

PACS numbers: 61.66.Fn, 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.Hh, 66.30.-h, 75.30.-m, 81.30.Hd

**Статистична термодинаміка та фізична кінетика структурних змін (квази)бінарних твердих розчинів на основі щільних простих ґратниць (за даними про еволюцію картини розсіяння різного типу хвиль)**

В. А. Татаренко, О. В. Соболев\*, Д. С. Леонов\*\*, Ю. А. Куницький\*\*,  
С. М. Бокоч\*\*\*

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

*\*Національний технічний університет «ХПІ»,  
вул. Фрунзе, 21,  
61002 Харків, Україна*

*\*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

*\*\*\*Laboratoire Jean Kuntzmann, UMR 5224 CNRS,  
Tour IRMA, 51 rue des Mathematiques, B.P. 53,  
F-38041 Grenoble Cedex 9, France*

Стаття стосується огляду вивчення релаксації різних типів атомового порядку від нерівноважного до рівноважного стану і визначення мікроскопічних параметрів міграції атомів, що характеризують цю релаксацію в твердих розчинах (на прикладі стопів ГЦК-Ni-Al та кристалічних сполук  $C32-(Ti,W)B_2$ ). Розглянуто прогнозовані температурні залежності залишкового електроопору рівноважних розчинів ГЦК-Ni-Al, а також дослідження кінетики інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів, обумовленого міжатомовими кореляціями для монокристалічних зразків розчинів ГЦК-Ni-Al (устрій їх порядку характеризується набором хвильових векторів, а саме, тим, якому мали б відповідати упорядковані структури типу  $L1_2-Ni_3Al$  і  $L1_0-Ni_2Al_2$ ). Наведено мікроскопічні параметри міграції атомів компонентів стопів ГЦК-Ni-Al у різних кінетичних моделях релаксації інтенсивності дифузного розсіяння, зокрема, оцінені енергії активації процесу, за якими в стопах Ni-Al релаксація порядку не обмежується лише традиційним вакансійним механізмом дифузії. З'ясовано залежності інтенсивностей дифузного розсіяння від часу відпаду для різних хвильових векторів з врахуванням залежностей інтенсивностей дифузного розсіяння від температури конденсації у кристаліч-

ну сполуку  $C32-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  в квазібінарній системі  $\text{TiB}_2\text{--WB}_2$ . Передбачено можливі типи надструктур у втіленій гексагональній підґратниці в металовмісних кристалічних сполуках типу  $C32$  і визначено умови низькотемпературної стабільності таких структур, що утворюються з неупорядкованого розподілу атомів (нестехіометричної) металевої підсистеми, залежно від характеру міжатомової взаємодії у кількох перших координаційних сферах підґратниці.

The review is concerned with studies of transformation of various types of atomic order during its relaxation from non-equilibrium state to equilibrium one and determination of microscopic parameters of migration of atoms, which characterize such relaxation in solid solutions (such as f.c.c.-Ni-Al alloys and  $C32-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  crystalline compounds). Forecasted temperature dependences of residual electrical resistance of equilibrium f.c.c.-Ni-Al solutions are considered. Parameterization of the abnormal behaviour of kinetics of residual electrical resistance of f.c.c.-Ni-Al solutions is carried out. Results of investigation of a relaxation of distribution of diffuse-scattering intensity (over reciprocal space) caused by interatomic correlations for the single-crystalline samples of f.c.c.-Ni-Al solutions show that the structure of atomic order is characterised by a set of wave vectors including vector corresponding to  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ - and  $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$ -type ordered structures. Order parameters for different reference states and temperatures of their relaxation are estimated. The semi-phenomenological schema of estimation of (self)diffusion coefficients and activation energies of migration of atoms in binary solid solutions based on the Bravais lattices is modified for simple hexagonal lattices. Possible types of superstructures on an interstitial hexagonal sublattice in crystalline  $C32-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  compound are predicted, and conditions of low-temperature stability of such structures arising from disordered arrangement of atoms of nonstoichiometric metal subsystem, depending on character of interatomic interactions in a few first coordination shells of a hexagonal sublattice are ascertained.

Статья касается обзора исследований релаксации различных типов атомного порядка от неравновесного к равновесному состоянию и определения микроскопических параметров миграции атомов, характеризующих эту релаксацию в твердых растворах (на примере сплавов ГЦК-Ni-Al и кристаллических соединений  $C32-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ ). Рассмотрены прогнозируемые температурные зависимости остаточного электросопротивления равновесных растворов ГЦК-Ni-Al, а также исследования кинетики интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, обусловленного межатомными корреляциями для монокристаллических образцов растворов ГЦК-Ni-Al (устройство их атомного порядка характеризуется набором волновых векторов, а именно, тем, которому должны соответствовать упорядоченные структуры типа  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  и  $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$ ). Приведены микроскопические параметры миграции атомов компонентов сплавов ГЦК-Ni-Al в различных кинетических моделях релаксации интенсивности диффузного рассеяния, в частности, оцененные энергии активации процесса, в соответствии с которыми в сплавах Ni-Al релаксация атомного порядка не ограничивается лишь традиционным вакансионным механизмом диффузии. Выявлены зависимости интенсивностей диффузного рассеяния от времени отжига для

различных волновых векторов с учетом зависимостей интенсивностей диффузного рассеяния от температуры конденсации в кристаллическое соединение  $C32-(Ti, W)B_2$  в квазибинарной системе  $TiB_2-WB_2$ . Предсказаны возможные типы сверхструктур во внедренной гексагональной подрешетке в металлсодержащих кристаллических соединениях типа  $C32$  и определены условия низкотемпературной стабильности таких структур, образующихся из неупорядоченного распределения атомов (нестехиометрической) металлической подсистемы в зависимости от характера межатомных взаимодействий в нескольких первых координационных сферах подрешетки.

**Ключові слова:** квазибінарна сполука  $C32-(Ti, W)B_2$ , твердий розчин ГЦК- $Ni-Al$ , залишковий електроопір, дифузне розсіювання, релаксація, фазові перетворення типу лад–(без)лад, статичні концентраційні хвилі.

(Отримано 1 жовтня 2010 р.)

## ЗМІСТ

### Вступ

1. Термодинаміка і кінетика змін структури бінарних розчинів на основі щільних простих ґратниць (за даними про картини розсіювання різного типу хвиль): розвиток уявлень, факти, невирішені питання, методики
2. Оцінювання характеристик дифузії атомів і кінетики релаксації стопів ГЦК- $Ni-Al$
3. Моделі структурних змін в квазибінарній кристалічній сполуці  $C32-(Ti, W)B_2$ : термодинаміка і кінетика релаксації
4. Статистично-термодинамічні моделі магнетизму і розмірної невідповідності атомів у стопах ГЦК- $Ni-Al$ , що впорядковані за надструктурним типом  $L1_2$

Основні результати і висновки

Цитована література

## ВСТУП

Розв'язання проблеми виготовлення й дослідження матеріалів з особливими механічними, тепловими, електричними, магнетними та ін. властивостями є актуальним завданням фізичного матеріалознавства і фізики твердого тіла. Ця проблема є спільною для дослідників, що працюють в області фізичного металознавства та матеріалознавства змішаних систем. В Україні та й за її межами вже опубліковано велику кількість праць, що стосуються експериментального й теоретичного вивчення фізико-механічних властивостей стопів металевих і напівпровідникових різних складів, прогнози їх поведінки в різних експлуатаційних умовах (за різних температур, тисків, полів). Тим не менше, та нова інформація про властивості

стоїв, яку можна одержати лише нетрадиційними (експериментальними або теоретичними) методами дослідження, набуває особливого значення.

Методологічною *засадою* оглянутих нижче досліджень є демонстрація переваг використання наявних експериментальних результатів, одержаних методом дифузного розсіювання різного виду хвиль (Рентгенових променів, теплових нейтронів, електронів провідності) у твердих розчинах, у поєднанні зі статистичною теорією в аналізі термодинаміки й кінетики релаксації останніх (на прикладі ряду змішаних систем — значною мірою вивчених, майже модельних, та порівняно нових, невеликою мірою досліджених). Насамперед, мова йде про безпосереднє визначення параметрів міжатомової взаємодії і міграції атомів компонентів, а також про їх можливе застосування у розрахунку температурно-концентраційних залежностей вільної енергії, побудові діаграм фазових рівноваг, вивченні елементарних актів дифузії та їх зв'язку з «макроскопічними» дифузійними характеристиками (коефіцієнтами (само)дифузії, енергіями активації дифузії) компонентів. При цьому використовуються літературні кількісні дані мірювання інтенсивності розсіювання Рентгенових променів (чи електронів) у монокристалах неупорядкованих розчинів, що обумовлене близьким порядком заміщення. Наявні дані про дифракцію випромінювання на відповідних розчинах з далеким порядком у розташуванні атомів також беруться до уваги.

Мета огляду — з'ясування закономірностей атомового упорядкування в матеріалах різної природи, — стопах  $\text{ГЦК-Ni}_{1-c}\text{Al}_c$  і нестехіометричних кристалічних сполуках  $\text{C32-(Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ , — залежно від хемічного складу, умов їх одержання та впливу зовнішніх чинників із врахуванням неідеальності внутрішньої будови розчинів і взаємодії атомів компонентів. Для досягнення цієї мети маємо: виявити фізичні причини особливостей структурних змін і термодинамічної поведінки твердих розчинів  $\text{ГЦК-Ni}_{1-c}\text{Al}_c$  й  $\text{C32-(Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$  за умов нерівноваги; виконати аналізу кінетики релаксації близького й далекого порядків (за вакансійним та кільцевим дифузійними механізмами) у термодинамічно нерівноважних твердих розчинах зазначених типів й розробити модельні уявлення про неї; виконати параметризацію дифузійних процесів та релаксаційних ефектів атомового упорядкування у термодинамічно нерівноважних твердих розчинах типу стопу  $\text{ГЦК-Ni-Al}$  і квазібінарної сполуки  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ , а саме, оцінювання початкових та рівноважних значень параметрів порядку й часів релаксації у рамках запропонованих фізико-математичних кінетичних моделей.

Об'єктом таких досліджень є атомарно-кристалічний устрій та кінетичні процеси релаксації порядку (за вакансійним або кільцевим дифузійними механізмами) нестехіометричної кристалічної сполуки  $\text{C32-(Ti,W)B}_2$  і стопу  $\text{ГЦК-Ni-Al}$ , а предметом — статисти-



чна термодинаміка та фізична кінетика процесів упорядкування в зазначених матеріялах різної природи.

Значимість таких досліджень полягає у теоретичному розвитку і доповненні саме тих наукових знань, які можна використовувати в подальшому для пропонування рекомендацій щодо процесів формування термостабільних бінарних та квазібінарних (нано)кристалічних розчинів з особливими фізичними й механічними властивостями. Зазначимо, що бінарні стопи заміщення Ni–Al (як основа більш застосовних складнолегованих систем) характеризуються рядом вартих уваги фізико-механічних властивостей, які суттєво змінюються в залежності від концентрації Al та режимів термічної обробки. Такі зміни є обумовленими наявністю в стопах широкого набору рівноважних та метастабільних інтерметалевих кристалічних фаз. Але природу формування цих фаз було вивчено недостатньо. В стопах на початкових (після гартування) етапах зародження упорядкованих кристалічних структур часто може бути невідповідність між типами близького атомового порядку та рівноважного далекого. Так, навіть якщо гартування стопів ГЦК-Ni–Al призводить до фіксації в дифракційній картині дифузних максимумів у околі точок (100), (010) та (001) оберненого простору ГЦК-ґратниці, подальше упорядкування може супроводжуватися хоча б зміною кількості спостережних променів зірки хвильового вектора, що відповідає надструктурним рефлексам, властивим кожній з інтерметалевих структур (типу  $L1_2$ , гіпотетичного  $L1_0$  тощо). Така особливість стопів Ni–Al указує на те, що в концентраційнім діяпазоні твердих розчинів на шляху їх до рівноважного стану можуть з'являтися (наномасштабні) області декількох типів близького порядку. Тому однозначне визначення механізмів («каналів») взаємоперетворень близького порядку типу  $L1_2$ , гіпотетичного  $L1_0$  та Al є важливим. Для твердих розчинів Ni–Al, через наявність різних типів близького порядку, при розгляді енергій активації міграції та ймовірностей елементарних «перескоків» через енергетичні бар'єри на «потенціальному» рельєфі, створеному за рахунок концентраційних неоднорідностей локального розподілу атомів обох компонентів стопу, проявилася необхідність виходу за межі класичного Арреніусового наближення для температурно-концентраційних залежностей їх коефіцієнтів дифузії. Оцінювання зазначених величин можливе лише завдяки коректному виокремленню із застосовуваних даних про еволюцію розподілу (в оберненому просторі) інтенсивності дифузного розсіювання випромінювання тієї її частини, яка пов'язана з близьким порядком, та детальному вивченню параметрів (зокрема, часів) релаксації інтенсивності розсіювання.

Наукове і практичне значення мають також дослідження структуроутворення і кінетики атомового впорядкування в матеріялах іншого класу — наноструктурованих конденсатах квазібінарної си-

стеми  $\text{TiB}_2\text{--WB}_2$ . За наноструктурованим устроєм кристалічні матеріали цієї системи займають проміжне положення між аморфоподібними та мікрокристалічними. А оскільки перехід з аморфоподібного у кристалічний стан супроводжується зменшенням питомого об'єму і виникненням у матеріалі, цупко зчепленому з масивним підложжям, розтягувальної деформації, наявність наномасштабної структури матеріалу ускладнює прогнозування його властивостей. Тому постає корисність моделювання особливостей, властивих термодинаміці й кінетиці його структуроутворення.

Також зазначимо, що наразі одержані дані стосовно транспортних характеристик досліджених твердих розчинів у рівновазі демонструють нагальну потребу у модифікації вже наявних (ідеалізованих) моделей їх температурних залежностей (насамперед, у неасимптотичних діапазонах температур).

## **1. ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ЗМІН СТРУКТУРИ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ЩІЛЬНИХ ПРОСТИХ ҐРАТНИЦЬ (ЗА ДАНИМИ ПРО КАРТИНИ РОЗСІЯННЯ РІЗНОГО ТИПУ ХВИЛЬ): РОЗВИТОК УЯВЛЕНЬ, ФАКТИ, НЕВИРІШЕНІ ПИТАННЯ, МЕТОДИКИ**

### **1.1. Кінематичні засади розрахунків дифузного розсіяння Рентгенових променів і теплових нейтронів твердими розчинами на основі ҐЦК-ґратниці**

Як відомо, розсіяння Рентгенових променів твердими розчинами складається з правильних рефлексів Ляве, розташованих у вузлах оберненої ґратниці, і дифузного розсіяння, розподіленого по всьому оберненому простору. Дифузне розсіяння обумовлене недосконаlostями кристалічної ґратниці: тепловими і статичними зміщеннями атомів з правильних положень її вузлів, а також безладом у розміщенні атомів різного сорту по вузлах. Ще у працях Ж. Лавалля (що знайшли відображення у монографії Р. Джеймса) [1, 2] було показано, що вираз для інтенсивності однофононного теплового дифузного розсіяння монокристалами однокомпонентної речовини з  $N$ -вузельною ґратницею без базису має вигляд:

$$I_{\text{therm}}^1(\mathbf{q}) \approx N |f(\mathbf{q})|^2 e^{-2M} \sum_{\mu=1}^3 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mu\mathbf{k}}/(k_B T)} - 1} \right\} \frac{\hbar}{m\omega_{\mu\mathbf{k}}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}})^2, \quad (1.1)$$

де  $\mathbf{q} = \mathbf{V} + \mathbf{k}$  — дифракційний вектор, що дорівнює різниці хвильових векторів падаючого та розсіяного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$ ,  $(2\pi)^{-1}\mathbf{V}$  — вектор деякого вузла оберненої ґратниці,  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор, що визначає віддаль від вимірюваної точки  $\mathbf{q}$  до найближчого до неї «вузла»  $\mathbf{V}$  у оберненому просторі;  $f(\mathbf{q})$  — атомо-

вий фактор розсіювання;  $m$  — маса атома речовини;  $\hbar$  — Планкова стала;  $k_B$  — Больцманова стала ( $0,08625 \cdot 10^{-3}$  еВ/К);  $T$  — абсолютна температура;  $\omega_{\mu k}$  — частота нормального коливання, що характеризується хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  і вектором поляризації  $\mathbf{e}_{\mu k}$   $\mu$ -ї гілки акустичного спектру, тобто моди  $(\mu, \mathbf{k})$  акустичних фононів;  $e^{-2M}$  — тепловий фактор Дебая–Валлера. Якщо величини частот нормальних коливань  $\omega_{\mu k}$  є відомими, за (1.1) можна безпосередньо розрахувати  $I_{\text{therm}}^1(\mathbf{q})$ . Формулу (1.1) можна використати й для розв’язання оберненої задачі: визначення частот фононів  $\omega_{\mu k}$  і силових параметрів міжатомової взаємодії за наявними даними експериментальних мірянь величин  $I_{\text{therm}}^1(\mathbf{q})$ . У випадку твердих розчинів трансляційна інваріантність кристалу порушується, і плоскі хвилі перестають бути стаціонарними станами коливної системи. Однак у тих випадках, коли згасання фононів значно менше, аніж їх частота  $\omega_{\mu k}$ , формула типу (1.1) є застосовною й для твердих розчинів. В експериментальних дослідженнях за методом непружного розсіювання холодних нейтронів показано, що для великої кількості стопів піки однофононного розсіювання дійсно є доволі вузькими і тому в таких випадках можна застосувати формулу типу (1.1), де замість маси атома  $m$  необхідно використовувати середню обернену масу, яку, наприклад, для бінарного розчину  $A_{c_A}B_{1-c_A}$  на основі ґратниці Браве визначають формулою  $m^{-1} = c_A m_A^{-1} + (1 - c_A) m_B^{-1}$  через маси атомів  $m_A$  і  $m_B$  компонентів  $A$  і  $B$ . Ще М. О. Кривоглаз [3] сформулював критерії застосовності виразу типу (1.1) для випадку твердих розчинів. А перше експериментальне визначення спектру частот  $\omega_{\mu k}$  неупорядкованого твердого розчину за допомогою формули типу (1.1) виконала С. В. Семеновська з колегами для стопу  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  [4] із кількісним виокремленням різних складових дифузного розсіювання цим твердим розчином. В цьому дослідженні [4] виявлено й вплив близького порядку на частотний спектр стопу  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . У наступних роботах С. В. Семеновської зі співробітниками [5, 6] методу теплового дифузного розсіювання було застосовано для дослідження аномально великих флюктуацій намагнетованості феромагнетного кристалу нікелю в околі точки Кюрі. В [6] було виявлено й ефект аномального збільшення інтенсивності теплового дифузного розсіювання поблизу точки Кюрі (по суті через спин-фононну взаємодію).

