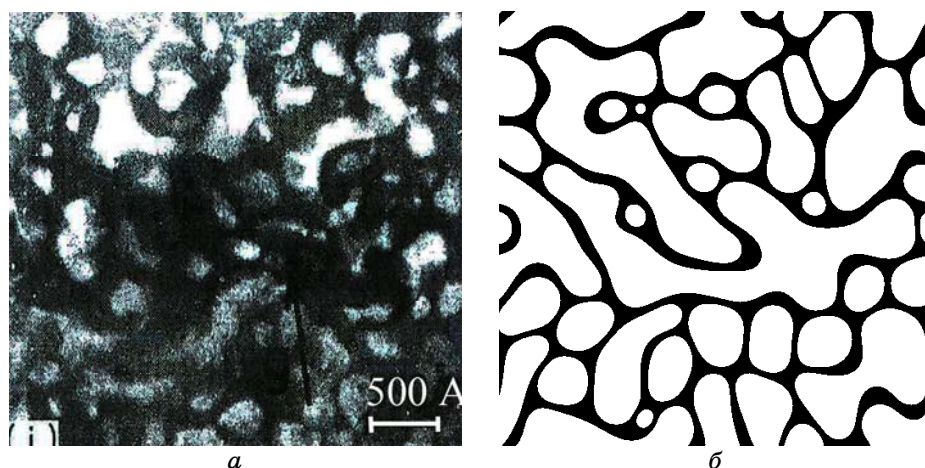


Рис. 14. Результати моделювання еволюції мікроструктури стопу за Онсагеровою метою в порівнянні з експериментальними даними [15]: (а) темно-польовий електронно-мікроскопічний знімок стопу ГЦК- $\text{Ni}_{73}\text{Fe}_{23}$, відпаленого протягом 1070 годин при $T_a = 770$ К; (б) змодельована мікроструктурна конфігурація зрізу (розміром у 1024×1024 вузлів) кристаліта стопу $\text{Ni}_{82}\text{Fe}_{18}$ при $T_a = 650$ К з урахуванням магнетного внеску у повну енергію «змішання» (білим кольором позначено впорядковану фазу типу $L1_2$ - Ni_3Fe , а чорним кольором — невпорядкований розчин ГЦК- Ni-Fe типу A1).

ліджуваного стопу, так і температура відпалу. Також було зазначено, що наведені результати відповідають рівноважним значенням параметра ладу, коли тривалість релаксації прямує до нескінченності (як відомо, експериментально вдається дослідити лише поточні («миттєві»), власне нерівноважні значення цього параметра).

Моделювання потрійного стопу Ni-Fe-Al з використанням рівнянь типу (10) наведено у роботі [152]. Авторами було досліджено еволюцію параметрів ладу, локальних концентрацій, морфологію сформованої структури, а саме, впорядкованої $L1_2$ -фази, властивості антифазних меж і порядок заміщення вузлів впорядкованої (над)структури атомами Al і Fe. На рисунку 15 наведено деякі результати цієї роботи. Виділений фрагмент на рис. 15, а позначає частинку, яку автори досліджували більш детально під час симуляцій, які показали, що атоми Al та Fe переважно займають кутові положення у кристалічній ґратниці, в той час як атоми Ni можуть розташовуватися як у кутах, так і на ребрах ГЦК-ґратниці. У свою чергу, часова еволюція об'ємних часток впорядкованої і невпорядкованої фаз (рис. 15, б) показує, що впорядкована $L1_2$ -фаза виникає на початкових стадіях відпалу і досить швидко збільшується у розмірах, переходячи від стадії зародкування й росту до стадії груб-

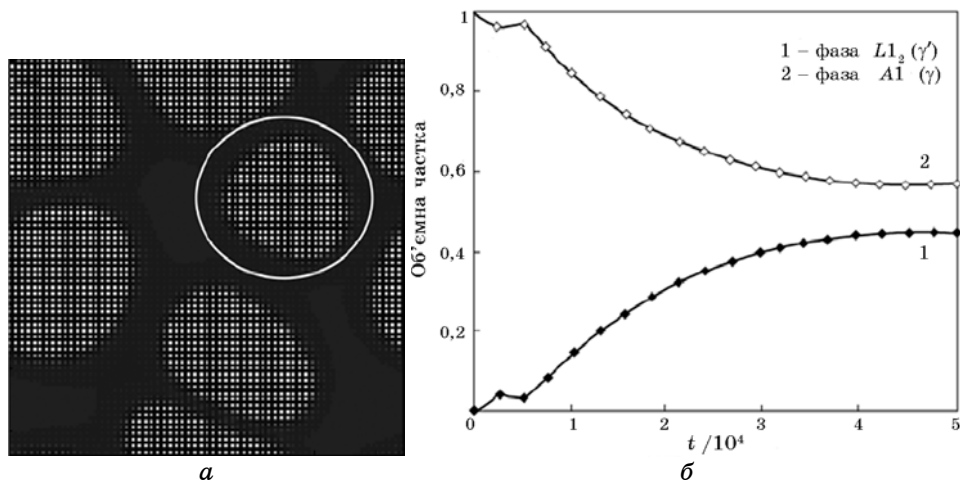


Рис. 15. Результати моделювання еволюції стопу NiAl_9Fe_6 за Онсаґеровою методою [152]: (а) змодельована мікроструктурна конфігурація (розміром у 120×120 вузлів) стопу через $t = 50000$ кроків (чорний колір відповідає неупорядкованій фазі типу $A1$, білий колір — впорядковані фази типу $L1_2$); (б) фізична кінетика об'ємних часток впорядкованої і неупорядкованої фаз. t — час симуляції (= кількості кроків за часом).

шання. Видно, що у зазначеному стопі на пізніх етапах еволюції сформована об'ємна частка впорядкованої фази стає меншою, аніж частка неупорядкованої фази і, відповідно до наведених авторами даних, співвідношення об'ємних часток становить приблизно 77%.

3.2.2. Метода фазового поля

Серед метод моделювання фізичної кінетики релаксації неоднорідних стопів слід виділити методу фазового поля, що ґрунтується на рівняннях Гінзбурґа–Ландау, Аллена–Кана і Кана–Хіллларда [153, 154]. Цією методою досліджують як процеси впорядкування, так і процеси спинодального розпаду. (У випадку магнетних стопів врахування магнетизму компонентів також виявляється необхідним.)

В методі фазового поля еволюція змінних фазового поля (наприклад, концентрації $c(\mathbf{r}, t)$, параметрів ладу $\eta(\mathbf{r}, t)$ та ін. на множині точок $\mathbf{r} = (x, y, z)$ впродовж часу t) дається системою зв'язаних рівнянь у частинних похідних; для кожної змінної визначається окреме рівняння. Окрім деяких випадків, ці рівняння виводяться з принципів нерівноважної термодинаміки і вибираються таким чином, щоб вільна енергія монотонно зменшувалася, а маса речовина зберігалася для всіх компонентів.

Часові залежності незбережних змінних, наприклад, параметрів

ладу $\{\eta_j(\mathbf{r}, t)\}$, визначаються стохастичними рівняннями Гінзбурга–Ландау (які іноді називають рівняннями Аллена–Кана):

$$\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\sum_j L_{ij} \left[\frac{\delta F}{\delta \eta_j(\mathbf{r}, t)} + \xi_{\eta_j}(\mathbf{r}, t) \right], \quad (11a)$$

де індекс j нумерує параметри ладу досліджуваної системи, F — її вільна енергія, L_{ij} — кінетичний коефіцієнт релаксації, $\xi_{\eta_j}(\mathbf{r}, t)$ — Гавсів тепловий шум, який підпорядковується флюктуаційно-дисипаційній теоремі.