Окрім однофононного теплового розсіювання, інтенсивність якого визначається формулою (1.1), деякий внесок у сумарне розсіювання вносить двофононне теплове розсіювання, методу розрахунків інтенсивності якого було запропоновано ще К. Б. Уолкером в [7] (див. також розділ 2).

За М. О. Кривоглазом [8] інтенсивність дифузного розсіювання, наприклад, Рентгенових променів, пов’язана з безладом у заміщенні  $N$  вузлів кристалічної ґратниці Браве  $N_A$  і  $N_B$  атомами двох різних компонентів  $A$  і  $B$  ( $N_A + N_B = N$ ), наступним чином виражається че-

рез  $\{\alpha(\mathbf{r})\}$  — нормовані співвідношенням  $\alpha(\mathbf{0}) = 1$  Уорренові параметри близького порядку у взаємному розташуванні атомів у вузлах з радіусами-векторами  $\{\mathbf{R}\}$  координаційних сфер радіусів  $|\mathbf{r}|$  відносно атомів у центральних («нульових») вузлах  $\mathbf{R}'$  ( $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ ):

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{q}) \approx (f_A(\mathbf{q}) - f_B(\mathbf{q}))^2 \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cong N (f_A - f_B)^2 c(1-c) \left[ 1 + \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \alpha(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right]; \quad (1.2)$$

$N$  — число примітивних елементарних комірок у ґратниці Браве монокристалу бінарного розчину  $A-B$  ( $N \gg 1$ );  $f_A$  і  $f_B$  — атомові фактори розсіювання випромінювання компонентами  $A$  і  $B$  відповідно; за визначенням Фур'є-компонента

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} (c_{\mathbf{R}} - c) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (1.3)$$

де підсумовування виконується по всіх вузлах ґратниці,  $c = c_A = N_A/N$  — відносна доля атомів  $A$  у розчині, а випадкова величина  $c_{\mathbf{R}}$  задається у вузлах рівностями:

$$c_{\mathbf{R}} = \begin{cases} 1, & \text{якщо у вузлі } \mathbf{R} \text{ знаходиться атом } A, \\ 0, & \text{якщо у вузлі } \mathbf{R} \text{ знаходиться атом } B; \end{cases} \quad (1.4)$$

тим самим вона визначає Ізінґову ґратницю розчину  $A_{c_A}B_{1-c_A}$ . Символ  $\langle \dots \rangle$  в (1.2) означає процедуру усереднення за відповідним (до зовнішніх умов) термодинамічним ансамблем. За відсутності далекого порядку у розташуванні атомів заміщення по однотипних вузлах ґратниці одночастинкова функція просторового розподілу атомів компонента  $A$   $P(\mathbf{R}) \equiv \langle c_{\mathbf{R}} \rangle = c_A \equiv c$ , а параметер близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$ , як відомо, пов'язаний формулою  $\alpha(\mathbf{r}) = -\varepsilon_{AB}(\mathbf{r})/\{c(1-c)\}$  з парною кореляційною функцією  $\varepsilon_{AB}(\mathbf{r}) = -\langle (c_{\mathbf{R}} - c)(c_{\mathbf{R}'} - c) \rangle$ , яка для однорідного неупорядкованого розчину залежить лише від різниці ( $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ ) координат обох вузлів і визначається умовною ймовірністю  $P_{AB}(\mathbf{r})$  заміщення вузла  $\mathbf{R}$  координаційної сфери радіуса  $|\mathbf{r}|$  атомом сорту  $B$ , якщо одночасно в центральному («нульовому») вузлі  $\mathbf{R}'$  з вірогідністю перебуває атом сорту  $A$ :  $\varepsilon_{AB}(\mathbf{r}) = cP_{AB}(\mathbf{r}) - c(1-c)$ .

Вираз (1.2) є основою експериментального визначення (взагалі-то, нерівноважних) параметрів близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$ . Уперше формулу типу (1.2) було використано Дж. М. Каулі [9] задля оцінювання параметрів  $\alpha(\mathbf{r})$  для десяти координаційних сфер у стопі ГЦК- $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Аналогічні дослідження близького упорядкування (чи розшарування) було виконано й для монокристалів багатьох інших стопів, зокрема, й  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [10]. Визначення  $\alpha(\mathbf{r})$  виконано дифракційними методами також для великої кількості полікристалічних стопів, зокрема, у роботах В. І. Іверонові й А. А. Кацнельсона, де задля обчислення  $\alpha(\mathbf{r})$  використано аналог формули (1.2) для полікристалів.

Через те, що атомові розміри компонентів розчину, як правило, відрізняються один від одного, різним просторовим розподілом атомів у неупорядкованому твердому розчині відповідають різні статичні зміщення атомів з вузлів геометрично ідеальної ґратниці. М. О. Кривоглазом було показано [11], що з урахуванням цього «розмірного» ефекту вираз для інтенсивності розсіяння можна одержати з (1.2) заміною  $f_A - f_B \rightarrow i\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B$ . Тоді, у суперпозиційному наближенні для зміщення атома з вузла  $\mathbf{R}$  під дією інших атомів заміщення, формула для інтенсивності дифузного розсіяння, яка відображає той факт, що статичні геометричні спотворення ґратниці залежать від розміщення атомів різних сортів по її вузлах (тобто від близького порядку), набуває вигляду [11, 12]:

$$I_{\text{SRO+st,disp}}(\mathbf{q}) \cong \left| i\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B \right|^2 \left\langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \right\rangle e^{-2M-L}, \quad (1.5)$$

де  $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$  — Фур'є-компонента статичних зміщень  $\{\mathbf{u}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$  атомів з вузлів  $\{\mathbf{R}\}$  під дією атомів заміщення у вузлах  $\{\mathbf{R}'\}$ , а  $\bar{f} = f_A c + f_B(1 - c)$ . Фактор  $e^{-2M-L}$  описує ослаблення інтерференційних максимумів внаслідок теплових коливань ( $e^{-2M}$ ) і статичних ( $e^{-L}$ ) зміщень атомів [12]; формули для показників  $2M$  і  $L$  наведено в [13].

Для кристалів різних симетрій у континуальному наближенні (для малих  $|\mathbf{k}|$ ) в [14] одержано формули, за якими вектор  $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$  виражається («лінійно» за  $\mathbf{k}$ ) через модулі пружності  $C_{IJ}$  ( $I, J = 1, \dots, 6$ ) монокристалу розчину і характеристики концентраційної залежності розмірів і форми елементарної комірки його ґратниці. Отже, у такому (довгохвильовому) наближенні вираз (1.5) набуває наступного вигляду:

$$I_{\text{SRO+st,disp}}(\mathbf{q}) \cong \left| i\bar{f}g_{\mathbf{k}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{k})k^{-2} + f_A - f_B \right|^2 \left\langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \right\rangle e^{-2M-L}, \quad (1.6)$$

де для кубічних кристалів бінарних розчинів заміщення і векторів  $\mathbf{k}$  з кінцями на симетрійних напрямках  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[1\ 1\ 0]$  і  $[1\ 1\ 1]$  у відповідному оберненому просторі формули для коефіцієнтів  $g_{\mathbf{k}}$  мають вигляд [14]:

$$\begin{aligned} g_{[100]} &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \frac{da}{adc}, \quad g_{[110]} = \frac{2(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \frac{da}{adc}, \\ g_{[111]} &= \frac{3(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \frac{da}{adc}; \end{aligned} \quad (1.7)$$

тут  $a$  — параметер кубічної умовної елементарної комірки розчину;  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  — лінійно незалежні модулі пружності кубічного монокристалу.

Для розрахунку величин  $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$  за більших  $|\mathbf{k}|$  (тобто малих дов-

жин флюктуаційних хвиль  $\{c_R\}, \{P(\mathbf{R})\}$  тощо, які їх визначають) було запропоновано різні процедури, зокрема, розрахунок через притаманні частоти фононів  $\{\omega_{\mu\mathbf{k}}\}$  і вектори поляризації  $\{\mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}}\}$  з використанням (за І. М. Ліфшицьом) відомого виразу для статичної Грінової функції ґратниці [15]. Відповідні формули для  $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$  і інтенсивності дифузного розсіяння для розчинів на основі ГЦК-ґратниці обговорюються в [13, 14].

## 1.2. Уявлення про атомовий порядок стопів Ni–Al з ГЦК-ґратницею

Експериментальними дослідженнями було встановлено, що в стопах на основі ГЦК-ґратниці можуть утворюватися упорядковані фази, які є стійкими щодо подрібнення на антифазні домени, зокрема, із (над)структурами типу  $L1_2$  (і стехіометріями  $\text{Ni}_3\text{Al}$  або  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ) та типу  $L1_0$  (і гіпотетичною стехіометрією  $\text{Ni}_2\text{Al}_2$ ) у (мета)стабільному стані. На рисунку 1.1 схематично відтворено атомарну будову таких ідеально упорядкованих надструктур (за  $T=0\text{ K}$ ).

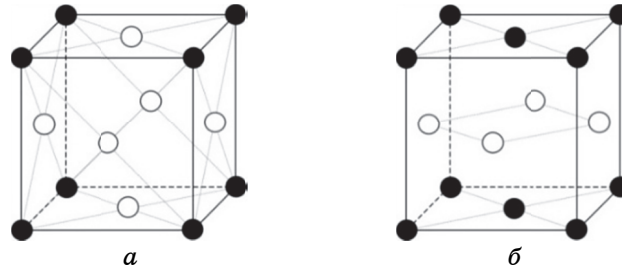
У впорядкованій за типом  $L1_2$  стопі його ГЦК-ґратниця вузлів розбивається на чотири підґратниці, одну з яких утворюють вершини, а інші три — центри суміжних граней кубічної умовної елементарної комірки, що переважно заміщуються енергетично нееквівалентними атомами одного і другого сорту відповідно. ГЦК-ґратниця вузлів стопу зі структурою типу  $L1_0$  поділяється на дві підґратниці, розташування вузлів яких представляється системою площин (001), що чергуються через одну.

Утворення упорядкованої за структурним типом  $L1_2$  фази призводить до виникнення на дифракційній картині надструктурних рефлексів, положення яких у оберненій ґратниці для неупорядкованої фази зображено на рис. 1.2, а.

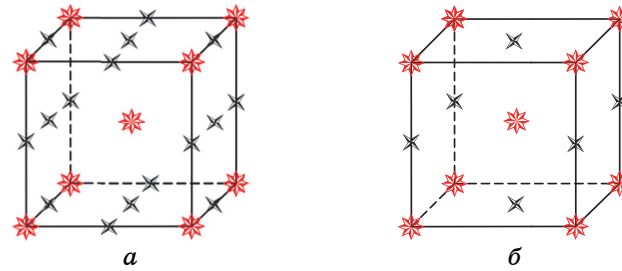
Надструктурні відбиття фази  $L1_2$  визначаються всіма трьома нееквівалентними променями  $\{\mathbf{k}_{X1} = 2\pi\mathbf{a}_x^* = (100), \mathbf{k}_{X2} = 2\pi\mathbf{a}_y^* = (010), \mathbf{k}_{X3} = 2\pi\mathbf{a}_z^* = (001)\}$  однієї зірки надструктурного хвильового вектора  $\mathbf{k}_X = 2\pi\mathbf{a}_z^*$  (групи  $D_{4h}$ ), де, за традицією для рентгеноструктурної аналізи,  $\mathbf{a}_x^*, \mathbf{a}_y^*, \mathbf{a}_z^*$  — половини основних векторів трансляцій оберненої (для ГЦК-ґратниці вузлів) ОЦК-ґратниці у взаємно перпендикулярних «кубічних» напрямках  $[1\ 0\ 0], [0\ 1\ 0], [0\ 0\ 1]$  відповідно ( $|\mathbf{a}_x^*| = |\mathbf{a}_y^*| = |\mathbf{a}_z^*| = 1/a$ ,  $a$  — параметер ГЦК-ґратниці розчину).

Усі інші надструктурні вектори в оберненій ґратниці можна одержати в результаті складання векторів  $(2\pi)^{-1}\mathbf{k}_{Xj}$  ( $j = 1, 2, 3$ ) зі структурними векторами оберненої ґратниці

$(2\pi)^{-1}\mathbf{B} = \sum_{n=1}^3 h_n \mathbf{b}_n$  ( $\{\mathbf{b}_n\}$  — трійка базисних векторів оберненої ґратниці, а числа  $\{h_n\}$  — цілі). Таким чином, індекси всіх надструктурних вузлів у межах даної оберненої ґратниці мають вигляд:



**Рис. 1.1.** Розподіл атомів Ni й Al по вузлах ГЦК-ґратниці у надструктурах заміщення: (а) стехіометричних  $\text{Ni}_3\text{Al}$  або  $\text{Al}_3\text{Ni}$  типу  $L1_2$  (● і ○ — атоми Al(Ni) та Ni(Al) відповідно); (б) гіпотетичний стехіометричний  $\text{Ni}_2\text{Al}_2$  типу  $L1_0$  (●, ○ — атоми Al і Ni).



**Рис. 1.2.** Обернена ОЦК-ґратниця, що відповідає надструктурам заміщення на основі ГЦК-ґратниці, ідеально впорядкованим: (а) за типом  $L1_2$ , (б) за типом  $L1_0$  (зірочки позначають положення структурних рефлексів, а хрестики — надструктурних).

$$\begin{aligned}
 (100) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) &= \\
 &= (h_2 + h_3 - h_1 + 1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3), \\
 (010) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) &= \\
 &= (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2 + 1; h_1 + h_2 - h_3), \\
 (001) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) &= \\
 &= (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3 + 1),
 \end{aligned}$$

де  $h_1, h_2, h_3$  — індекси структурних рефлексів, тобто будь-які цілі числа, сума яких  $h_1 + h_2 + h_3$  є подвоєним парним числом.

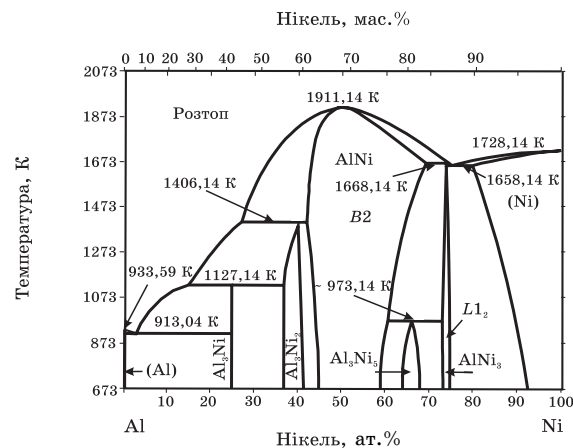
Шарова надструктура типу  $L1_0$  генерується лише якимось одним з трьох нееквівалентних променів  $\mathbf{k}_{x1}$ ,  $\mathbf{k}_{x2}$  або  $\mathbf{k}_{x3}$  тієї ж зірки надструктурного хвильового вектора  $\mathbf{k}_x = 2\pi\mathbf{a}_z^*$ . Тому впорядкування за типом  $L1_0$  призводить до появи надструктурних рефлексів одного типу, що визначається тільки, наприклад, вектором  $\mathbf{k}_{x3}$  (рис. 1.2, б). Інші надструктурні вузли в такій оберненій ОЦК-ґратниці мають індекси

$$(001) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) = \\ = (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3 + 1).$$

Дослідження діаграми рівноваг фаз Ni–Al лише в області складу 50% Al стосуються понад 50 робіт; проте, ряд її деталей не з'ясовано й досі. На рисунку 1.3 наведено експериментальну діаграму станів системи Ni–Al з областями (мета)стабільності фаз, зокрема,  $L1_2$ .

Якщо далекий порядок у впорядкованому стопі Ni–Al досліджено досить повно, то дані, що стосуються близького порядку в (не)упорядкованому стопі Ni–Al, практично відсутні. Прямою метою вивчення близького порядку є метода дифузного розсіювання Рентгенових променів. І вже перші експериментальні визначення параметрів близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$  А. А. Кацнельсоном з колегами ще на початку 1970-х рр. показали, що в стопі Ni–Al може бути близький порядок, що простягається на декілька координаційних сфер (більше двох), а істотні внески у дифузне розсіювання променів вносять різні температуро- і концентраційнозалежні ефекти.