Натомість еволюція збережних змінних фазового поля, зокрема, концентрацій $\{c_j(\mathbf{r}, t)\}$, описується стохастичними рівняннями Кана–Хілларда:

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \sum_j M_{ij} \left[\nabla \frac{\delta F}{\delta c_j(\mathbf{r}, t)} + \xi_{c_j}(\mathbf{r}, t) \right], \quad (11б)$$

де індекс j позначає компоненти системи, M_{ij} — коефіцієнт дифу-

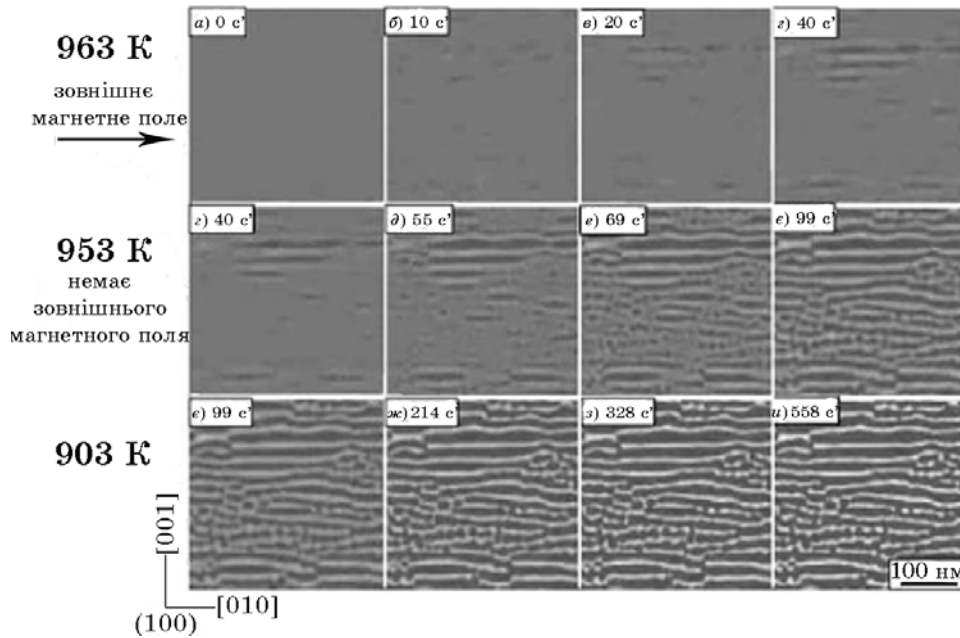


Рис. 16. Результати моделювання спинодального розпаду стопу $\text{FeCr}_{35}\text{Co}_{12}$ на основі ОЦК-ґратниці під час магнетного відпаду за температури 965 К та наступного відпаду за відсутності магнетного поля при температурах 953 К й 903 К за методом фазового розпаду [154] (світло-сірий колір відповідає концентраційному надміру Cr, темно-сірий колір — концентраційному надміру Fe та Co; початковий розподіл флюктуацій складу задавався за допомогою генератора випадкових чисел; час від початку моделювання зазначено в умовних безрозмірних одиницях [с']).

зійної рухливості атомів. Тут Лянжевеніві стохастичні сили (обумовлені шумами змінних фазового поля $\{\xi_c(\mathbf{r}, t)\}$) також додаються з метою врахування впливу теплових флюктуацій на еволюцію мікроструктури.

Подібно до Онсаґерової методи, для чисельного розв'язку рівнянь фазового поля неперервна система проєктується на ґратницю з дискретними вузлами. Рівняння фазового поля також дискретизуються; часто використовуються метода дискретизації у кінцевих ріжницях або спектральні методи (перехід до оберненого простору за допомогою дискретного Фур'є-перетвору, що має більшу просторову точність).

Використовуючи методу фазового поля, у роботі [154] автор зробив огляд результатів моделювання для різних магнетних матеріалів, у тому числі й Fe-Pt, Fe-Cr-Co. Для опису феромагнетної фази, розглядалася поведінка параметра ладу $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, який визначає вектор магнетного моменту та пов'язаний з локальною спонтанною намагнетованістю у досліджуваній мікроструктурі. Автором зазначено, що параметер магнетного ладу $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ залежить від попередньо визначених змінних $c(\mathbf{r}, t)$ й $\eta(\mathbf{r}, t)$. Просторово-часову динаміку $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ розраховано за допомогою рівняння Ландау-Ліфшиця (чи то рівняння Ландау-Ліфшиця-Гільберта). На рисунку 16 наведено результати моделювання спинодального розпаду у стопі Fe-Cr-Co, який є цупким магнетиком. Як видно, під впливом зовнішнього магнетного поля (рис. 16, *a-g*) модуляція складу не розвивається у напрямку наведеного поля. Якщо поле відсутнє, простежується тенденція до формування пластинчастої мікроструктури (рис. 16, *g-u*).

Для зіставлення зазначимо, що у роботі [155] авторами було виконано моделювання процесу кристалізації нікелю у формі дендритів. Одержані результати було порівняно з експериментальними даними; змодельовані результати дещо відрізняються від експериментальних даних у зв'язку з тим, що моделювання не здатне відтворити нелінійну залежність між швидкістю кристалізації та рівнем переохолодження.

3.2.3. Кінетична метода Монте-Карло

Класична метода Монте-Карло не містить зазначення часу і, таким чином, не може бути використана для дослідження кінетики системи. Альтернативою є використання кінетичної методи Монте-Карло, що дозволяє доволі точно описати динамічну еволюцію системи, враховуючи реальний час еволюції до 1 секунди і довший. Ця метода також уможлиблює дослідження як рівноважні, так і кінетичні властивості матеріалів.

Було з'ясовано, що механізми дифузії, відповідні міграційні бар'єри та кореляційні ефекти можуть контролювати кінетичний

шлях і часовий масштаб фазового перетворення. Визначивши на початку симуляції конфігурацію досліджуваної системи та швидкості переходу між конфігураціями, можна згенерувати «траєкторії» системи в її фазовому просторі. Ці часові траєкторії мають бути скориговані відповідно до статистичної ваги станів таким чином, щоб розвиток системи «в середньому» та її флюктуації навколо «середнього» можна було б відтворити з великої множини часових траєкторій. Використання швидкостей переходу, які залежать від енергетичних бар'єрів, є суттєвою відмінністю кінетичної методи Монте-Карло від класичної методи, що застосовує Метрополісів алгоритм, де ймовірність переходу між станами визначається через різницю в енергіях цих станів [153, 156].

Кінетична метода Монте-Карло вже використовувалася для дослідження кінетики утворення і відпалу (релаксації) деформованих структур, вакансій, пор, дисльокацій, які виникають унаслідок опромінення та радіаційних ефектів у матеріалах [157, 158].

Але про застосовність цієї методи для опису кінетики релаксації стопів ГЦК-Ni-Fe недостатньо написано у літературі, хоча вони, леговані, наприклад, хромом, часто використовуються в якості реакторних матеріалів.

Наразі маємо зазначити, що для потрібної системи Ni-Fe-Cr в результаті моделювань у поєднанні з розрахунками *ab initio*, наприклад, у роботі [157], вдалося оцінити температурно- та концентраційнозалежні коефіцієнти дифузії кожного з компонентів стопу Ni-Fe-Cr, що в подальшому було використано для дослідження сегрегації, викликані дією радіації. На рисунку 17 наведено результати розрахунку коефіцієнтів дифузії атомів в стопі Ni-Fe-Cr, а са-

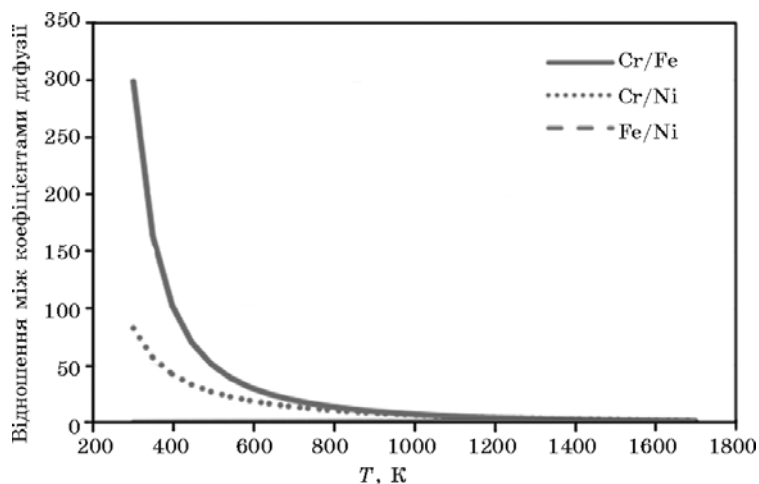


Рис. 17. Відношення коефіцієнтів дифузії значених атомів [157].

ме, відношення коефіцієнтів компонентів. Як видно, атоми Cr дифундують з найбільшою швидкістю, що пов'язується з різницею у міграційних бар'єрах та енергіях «змішання»; швидкість дифузії Cr може також обумовлюватися зменшенням кількості атомів Cr на межах зерен через дію опромінення.

3.2.4. Метода молекулярної динаміки

Метода молекулярної динаміки також відноситься до атомістичних моделювань. На відміну від кінетичної методи Монте-Карло, реальний час, впродовж якого можна дослідити еволюцію за допомогою цієї методи, становить мікросекунди та менше. Метода ґрунтується на інтегруванні класичних рівнянь руху, що потребує відповідного вибору потенціалу взаємодій атомів і набору початкових та крайових умов задачі. Якщо потенціал адекватно описує міжатомові сили у твердому тілі, то, вважаючи квантові динамічні ефекти незначними і нехтуючи електрон-фононою взаємодією, можна одержати доволі точний опис динамічної еволюції досліджуваної системи атомів. Під час моделювання за методом молекулярної динаміки система розвивається природнім шляхом і немає потреби у введенні додаткових вхідних параметрів [156].

У поєднанні з розрахунками *ab initio* цю методу було застосовано й до стопів системи Ni-Fe [159–163]. Часто у таких моделюваннях використовували потенціали, одержані за допомогою методи зануреного атома. Таким чином було досліджено особливості мартенситних перетворень стопів ГЦК-Ni-Fe [159] і наночастинок ГЦК-Ni-Fe, яких було розташовано на кристалічному підложжі також з ГЦК-Ni-Fe, з урахуванням створених при цьому дефектів [160]. На рисунку 18 зображено результати моделювання мартенситного перетворення стопів Ni-Fe (з різним вмістом ніклю) [159]. Як видно, моделювання підтверджує факт стабілізації ГЦК-фази при збільшенні вмісту ніклю. У порівнянні з іншими стопами, стоп $Fe_{60}Ni_{40}$ зазнав найменших змін; лише в кутовій області кристалічного зразка можна спостерегти ознаки ГЦК \leftrightarrow ОЦК-перетворення, що є наслідком наявності вільної поверхні, яка впливає на відносну стабільність обох структур. Зі збільшенням часу моделювання до 200 пс структура цього стопу залишається незмінною, у той час як у стопі $Fe_{80}Ni_{20}$ вже після 20 пс ГЦК-структура повністю трансформується у ОЦК-структуру.

В роботі Ченга й Елліса [161] методу молекулярної динаміки було застосовано для дослідження поверхневих і об'ємних структур та термодинамічних властивостей чистих металів ГЦК-Ni й ОЦК-Fe та стопів ГЦК-Ni-Fe. Також виконувалися моделювання з багаточастинковим потенціалом; зокрема, у роботі [162] таким чином було досліджено вплив розмірів нанокластерів стопу Ni-Fe на можливість мартенситного перетворення і було виявлено, що в залежності

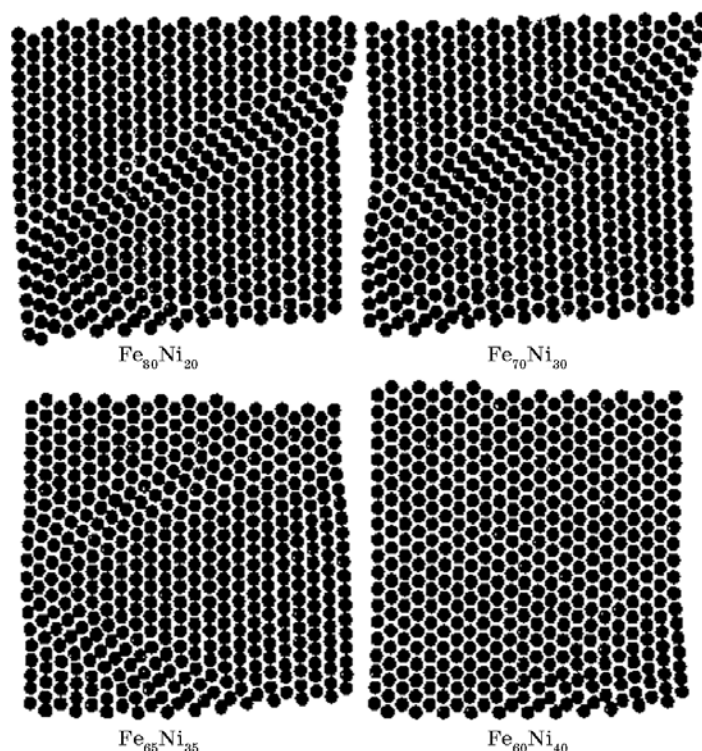


Рис. 18. Результати моделювання мартенситного перетворення у стопах Fe–Ni з різним вмістом нікелю ($T = 100$ К, час симуляції = 10 пс) за методом молекулярної динаміки [159].

від розміру нанокластерів перетворення може відбуватися за різними сценаріями або не відбуватися взагалі. У роботі [163] автори досліджували процеси зародкування у стопах Ni–Fe за високих температур та різних концентрацій заліза і виявили, що в області середніх та високих концентрацій заліза спинодальний механізм впливає на процес нуклеації і можливим виявляється наслідування «некласичної» нуклеаційної поведінки.

Як і кінетична метода Монте-Карло, метода молекулярної динаміки задовільно описує процеси, що супроводжують структурно-фазові перетворення у матеріалах, які піддалися опроміненню, зокрема, у стопах Ni–Fe–Cr, Ni–Fe–Cu та ін. Власне кажучи, за допомогою цієї методи успішно досліджують поведінку каскадів, вакансій, пор, дисльокаційних петель, дисльокацій в опромінених матеріалах (див., наприклад, [164–166]). Так, на рисунку 19 наведено результати моделювання руху дисльокації в ОЦК-Fe через перешкоду у вигляді петлі, сформованої з втілених атомів [165]. Автори зазначають, що у таких випадках, незалежно від температури чи розміру