Ясно, що дифузне розсіювання загартованими зразками відповідає не температурі загартування, а стану, що виникає вже у процесі загартування. Це стосується й результатів дилатометричних досліджень і мірювання електроопору. Зазвичай, такі характеристики міряють для стопів, що пройшли дві різні термообробки — загартування від деякої температури з наступним низькотемпературним відпалом (термообробка  $QA$ ) та повільне охолодження (термообробка  $C$ ). Для стопів, підданих термообробці  $QA$ , як близький порядок, так і електроопір можуть бути більшими, аніж для стопів, що пройшли термообробку



**Рис. 1.3.** Експериментальна квазірівноважна фазова діаграма системи Ni–Al [16].



С. До речі, стан, який виникає в загартованих або холоднодеформованих стопах, що пройшли наступний низькотемпературний відпал, за якого спостерігається збільшення електроопору, спостерігався ще Г. Томасом [17, 18], і його було названо «*K*-станом». Б. М. Лівшицьом з колегами [19, 20] було висунуто гіпотезу, за якою збільшення електроопору при відпалі можна пояснити утворенням (наномасштабних) сегрегацій в області стабільності однофазного твердого розчину. Цю гіпотезу було підтверджено електронно-мікроскопічними і Рентгеновими дослідженнями [21–23] утворення *K*-стану в області стійкості однофазних твердих розчинів для ряду стопів на ніклевій основі. Через те, що при термообробці *QA* може спостерігатися більший ступінь близького порядку, аніж при термообробці *C*, очікується, що *K*-стан в стопах може бути, зокрема, впорядкованим з дрібними антифазними доменами, які не коагулюють при низькотемпературному відпалі через загальмованість дифузійної кінетики. Але наявність надлишкових вакансій, які утворюються при загартуванні від високої температури, забезпечує все-таки достатньо високу швидкість дифузії для того, щоб сприяти утворенню *K*-стану (при термообробці *C* надлишкові вакансії відсутні, й тому швидкість дифузії не може забезпечити утворення *K*-стану). Аналогічні наслідки очікуються й для зразків нерівноважних стопів, яких замість загартування було піддано пластичній деформації: у випадку термообробки типу *QA* значення параметра близького порядку для першої координаційної сфери  $\alpha_1$  може виявитися суттєво більшим, аніж у випадку термообробки *C*, наприклад, через те, що дефекти, які виникають за пластичної деформації, сприяють утворенню більш високого ступеня близького порядку. Додатковий (при термообробці *C*) високотемпературний відпал зменшує кількість дефектів і, отже, зменшує значення параметра  $\alpha_1$ , що виникає при термообробці *QA*, але виявляється суттєво більшим, аніж максимальне значення  $(\alpha_1)_{\max}$ , яке припустиме складом стопу. Саме такий результат було одержано А. А. Кацнельсоном та ін. для стопу Ni–Al [24]. Звідси було зроблено висновок про формування близького порядку після «збуджувальних» обробок (деформацією, загартуванням, опроміненням) особливим чином. На відміну від звичайних випадків утворення близького порядку тут супроводжується виникненням концентраційних неоднорідностей, через які формується так званий «локальний» близький порядок [25]. У зазначених роботах, незважаючи на різну термінологію в них, очевидно, мається на увазі той самий ефект явища структуроутворення: в одних працях він називається *K*-станом, в інших [25] — станом з «локальним» близьким порядком. Цей ефект проявляється в області однофазного твердого розчину й підсилюється з наближенням до границі розчинності на діаграмі (квази)рівноваги. (Ще в огляді електронно-мікроскопічних досліджень *K*-стану в стопах [21] було зазначено його загальні риси.)

А. Г. Хачатуряном [26] було запропоновано фізичний механізм,

що уможливорює присутність дрібних сегрегацій (кластерів певного складу), відповідних однофазній області діаграми «рівноваг» стопу. Визначальну роль у цьому механізмі відіграють внутрішні механічні напруження і надлишкові вакансії, що виникають, зокрема, при загартуванні й пластичній деформації. В [26] було показано, що ці вакансії визначають не лише кінетику, але, що найголовніше, й термодинаміку  $K$ -стану. Остання обставина є обґрунтуванням того, що область існування  $K$ -стану можна нанести навіть на діаграму «рівноваг». Ідея [26] полягала в наступному. Зазвичай, розпад твердого розчину здійснюється за рахунок перерозподілу атомів по вузлах єдиної кристалічної ґратниці, і виникає суміш двох (декількох) фаз, когерентно зв'язаних одна з одною. Когерентне з'єднання фаз, що мають різні параметри ґратниці, призводить до пружних напружень. Енергія таких напружень є прямо пропорційною сумарному об'єму фази, що виділяється, і має враховуватися при побудові діаграми «рівноваг». Така діаграма є діаграмою метастабільності. Але саме вона звичайно розглядається як дійсна діаграма рівноваг фаз.

Для того, щоб спрогнозувати діаграму стабільності, необхідно включити у розгляд достатньо ефективний механізм зняття внутрішніх напружень. Такий механізм діє в бінарних стопах з надлишковою кількістю вакансій. Якщо включення нової фази мають об'єми, більші, аніж відповідні їм об'єми «дірок» у матриці, то дифузія надлишкових вакансій до включень нової фази призводить до «анігіляції» надлишкових об'ємів включень і, таким чином, до зняття внутрішніх напружень. При цьому надлишкові вакансії відіграють роль третього компонента, а їх кількість, у відповідності до звичайного правила важеля, визначає сумарний об'єм включень фази, що виділяється і є вільною від внутрішніх напружень. Звичайно цей об'єм — порівняно малий, і включення можуть сприйматися як дрібні сегрегації. Область діаграми рівноваг, розташована між лініями розчинності на діаграмах стабільності й метастабільності, можна ототожнити з областю наявності  $K$ -стану. За відсутності надлишкових вакансій (у випадку термообробки  $C$ ) термодинаміка стопу визначається діаграмою метастабільності, а отже, стоп не зазнає розпаду. За наявності надлишкових вакансій (у випадку термообробки  $QA$ ) стоп розпадається у відповідності до діаграми стабільності. Розпад відбувається доти, доки не вичерпаються всі надлишкові вакансії, що дозволяють зняти внутрішні напруження. Відтак розпад припиняється й утворюється гетерогенна система сегрегацій певного складу ( $K$ -стан). Ці сегрегації не ростуть упродовж тривалого часу, що визначається часом підведення нових вакансій з поверхонь кристалу. Так, коалесценція сегрегацій, обумовлена підведенням вакансій з поверхонь, може відбуватися впродовж експерименту, наприклад, при часі відпалу у кілька десятків днів за температур, навіть значно вищих за кімнатну. В [26] стверджується, що область  $K$ -стану, контрольована вакансіями,

має розташовуватися на діаграмі з боку компонента, який має менший «атомовий» (йонний) радіус (тоді надлишковий об'єм фази, що виділяється, може «анігілювати» з надлишковими вакансіями). Цей висновок має підтверджуватися для тих систем, електронно-мікроскопічні дослідження яких показують присутність сегрегацій, що не зазнають помітної коалесценції, зокрема, Ni–Al [27], Ni–Mo [22, 23] і Fe–Al [21] на основі Ni та Fe відповідно. А та обставина, що пряме спостереження стійких сегрегацій сталося саме для зазначених стопів (та й ін.), лише підтверджує ці закономірності: атомові кристалохемічний радіус Fe (0,126 нм) та металевий (кристалохемічний) радіус Ni (0,124 (0,125) нм) є значно меншими за атомові металевий радіус Al (0,143 нм) і металевий (кристалохемічний) радіус Mo (0,139 (0,136) нм) (див. «Вікіпедію»). До речі, схильність, наприклад, стопу заміщення Ni–Al до генерації в ньому значної кількості надлишкових «структурних» вакансій через значну різницю «атомових» радіусів компонентів та «ентропійний ефект» часто відзначається зараховуванням його до стопів вилучення.

Відповідних досліджень стопів, зокрема, й Ni–Al, стосувалися подальші роботи [28–64] та ін. Розгляду деяких з них (з урахуванням специфічних рис ГЦК–Ni–Al) стосуються наступні розділи.

### 1.3. Теоретичні засади використання дифузного розсіяння різного типу хвиль для визначення параметрів елементарних актів дифузії

Близький порядок в однофазному твердому розчині являє собою концентраційні неоднорідності, лінійні масштаби яких порівнянні з середніми міжатомовими віддалями. Оскільки кожній температурі відповідає свій рівноважний близький порядок, різке загартування з одного (неупорядкованого) стану в інший має призвести до релаксації вихідного ступеня близького порядку до свого нового (рівноважного) значення. Цей релаксаційний кінетичний процес здійснюється за рахунок дифузії атомів на віддалі порядку середніх міжатомових, оскільки близький порядок для далеких координаційних сфер, як правило, є майже нульовим.

А. Г. Хачатурян [65, 66] запропонував теорію дифузійної релаксації близького порядку в багатокомпонентному твердому розчині заміщення. Було показано, що часові залежності параметрів близького порядку й інтенсивності дифузного розсіяння (Рентгенових променів або теплових нейтронів), пов'язаного з близьким порядком, можна використати для вивчення елементарних актів дифузії — визначення ймовірностей пересkokів атомів різного сорту в одиницю часу в різні вузли ґратниці із заданого, а також для одержання «макроскопічних» дифузійних характеристик — енергій активації та коефіцієнтів (само)дифузії атомів. Запропонована в [65, 66] метода наразі є єдиною можливою для вивчення (із застосуванням

дифракційних експериментальних даних) елементарних дифузійних актів у випадку «повільної» дифузії. (Елементарні акти у випадку «швидкої» дифузії, коли тривалість осілого життя атома компонента, що дифундує, менше за час життя збудженого стану ядра цього компонента, можна досліджувати за розширенням Мессбаверових ліній резонансного вибирання  $\gamma$ -квантів [67].) Зазначимо, що у всіх традиційних методах вивчення дифузії лінійні розміри концентраційних неоднорідностей набагато перевищують періоди кристалічних ґратниць; одержувані за допомогою цих метод дифузійні параметри  $\epsilon$ , по суті, коефіцієнтами континуальних рівнянь макроскопічної дифузії і не містять прямих відомостей про елементарні акти й механізми дифузії атомів.

Для бінарного стопу з невеликими відхилами нерівноважних структурних характеристик від їх рівноважних значень часова залежність інтенсивності пружнього дифузного розсіяння променів для точки  $\mathbf{k}$  оберненого простору, що обумовлена дифузійною релаксацією близького порядку і, насамперед, міграцією атомів саме повільного компонента (наприклад, першого), оцінюється формулою [65, 66]:

$$\Delta I(\mathbf{k}, t) \equiv I(\mathbf{k}, t) - I(\mathbf{k}, \infty) \cong [I(\mathbf{k}, 0) - I(\mathbf{k}, \infty)] e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t}, \quad (1.8)$$

де  $I(\mathbf{k}, \infty)$  є інтенсивністю дифузного розсіяння «рівноважним» твердим розчином, що відповідає часу відпалу  $t \rightarrow \infty$ , а  $I(\mathbf{k}, 0)$  — інтенсивність, що відповідає початковому моменту відпалювання  $t = 0$  (стан щойно загартованого стопу),  $2\lambda_1(\mathbf{k})$  — обернений час релаксації інтенсивності, що відповідає даному хвильовому вектору  $\mathbf{k}$ . Формула (1.8) є слушною лише за умов:

$$\frac{\lambda_1(\mathbf{k})}{\lambda_2(\mathbf{k})} \cong \frac{\exp(-Q_1/(k_B T))}{\exp(-Q_2/(k_B T))} \ll 1 \text{ і } \lambda_1(\mathbf{k})t_0 \cong 1, \quad (1.9)$$

де  $2\lambda_2(\mathbf{k})$  — обернений час релаксації інтенсивності, пов'язаної з дифузією атомів більш рухливого компонента (наприклад, другого);  $Q_1$  і  $Q_2$  — енергії активації дифузії атомів першого й другого компонентів;  $t_0$  — характерний час спостережуваної зміни інтенсивності. Згідно з (1.8) часова еволюція інтенсивності дифузного розсіяння  $I(\mathbf{k}, t)$  описується одним часом релаксації  $\tau = [2\lambda_1(\mathbf{k})]^{-1}$  і здійснюється за рахунок дифузії атомів «нерухливого» компонента (атоми більш рухливого компонента підлаштовуються до руху повільного компонента адіабатичним чином). Важливою є також та обставина, що релаксація інтенсивності  $I(\mathbf{k}, t)$  для кожної точки оберненого простору відбувається незалежно від інших зі своїм часом релаксації.

Величини  $\lambda_1(\mathbf{k})$  і  $\lambda_2(\mathbf{k})$  можна представити у вигляді:

$$\lambda_1(\mathbf{k}) = \lambda_1^0(\mathbf{k})[1 + \phi_1(\mathbf{k})], \quad \lambda_2(\mathbf{k}) = \lambda_2^0(\mathbf{k})[1 + \phi_2(\mathbf{k})], \quad (1.10)$$

де  $\lambda_1^0(\mathbf{k})$  і  $\lambda_2^0(\mathbf{k})$  пов'язані з оберненими часами дифузійної релаксації атомів першого й другого компонентів в ідеальному розчині. Функції  $\phi_1(\mathbf{k})$  і  $\phi_2(\mathbf{k})$  описують вплив неідеальності твердого розчину на дифузію компонентів (в ідеальному розчині  $\phi_1(\mathbf{k}) = \phi_2(\mathbf{k}) = 0$ ). Величина  $-\lambda_\alpha^0(\mathbf{k})$  ( $\alpha = 1, 2$ ) визначається Фур'є-образом ймовірностей елементарних перескоків атомів сорту  $\alpha$  з усіх («нульових») вузлів оточення у деякий вузол  $\mathbf{r}$  за одиницю часу в ідеальному твердому розчині;  $-\lambda_\alpha(\mathbf{k})$  є аналогічною величиною для неідеального розчину, а саме Фур'є-оригінал  $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$  є ймовірністю елементарного перескоку атома  $\alpha$  за одиницю часу у вузол  $\mathbf{r}$  з будь-якого сусіднього «нульового» вузла, що відбувається в «потенціальному» полі, створеному концентраційною неоднорідністю атомів сорту  $\alpha$  у «нульовому» вузлі. Згідно з [66], континуальним аналогом формул (1.10) для  $\lambda_\alpha(\mathbf{k})$  є Даркенова формула [68]:

$$D_\alpha \approx D_\alpha^0 (1 + d \ln \gamma_\alpha / d \ln c_\alpha) \quad (1.11)$$

( $D_\alpha$ ,  $D_\alpha^0$ ,  $\gamma_\alpha$  — коефіцієнти дифузії, самодифузії, активності компонента  $\alpha$  відповідно). За малих  $|\mathbf{k}| \equiv k \ll 2\pi/a$  (континуальне наближення) у формулах (1.10) маємо:

$$\lambda_\alpha(\mathbf{k}) \approx D_\alpha k^2, \quad \lambda_\alpha^0(\mathbf{k}) \approx D_\alpha^0 k^2, \quad \phi_\alpha(\mathbf{k}) \approx d \ln \gamma_\alpha / d \ln c_\alpha. \quad (1.12)$$

Отже, основні співвідношення Хачатурянової теорії [65, 66] уможливлюють використання даних методи дифузного розсіяння Рентгенових променів монокристалами неупорядкованих стопів для прямого визначення характеристик елементарних актів дифузії: Фур'є-компонент  $-\lambda_\alpha(\mathbf{k})$  ймовірностей атомових перескоків і величин самих ймовірностей  $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$ . За допомогою формул типу (1.12) можна визначити й коефіцієнти і енергії активації (само)дифузії. Знання величин  $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$  уможливлює встановити механізм дифузії, тобто з'ясувати, за яким із трьох механізмів, — кільцевим, вакансійним або ж міжвузловим, — здійснюється елементарний акт дифузії. Дослідження структуроутворення стопів Ni–Mo, Ni–Fe тощо в межах зазначеного підходу стосувалися праці [13, 55, 69–118] та ін. В даному огляді розглянемо такі дослідження стопу ГЦК-Ni–Al з урахуванням його специфічних рис.

#### 1.4. Зв'язок дифракційних характеристик з параметрами статистичної термодинаміки твердих розчинів

Силова взаємодія атомів різного сорту в твердих розчинах призводить до появи близького порядку (кореляції) в розташуванні атомів — власне «статистичного» міжатомового взаємочину. Це означає, що навіть у неупорядкованому твердому розчині (який перебуває за

температури, що вище Курнакової точки) просторовий розподіл атомів відрізняється від випадкового. У такий спосіб інформація про енергетичні параметри силової міжатомової взаємодії в розчині є «закодованою» у параметрах його близького порядку  $\{\alpha(\mathbf{r})\}$ . Отже, маємо важливий практичний висновок: аналіза близького порядку уможливилює одержати значення енергій міжатомових взаємодій, а знаючи їх можна розрахувати термодинамічні функції розчину.