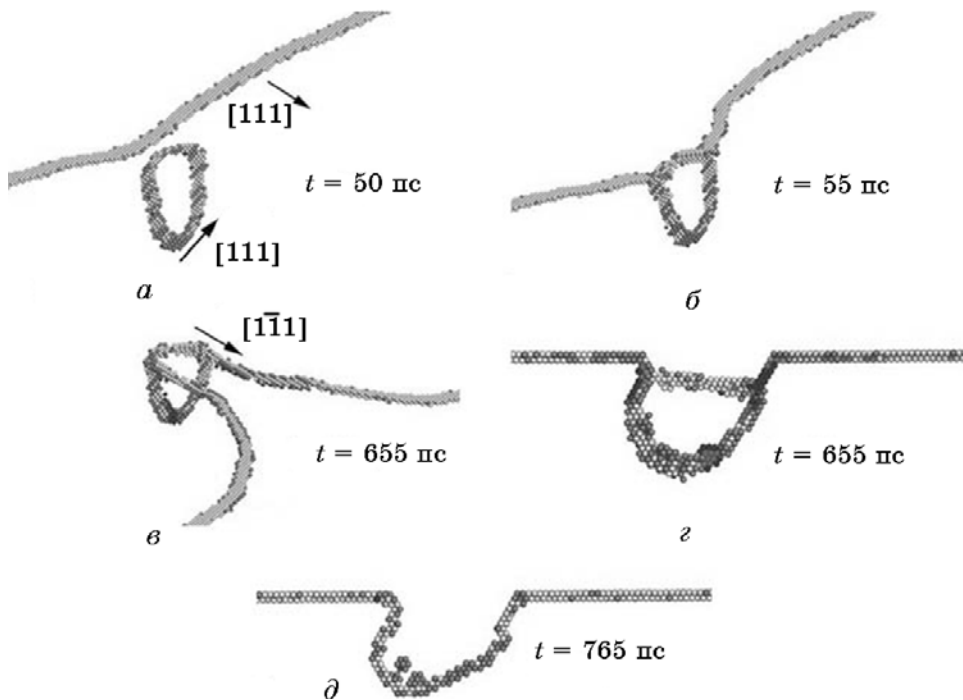


Рис. 19. Результат моделювання руху та трансформації петлі, що містить 331 атомів втілення у залізі при $T = 300$ К: (а) — початкова конфігурація (дисльокація і петля), (б) — сформований сегмент [010], (в)–(д) — рух сегмента при взаємодії з дисльокацією [165].

петлі, вона повзе в напрямку дисльокації завдяки притягальному пружньому полю між ними. Можливим є розвиток двох реакцій: у випадку малого розміру петлі Бюргерсів вектор петлі повертається таким чином, щоб відповідати Бюргерсовому вектору дисльокації; великі ж петлі не мають змоги змінити Бюргерсів вектор через наявність енергетичного бар'єру. У цих випадках, петля сприймається дисльокацією як сильна перешкода, зсувна напруга зростає і формуються зсувні сегменти, які перетинаються між собою і мають змогу рухатися поверхнею ковзання, трансформуючи петлю у подвійну сходинку на дисльокації (подібний випадок зображено й на рис. 19).

4. ОБГОВОРЕННЯ І ВИСНОВКИ

Завдяки поєднанню унікальних структурних і магнетних властивостей, стопи Ni-Fe відносяться до важливих функціональних матеріалів. Незникний інтерес до теоретичної й експериментальної аналіз цих стопів пов'язується зі складністю опису взаємочину двох ти-

пів ладу — магнетного (впорядкованість в орієнтаціях спінових моментів) та атомового (впорядкованість у розташуванні атомів). Взаємний вплив магнетного і атомового ладів у стопах Ni–Fe відіграє суттєву роль. Поява інварного ефекту пов'язується багатьма авторами з виникненням магнетних і концентраційних неоднорідностей у стопі з великою концентрацією заліза. У стопах пермалойного та елінварного складів зазначений взаємочин проявляється на значеннях температур фазових перетворень — точках Кюрі та Курнакова. Інші властивості стопів Ni–Fe також відчувають вплив співіснування магнетного та атомового ладів.

Важливе місце серед метод теоретичних досліджень займає комп'ютерне моделювання матеріалів. За допомогою моделювання стає можливим виконання комп'ютерних експериментів з урахуванням різних «початкових» умов для досліджуваного стопу, — концентрацій компонентів, температури, тиску і т.д., — а також необхідного часу експерименту. У даній роботі вище були представлені найбільш поширені методи моделювання, які використовуються або можуть бути використані для дослідження стопів Ni–Fe — чи то їх термодинамічної, чи то кінетичної поведінки.

Зокрема, для моделювання рівноважної статистичної термодинаміки стопу можуть бути використані методи середнього (самоузгодженого) поля, варіації кластерів, класична метода Монте-Карло та першопринципні розрахунки. В основі перших трьох метод лежать два моделі — Ізінгів модель та Гайзенбергів модель, які використовуються для опису атомової та/або магнетної підсистем. Особливістю методи Монте-Карло є її стохастична природа та безпосереднє врахування флюктуацій у атомарних та спінових конфігураціях. Відмінними у цих методах є способи врахування параметрів близького та далекого ладів і методи обчислення термодинамічних величин (наприклад, диференціюванням одержаних термодинамічних потенціалів або шляхом усереднення за всіма змодельованими конфігураціями системи). У свою чергу, першопринципні розрахунки ґрунтуються на основних положеннях квантової механіки (рівняннях Шредингера, рівняннях Кона–Шема) і можуть бути використані для розрахунку рівноважних параметрів стопу у його основному стані при 0 К й у різних збуджених станах ($T > 0$ К). Зазначимо, що моделювання з розрахунками *ab initio* становить складну математичну задачу; тому у більшості випадків використовуються вже відомі програмні пакети: VASP, Wien2k, CALPHAD та ін.

З відповідною точністю усі згадані методи можуть бути використаними для відтворення параметрів парної міжатомової взаємодії в стопі. У таблиці 4 наведено деякі з одержаних результатів. Як видно, значення відтворених параметрів і їх далекосяжність відрізняються в залежності від обчислювальної методи. З використанням даних з табл. 4 та стандартного оберненого Фур'є-перетвору

ТАБЛИЦЯ 4. Відтворені енергетичні параметри «хемічної» («парамагнетної» частини) взаємодії, — енергії «змішання» пар атомів з різних координаційних сфер з чотирьох перших, — w_n ($n = I, II, III, IV$), одержані за допомогою різних теоретичних наближень. (FM і DLM позначають дані, цитовані за [138], що відповідають феромагнетному та парамагнетному станам стопу відповідно.)

c_{Ni}	Енергії «змішання» $\{w_n\}$, меВ				Посилання
	w_I	w_{II}	w_{III}	w_{IV}	
0,302	2,81	-6,43	-0,77	-0,01	[19]: 1)
0,75	29	-33	—	—	[19]: 2)
0,5	16	-9	—	—	[115]: 1)
0,35	12	-8	—	—	[115]: 2)
0,765	68,7	-19,4	3,9	2,5	[119]
[0, 1]	121,5	—	—	—	[121]
0,75	130	—	—	—	[124]
0,765	34,9	-8,25	4,3	1,3	[129]
0,35	54,4	-13,6	8,2	-4,9	[138]: FM)
0,35	19,59	-10,34	-2,45	5,44	[138]: DLM)

$$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) \cong \sum_{n=I}^{IV} w_n \sum_{\mathbf{R}^{(n)}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{(n)}), \quad (12)$$

оцінено Фур'є-компоненти «парамагнетної» частини енергій «змішання»; результат наведено на рис. 20. Звідси видно, що більшість із дисперсійних кривих залежностей Фур'є-компонент «парамагнетної» частини енергій «змішання» від квазіхвильового вектора \mathbf{k} задовольняє основним критеріям їхньої симетрії і топології для стопів типу ГЦК-Ni-Fe, атомовий лад яких генерується зіркою квазіхвильового вектора, що відповідає високосиметрійній точці $X(001)$ поверхні першої Бріллюєнової зони оберненого простору ГЦК-ґратниці (рис. 21). Тим не менше, зазначимо й суттєві огріхи деяких з них.

Так, дисперсійна крива, яку оцінено за даними [19] для $c_{Ni} = 0,302$, має два мінімуми, як-от у точках $\Gamma(000)$ та $X(001)$, від'ємні за знаком і майже однакової глибини, а тому, з огляду на похибки мірювання, вона може відповідати не атомовому впорядкуванню, а ізоструктурному розпаду стопу, що поки не спостерігалось експериментально у стопах ГЦК-Ni-Fe.

Криві ж, побудовані за даними [121] і [124], демонструють однакові значення Фур'є-компонент енергій «змішання» у високосиметрійних точках $X(001)$ і $W(1\ 1/2\ 0)$, що відповідає вигідності формування об'ємноцентрованої тетрагональної (над)структури типу $D0_{22}\text{-Ni}_3\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{Ni})$, яку також досі не спостерігали експериментально у стопах ГЦК-Ni-Fe. Цю однаковість Фур'є-компонент енергій

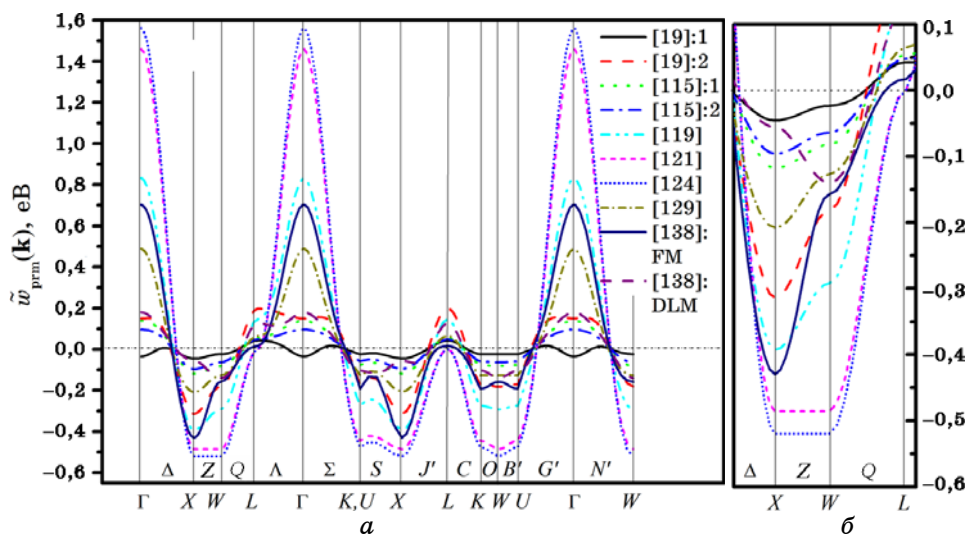


Рис. 20. Фур'є-компоненти «парамагнетної» частини енергій «змішання» атомів $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$ (а, б) для ступів заміщення ГЦК-Ni-Fe, розраховані за даними, наведеними у табл. 4. (У випадку даних [138] для ступу у феромагнетному (FM)-стані треба розуміти дисперсійну криву, яка відповідає повним енергіям «змішання», коли необхідною стає заміна $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) \rightarrow \tilde{w}(\mathbf{k})$, що включає й магнетний внесок.)

«змішання» вздовж високосиметрійного напрямку Z , а саме, $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) = \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_W) \equiv \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) \forall \mathbf{k} \in [\mathbf{k}_X; \mathbf{k}_W]$, одержано у рамках моделю, що обмежує взаємодію атомів лише однією І-ою координаційною сферою (див. табл. 4), і це вказує на хибність такого грубого припущення, що застосовувалося у деяких працях.

Дисперсійна крива, яку побудовано за даними першопринципних розрахунків у [138] для DLM-стану, через її глибокий мінімум у точці $W(1\ 1/2\ 0)$ вказує на можливість формування «гіпотетичної» (над)структури заміщення типу Ni_2Fe_2 (або ж на виникнення нестійкості однорідного неупорядкованого розчину при наближенні до відповідної температури фазового перетворення лад-безлад), що також не було спостережено для системи ГЦК-Ni-Fe.

Решта дисперсійних кривих, оцінених за даними з [19] (для $c_{\text{Ni}} = 0,75$), [115] (для $c_{\text{Ni}} = 0,5, 0,35$), [119, 129] та [138] (для феромагнетного стану ступу), мають в цілому правдоподібний вигляд і відповідають наступним значенням температур втрати стійкості однорідного неупорядкованого розчину ($T_{\text{inst}} = -c_{\text{Ni}}(1 - c_{\text{Ni}})\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X)/k_B$ [4, 5, 7]), розрахованим вже на їх основі: 682, 342, 253, 818, 433 та 1133 К. Однак, нагадаємо, що експериментально встановлена температура фазового перетворення лад-безлад для масивних зразків ступу Ni-Fe пермалойного складу (див., наприклад, рис. 1, табл. 1

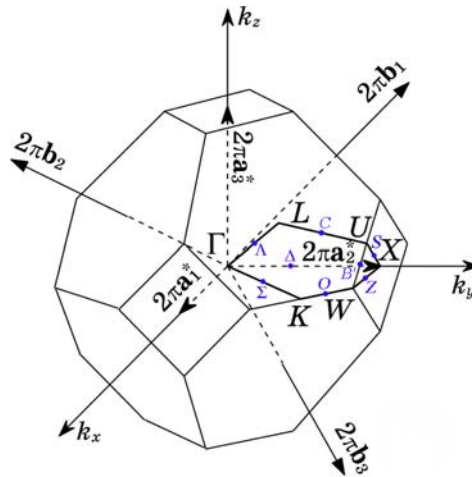


Рис. 21. Перша Бріллюенова зона оберненого простору ГЦК-ґратниці. Тут і на рис. 20 позначено: X, W, L, K(U) і Γ — високосиметрійні (Ліфшицеві) точки на поверхні й у центрі зони відповідно, а Δ , Λ , Σ , G' , N' та J' , B' , Z , Q , S , C , O — високосиметрійні напрямки усередині й на поверхні зони відповідно. (a_1^* , a_2^* , a_3^* — половини трансляційних векторів $2a_1^*$, $2a_2^*$, $2a_3^*$ уздовж взаємно перпендикулярних Декартових напрямків $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ і $[0\ 0\ 1]$ відповідно у оберненій ґратниці з фундаментальними трансляційними векторами $\mathbf{b}_1 = [1/a_0](-1\ 1\ 1)$, $\mathbf{b}_2 = [1/a_0](1\ -1\ 1)$ та $\mathbf{b}_3 = [1/a_0](1\ 1\ -1)$; a_0 — параметер кубічної умовної елементарної комірки ГЦК-ґратниці.)

та посилання в ній) — $T_K \approx 771\text{ K}$, і серед наведених значень розрахованих температур нестабільності найбільш близькими до зазначеного T_K виявляються ті, що ґрунтуються на даних [19] (для $c_{\text{Ni}} = 0,75$) і [119]; решта точок є занадто заниженими або завищеними.

Отже, переважну більшість із наведених вище енергетичних параметрів не можна використовувати у статистично-термодинамічній аналізі стопів ГЦК-Ni-Fe, хоч, у той же час, відповідні ним залежності енергій «змішання» від міжатомової віддалі можуть бути успішно застосовними при дослідженні макроскопічних властивостей стопу, таких як модулі пружності та ін., що визначаються лише похідними від енергій міжатомових взаємодій за віддаллю.

У представленому огляді серед метод моделювання кінетики релаксації були відмічені метода фазового поля, Онсаґерові мікроскопічні рівняння, кінетична метода Монте-Карло та метода молекулярної динаміки. Перші дві методи подібні одна одній за формулюванням та шляхом реалізації, але метода фазового поля розрахована на моделювання полів параметрів ладу та концентрацій, а Онсаґерова метода враховує лише еволюцію ймовірностей заміщення вузлів кристалічної ґратниці. У цих методах в якості параметрів

міжатомових взаємодій для магнетних стопів часто використовують дані, оцінені за допомогою наближення «молекулярного» поля (див., наприклад, результат моделювання, зображений на рис. 14). У свою чергу, у кінетичній методі Монте-Карло та методі молекулярної динаміки доцільним є використання потенціалів міжатомових взаємодій, визначених за допомогою розрахунків типу *ab initio* (хоч, як видно з рис. 20, іноді відповідні енергетичні параметри є хибними).