Як відомо, конфігураційнозалежна частина Гамільтоніану  $\hat{H}$  твердого розчину заміщення  $A-B$ , атоми якого взаємодіють хоча б ефективно попарно, має вигляд:

$$\Delta\hat{H}_{\text{at}} = \Delta H_0^{AB} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}; \quad (1.13)$$

випадкова величина  $c_{\mathbf{R}}$  визначається виразом (1.4), а енергії «змішання» атомів —  $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv w(\mathbf{r}) \equiv W_{AA}(\mathbf{r}) + W_{BB}(\mathbf{r}) - 2W_{AB}(\mathbf{r})$ , де  $W_{AA}(\mathbf{r})$ ,  $W_{BB}(\mathbf{r})$  і  $W_{AB}(\mathbf{r})$  — відповідно енергії взаємодії двох атомів  $A$ , двох атомів  $B$  і двох атомів обох сортів  $A$  й  $B$ , що перебувають у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  на віддалі  $|\mathbf{r}|$  один від одного ( $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ ), у стопі;

$$\begin{aligned} \Delta H_0^{AB} &= (N - 2N_A) \tilde{W}_{BB}(\mathbf{0})/2 + N_A \tilde{W}_{AB}(\mathbf{0}), \\ \tilde{W}_{BB}(\mathbf{0}) &= \sum_{\mathbf{r}'} W_{BB}(\mathbf{r}'), \quad \tilde{W}_{AB}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}'} W_{AB}(\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Підсумовування по  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  у (1.13) виконується по всіх вузлах. Тому й конфігураційнозалежна частина внутрішньої енергії бінарного стопу за визначенням дорівнює

$$\Delta U_{\text{at}} \equiv \langle \Delta\hat{H}_{\text{at}} \rangle = \Delta H_0^{AB} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle, \quad (1.14)$$

де усереднення за термодинамічним ансамблем з Гамільтоніаном, що містить частину (1.13), позначено через  $\langle \dots \rangle$ . Величина  $\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle$ , відповідно до (1.4), представляє собою ймовірність тієї події, коли два атоми сорту  $A$  займають вузли  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  одночасно. Навіть для системи попарно взаємодіючих атомів обчислення її є дуже складною задачею. Його можна здійснити точно тільки для декількох окремих випадків: одновимірний твердий розчин, двовимірний стоп еквіатомового складу. У всіх інших, найцікавіших, випадках обчислення середнього  $\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle$  виконується приблизно за допомогою тих чи інших статистично-термодинамічних апроксимацій. Найпростішою з них є наближення самоузгодженого поля:

$$\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle \cong \langle c_{\mathbf{R}} \rangle \langle c_{\mathbf{R}'} \rangle \equiv P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}'), \quad (1.15)$$

де не враховуються кореляції у взаємному розташуванні («статистичні взаємодії») атомів в межах координатної сфери радіусом  $|\mathbf{r}|$ . Це

наближення носить інтерполяційний характер і стає асимптотично точним за високих і низьких температур. Воно є найменш точним у певнім інтервалі температур поблизу точки фазового перетворення другого роду типу лад–безлад. Ширина цього інтервалу залежить від характерного радіуса силової міжатомової взаємодії: інтервал виявляється тим вузьчим, чим більший радіус міжатомової взаємодії.

Уточнення формули (1.15), по суті, враховують кореляції. Найпоширенішою методою цього є Кірквудова метода [119], що використовує подання середнього  $\langle c_R c_{R'} \rangle$  рядом термодинамічної теорії збурень за параметрами  $\{ \propto w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') / (k_B T) \}$ . Величина  $P(\mathbf{R})$  в (1.15) має значення ймовірності виявити атом сорту  $A$  у вузлі  $\mathbf{R}$ . У статистично-термодинамічній теорії твердих розчинів, запропонованій А. Г. Хачатуряном [120–127], було показано, що структура впорядкованих фаз характеризується координатною залежністю функції  $P(\mathbf{R})$ . Дійсно, для неупорядкованого стопу функція  $P(\mathbf{R})$  є константою і дорівнює відносній частці атомів сорту  $A$ . Для упорядкованого стопу функція  $P(\mathbf{R})$  залежить від координат вузлів  $\mathbf{R}$ . Якщо функція  $P(\mathbf{R})$  набуває  $\theta$  значень  $P_1, P_2, \dots, P_\theta$  на множині всіх вузлів ґратниці Браве, тоді вони характеризують  $\theta$  підґратниць, на які розбивається кристалічна ґратниця неупорядкованого твердого розчину при його впорядкуванні. Геометричні місця вузлів кожної з підґратниць визначаються  $\theta$  рівняннями:  $P(\mathbf{R}) = P_1, P(\mathbf{R}) = P_2, \dots, P(\mathbf{R}) = P_\theta$ .

За А. Г. Хачатуряном, через (1.4) температурно-концентраційна залежність ймовірності  $P(\mathbf{R})$  у рівновазі має вигляд типу функції розподілу Фермі–Дірака:

$$P(\mathbf{R}) \approx \left[ \exp \left( -\frac{\mu}{k_B T} + \frac{\Phi(\mathbf{R})}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (1.16)$$

де, в свою чергу, температурно-концентраційна залежність  $\mu$  (різниць хемічних потенціалів компонентів) визначається умовою збереження повного числа атомів  $A$  у стопі в термостаті за абсолютної температури  $T$ :  $\sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R}) = N_A$ ;  $\Phi(\mathbf{R})$  — сумарний «потенціал», що створений у вузлі  $\mathbf{R}$  усіма атомами заміщення і діє на атом  $A$ , розташований у тому вузлі з ймовірністю  $P(\mathbf{R})$ . В наближенні самоузгодженого поля (1.15) для випадків, коли ґратниця неупорядкованого стопу (Ізінґова ґратниця) збігається з однією з 14 ґратниць Браве, «потенціал»  $\Phi(\mathbf{R})$  має вигляд:

$$\Phi(\mathbf{R}) \equiv \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}'). \quad (1.17)$$

Підстановка виразу (1.17) в рівняння (1.16) призводить до системи рівнянь термодинамічної рівноваги стопу в наближенні самоузгодженого поля:

$$P(\mathbf{R}) \equiv \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}') \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad \sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R}) = Nc \quad (1.18)$$

стосовно  $(\theta + 1)$  значень  $P_1(T, c), P_2(T, c), \dots, P_\theta(T, c)$  та  $\mu(T, c)$ .

Рівняння самоузгодженого поля одержують, прирівнюючи до нуля першу варіацію термодинамічного потенціалу  $\Delta G_{\text{at}}^0 = \Delta F_{\text{at}}^0 - \mu \sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R})$  за функцією  $P(\mathbf{R})$ ; тут

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{at}}^0 = \Delta U_{\text{at}}^0 - T \Delta S_{\text{at}}^0 \equiv \Delta H_0^{AB} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}') + \\ + k_B T \sum_{\mathbf{R}} [P(\mathbf{R}) \ln P(\mathbf{R}) + (1 - P(\mathbf{R})) \ln (1 - P(\mathbf{R}))] \end{aligned} \quad (1.19)$$

— конфігураційнозалежна частина вільної енергії,  $\Delta U_{\text{at}}^0$  — конфігураційнозалежна частина внутрішньої енергії стопу в наближенні самоузгодженого поля, одержана за допомогою підстановки (1.15) в (1.14), а  $\Delta S_{\text{at}}^0$  — конфігураційнозалежна частина ентропії стопу у цьому ж наближенні. Верхній індекс «0» указує на те, що дану величину визначено в наближенні самоузгодженого поля, а нижній індекс «at» означає, що відповідна термодинамічна функція описує стоп у парамагнетному стані (або ж з нехтуванням магнетними ступенями вільності). Для магнетного стопу заміщення, окрім конфігураційнозалежної енергії, пов'язаної з (роз)упорядкованим розташуванням атомів по вузлах ґратниці, маємо враховувати ще енергію обмінної взаємодії їхніх магнетних моментів, і тому до величин  $\Delta F_{\text{at}}^0$ ,  $\Delta U_{\text{at}}^0$  і  $\Delta S_{\text{at}}^0$  слід додати відповідні величини  $\Delta F_{\text{magn}}^0$ ,  $\Delta U_{\text{magn}}^0$  і  $\Delta S_{\text{magn}}^0$  магнетних внесків (див. розд. 4).

Розв'язки системи рівнянь самоузгодженого поля (1.18) дають значення функції просторового розподілу ймовірностей  $\{P(\mathbf{R})\}$  і, отже, структури тих фаз, що виникають у макроскопічно одноріднім стопі за різних температур  $T$  і складів  $c$ . Кожний розв'язок забезпечує екстремум конфігураційнозалежної частини вільної енергії. Кожній парі зовнішніх термодинамічних параметрів  $T$  і  $c$  відповідає один (періодичний) розв'язок системи рівнянь (1.18), що відповідає абсолютному мінімуму вільної енергії і описує стабільну фазу. Перехід від одного розв'язку до іншого зі зміною  $T$  і  $c$  описує фазовий перехід лад–(без)лад між двома фазами.

Для знаходження розв'язків рівнянь (1.18) А. Г. Хачатурян [120–122] запропонував методу статичних концентраційних хвиль (СКХ), де функція  $P(\mathbf{R})$  для однорідного розчину на основі ґратниці Браве представляється суперпозицією СКХ:

$$P(\mathbf{R}) = c + \sum_{s=1}^{\theta-1} \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}); \quad (1.20a)$$



тут

$$\varepsilon_s(\mathbf{R}) = \sum_{j_s} \operatorname{Re} \left( \gamma_{j_s} e^{i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}} \right), \quad (1.206)$$

$\exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R})$  — статична пласка хвиля,  $\mathbf{k}_{j_s}$  — ненульовий надструктурний вектор, що лежить у першій Бріллюєновій зоні (*BZ*) ґратниці Браве неупорядкованого твердого розчину,  $\eta_s$  — параметер далекого атомового порядку,  $\eta_s \gamma_{j_s}$  — амплітуда статичної концентраційної хвилі. Підсумовування в (1.206) виконується по всіх надструктурних хвильових векторах («променях»), що належать до однієї *s*-ї зірки. Під зіркою *s* хвильового вектора розуміється сукупність векторів («променів»)  $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$ , які утворюються з деякого одного вектора  $\mathbf{k}_{j_s}$  в результаті застосування до нього всіх перетворів симетрії точкової групи ґратниці кристалу неупорядкованого стопу. За умови мінімуму вільної енергії коефіцієнти  $\{\gamma_{j_s}\}$  є константами, які не залежать від температури і складу в області стабільності (над)структури. Зміна цих коефіцієнтів є можливою тільки стрибкоподібно на межі однофазної області діаграми рівноваг. Співвідношення між коефіцієнтами  $\{\gamma_{j_s}\}$  визначають симетрію функції  $P(\mathbf{R})$  щодо перетворів повороту й відбивання, а самі коефіцієнти визначаються з умови того, що в повністю упорядкованім стопі стехіометричного складу (коли  $P(\mathbf{R})$  набуває тільки двох значень: 0 або 1) усі параметри  $\eta_s$  дорівнюють одиниці. В [123–126] сформульовано правила, які уможливають просто знайти значення симетрійних коефіцієнтів у кожному конкретному випадку впорядкованого стопу.

Підставляючи вираз (1.20а) у рівняння рівноваги (1.18), одержуємо:

$$c + \sum_{s=1}^{0-1} \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}) \equiv \left\{ \exp \left[ (k_B T)^{-1} \left( -\mu + \tilde{w}(\mathbf{0})c + \sum_{s=1}^{0-1} \tilde{w}(\mathbf{k}_s) \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}) \right) \right] + 1 \right\}^{-1}; \quad (1.21)$$

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.22)$$

є *k*-ю Фур'є-компонентою енергій «змішання»  $w(\mathbf{r}) \equiv w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ , а

$$\tilde{w}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

— Фур'є-компонента для хвильового вектора  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , що відповідає положенню «структурного вузла» оберненої ґратниці кристалу неупорядкованого стопу.

Якщо у систему (1.21) підставляти різні цілочислові значення координат  $(H_1, H_2, H_3)$  вузлів  $\mathbf{R}(H_1, H_2, H_3) = H_1 \mathbf{a}_{1p} + H_2 \mathbf{a}_{2p} + H_3 \mathbf{a}_{3p}$  у базисі  $\mathbf{a}_{1p}, \mathbf{a}_{2p}, \mathbf{a}_{3p}$  (тобто трійки основних векторів трансляції ґратниці Бра-

ве), то одержимо систему  $\theta$  трансцендентних рівнянь стосовно  $\theta - 1$  параметрів далекого порядку  $\{\eta_s(T, c)\}$  і величини  $\mu(T, c)$ . Число  $\theta$  є більшим на одиницю за загальне число параметрів далекого порядку  $\{\eta_s\}$ , що описують стан структури даного типу; останнє дорівнює числу різного типу надструктурних векторів, що відносяться до різних зірок  $s$ .

Надструктурні хвильові вектори  $\mathbf{k}_{j_s}$ , що входять у вирази (1.20) для  $P(\mathbf{R})$ , визначають експериментально за положенням надструктурних рефлексів відносно структурних: вектори  $(2\pi)^{-1}\mathbf{k}_{j_s}$  є віддалями від надструктурного до найближчого до нього структурного рефлексу, а інтенсивність надструктурного рефлексу є пропорційною до квадрата амплітуди  $\eta_s^2 |\gamma_{j_s}|^2$  відповідної СКХ  $\exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R})$ , тобто до квадрата відповідного параметра далекого порядку. Окрім експериментального способу відшукування векторів  $\mathbf{k}_{j_s}$  за положеннями надструктурних рефлексів, є теоретична метода визначення їх, яка ґрунтується на дослідженні функції (1.22) на мінімум, що впливає з виразу для конфігураційнозалежної внутрішньої енергії стопу:

$$\Delta U_{\text{at}}^0 = \Delta H_0^{AB} + \frac{N}{2} \left[ \tilde{w}(\mathbf{0})c^2 + \sum_{s=1}^{\theta-1} \tilde{w}(\mathbf{k}_s) \eta_s^2 |\gamma_s|^2 \right], \quad (1.24)$$

де  $|\gamma_s|^2 = \sum_{j_s} |\gamma_{j_s}|^2$ , який одержується при підстановці (1.20а) у перший доданок (1.19). За виразом (1.24) внутрішня енергія набуває мінімального значення для тих параметрів далекого порядку (відмінних від нуля), яким відповідають мінімуми функції (1.22).

З (1.24) випливає й інший важливий висновок: у наближенні самоузгодженого поля всі міжатомові взаємодії у стопі, що впорядковується, характеризуються кількома енергетичними параметрами — Фур'є-компонентами  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}_1)$ , ...,  $\tilde{w}(\mathbf{k}_s)$ , ...,  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\theta-1})$  енергій «змішання» в  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  («структурному вузлі» оберненої ґратниці) та в точках  $\mathbf{k}_1$ , ...,  $\mathbf{k}_s$ , ...,  $\mathbf{k}_{\theta-1}$  (надструктурних рефлексах оберненого простору), що містяться в першій  $BZ$  і належать до різних зірок. Число цих параметрів —  $\theta$ , де  $\theta$  — число підґратниць, на які розбивається ґратниця стопу при впорядкуванні.

Ці ж енергетичні параметри можна експериментально визначити й за допомогою формули, одержаної М. О. Кривоглазом методом флюктуаційних хвиль [128]:

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L}} = \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cong Nc(1-c) \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (1.25)$$

де  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  — інтенсивність дифузного розсіяння Рентгенових променів кристалом неупорядкованого твердого розчину  $A-B$ , обумовленого рі-

вноважним близьким порядком, міряна в точці  $\mathbf{q}$  оберненого простору, розташованій на віддалі  $\mathbf{k}$  від найближчого до неї «вузла»  $\mathbf{B}$  у оберненому просторі. (Величина  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  пов'язана з параметрами близького порядку за формулою (1.2).) Формулою (1.25) можна користуватися лише тоді, коли досліджуваний зразок являє собою монокристал неупорядкованого твердого розчину (де далекий порядок відсутній).

Вираз (1.25) було одержано в [128] за допомогою термодинамічної теорії флюктуацій відносно наближення самоузгодженого поля. В [126] цю ж формулу було виведено іншим способом: використовувалося рівняння самоузгодженого поля (1.18), але в ньому замість  $P(\mathbf{R})$  фігурує ймовірність  $P(A\mathbf{R}|A\mathbf{0})$  виявити атом  $A$  у вузлі  $\mathbf{R}$  за умови, що у вузлі  $\mathbf{R}'=\mathbf{0}$  вірогідно міститься теж атом  $A$ ; лінеаризація такого рівняння за величинами типу  $(k_B T)^{-1} c(1-c) w(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \times \times (P(A\mathbf{R}'|A\mathbf{0}) - c)$  для  $\mathbf{R}' \neq \mathbf{0}$ , де  $P(A\mathbf{0}|A\mathbf{0})=1$  і за калібровки  $w(\mathbf{0})=0$  (зокрема, за відсутністю «самодії» атомів заміщення) призводить до формули [126], що відрізняється від виразу (1.25) наявністю нормувального множника  $\mathfrak{Z}(T, c)$ :

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L}} = \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cong N \mathfrak{Z} c(1-c) \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (1.26)$$

де

$$\mathfrak{Z}^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}) \right]^{-1}; \quad (1.27)$$

з ним вираз (1.26) задовольняє нормувальній тотожності  $\sum_{\mathbf{k} \in BZ} \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle = c(1-c)$ .

Міряння значень інтенсивності  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  хвиль, дифузно розсіяних на близькому порядку, у *всіх* першій  $BZ$  являє собою трудомістке завдання і одночасно вимагає точного знання внеску у інтенсивність дифузного розсіяння, обумовленого статичними й тепловими зміщеннями атомів. (Вирази (1.25) та (1.26) ще не враховують адекватним чином дифузне розсіяння хвиль на статичних геометричних спотвореннях ґратниці через розмірну невідповідність атомів компонентів. Задля того, щоб таке урахувати, відповідно до (1.5) для  $I_{\text{SRO+st.disp}}(\mathbf{q})$ , треба робити заміну  $(f_A - f_B)^2 \rightarrow |\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B|^2$  і перенормувати  $\tilde{w}(\mathbf{k})$ .) Але з розглянутих вище результатів теорії А. Г. Хачатуряна видно, що така процедура не є необхідною. Для визначення термодинамічних властивостей стопу достатньо знати кілька значень  $\tilde{w}(\mathbf{k})$ , тобто проміряти розподіл інтенсивності розсіяних

хвиль в околах тих точок оберненого простору ґратниці неупорядкованого стопу, які відповідають  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  і кінцям надструктурних векторів  $\{\mathbf{k}_s\}$ , що належать до різних зірок. ( $\tilde{\omega}(\mathbf{0})$  має оцінюватися теоретично, а не екстраполяцією.) Формули (1.25) було покладено С. В. Семеновською та ін. в основу прогресивної експериментальної методи визначення Фур'є-компонент (1.22). Цей факт важливий у зв'язку з тим, що за теорією А. Г. Хачатуряна у наближенні самоузгодженого поля (1.15) усі термодинамічні властивості неідеальних твердих розчинів визначаються всього кількома такими Фур'є-компонентами для нееквівалентних надструктурних хвильових векторів  $\mathbf{k}_s$  і вектора  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , що відповідає структурному рефлексу. Знаючи ці енергетичні параметри, можна, скориставшись співвідношеннями (1.21), (1.24), (1.19), визначити рівноважні значення параметрів далекого порядку  $\{\eta_s\}$ , конфігураційнозалежні внутрішню енергію і вільну енергію стопу відповідно. За вільною енергією можна, у свою чергу, визначити й інші термодинамічні характеристики: хемічну активність компонентів у твердому розчині, температури фазових перетворень лад–(без)лад, теплоємність, а також побудувати діаграму рівноваг фаз.

Зазначимо, що в наближенні самоузгодженого поля величини  $\tilde{\omega}(\mathbf{k})$ , що визначаються експериментально з розподілу  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  за допомогою формули (1.25), мали б бути сталими і не виявляти залежності від  $T$  і  $c$ ; останнє має місце лише тоді, коли нема жодних чинників, що призводять до залежностей їх від  $T$  і  $c$ : впливу магнетизму компонентів, енергетичного внеску електронів провідності та ін.

Якщо ж у формулах типу (1.25) врахувати й кореляційні ефекти у взаємному розташуванні атомів по вузлах, то, замість величини  $\tilde{\omega}(\mathbf{k})$ , у них буде фігурувати складніший вираз, що залежить явно від  $T$  і  $c$ . Такий вираз з врахуванням лише першої кореляційної поправки й у наближенні взаємодії найближчих сусідів було одержано в [129]. Для реалістичнішого випадку за наявності взаємодії атомів на довільних віддальх має бути застосованою інша, узагальнена формула. У [127] Д. А. Бадалян і А. Г. Хачатурян запропонували теорію впорядкованих твердих розчинів, яка враховує ефекти міжатомових кореляцій і далекосяжність взаємодій атомів заміщення. Метода [127] є узагальненням Кірквудової методи на випадок взаємодій атомів у довільному числі координаційних сфер і дає рівняння для параметрів далекого порядку, які мають ту ж структуру, що й відповідні рівняння Кірквудової теорії. Відмінність полягає у вигляді відповідних чисельних коефіцієнтів: замість енергії «змішання»  $\omega_1$  у I-й координаційній сфері (радіусом  $r_1$ ) у теорії [127] фігурують  $\tilde{\omega}(\mathbf{k}_s)$  і інтеграли за  $\mathbf{k}$  у першій  $BZ$  від добутків  $\tilde{\omega}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_s)$ .

Вираз для вільної енергії макрооднорідної впорядкованої фази бінарного розчину, узагальнений із врахуванням трьох кореляційних поправок, має вигляд [127]:

$$\begin{aligned}
\Delta F_{\text{at}} \equiv & \Delta F_{\text{at}}^0 - \frac{1}{4k_B T} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w^2(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) + \\
& + \frac{1}{12(k_B T)^2} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w^3(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_2(\mathbf{R}_1) f_2(\mathbf{R}_2) + \right. \\
& + 2 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) w(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) \left. \right\} - \\
& - \frac{1}{48(k_B T)^3} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w^4(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_3(\mathbf{R}_1) f_3(\mathbf{R}_2) + \right. \\
& + 6 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4} w(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) w(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_4) w(\mathbf{R}_4 - \mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) f_1(\mathbf{R}_4) - \\
& - 12 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w^2(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w^2(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) f_1(\mathbf{R}_1) f_1^2(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) + \\
& \left. + 12 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w^2(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) w(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) f_2(\mathbf{R}_2) f_2(\mathbf{R}_3) \right\}, \tag{1.28}
\end{aligned}$$

де  $f_1(\mathbf{R}) = P(\mathbf{R})(1 - P(\mathbf{R}))$ ,  $f_2(\mathbf{R}) = 1 - 2P(\mathbf{R})$ ,  $f_3(\mathbf{R}) = 1 - 6P(\mathbf{R}) + 6P^2(\mathbf{R})$ ;  $\Delta F_{\text{at}}^0$  — конфігураційнозалежна вільна енергія в наближенні самоузгодженого поля (1.19).

Вираз (1.28) є справедливим для розчинів з будь-якою симетрією впорядкованої та неупорядкованої фаз. У даному огляді використуємо його для аналізу ГЦК-розчинів, що впорядковуються за типом  $L1_2$  або  $L1_0$ , обмежуючись врахуванням перших двох кореляційних поправок:  $\propto (k_B T)^{-1}$  і  $\propto (k_B T)^{-2}$ . (Огляд і порівняльну аналізу інших статистично-термодинамічних наближень, що враховують ефекти кореляцій, зокрема, високоточного «кільцевого» наближення, наведено в [56].)

Стосовно незалежності енергій «змішання»  $\{w(\mathbf{r})\}$  і їхніх Фур'є-компонент від температури і концентрації стопу в межах наближення самоузгодженого поля маємо нагадати про роботу З. А. Матисіної і А. А. Смирнова [130], де було показано, що внаслідок залежності параметра ґратниці  $a$  від концентрації  $c$  і ступеня порядку  $\eta$  енергії «змішання»  $\{w(\mathbf{r})\}$  мають також залежати від  $c$  і  $\eta$ . За аналогією із зазначеним результатом така залежність для шарової (над)структури типу  $L1_0$  при врахуванні взаємодії лише найближчих сусідів може мати вигляд  $w_1 \cong \Upsilon_0 + \Upsilon' \eta^2 + \Upsilon'' \eta^4 / \mathfrak{I}_0 + \mathfrak{I}' \eta^2 + \mathfrak{I}'' \eta^4$ , де коефіцієнти  $\Upsilon_0, \Upsilon', \Upsilon'', \mathfrak{I}_0, \mathfrak{I}', \mathfrak{I}''$  є функціями концентрації, і призводить до збільшення стрибка параметра порядку  $\Delta \eta$  через зазначення стопом фазового перетворення лад-безлад першого роду та до зсуву максимуму концентраційної залежності Курнакової температури  $T_K$  відносно стехіометрії  $c = 1/2$ . Аналогічні результати можна очікувати й для структури, що впорядковується за типом  $L1_2$ .

Ефекти, яких розглянуто в [130], мають призводити до залежностей енергій «змішання»  $\{w(\mathbf{r})\}$  і їхніх Фур'є-компонент від  $c$  та й  $T$ . Але у тих випадках, коли параметер ґратниці слабо залежить від складу і ступеня порядку твердого розчину, ці ефекти будуть незначними. Для таких розчинів істотнішими можуть бути ефекти, викликані наступними причинами: 1) суттєвим внеском енергії електронів провідності в сумарну енергію розчину, коли за сприятливих умов, — наявності пласких ділянок на Фермі-поверхні твердого розчину, — ця обставина може призвести до залежності  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  від концентрації розчину для тих хвильових векторів  $\mathbf{k}$ , для яких вектор  $\mathbf{q}=\mathbf{k}+\mathbf{B}$  з'єднує дві точки Фермі-поверхні з антипаралельними нормальми; 2) наявністю у розчині магнетного(их) компонента(ів), що безумовно призводитиме до залежностей  $\{w(\mathbf{r})\}$  від  $T$  і  $c$  через внесок у сумарну енергію «змішання» енергій обмінної взаємодії атомових моментів («спінів»), що можуть переорієнтовуватися залежно від  $T$ ,  $c$  і сортів сусідніх атомів у парах; 3) виникненням у твердому розчині з температурозалежними пружніми властивостями значних однорідних спотворень і локальних (неоднорідних) статичних зміщень атомів заміщення з різними розмірами з вузлів «середньої» ґратниці, що також призводитиме до залежностей  $\{w(\mathbf{r})\}$  від  $T$  (та й  $c$ ) через внесок енергій «деформаційної» взаємодії атомів (йонів) у сумарну енергію «змішання». Обидва останніх ефекти розглянемо в наступних розділах.

### 1.5. Особливості електронного екранування і магнетизму йонної підсистеми в статистичній термодинаміці порядку твердих розчинів

М. О. Кривоглазом та ін. [131, 132] було показано, що енергію електронів провідності  $\Delta U_e$ , залежну від конфігурації розташування йонів, у твердому розчині неперехідних металів у другому наближенні теорії збурень за електрон-йонними взаємодіями можна подати сумою енергій додаткових ефективно парних взаємодій йонів: якщо  $w_e(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \equiv w_e(\mathbf{r})$  — внесок у енергію «змішання» бінарного розчину  $A-B$ , обумовлений екрануванням електронами провідності, то

$$\Delta U_e \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w_e(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \langle c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') \rangle. \quad (1.29)$$

Тому сумарну енергію «змішання», що складається з ефективно парних енергій взаємодій йонів у розчині  $A-B$ , можна представити як  $w(\mathbf{r}) \approx w_0(\mathbf{r}) + w_e(\mathbf{r})$ , а отже,

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) \approx \tilde{w}_0(\mathbf{k}) + \tilde{w}_e(\mathbf{k}), \quad (1.30)$$

де  $\tilde{w}_e(\mathbf{k})$  — Фур'є-компонента внесків  $\{w_e(\mathbf{r})\}$ , а  $\tilde{w}_0(\mathbf{k})$  — Фур'є-компонента енергій «змішання»  $\{w_0(\mathbf{r})\}$ , не обумовлених взаємочи-

ном йонів через електрони провідності, а зумовлених, насамперед, електростатичними взаємодіями неточкових йонних кістяків у вузлах (або ж, через їхню розмірну невідповідність, статично зміщених з вузлів) «середньої» ґратниці в умовах дії обмінно-кореляційних ефектів (у відповідності до принципу Паулі). І авторами [132] було

одержано наступний вираз:  $\tilde{w}_e(\mathbf{k}) \approx - \sum_{\mathbf{B}(\neq -\mathbf{k})} |\tilde{\Phi}_{\mathbf{B}+\mathbf{k}}|^2 \frac{\Pi(\mathbf{B} + \mathbf{k})}{\epsilon^*(\mathbf{B} + \mathbf{k})}$ ; за озна-

ченням  $\tilde{\Phi}_q = \frac{1}{v} \int_v [\Phi_A(\rho) - \Phi_B(\rho)] e^{-iq\rho} d\rho$ ,  $\Phi_A(\rho)$  ( $\Phi_B(\rho)$ ) — потенціальна

енергія взаємодії електрона, що перебуває у точці  $\rho$ , з йоном  $A$  ( $B$ ), розташованим у «нуль»-вузлі;  $v$  — об'єм елементарної комірки ґратниці;  $\Pi(\mathbf{q})$  — поляризаційний оператор (лінійна поляризованість) електронної підсистеми розчину;  $\epsilon^*(\mathbf{q})$  — діелектрична проникність Фермі-газу електронів, що враховує обмінно-кореляційні поправки за нульової частоти пересиланої енергії [90, 91, 126].

Для стопів перехідних металів (та систем «неметалічного» типу) вагомі внески й непарних (ковалентних) міжатомових взаємодій необхідно враховувати тим паче у вищих порядках теорії збурень за (неслабими) ефективними потенціалами, що діють на електрони провідності з боку йонних кістяків у вузлах ґратниці [63].

Тож, згідно з (1.30) можна переписати формулу (1.25) для розподілу інтенсивності хвиль, дифузно розсіяних твердим розчином, у вигляді [67, 90, 91, 132]:

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{N(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L} c(1-c)} \cong \frac{1}{1 + c(1-c)(\tilde{w}_0(\mathbf{k}) + \tilde{w}_e(\mathbf{k})) / (k_B T)} \cdot (1.31)$$

За деяких значень  $|\mathbf{k}|$  величина  $\Pi(\mathbf{q})$  може мати особливість, пов'язану зі «стрибком» Фермієвої функції розподілу електронів, що виникатиме за умови  $|\mathbf{q}| = 2k_F$  ( $k_F$  — Фермієве хвильове число) і, зокрема, призводитиме до Конової особливості [133] у спектрі коливань металевого тіла. Оскільки оператору  $\Pi(\mathbf{q})$  пропорційна величина  $\tilde{w}_e(\mathbf{k})$ , то, навіть у другому порядку наближення в теорії збурень за електрон-йонними взаємодіями, остання також матиме особливість Конового типу, що виникатиме за тієї ж умови  $|\mathbf{k} + \mathbf{B}| = 2k_F$  і визначатиметься формою відповідних ділянок Фермі-поверхні. Ця особливість буде спостерігатися й для інтенсивності дифузного розсіяння хвиль  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  (1.31). Цікавим і важливим наслідком є те, що через таку особливість внесок  $w_e(\mathbf{r})$  може набувати далекого характеру.

В [67, 90, 91, 131, 132] показано, що такі особливості проявлятимуться не тільки в спектрі коливань (особливості Міґдала-Кона) та в тепловому розсіянні нейтронів і Рентгенових променів, але й у дифузному розсіянні хвиль на концентраційних (статичних) неоднорідностях розчину. Тоді у випадках, коли внесок енергії взаємодій елект-

ронів провідності з йонними кістяками в повну енергію «змішання» йонів не є малим, методу дифузного розсіяння хвиль в твердому розчині можна використовувати для виявлення таких особливостей і одержання певної інформації про геометрію форми його Фермі-поверхні. Зв'язок між формою Фермі-поверхні й характером особливостей Мігдала–Кона було проаналізовано в [134] і показано, що такі особливості стають виразнішими й різкішими, якщо ділянки Фермі-поверхні поблизу  $\mathbf{q}_1$  і  $\mathbf{q}_2$  є близькими за формою до циліндричних або плоских (коли вектор  $\mathbf{k} + \mathbf{B}$ , що дорівнює за модулем  $2k_F$ , з'єднує дві точки  $\mathbf{q}_1$  і  $\mathbf{q}_2$  на Фермі-поверхні, в яких зовнішні перпендикуляри до поверхні є антипаралельними); зокрема, встановлено різні типи особливостей (піки, злами) на дисперсійних кривих (у законі дисперсії частоти фононів)  $\omega(\mathbf{q})$  відповідно до різних форм Фермі-поверхонь.

Оскільки навіть за найпростішою теорією ідеального Фермі-газу [135] Ферміове хвильове число  $k_F$  визначається формулою типу

$$k_F = \left( 3\pi^2 \bar{Z}/v \right)^{1/3}, \quad (1.32)$$

де  $\bar{Z}$  і  $v$  — середнє число електронів провідності та об'єм, що припадають на 1 вузол ґратниці, то маємо враховувати, що  $k_F$  залежить від складу твердого розчину  $A_{c_A}B_{1-c_A}$ , а отже, місце розташування у оберненому просторі Конової особливості для  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  може змінюватися зі зміною складу.

Ефекти, яких передбачено в [131, 132], давно знайшли підтвердження в багатьох дослідженнях (див. огляд [56]). Зокрема, для неупорядкованого стану твердих розчинів Cu–Au,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  та  $\text{Ti–O}$  [136–140], тобто за температур  $T > T_K$  ( $T_K$  — залежна від складу точка Курнакова фазового переходу лад–безлад), виявлено аномалії в розподілі  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  по оберненому простору, що проявляються у додаткових дифузних максимумах  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ , місця розташування яких у оберненому просторі задовольняють рівності  $|\mathbf{k} + \mathbf{B}| = 2k_F$  і міняються залежно від складу розчину; через це зазначені аномалії пов'язувалися саме з особливостями Конового типу. Так, для стопу Cu–Au спостерігалось розщеплення дифузного максимуму в точці  $(1\ 1\ 0)$ , відповідно до мінімумів  $\tilde{w}(\mathbf{k})$ , на 4 окремих плями, причому, величина розщеплення мінялася від стопу  $\text{Cu}_3\text{Au}$  до стопу  $\text{CuAu}_3$  відповідно до зміни  $k_F$  (як від чистої Cu до чистого Au). Тому в [136] було зроблено висновок про те, що Фермі-поверхня для неупорядкованого твердого розчину  $\text{Cu}_3\text{Au}$  близька до Фермі-поверхні для чистої Cu (яка має плоскі ділянки, перпендикулярні напрямку  $[1\ 1\ 0]$ ), а для  $\text{CuAu}_3$  — для чистого Au. В [137] досліджувалось й розщеплення залежно від концентрації легувальної домішки (Pd та In) у стопі  $\text{Cu}_3\text{Au}$  і було з'ясовано, що величина розщеплення змінюється пропорційно зміні  $\bar{Z}^{1/3}$ , тобто пропорційно зміні  $k_F$ . В [138] було виявлено ряд додаткових дифузних максимумів у розподілі інтенсивності дифузного



розсіяння електронів монокристалом нестехіометричної сполуки  $\text{TiO}_{1-c}$ ; розташування цих максимумів мінялося залежно від вмісту O, що було пов'язано з наявністю і близьким упорядкуванням структурних вакансій, яке, за припущенням в [138], обумовлене впливом електронів провідності ( $\text{TiO}_{1-c}$  — речовина з високим вмістом їх). Виявлення Конових особливостей у розподілі  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  для дифузного розсіяння різного типу хвиль кристалами зазначених неупорядкованих розчинів підказує, що ці особливості можуть бути достатньо помітними, щоб їх можна було виявити в експерименті й для інших твердих розчинів (див. [56]). Але в усіх випадках поява Конової особливості свідчатиме про те, що енергія «змішання»  $w_e(\mathbf{r})$  повільно спадає з міжатомовою віддаллю (принаймні, у виділеному напрямку); так, для особливостей, обумовлених еліптичними, циліндричними і плоскими ділянками Фермі-поверхні,  $w_e(\mathbf{r})$  спадає як  $\propto r_{\perp}^{-3}$ ,  $r_{\perp}^{-2}$  і  $r_{\perp}^{-1}$  відповідно у перпендикулярних до них напрямках  $\mathbf{n}_{\perp}$  ( $\mathbf{r} = r_{\perp} \mathbf{n}_{\perp} + r_{\parallel} \mathbf{n}_{\parallel}$ ).