Слід зазначити, що головна відмінність описаних метод полягає у часовому масштабі, в рамках якого можна реалізувати моделювання. Наприклад, методом молекулярної динаміки вдається досягти адекватного часового розрізнення подій від піко- до наносекунд, кінетична метода Монте-Карло дозволяє сягнути реального часу від нано- та міросекунд до секунд, а методом фазового поля та Онсагеровими рівняннями моделюють стопи в масштабах секунд і більше.

Зазначені методи у поєднанні одна з одною можна використовувати у рамках мультимасштабного моделювання будови й властивостей стопів, яке, особливо останнім часом, використовується для прогнози еволюції мікроструктури та фізико-механічних властивостей функціональних і конструкційних матеріалів, зокрема, опромінених, наприклад, задля їх модифікування тощо (див. рис. 22).

Насамкінець зазначимо, що, завдяки розвитку технологій, часовий і просторовий масштаби експериментальних, комп'ютерних та фізико-математичних моделювань розширюються, і одержані результати дозволяють прогнозувати поведінку стопів на адекватні-

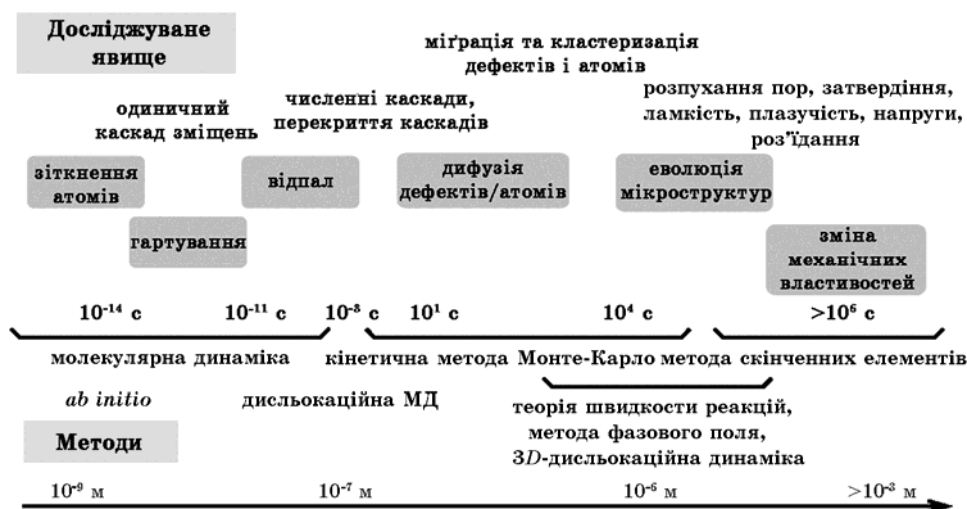


Рис. 22. Блок-схема мультимасштабного підходу у моделюванні опромінених матеріалів (згідно зі [167]).

шому рівні. Власне комп'ютерне моделювання є ефективною методою прогнозування й вивчення поведінки, зокрема, металевих стопів типу ГЦК-Ni-Fe. При коректному визначенні параметрів взаємодії атомів з врахуванням, як правило, квазіосцилівного, далекосяжного і анізотропного характерів їх залежності від міжатомової віддалі (обумовлених, насамперед, «деформаційно-індукованим» і навіть магнетним внесками) в рамках описаних моделей вдається одержати результати, що підтверджуються вірогідними експериментальними даними.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку д-ру О. М. Запольскі, проф. Д. Ледю та проф. Д. Блавету (GPM 6634, Université de Rouen, France) за численні дискусії стосовно матеріалів даної роботи. С.М.Б. висловлює щирю подяку Фонду нанонауки (Франція) за часткову фінансову підтримку роботи. І.В.В. дякує за часткову фінансову підтримку через державний грант на фундаментальні дослідження у рамках проекту № 0109U005906. Також подяка адресується Центру інформаційно-технологічних ресурсів Верхньої Нормандії (Centre de Ressources Informatiques de Haute-Normandie—CRIHAN, France) за надані розрахункові ресурси у рамках проекту No. 2006008.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
2. А. А. Смирнов, *Обобщённая теория упорядочения сплавов* (Київ: Наукова думка: 1986).
3. F. C. Nix and W. Shockley, *Rev. Mod. Phys.*, **10**, No. 1: 1 (1938).
4. A. G. Khachaturyan, *Progr. Mat. Sci.*, **22**: 1 (1978).
5. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983); A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: Dover: 2008).
6. M. C. Cadeville and J. L. Moran-Lopez, *Phys. Rep.*, **153**, No. 6: 331 (1987).
7. M. A. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons—Fluctuations in Solids* (Berlin: Springer: 1996); M. A. Krivoglaz, *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals* (Berlin: Springer: 1996).
8. B. Schönfeld, *Progr. Mat. Sci.*, **44**: 435 (1999).
9. *Физическое металловедение: В 3-х т.* (Ред. Р. У. Кан, П. Хаазен) (Москва: Металлургия: 1987), т. 1.
10. G. Beranger, F. Duffault, J. Morlet, and J.-F. Tiers, *Les alliages de Fer et de Nickel. Cent ans apres le decouverte de l'Invar...* (Londres–Paris–New York: Lavoisier: Technique & Documentation: 1996).
11. E. F. Wasserman, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, Nos. 1–3: 346 (1991).
12. E. F. Wassermann, *The Invar Effect: a Centennial Symposium* (Ed. J. Wit-

- tenauer) (The Minerals, Metals & Materials Society: 1997), p. 51–62.
13. A. P. Miodownik, *Physics and Application of Invar Alloys. Honda Memorial Series on Material Science. No. 3* (Eds. H. Sato et al.) (Tokyo: Maruzen Company, Ltd.: 1978), chapt. 12, p. 288–310.
 14. *Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 1* (Metals Park, CA: ASM: 1986).
 15. D. G. Morris, G. T. Brown, R. C. Piller, and R. E. Smallman, *Acta Metall.*, **24**, No. 1: 21 (1976).
 16. H. Ferjani, F. Bley, and Y. Calvayrac, *J. Phys. Colloq. (France)*, **38**, No. 12, suppl.: C7 (1977).
 17. S. Lefebvre, F. Bley, M. Fayard, and M. Roth, *Acta Metall.*, **29**, No. 5: 749 (1981).
 18. S. Lefebvre, F. Bley, M. Bessiere et al., *Acta Cryst. A*, **36**, No. 1: 1 (1980).
 19. P. Cenedese, F. Bley, and S. Lefebvre, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **21**: 351 (1984).
 20. F. Bley, Z. Amilius, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **36**, No. 7: 1643 (1988).
 21. G. E. Ice, C. J. Sparks, A. Habenschuss, and L. B. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, No. 6: 863 (1992).
 22. X. Jiang, G. E. Sparks, L. Robertson, and P. Zschack, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 5: 3211 (1996).
 23. G. E. Ice, G. S. Painter, L. Shaffer et al., *NanoStr. Mater.*, **7**, Nos. 1–2: 147 (1996).
 24. J. L. Robertson, G. E. Ice, C. J. Sparks et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, No. 14: 2911 (1999).
 25. G. E. Ice and C. J. Sparks, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**: 25 (1999).
 26. J. K. van Deen and F. van der Woude, *Acta Metall.*, **29**, No. 7: 1255 (1981)
 27. А. З. Меньшиков, Е. Е. Юрчиков, *Извест. Акад. наук СССР. Сер. физ.*, **36**, № 7: 1463 (1972).
 28. C. E. Johnson, M. S. Ridout, and T. E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.*, **81**, No. 6: 1079 (1963).
 29. R. J. Taunt and B. Ralph, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **24**, No. 1: 207 (1974).
 30. T. G. Kollie and C. R. Brooks, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **19**, No. 2: 545 (1973).
 31. A. J. Panas and D. Panas, *High Temperatures–High Pressures*, **38**, No. 1: 63 (2009).
 32. J. Crangle and G. C. Hallam, *Proc. R. Soc. London. A*, **272**, No. 1348: 119 (1963).
 33. R. J. Wakelin and E. L. Yates, *Proc. Phys. Soc. B*, **66**, No. 3: 221 (1953).
 34. D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods* (Berlin: Springer-Verlag: 1990).
 35. K. Binder and D. Landau, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge: Cambridge University Press: 2000).
 36. P. K. MacKeown, *Stochastic Simulations in Physics* (Singapore: Springer-Verlag: 1997).
 37. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
 38. D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism. Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 17. No. 55* (Berlin–New York: Springer-Verlag: 1981).
 39. C.-W. Yang and J. I. Goldstein, *The Invar Effect: a Centennial Symposium* (Ed. J. Wittenauer) (The Minerals, Metals & Materials Society: 1997), p. 137–146.
 40. P. R. Munroe and M. Hatherly, *Scr. Metall. Mater.*, **32**, No. 1: 93 (1995).
 41. E. F. Wasserman, *Ferromagnetic Materials. Vol. 5* (Eds. K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth) (Elsevier Science Publishers B.V.: 1990), p. 237–322.
 42. D. D. Johnson and W. A. Shelton, *The Invar Effect: a Centennial Symposium*