Що стосується магнетизму, то наявність його у стопі призводить до зміни виду виразу (1.19) для вільної енергії: до вільної енергії (1.19) необхідно додати магнетну вільну енергію спінової підсистеми  $\Delta F_{\text{magn}}^0 = \Delta U_{\text{magn}}^0 - T \Delta S_{\text{magn}}^0$ . По суті, енергії «змішання»  $w(\mathbf{r})$ , що фігурують у формулах пп. 1.4 і 1.5, описують міжатомові взаємодії в стопі, що перебуває в парамагнетному стані. Тому для температур, нижчих за точку Кюрі  $T_c$ , до «електрохімічних» енергій «змішання»  $w(\mathbf{r})$  належить додати внески  $w_{\text{magn}}(\mathbf{r})$ , обумовлені обмінною взаємодією спінів «магнетних» атомів. Природньо, що внесок магнетної енергії в сумарну енергію стопу впливає на той розподіл атомів різного сорту по вузлах ґратниці, що реалізується. Наприклад, у випадку феромагнетних стопів з одним магнетним компонентом магнетна взаємодія стимулює утворення кластерів з сусідніх магнетних атомів (через негативний знак обмінного «інтеграла»). Це означає, що ефективно феромагнетизм того компонента пригнічує тенденцію до близького й далекого впорядкування атомів стопу в цілому.

Експериментальному і теоретичному дослідженню атомового ладу в магнетних стопах присвячено багато робіт. Найбільш послідовне теоретичне вивчення взаємного впливу порядку атомів і спонтанного магнетування (магнетного порядку) почалося з праць А. А. Смирнова зі співавторами, Дж. М. Белла з Д. А. Левісом, С. В. Семеновської, Г. Індена, Б. А. Хюбермана з В. Стрейфером, Р. А. Тахір-Хелі з Т. Кавасакі, Л. Білларда й А. Шамберода з колегами, а також Х. Л. Моран-Льопеза з Л. М. Фаліковим [141–156] (див. також бібліографію в [126]), хоча істотні результати в цьому напрямі були одержані ще в роботах Ф. Біттера, С. В. Вонсовського, В. Є. Рудницького, А. П. Комара, Х. Сато і А. Арротта та ін. При побудові статистичної моделі впорядкування феро- та/або антиферомагнетних стопів у всіх роботах використовується Гайзенберґів модель, який виходить із припущення, що спіни заповнених частково електронних оболонок є ло-

калізованими на «магнетних» атомах.

Статистично-термодинамічну теорію, що враховує як атомове, так і магнетне впорядкування, запропоновано ще в [142–147] для бінарних феро- і антиферомагнетних стопів. В [142–145] розглянуто стопи: 1) на основі ГЦК-ґратниці, що впорядковуються за типом  $L1_2$ ; 2) на основі ОЦК-ґратниці, що впорядковуються за типом  $B2$ ; 3) на основі ОЦК-ґратниці, що впорядковуються за типом  $D0_3$ ; 4) на основі ГПУ-ґратниці. Для стопів груп 1 і 2 розрахунки було виконано у наближенні «хемічної» й обмінної взаємодії лише найближчих сусідів, причім, для атомів обох компонентів ( $A$  і  $B$ ) прийнято однаковий магнетний момент (спінове число). Для стопів групи 3 розрахунки було ускладнено в наближенні «хемічної» й обмінної взаємодій у перших двох координаційних сферах, причім, один з двох компонентів вважався немагнетним [144, 145]. Для всіх тих типів твердих розчинів було обрано такий модель, в якому кожний атом магнетного компонента має один неспарений «магнетний» електрон зі спіном «догори» або зі спіном «униз» (спінове число  $s_0 = 1/2$ ). У наближенні самоузгодженого поля було одержано: вираз для повної конфігураційнозалежної вільної енергії  $\Delta F^0 = \Delta F_{\text{at}}^0 + \Delta F_{\text{magn}}^0$ ; рівняння, що визначають рівноважні значення параметра(ів) далекого порядку й відносну намагнетованість; вираз для температур фазового переходу II-го роду магнетик–парамагнетик ( $T_C$ ) та структурного фазового перетворення лад–безлад ( $T_K$ ). Для стопів групи 3, атомовий порядок в яких описується двома параметрами далекого порядку  $\eta_1$  і  $\eta_2$ , а магнетний порядок — параметром відносної намагнетованості  $\sigma$ , було одержано систему з 3-х трансцендентних рівнянь, що визначає в чотиривимірному просторі  $T^{-1}$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\sigma$  «криву рівноваги». За допомогою методи багатовимірної диференціальної геометрії було якісно вивчено хід і форму цієї кривої поблизу точок розгалуження, що відповідають можливим фазовим переходам. В [142–145] було з'ясовано, що для стопів, які впорядковуються за будь-яким типом, є взаємний зв'язок між явищами атомового й магнетного впорядкувань, тобто величини  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  і  $T_K$  залежать від намагнетованості  $\sigma$ , а величини  $\sigma$  і  $T_C$  залежать від параметрів далекого порядку  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ . В [142–145] було показано (див. також [141]), що характер взаємного впливу атомового і магнетного порядків стопу, який складається з компонентів із однаковими спіновими числами, визначається знаком величини  $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_I) = J_{AA}(\mathbf{r}_I) + J_{BB}(\mathbf{r}_I) - 2J_{AB}(\mathbf{r}_I)$ , де обмінні «інтеграли»  $\{J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}) \equiv J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$  є короткосяжними (лише до вузлів першої координаційної сфери з радіусами-векторами  $\{\mathbf{r}_I\}$ : для феромагнетного стопу при  $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_I) > 0$  упорядкування атомів підвищує  $T_C$ , тобто сприяє феромагнетизму моментів атомів, а при  $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_I) < 0$  упорядкування атомів і спонтанне магнетування взаємно пригнічують один одного; для антиферомагнетного стопу вплив знаку  $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_I)$  на характер взаємозв'язку двох типів порядку протилежний випадку феромагнетного стопу [143]. Вже у статистичній теорії впо-

рядкування магнетних стопів [146, 147] було знято обмеження на величину спінового числа  $s$  і радіус міжатомової взаємодії (як «електрохімічного», так і обмінного походження); було розглянуто бінарні стопи  $A_{cA}B_{1-cA}$  з одним магнетним компонентом на основі ОЦК- або ГЦК-ґратниці в неупорядкованім стані, а також у станах, що впорядковуються за надструктурним типом зі стехіометрією  $AB$ , який характеризується двома підґратницями [146], або за надструктурним типом зі стехіометрією  $A_3B$ , в якому можна виділити чотири підґратниці [147]. В [146, 147] показано, що, залежно від співвідношення між енергетичними параметрами (для стопів, у яких утворюється (над)структура типу  $A_3B$  таких параметрів є три), що включають у себе внески від обмінної й «електрохімічної» взаємодій у всіх координаційних сферах, реалізуються всілякі варіанти взаємного розташування ліній  $T_K(c_A)$  (хоча б для фазових перетворень II-го роду) і  $T_C(c_A)$ .

Взаємозв'язок явищ атомового і магнетного впорядкувань у стопках досліджувався й експериментально в ряді робіт, де було переконливо показано, що магнетні властивості стопів можуть помітно залежати від типу близького атомового порядку, атомове упорядкування може змінювати середній атомовий магнетний момент  $\bar{\mu}$  і температуру Кюрі  $T_C$ , а холодна деформація, що, як правило, руйнує впорядковане розташування атомів, може призводити до відповідної зміни  $\bar{\mu}$  тощо.

Експериментальні дослідження магнетних властивостей стопів Ni–Al, виконані різними методами, показали, що такі властивості й цих стопів значною мірою визначаються атомовими конфігураціями — типом і ступенем близького й далекого порядків. (Певно, очікуваним має бути й зворотній вплив — зміна впорядкованого розташування атомів і структурно-фазового стану стопу при його магнетуванні.) Послідовна теорія, яка пояснювала б відповідні експериментальні дані для «слабкомагнетних» стопів Ni–Al, мала б будуватися в рамках ряду припущень, зокрема: а) про наявність хоча б двох внесків у обмінну взаємодію, — прямої обмінної взаємодії між найближчими атомами Ni і непрямої «суперобмінної» взаємодії між атомами Ni, розділеними атомами Al (перша взаємодія є відповідальною за феромагнетизм стопів, друга — за ймовірну фрустрацію по відношенню до антиферомагнетних флюктуацій близького магнетного порядку); б) про незалежність магнетного моменту на 1 атом Ni від складу стопу. Тут зазначимо, що за енциклопедичними даними маємо наступні значення локальних магнетних моментів чистих Ni й Al:

$$\text{для} \begin{cases} \text{атома Ni } \mu_{\text{Ni}} \cong 0,604 \pm 0,10 \text{ (у Борових магнетонах } \mu_B), \\ \text{ядра } {}^{61}\text{Ni } \mu_{{}^{61}\text{Ni}} \cong 0,746 \pm 0,10 \text{ (в ядрових магнетонах } \mu_n), \\ \text{атома Al } \mu_{\text{Al}} \cong 0 \text{ (у Борових магнетонах } \mu_B). \end{cases}$$

Результати [141–148], що започаткували побудову статистичної

теорії порядку магнетних стопів, не були своєчасно використані для виконання конкретних розрахунків тих параметрів стопу, з аналізу яких можна було б зробити висновок про ступінь взаємного впливу атомового порядку і магнетизму. Відсутність таких розрахунків було обумовлено кількома причинами. По-перше, на той час не було подолано обчислювально-математичні труднощі, пов'язані з необхідністю розв'язувати систему з декількох трансцендентних рівнянь: так, у рамках теорії [144, 145] для стопів, упорядкованих за типом  $DO_3$ , виходить 3 рівняння, а у теорії [146, 147] навіть для найпростішої структури з еквіатомовим стехіометричним складом взагалі виходить 5 рівнянь для ступеня порядку і магнетованостей у двох підґратницях тощо. Друга причина полягала в тому, що для виконання розрахунків необхідно знати числові значення енергетичних параметрів стопів — енергій «змішання» й обмінних «інтегралів». Навіть досі єдиною можливістю для знаходження вірогідних значень цих параметрів є напівфеноменологічна аналіза експериментальних даних, тому що «першопринципні» методи розрахунків енергій міжатомових взаємодій для стопів перехідних металів ще залишаються неоднозначними і тому малоефективними. На жаль, нині в науковій літературі є небагато відомостей про прямі експериментальні визначення енергій міжатомової й обмінної взаємодій у магнетних стопах.

Але дослідження термодинаміки і кінетики впорядкування стопів Ni–Al з врахуванням особливостей електронного екранування і магнетизму йонної підсистеми мають ґрунтуватися, окрім зазначених фундаментальних концепцій М. О. Кривоглаза, А. Г. Хачатуряна і С. В. Семеновської, на роботах [53, 157–184].

#### **1.6. Стан досліджень дифузії в упорядкованих інтерметалідах на основі Ni**

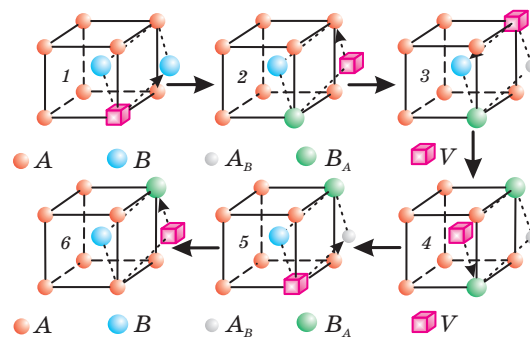
Використання інтерметалідів визначається їх значною твердістю і поверхневою стійкістю до стирання в комбінації з їх металічними властивостями [185–187], завдяки яким їх можна полірувати (що визначило їх декоративне застосування). Дослідження структури і властивостей інтерметалідів були започатковані Г. Тамманном [188] і А. С. Курнаковим [189]. У ранніх роботах з'ясовувалися фазова стабільність, фазові рівноваги і фазові реакції для встановлення фазових діаграм та вивчення фізичних властивостей [190]; було виявлено, що значна твердість інтерметалідів супроводжується високою крихкістю їх. Саме через крихкість вони попервах не застосовувалися як конструкційні матеріали. В першу чергу, інтерметаліди використовувалися як функціональні матеріали, а також як включення другої фази в стандартних або еталонних матеріалах. Успішне застосування впорядкованих інтерметалідів розпочалося з алюмінідами титану  $Ti_3Al$  і  $TiAl$ , а подальші розробки стосувалися алюмініду нік-

лю  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , який використовувався як друга фаза в немоніках та суперстопах [191, 192]. Розробка матеріалів на основі інтерметалідів прискорилося з відкриттям впливу добавки бору на підвищення їх пластичності [193, 194]. Але, хоча і досі такі матеріали мають великий потенціал для застосувань, фундаментального розуміння різних процесів у інтерметалідах на атомарному рівні ще бракує.

З різноманітних структур інтерметалевих сполук у даному огляді головну увагу приділимо впорядкованим алюмінідам ніклю, які, завдяки високим механічним характеристикам та низькій питомій масі, постійно знаходяться в полі зору дослідників. Тривалі властивості таких матеріалів визначаються процесами переміщення точкових дефектів в їх об'ємі та по межах наявних зерен. Розуміння процесів утворення точкових дефектів, їх перерозподілу та впливу на дифузію атомів компонентів стопів і домішок є необхідним для подальшої розробки і оптимізації інтерметалідів задля застосувань як конструкційних матеріалів. З початку упровадження впорядковані інтерметаліди були у фокусі інтенсивних дифузійних досліджень [187, 195–198]. Дотепер було накопичено великий обсяг інформації, що стосується дифузії  $\text{Ni}$  в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [199, 200]. Дифузію  $\text{Ni}$  в  $\text{NiAl}$  було досліджено на полікристалічних матеріалах [201] в умовах впливу міжзеренного механізму дифузії (особливо за низьких температур). Але майже недослідженими залишаються атомарні механізми дифузії домішок у впорядкованих алюмінідах ніклю. Оскільки такі інтерметаліди складаються, щонайменше, з двох різних «підґратниць» (умовно підґратниці алюмінію та підґратниці(і) ніклю), актуальним є дослідження закономірностей дифузії в залежності від типу розчинення компонентів на тих чи інших підґратницях. Нез'ясованим залишається й вплив типу порядку на особливості об'ємної дифузії, хоча саме (роз)упорядкованість структури інтерметалідів спричиняє певні обмеження на можливі в них «канали» перерозподілу атомів між підґратницями: по міжвузлях або по вузлах за кільцевою («циклічною») чи то вакансійною схемою.

Для кристалічних сполук із структурою типу  $B2$  було запропоновано механізм дифузії за участю вакансій: за однострибковою і шестистрибковою схемами [202]. Схему, що характеризує останній механізм в таких структурах, проілюстровано на рис. 1.4. Пізніше її було модифіковано для інших структур [203, 204].

Корельовані стрибки атомів упродовж подібних циклів призводять до певних обмежень коефіцієнтів дифузії компонентів: відношення коефіцієнтів дифузії значених атомів обох компонентів  $D_A^*/D_B^*$  набуває значень з інтервалу  $[q^{-1}, q]$  для високовпорядкованого стану. Простіші оцінки величини  $q$  для структур типу  $B2$  дали значення 2 [205]; з врахуванням ефектів кореляцій було одержано  $q=2,034$  [206]. Якщо склад кристалічної сполуки відхиляється від стехіометрії, з'являється значна частка композиційних антиструктурних дефек-



**Рис. 1.4.** Шестистрибкова схема вакансійного механізму дифузії атомів в сполуці  $AB$  типу  $B2$  на основі ОЦК-ґратниці [202–204]. Вакансію позначено символом  $V$ .

тів. Взаємочин учасників шестистрибкових циклів з такими антиструктурними атомами впливає на границі в нерівностях  $1/q \leq D_A^*/D_B^* \leq q$  [207], і експериментальні значення  $D_A^*/D_B^*$ , більші за 2, для певної інтерметалевої сполуки у таким чином менш впорядкованому стані вже не можна розглядати як ознаку неадекватності шестистрибкової схеми.