- (Ed. J. Wittenauer) (The Minerals, Metals & Materials Society: 1997), p. 63–74.
43. X. Zheng, D. G. Cahill, and J. C. Zhao, *Acta Mater.*, **58**, No. 4: 1236 (2010).
 44. M.-Z. Dang and D. G. Rancourt, *Phys. Rev. B*, **53**: 2291 (1996).
 45. S. Bokoch and V. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **138**: 303 (2008).
 46. M. Schroter, H. Ebert, H. Akai et al., *Phys. Rev. B*, **52**: 188 (1995).
 47. Э. З. Валиев, *Успехи физ. наук*, **161**, № 8: 87 (1991).
 48. R. M. Bozorth, *Rev. Mod. Phys.*, **19**, No. 1: 29 (1947); *ibidem*, **25**, No. 1: 42 (1953).
 49. A. T. English and G. Y. Chin, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 3: 1183 (1967).
 50. M. van Shilfgaarde, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Nature*, **400**, No. 6739: 46 (1999).
 51. R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc. A*, **82**, No. 2: 281 (1963).
 52. D. J. Kim, S. Fukumoto, T. Kizaki et al., *The Invar Effect: a Centennial Symposium* (Ed. J. Wittenauer) (The Minerals, Metals & Materials Society: 1997), p. 75–86.
 53. Y. Chen, S. Iwata, and T. Mohri, *Rare Metals*, **25**, No. 5: 437 (2006).
 54. T. Mohri and Y. Chen, *J. Alloy Compd.*, **383**, Nos. 1–2: 23 (2004).
 55. T. Mohri, Y. Chen, and Y. Jufuku, *CALPHAD*, **33**, No. 1: 244 (2009).
 56. Ю. Н. Михайлов, С. Ф. Дубинин, *ФТТ*, **46**, № 12: 2113 (2004).
 57. G. Cassiamani, J. De Keyzer, R. Fezzo et al., *Intermetallics*, **14**, Nos. 10–11: 1312 (2006).
 58. J. Orehotsky, J. B. Sousa, and M. F. Pinheiro, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 11: 7939 (1982).
 59. J. W. Drijver, F. van der Woude, and S. Radelaar, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, No. 16: 1026 (1975); *idem*, *Phys. Rev. B*, **16**, No. 3: 985 (1977).
 60. T. E. Cranshaw, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **17**, No. 4: 967 (1987).
 61. P. Y. Li, H. M. Lu, Z. H. Cao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **94**, No. 21: 213112 (2009).
 62. K. Kadau, M. Gruner, P. Entel, and M. Kreth, *Phase Trans.*, **76**, No. 4–5: 355 (2003).
 63. X. Y. Qin, J. G. Kim, and J. S. Lee, *NanoStr. Mat.*, **11**, No. 2: 259 (1999).
 64. G. W. Qin, W. L. Pei, Y. P. Ren et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, No. 24: 4057 (2009).
 65. Y. Liu, X. Y. Qin, L. Wang, and M. X. Zhang, *Chin. Phys. Lett.*, **20**, No. 1: 99 (2003).
 66. R. F. Willis and N. Janke-Gilman, *Europhys. Lett.*, **69**, No. 3: 411 (2005).
 67. J. W. Cable and E. O. Wollan, *Phys. Rev. B*, **7**, No. 5: 2005 (1973).
 68. G. E. Low and M. F. Collins, *J. Appl. Phys.*, **34**, No. 4: 1195 (1963).
 69. R. A. Reck, *Phys. Rev. B*, **9**, No. 5: 2381 (1974).
 70. E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A*, **28**, No. 8: 569 (1969).
 71. W. F. Shlosser, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, No. 5: 939 (1971).
 72. J. Kanamori, *J. Phys. Colloq. (France)*, **35**, No. C4: 131 (1974).
 73. C. G. Shull and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.*, **97**, No. 2: 304 (1955).
 74. *Ferromagnetic Materials: a Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances. Vol. 1* (Ed. E. P. Wohlfarth) (North-Holland Publishing Company: 1980).
 75. C. S. Wang, B. M Klein, and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, No. 16: 1852 (1985).
 76. E. I. Kondorsky and V. L. Sedov, *J. Appl. Phys.*, **31**, No. 5: S331 (1960).
 77. S. C. Abrahams, L. Guttman, and J. S. Kasper, *Phys. Rev.*, **127**, No. 6: 2052

- (1962).
78. К. П. Белов, *Магнитные превращения* (Москва: Физматгиз: 1959).
 79. G. F. Bolling, A. Arrott, and R. H. Richman, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **26**, No. 2: 743 (1968).
 80. H. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**: 542 (1969).
 81. J. G. Dash, B. D. Dunlap, and D. G. Howard, *Phys. Rev.*, **141**, No. 1: 376 (1966).
 82. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физ. мет.*, **9**, № 1: 1 (2008).
 83. R. M. Bozorth and J. G. Walker, *Phys. Rev.*, **89**, No. 3: 624 (1953).
 84. В. Ю. Бодряков, А. А. Повзнер, *Журн. техн. физ.*, **74**, № 2: 66 (2004); *ibidem*, **77**, № 2: 65 (2007).
 85. В. Ю. Бодряков, *Журн. техн. физ.*, **77**, № 8: 54 (2007); *ibidem*, **77**, № 12: 38 (2007).
 86. G. Inden, *Physica B*, **103**, No. 1: 82 (1981).
 87. R. A. Tahir-Kheli and T. Kawasaki, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, No. 12: 2207 (1977).
 88. J. L. Moran-Lopez and L. M. Falicov, *Solid State Commun.*, **31**, No. 5: 325 (1979).
 89. J. L. Moran-Lopez and L. M. Falicov, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, No. 9: 1715 (1980).
 90. F. Mejia-Lira, J. Urias, and J. L. Moran-Lopez, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 9: 5270 (1981).
 91. J. Urias and J. L. Moran-Lopez, *Phys. Rev. B*, **26**, No. 5: 2669 (1982).
 92. B. Dunweg and K. Binder, *Phys. Rev. B*, **36**, No. 13: 6935 (1987).
 93. M. B. Taylor, B. L. Gyorffy, and C. J. Walden, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, No. 3: 1575 (1991).
 94. M. B. Taylor and B. L. Gyorffy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, No. 2: 877 (1992).
 95. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, В. М. Надутов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 10: 1303 (2003).
 96. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Intermetallics*, **11**, Nos. 11–12: 1319 (2003).
 97. D. G. Rancourt, M. Dube, and P. R. L. Heron, *J. Magn. Magn. Mater.*, **125**, Nos. 1–2: 39 (1993); *ibidem*, **147**, Nos. 1–2: 122 (1995).
 98. F. Brouers and A. V. Vedyayev, *Solid State Commun.*, **9**, No. 17: 1521 (1971).
 99. S. F. Dubinin, S. K. Sidorov, and E. Z. Valiev, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **46**, No. 1: 337 (1971).
 100. J. B. Muller and J. Hesse, *Z. Phys. B: Cond. Mat.*, **54**: 35 (1983).
 101. S. V. Semenovskaya, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **64**, No. 1: 291 (1974).
 102. S. V. Semenovskaya, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **64**, No. 2: 627 (1974).
 103. P. C. Clapp and S. C. Moss, *Phys. Rev.*, **142**, No. 2: 418 (1966); *ibidem*, **171**, No. 3: 754 (1968); *ibidem*, **171**, No. 3: 764 (1968).
 104. R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81**, No. 6: 988 (1951); *idem*, *J. Chem. Phys.*, **60**, No. 3: 1071 (1974).
 105. J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**, No. 2: 70 (1938).
 106. H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **60**, No. 3: 252 (1941).
 107. J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B*, **21**, No. 1: 216 (1980); *ibidem*, **25**, No. 3: 1759 (1982).
 108. J. M. Sanchez and C. H. Lin, *Phys. Rev. B*, **30**, No. 3: 1448 (1984).
 109. G. Cacciamani, Y. A. Chang, G. Grimvall et al., *CALPHAD*, **21**, No. 2: 219 (1997).