Дифузія через шестистрибкові циклі є високовпорядкованим процесом. Відповідно, розповсюдженою є думка, що кореляційний фактор для цього механізму є малим. Але шестистрибкові циклі характеризуються двома різними типами кореляцій. Розглядаючи окремі акти циклів як стрибки вакансій, що відбуваються з певними частотами, можна розрахувати кореляційні фактори  $f_A$  і  $f_B$  [206]. Розрахунки за методом Монте-Карло повних кореляційних факторів дифузії значених атомів Ni і Al у фазі NiAl типу  $B2$  дали наступні значення відповідно:  $f_{Ni}=0,782$ ,  $f_{Al}=0,860$  [208]. Отже,  $f_{Ni}$  не є настільки малим, як це припускається в літературі для шестистрибкового механізму. Цей факт слід враховувати при розгляді результатів експериментів з Мессбаверового ефекту, що уможливають з'ясувати геометрію елементарних стрибків атомів і за допомогою порівняння частоти локальних стрибків з результатами макроскопічних мірянй дифузії оцінити відповідний кореляційний фактор [209]. Якщо значення  $f_A$  є значно більшим, аніж значення  $f_B$ , в стопах, збагачених атомами  $B$  (наприклад, як співвідношення між  $f_{Ni}$  і  $f_{Al}$  в (не)стехіометричній фазі NiAl типу  $B2$  для шестистрибкового механізму [208]), цей ефект можна пояснити переважним концентруванням вакансій на підґратниці  $A$  та пов'язаною з цим підвищеною ймовірністю зворотніх стрибків атомів  $B$ , які власне ініціювали шестистрибкові циклі. Таким чином, і співвідношення  $f_A \gg f_B$  для впорядкованої сполуки  $AB$  не можна розглядати як аргумент проти механізму дифузії шестистрибковими циклями. Для кожного випадку має бути детальна аналіза, у тому

числі з комп'ютерним моделюванням.

Інший вакансійний механізм дифузії відбувається, якщо один з компонентів в інтерметаліді формує сукупність «своїх» підґратниць, в межах яких атоми можуть блукати по всій ґратниці, здійснюючи стрибки тільки між найближчими сусідніми вузлами; тоді випадкові стрибки вакансій лише в межах цієї сукупності підґратниць практично не впливатимуть на загальний стан порядку інтерметаліду. Такий механізм дифузії «своїми» підґратницями схематично зображено на рис. 1.5 для структури типу  $L1_2$ . Він може визначати не тільки дифузії основного компонента (який переважає за концентрацією в даній кристалічній сполуці і який формує сукупність «його» підґратниць для проникнення); атоми й неосновного компонента можуть устрибувати у «чужі» підґратниці і надалі дифундувати ними [210, 211]. Якщо механізм міграції лише «своїми» підґратницями домінує, то дифузія атомів не буде обмеженою якою-небудь умовою. Кореляційні фактори для дифузії в сполуці  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  було обчислено в [211]:  $f_{\text{Ni}} \approx 0,689$ , а  $f_{\text{Al}} = \Gamma_{V \leftrightarrow \text{Al}} / (\Gamma_{V \leftrightarrow \text{Al}} + \Gamma_{V \leftrightarrow \text{Ni}})$ , де  $\Gamma_{V \leftrightarrow \text{Al}}$  і  $\Gamma_{V \leftrightarrow \text{Ni}}$  — частота перескоків вакансія–атом алюмінію та частота дисоціації цієї пари відповідно (вираз для них в термінах класичної теорії п'яти частот див. в [211]).

С. В. Дивинський обрав механізм дифузії потрійного дефекту у сполуці  $\text{NiAl}$  із структурою типу  $B2$  [212]. За цим механізмом міграції потрійного дефекту, що утворений двома вакансіями у ніклевій підґратниці й одним атомом  $\text{Ni}$  в антиструктурному положенні, усі три точкові дефекти знаходяться в найближчих сусідніх вузлах, і атом  $\text{Al}$  виконує два послідовних стрибки між найбли-

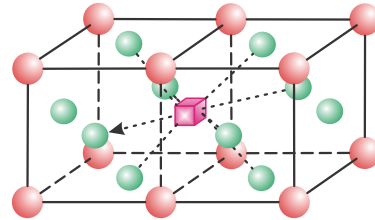
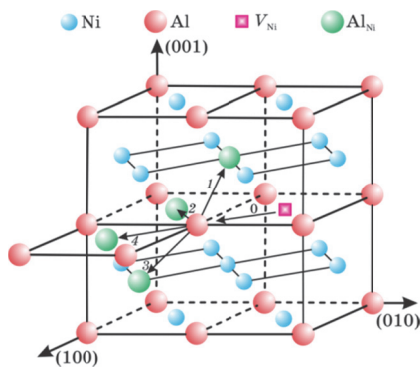


Рис. 1.5. Схематичне зображення вакансійної дифузії «своїми» підґратницями на прикладі структури фази  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  [210, 211].

жчими сусідніми позиціями через вакансію на підґратниці ніклю [213]. В результаті цієї послідовності чотирьох стрибків потрійний дефект пересувається, залишаючи незмінним ступінь упорядкованості. (Приклад такого механізму, коли зворотній потрійний дефект  $(2V_{\text{Al}} + \text{Al}_{\text{Ni}})$  в  $B2\text{-NiAl}$  виникає на проміжній стадії наведено в [214].) Оскільки механізм дифузії потрійного дефекту включає скорельовані стрибки атомів, то дифузійні коефіцієнти обох компонентів у впорядкованому стані пов'язані нерівностями типу  $1/q \leq D_A^*/D_B^* \leq q$ , де  $q$  сягає 13,3. За розрахунками [213] відповідні кореляційні фактори для сполуки  $B2\text{-NiAl}$  мають бути малими; так, кореляційний фактор для дифузії  $\text{Ni}$   $f_{\text{Ni}} \approx 0,05$  при 1300 К і залежить від  $T$ : внесок цієї тем-

пературної залежності до загальної енергії активації дифузії Ni становить аж 0,176 еВ/атом. Механізм дифузії потрійного дефекту пов'язаний із механізмом дифузії дивакансії, яка відповідає конфігураціям, що виникають після стрибків на проміжних стадіях.

Механізм дифузії антиструктурними містками було запропоновано для інтерметалідів із структурою типу  $B2$  [214]. Пізніше його було модифіковано задля структур типу  $L1_2$  [215], і він виявився важливим для пояснення дифузійної поведінки алюмінідів нікелю [213, 216].



**Рис. 1.6.** Можливі напрямки стрибків атомів в  $L1_2$ - $Ni_3Al$  за механізмом дифузії антиструктурними містками [216].

На рисунку 1.6 показано схему можливих стрибків атомів, розчинених у алюмінійовій підґратниці, в структурі типу  $L1_2$ - $Ni_3Al$ . Здатність до дифузії по нікелевій підґратниці є пропорційною ймовірності знаходження атома Al у цій «неправильній» для нього підґратниці. Через цю обставину дифузія Al тут має бути повільнішою за дифузію Ni. Механізм дифузії антиструктурними містками [216] прискорюватиме дифузію Al в порівнянні з механізмом дифузії по нікелевій

підґратниці, зокрема, через значний геометричний фактор.

У структурах типу  $L1_0$  інші «канали» дифузії антиструктурними містками виявляються діючими. Один з таких варіантів схематично зображено на рис. 1.7. У результаті вказаних стрибків вакансія і антиструктурний атом обмінялися своїми позиціями. Оскільки зі свого початкового вузла вакансія може здійснити стрибки аж до четвертої або п'ятої координаційної сфери (в залежності від структури [215]), результуючий значний геометричний фактор для цього механізму може помітно збільшити його внесок у дифузію. Цікаво, що внесок механізму дифузії антиструктурними містками характеризується порогом перколяції в тому сенсі, що дифузія на макроскопічну віддаль за цим механізмом ставатиметься за доволі високої концентрації антиструктурних атомів. (Порівняно високу критичну концентрацію антиструктурних атомів (близько 13%) було обраховано для структури типу  $B2$  з чисто геометричних міркувань [214]; але моделювання процесу дифузії методом Монте-Карло виявило, що критична концентрація (порог перколяції) є помітно нижчою і складає приблизно 5% в структурі типу  $B2$  [215], а така концентрація антиструктурних атомів може дійсно скластися в ін-



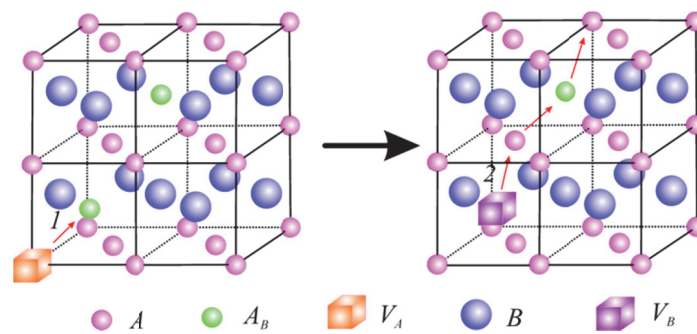


Рис. 1.7. Дифузія антиструктурними містками в структурах  $L1_0$  [217, 218].

терметалідах, і механізм дифузії антиструктурними містками може навіть домінувати.)

Після зазначених двох послідовних стрибків  $1+2$  (рис. 1.7) вакансія з підґратниці атомів  $A$  перемістилася перпендикулярно до шару атомів  $A$ , використовуючи антиструктурні атоми  $A_B$  як «містки». Якщо інший антиструктурний атом знаходиться в одному з найближчих сусідніх до вакансії вузлів, після її стрибка  $2$  може відбутися нова послідовність стрибків (див. рис. 1.7). Обчислення методом Монте-Карло показали [212], що критична концентрація для макродифузії за умови, що діє лише «канал» механізму дифузії антиструктурними містками, дорівнює приблизно 11%. Власне цей механізм може давати внесок до дифузії лише тоді, коли досягнуто критичну концентрацію антиструктурних дефектів. Але у комбінації з іншим механізмом (зазвичай, з дифузією лише «своїми» підґратницями) механізм дифузії антиструктурними містками, наприклад, у послідовності  $1 \rightarrow 2$  (рис. 1.7) може давати внесок до мікродифузії і без перколяції [217–219]. Тому уявлення про механізм дифузії антиструктурними містками використовують і для опису послідовності стрибків, зображеної на рис. 1.7. Зазначимо, що впродовж послідовності стрибків, яка відповідає механізму дифузії антиструктурними містками, рухаються атоми лише одного сорту (рис. 1.7): коефіцієнти дифузії обох компонентів не є пов'язаними.

Для впорядкованих інтерметалідів було запропоновано й інші механізми дифузії, які стають важливими в певних випадках. Так, було показано, що механізм дифузії стрибками до другої координаційної сфери відповідає найнижчій енергії активації міграції однієї вакансії підґратницею  $Ni$  у фазі  $B2-NiAl$ , збагачений алюмінієм [220]. Розглядався й механізм дифузії дивакансій [221], коли обидві вакансії належать до тієї ж самої підґратниці в  $NiAl$ ; після специфічної послідовності чотирьох стрибків лад повністю відновлюється, а дивакансія зміщується на один крок.

На жаль, самі експериментальні мірювання коефіцієнтів дифузії  $D^*$

не дають прямої інформації про атомарні механізми дифузного процесу. Висновки про можливі механізми дифузії можна зробити, маючи інформацію про температурну та концентраційну залежність  $D^*$  атомів компонентів у впорядкованих інтерметалідах. Для цього необхідно доповнити експериментальні дослідження атомістичним моделюванням елементарних актів дифузії, зокрема, з використанням тих потенціалів міжатомової взаємодії (див. приклади у [222, 223] і розд. 4), які найточніше описують повний набір даних про властивості матеріалів. Однак, моделювання великих ансамблів атомів, включаючи достатню кількість ізольованих вакансій, методом молекулярної динаміки для «прямого» спостереження дифузійних стрибків атомів і обрахування параметрів дифузії є довгочасним навіть на суперкомп'ютерах. Тому пропонуються й інші підходи, в яких комбінуються може спрощені, але аналітичні розгляди атомарних механізмів дифузії з розрахунками енергетичних бар'єрів для стрибків атомів. Така інформація для всіх конфігурацій, що можуть виникнути у процесі міграції атомів, уможлиблює, наприклад, моделювання кінетичною методом Монте-Карло, результати якого вже можна порівняти з наявними експериментальними даними [224] і з'ясувати домінуючі механізми дифузії.

Для мікроскопічного опису перерозподілу атомів у інтерметалідах важливими є характеристики структури підґратниць, переважної заселеності їх вузлів, близького і далекого порядків на них, зокрема, ймовірності знаходження вакансій на різних підґратницях. Навіть у впорядкованій інтерметалевій сполуці певна кількість точкових дефектів (вакансій та антиструктурних атомів) є й при стехіометричному складі за температур, відмінних від нуля. Тоді відповідний параметер далекого порядку відрізняється від одиниці і, навіть якщо певний рівень впорядкованості додержується в середньому, можливі локальні відхилення. Тому поняття про специфічний механізм дифузії в інтерметаліді як детерміновану послідовність атомових стрибків стає неадекватним, особливо для інтерметалідів з великими відхиленнями від стехіометрії та (або) від повністю впорядкованого стану. Але класифікація вакансійного руху в термінах зазначених вище механізмів дифузії, які не змінюють і локальний атомовий порядок, є перспективною, тому що вона уможлиблює ясний з фізичної точки зору опис складного дифузійного процесу, зокрема, обчислення ефективних енергій і ентропій створення, міграції та взаємодії дефектів, кореляційних факторів.

Розглянемо відомості про самодифузію та дифузію домішок у впорядкованих алюмінідах зі складами, наближеними до  $\text{NiAl}$  і  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Впорядковані фази таких типів реалізуються в різних за шириною концентраційних інтервалах діаграми фаз системи  $\text{Ni-Al}$  [16] (рис. 1.3.). Фаза типу  $\text{NiAl}$  є можливою в широкому діапазоні концентрацій як з боку  $\text{Ni}$ , так і з боку  $\text{Al}$ . Фаза типу  $\text{Ni}_3\text{Al}$  є можливою з обох

боків відносно стехіометричного складу, але у вузькому інтервалі концентрацій. Ідеально впорядковані алюмініди нікелю (тобто структури зі стехіометричними складами при 0 К) показано схематично на рис. 1.1 і 1.8.

За ненульової температури і (або) нестехіометричного складу утворюються дефекти. У бі-

нарному інтерметаліді  $AB$  можуть бути точкові дефекти чотирьох типів: вакансії на обох «підґратницях» ( $V_A$  і  $V_B$ ) та атоми на «чужих підґратницях» (антиструктурні атоми  $A_B$  й  $B_A$ ). В нестехіометричних сполуках виникають дефекти структурні і термічно активовані. Структурні дефекти залишаються в інтерметаліді навіть за його *максимально* впорядкованого стану при 0 К [225] із заданим відхилом від стехіометрії. Різниця між реальною концентрацією дефектів даного типу при  $T \neq 0$  К і концентрацією відповідних структурних дефектів дорівнює концентрації термічно активованих дефектів. Так визначена концентрація термічних дефектів може бути навіть негативною. (Сполука типу  $NiAl$  з підвищеною концентрацією  $Al$  є прикладом [225].) Відмінність між структурними і термічними дефектами полягає й в тому, що, якщо структурних дефектів одного типу є достатньо для акомодатії відхилу від стехіометрії, мають утворитися, принаймні, термічні дефекти двох типів, щоб задовольнити умові балансу маси; тоді склад інтерметалевої сполуки і співвідношення між кількостями компонентів не змінюються. Експериментально [226–228] і теоретично [220, 229] було встановлено, що точкові дефекти розподіляються по різних підґратницях впорядкованого інтерметаліду не завжди однорідно.

На рисунку 1.9 порівняно концентрації точкових дефектів у нестехіометричних упорядкованих інтерметалідах типу  $Ni_3Al$  і  $NiAl$  за однакової зведеної температури  $T/T_m = 0,75$  ( $T_m$  — температура топлення відповідної стехіометричної сполуки), тобто при  $T = 1252$  К (для  $Ni_3Al$ ) і  $1434$  К (для  $NiAl$ ); їх було оцінено з використанням методи квазіхімічних реакцій, запропонованої в [218], а також потенціалів міжатомових взаємодій у  $Ni_3Al$  і  $NiAl$ , одержаних за методом зануреного атома [230] і розроблених в [220] відповідно (ентропії утворення дефектів не враховувалися). Точкові дефекти в інтерметаліді утворюються скорельовано за умови балансу складу; тому їх концентрації залежать від енергій створення дефектів всіх чотирьох типів. Інтерметаліди типу  $Ni_3Al$  (рис. 1.9, *a*) належать до сполук ан-

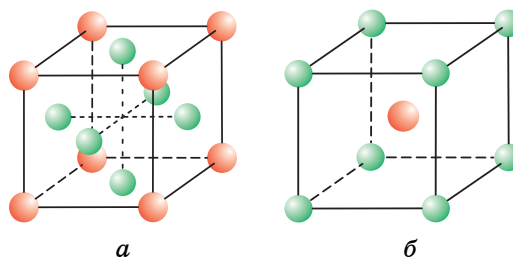
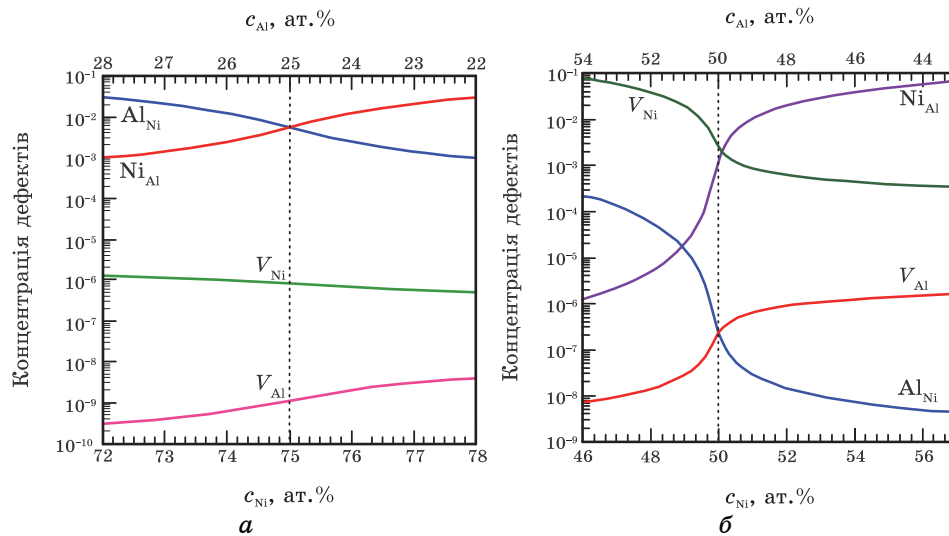


Рис. 1.8. Схеми кристалічних надструктур  $L1_2-Ni_3Al$  (a) та  $B2-NiAl$  (б).