110. T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe, and T. Mohri, *CALPHAD*, **26**, No. 4: 591 (2002).
111. T. Mohri, *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, **28**, No. 1: 72 (2007).
112. T. Mohri, T. Morita, N. Kiyokane, and H. Ishii, *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, **30**, No. 5: 553 (2009).
113. T. Mohri, *Int. J. Mater. Res.*, **100**, No. 3: 301 (2009).
114. P. J. Lawrence and P. L. Rossiter, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16**, No. 5: 543 (1986).
115. P. L. Rossiter and P. J. Lawrence, *Phil. Mag. A*, **49**, No. 4: 535 (1984).
116. P. Cenedese, A. Marty, and Y. Calvayrac, *J. Phys. Colloq. (France)*, **50**: 2193 (1989).
117. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamysenko, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**, No. 8: 1641 (1988).
118. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamysenko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, No. 11: 2115 (1989).
119. V. G. Vaks and V. V. Kamysenko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, No. 10: 1351 (1991).
120. N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, and A. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, No. 6: 1087 (1953).
121. M.-Z. Dang and D. G. Rancourt, *Phys. Rev. B*, **53**, No. 5: 2291 (1996).
122. K. Lagarec and D. G. Rancourt, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 2: 2291 (1996).
123. I. V. Vernyhora, D. Ledue, R. Patte, and H. Zapolsky, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, No. 17: 2465 (2010).
124. M. B. Taylor and B. L. Gyorffy, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, No. 26: 4971 (1991).
125. P. C. Gehlen and J. B. Cohen, *Phys. Rev.*, **139**, No. 3A: 844 (1965).
126. S. M. Bokoch, I. V. Vernyhora, and V. A. Tatarenko (to be published).
127. K. Takahashi, *Z. Phys. B: Cond. Matter*, **71**, 205 (1988).
128. M. E. Gruner, R. Meyer, and P. Entel, *Eur. Phys. J. B*, **2**, No. 1: 107 (1998).
129. F. Livet, *Acta Metall.*, **35**, No. 12: 2915 (1987).
130. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, No. 3B: 864 (1964).
131. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, No. 4A: 1133 (1965).
132. A. V. Ruban and I. A. Abrikosov, *Rep. Prog. Phys.*, **71**, No. 4: 046501 (2008).
133. J. W. D. Connolly and A. R. Williams, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 8: 5169 (1983).
134. B. L. Gyorffy and G. M. Stocks, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, No. 5: 374 (1983).
135. A. V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **70**, No. 12: 125115 (2004).
136. A. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **67**, No. 1: 65 (1987).
137. Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Acta Mater.*, **53**, No. 15: 4029 (2005).
138. A. V. Ruban, S. Khmelevskiy, P. Mohn, and B. Johansson, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 1: 014420 (2007).
139. A. V. Ruban, M. I. Katsnelson, W. Olovsson et al., *Phys. Rev. B*, **71**, No. 5: 054402 (2005).
140. I. A. Abrikosov, A. E. Kissavos, F. Liot et al., *Phys. Rev. B*, **76**, No. 1: 014434 (2007).
141. J. Kudrnovsky, I. Turek, A. Pasturel et al., *Phys. Rev. B*, **50**, No. 13: 9603 (1994).
142. M. Pajda, J. Kudrnovsky, I. Turek et al., *Phys. Rev. B*, **64**, No. 17: 174402 (2001).

143. J. Kudrnovsky, V. Drchal, and P. Bruno, *Phys. Rev. B*, **77**, No. 22: 224422 (2008).
144. J. B. Staunton, D. D. Johnson, and B. L. Gyorffy, *J. Appl. Phys.*, **61**, No. 8: 3693 (1987).
145. J. B. Staunton, D. D. Johnson, B. L. Gyorffy, and C. Walden, *Phil. Mag. B*, **61**, No. 4: 773 (1990).
146. M. E. Gruner, W. A. Adagbo, A. T. Zayak et al., *Phys. Rev. B*, **81**, No. 6: 064109 (2010).
147. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Acta Metall. Mater.*, **39**, No. 11: 2533 (1991).
148. L.-Q. Chen, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 6: 3791 (1994).
149. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **45**, No. 1: 245 (1997); *ibidem*, **46**, No. 5: 1719 (1998); *ibidem*, **46**, No. 11: 3915 (1998).
150. I. V. Vernyhora, H. Zapolsky, and R. Patte (to be published).
151. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 12: 1699 (2006).
152. M. J. Liang, Z. Cheng, J. X. Zhang, and Y. X. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**: 59 (2008).
153. *Thermodynamics, Microstructures and Plasticity. NATO Science Series* (Eds. A. Finel, D. Maziere, and M. Veron) (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers: 2003).
154. T. Koyama, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, No. 1: 013006 (2008).
155. A. F. Ferreira, A. J. da Silva, and J. A. de Castro, *Mater. Res.*, **9**, No. 4: 349 (2006).
156. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press: 2002).
157. L. Bernard, S. Choudhury, J. Tucker et al., <http://matmodel.engr.wisc.edu/Nuggets/RIS.html>
158. C. Domain, C. S. Becquart, and L. Malerba, *J. Nucl. Mater.*, **335**, No. 1: 121 (2004).
159. M. Grujicic and P. Dang, *Mater. Sci. Eng. A*, **201**, Nos. 1–2: 194 (1995).
160. K. Kadau, P. Entel, and P. S. Lomdahl, *Comp. Phys. Commun.*, **147**, Nos. 1–2: 126 (2002).
161. H. P. Cheng and D. E. Ellis, *Phys. Rev. B*, **39**, No. 17: 12469 (1989).
162. L. E. Kar'kina, I. N. Kar'kin, and Yu. N. Gornostyrev, *Phys. Met. Metallogr.*, **101**, No. 2: 130 (2006).
163. Y. J. Lu, M. Chen, H. Yahg, and D. Q. Yu, *Acta Mat.*, **56**, No. 15: 4022 (2008).
164. I. Mastorakos, N. Le, M. Zeine et al., *2010 MRS Spring Meeting. Symposia Z/BB* (2010).
165. D. J. Bacon and Yu. N. Osetsky, *JOM*, **59**, No. 4: 40 (2007).
166. J.-H. Shim, H.-J. Lee, and B. D. Wirth, *J. Nucl. Mater.*, **351**, Nos. 1–3: 56 (2006).
167. R. E. Stoller, *NESLS Summer Seminar Series 2007* (Oak-Ridge, USA: Oak-Ridge National Laboratory, USA: 2007).