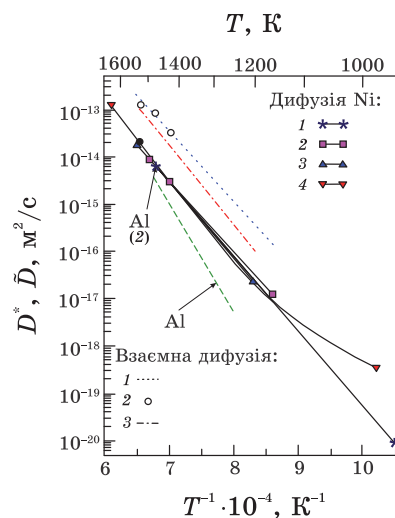
**Рис. 1.9.** Концентрації точкових дефектів в упорядкованих інтерметалідах поблизу стехіометрій  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (а) та  $\text{NiAl}$  (б) при  $T/T_m = 0,75$ , як функції відхилів від них [212].

тиструктурного типу (при відхилі від стехіометрії генеруються переважно антиструктурні атоми). Сполуки ж типу  $\text{NiAl}$  розупорядковуються через потрійні дефекти і структурні  $\text{Ni}$ -вакансії, що є в інтерметаліді, збагаченому алюмінієм (рис. 1.9, б); та й в сполуках, збагачених ніклем, концентрація  $\text{Ni}$ -вакансій є порівняно великою (так,  $c_{V_{\text{Ni}}} \cong 10^{-4}$  при  $T/T_m = 0,75$ ). Взагалі в інтерметалідах, що розглядаються, вакансії концентруються в основному на ніклевій підґратниці (їх концентрація сягає  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  при  $T/T_m = 0,75$ ). До речі, за енциклопедичними даними радіус атома  $\text{Ni}$  (0,124 (0,125) нм) є меншим за радіус атома  $\text{Al}$  (0,143 нм), хоча йонні радіуси цих елементів складають: для  $\text{Ni}^{2+}$  0,074 (0,072) нм (за іншими даними — 0,069 нм, 0,077 нм, 0,083 нм для координаційних чисел 4, 5, 6 відповідно), для  $\text{Al}^{3+}$  0,057 (0,051) нм (за іншими даними — 0,053 нм, 0,062 нм, 0,067 нм для координаційних чисел 4, 5, 6 відповідно); див. «Вікіпедію».

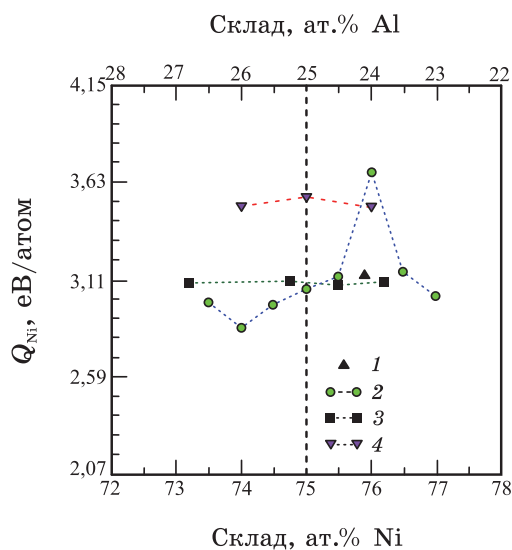
У структурі типу  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  (рис. 1.8, а) умовно три ніклеві підґратниці утворюють цілісну підсистему вузлів для стрибків вакансій між найближчими сусідніми вузлами. Але подібні стрибки між сусідніми вузлами у гіпотетичній структурі типу  $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$  (рис. 1.7), як і у структурі типу  $B2\text{-NiAl}$  (рис. 1.8, б), вже не є виключно стрибками між однаковими підґратницями. А оскільки вакансії значною мірою зосереджуються на підґратницях  $\text{Ni}$ , механізм дифузії тільки такими підґратницями очікується для щільніше пакованої фази  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

На рисунку 1.10 представлено залежності коефіцієнтів самодифузії Ni й Al (та взаємної дифузії) від температури в моно- і полікристалічних сполуках  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , яких досліджено експериментально і теоретично в роботах [199, 200, 231–240] та ін. Для температур, вищих за 1100 К, результати різних досліджень самодифузії Ni є добре пристатніми. За нижчих температур результати [232] відхиляються від Арреніусової залежності. (Відхил спостерігався й у роботі [199] для вищої температури — приблизно 1200 К; нелінійність залежності від  $T^{-1}$  пояснюють [199] неадекватним врахуванням дифузії по межах зерен у полікристалічному зразку.) У роботі [200] було встановлено Арреніусову температурну залежність самодифузії Ni, що підтверджує домінування у розглянутому інтервалі температур одного механізму дифузії (і необхідність врахування наявності меж зерен [199]). Цим механізмом є міграція атомів Ni «своїми» підґратницями [200, 231]: ніклева вакансія хаотично стрибає по ніклевих підґратницях, причім, перша координаційна сфера саме з їхніх вузлів у сукупності (рис. 1.8, а) характеризується координаційним числом 8.

Між концентраційними залежностями параметрів самодифузії Ni в інтерметаліді типу  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  є деяка суперечність (рис. 1.11). Було виявлено неглибокий мінімум коефіцієнта самодифузії Ni  $D_{\text{Ni}}^*$  за стехіометричного складу і температури, нижчої за 1100 К [233]. Мінімум величини  $D_{\text{Ni}}^*$  поблизу 76 ат. % Ni і за температури приблизно 1200 К спостерігався і в роботі [199]. Такі факти обумовили певний максимум енергії активації самодифузії при  $\approx 76$  ат. % Ni



**Рис. 1.10.** Температурні залежності коефіцієнтів дифузії Ni й Al у кристалі  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (вгорі справа  $D^*$ : 1 — [200], 2 — [231], 3 — [199], 4 — [232]; внизу зліва  $\bar{D}$ : 1 — [240], 2 — [238], 3 — [239]) [212].



**Рис. 1.11.** Залежність енергії активації дифузії нікелю  $Q_{Ni}$  від його концентрації в нестехіометричній сполуці  $Ni_3Al$  (1 — [200], 2 — [199], 3 — [233], 4 — [232]) [212].

[199] (хоча порівняння результатів різних досліджень показує, що зміна величини енергії активації зі складом не виходить за межі експериментальних похибок; рис. 1.11). Оскільки концентраційна залежність коефіцієнта самодифузії  $Ni$  по межах зерен у інтерметаліді типу  $Ni_3Al$  має «V»-подібний вигляд з виразним мінімумом при стехіометрії [234], мабуть саме дифузія по межах зерен зумовила характер низькотемпературних даних у роботах [232] та [199] і спричинила появу мінімуму в коефіцієнті самодифузії атомів  $Ni$ . З іншого боку, очікується, що на самодифузію в інтерметалідах суттєво впливають (анти)структурні дефекти, що також призводять до залежності дифузії від складу. Деякий мінімум величини  $D_{Ni}^*$  виявлено і у дослідженні дифузії  $Ni$  за стехіометричного складу  $Ni_3Al$  [235] за методом Монте-Карло з використанням парних потенціалів міжатомових взаємодій і нехтуванням релаксацією ґратниці; але тут самодифузію  $Ni$  прискорювали саме антиструктурні атоми  $Al$  й  $Ni$  у нестехіометричних сполуках, збагачених  $Al$  і  $Ni$ , понижуючи енергетичні бар'єри для перескоків ніклевих вакансій.

Для з'ясування причин зазначеної суперечності інтерпретацій самодифузії  $Ni$  в  $Ni_3Al$  було наново змодельовано [236] (методом Монте-Карло з використанням потенціалів міжатомових взаємодій, одержаних методом зануреного атома в [230]). Моделювання показало, що антиструктурні атоми  $Al$  і  $Ni$  дають неістотний внесок (0,1 еВ/атом за порядком величини залежно від їх конфігурації) до енер-

гетичних бар'єрів для Ni-вакансії, що стрибає підґратницями Ni. У роботі [235] ці бар'єри взагалі не обчислювалися строго, а обиралися до певної міри довільними в рамках наближення парних потенціалів взаємодій, які є неадекватними для опису взаємодії металевих атомів і призводять до штучного завищення впливу складу на коефіцієнти дифузії в алюмінідах ніклю. Тож, незалежно від складу нестехіометричних сполук типу  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , швидкості перескоків вакансій є майже однаковими. Концентрація Ni-вакансій (рис. 1.9, а) і ефективна енергія утворення їх в інтерметалідах, збагачених Al чи Ni, є подібними до стехіометричного складу. Моделювання [236] продемонструвало, що кореляційний фактор дифузії по підґратницях Ni змінюється несуттєво зі зміною складу по обидва боки від стехіометричного і дорівнює  $\approx 0,689$ . Ці обчислення підтверджують експериментальні факти про відсутність значної залежності самодифузії ніклю від нестехіометрії інтерметалідів типу  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Отже, експериментальні дані стосовно дифузії Ni в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  можна представити Арреніусовою залежністю  $D_{\text{Ni}} \exp(-Q_{\text{Ni}}/(k_B T))$  (параметри подано в табл. 1.1).

Дифузію ізотопу  $^{26}\text{Al}$  в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  було поміряно при 1273–1473 К [195]. Але одночасно поміряний коефіцієнт дифузії Ni істотно відрізняється від даних, яких наведено у інших джерелах, особливо щодо енергії активації дифузії [200]. Однією з причин є недоврахування дифузії по межах зерен у зразках полікристалів. Надійнішим є відношення коефіцієнтів дифузії Al й Ni, яких було поміряно в [195], і висновок стосовно схожих коефіцієнтів дифузії Al й Ni в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в дослідженому інтервалі температур є обґрунтованим. (Нагадаємо, що атомовий радіус Ni (0,124 (0,125) нм) менший за радіус атома Al (0,143 нм), а йонні радіуси цих елементів складають: для  $\text{Ni}^{2+}$  — 0,074 (0,072) нм, для  $\text{Al}^{3+}$  — 0,057 (0,051) нм; див. «Вікіпедію».)

Коефіцієнт взаємної дифузії в усім інтервалі нестехіометричної фази типу  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  було поміряно в [239, 240]. Його температурну залежність для стехіометрії  $\text{Ni}_3\text{Al}$  показано на рис. 1.10. В [238] було поміряно коефіцієнти хемічної дифузії Al й Ni в інтервалі 1425–1523 К; коефіцієнти дифузії ізотопів Al і Ni виявилися близькими

**ТАБЛИЦЯ 1.1.** Параметри температурних залежностей самодифузії (і дифузії домішки Fe) в  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Ізотоп A	Вміст Ni, ат. %	$D_{0A}$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$Q_A$ , еВ/атом	Посилання
Ni	75,9	$3,1 \cdot 10^{-4}$	3,130	[200]
Ni	75	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,596	[232]
Ni	74,7	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,140	[233]
Al	75	$8 \cdot 10^{-3}$	3,524	[212]*
Fe	75,1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	3,472	[237]

\*Оцінка за даними про коефіцієнт самодифузії Al [238].

за значеннями, що підтвердило результати [195]. На рисунку 1.10 наведено й оцінки коефіцієнта дифузії Al (у порівнянні з коефіцієнтом самодифузії Ni); зокрема, значення  $D_{Al}^*$  [238] дещо вищі за визначені в [239]. Подібно до самодифузії Ni, коефіцієнт взаємної дифузії в нестехіометричному інтерметаліді типу  $Ni_3Al$  не залежить від складу в межах похибки експерименту [238]. Тому й коефіцієнт дифузії Al неістотно залежить від складу в  $Ni_3Al$ . Через механізм дифузії антиструктурними містками значення  $D_{Al}^*$  може наблизитися до значення  $D_{Ni}^*$  за високих температур у відповідності до даних експериментальної роботи [238] (див. також табл. 1.1).

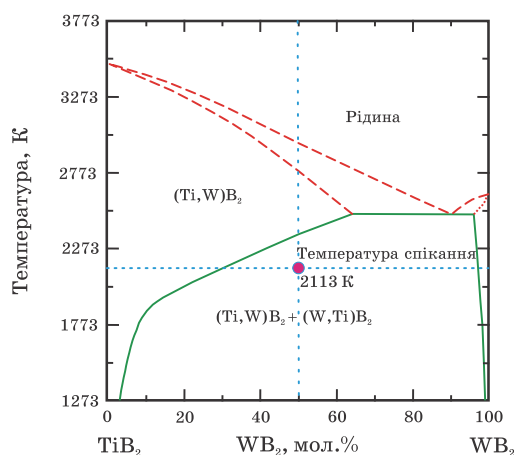
Насамкінець підрозділу зазначимо, що дифузія атомів легувальних домішок заміщення в інтерметаліді  $Ni_3Al$  описується суперпозицією двох діючих механізмів («каналів») міграції: ніклевими підґратницями та антиструктурними містками [216]. Параметри температурної залежності коефіцієнта дифузії, наприклад, Fe в сполуці типу  $L1_2-Ni_3Al$  наведено в табл. 1.1 за даними [237].

### 1.7. Експериментальні дані про фізико-хімічні властивості та формування структури диборидів $(Ti, W)B_2$ у конденсатах системи $TiB_2-W_2B_5$

Висока точка топлення і твердість, хороші електропровідність і теплопровідність, стійкість щодо окиснення та формування твердих розчинів за високих температур — це ті властивості, які уможливають застосовувати бориди перехідних металів в авіонавіації, літакобудуванні, автомобільній промисловості тощо [241]. Матеріали з них застосовуються у виробництві зносостійких частин, різальних інструментів, захисних покриттів, дифузійних бар'єрів тощо. Використовують різні методи синтезу диборидів як твердих розчинів (зокрема,  $(Ti, W)B_2$ ) з метою поліпшення їх щільності й ударної в'язкості (і вже одержано зразки зі щільністю у 94%, що відповідає твердості 22,7 ГПа) [242]. Але матеріали на основі диборидів є ламкими; задля підвищення їх опору розвитку тріщин і зміцнення необхідно є модифікація їхньої мікроструктури з використанням того, що квазібінарні системи диборидів перехідних металів структурного типу  $AlB_2$  мають широкі області розчинності.

Так, в  $TiB_2$  розчиняється понад 50 мол.%  $WB_2$  [243]: у діапазоні температур 1773–2773 К  $WB_2$  має розчинність в  $TiB_2$  у 8–10 мол.% за 1773 К і з максимумом у 63 мол.% за температури евтектики 2503 К [244] (рис. 1.12). Натомість, розчинність  $TiB_2$  в  $W_2B_5$  є малою (1–3 мол.%) в усьому діапазоні температур, і наявний інтервал незмішуваності в межах системи  $TiB_2-WB_2$  уможливорює підбудувати (з ростом *in situ* від пересиченої матриці) фазу  $(W, Ti)B_2$  платівчастої форми з низьким вмістом  $TiB_2$ . Залежно від співвідношення концентрацій Ti і W в конденсаті можна одержати фазу  $\beta$ -WB [245],





**Рис. 1.12.** Квазирівноважна фазова діаграма квазібінарної системи  $\text{TiB}_2$ – $\text{WB}_2$  [246].

яка за невисокого вмісту атомів Ti є матричною.

Здебільш ковалентно зв'язана сполука  $\text{TiB}_2$  кристалізується у гексагональну структуру типу  $\text{AlB}_2$  (просторової групи  $P6/mmm$ ), де шари бору і титану чергуються так, що їх послідовність є зрештою як ...АНАНАН...: А — трикутний ґратницевий шар з атомів Ti, Н — графітоподібний шар з атомів В (рис. 1.13, а); ґратницева примітивна елементарна комірка з параметрами  $c$  і  $a=b \neq c$  містить одну формульну одиницю  $\text{TiB}_2$  [243].

У ґратниці  $\text{W}_2\text{B}_5$  чергуються дві різні (тобто певним чином зміщені одна до одної) пари металевих шарів (але укупі з ідентичним проміжним боровим шаром), — АНА і ВНВ, розділені додатковим боровим складчастим шаром  $K'$ , у послідовності ...АНАК'ВНВК'А... (рис. 1.13, б) [247].

Фаза  $\beta$ -WB має орторомбічну структуру (просторової групи  $Stct$ ).

У квазитернарному розчині  $(\text{Ti}, \text{W}, \text{Cr})\text{B}_2$  виділяються кілька фаз у межах пересиченої матриці  $\text{TiB}_2$ ; зокрема, відомо [248] про фази, що кристалізуються в структури типу  $\text{W}_2\text{B}_5$  і  $\beta$ -WB. Фаза  $\beta$ -WB росте епітаксially і паралельно площині  $\{1100\}$  призматичної структури  $\text{TiB}_2$  (ґратниці є гарно припасованими до поверхні зчеплення:  $c(\text{TiB}_2) \parallel a(\text{WB})$ , а  $a(\text{TiB}_2) \parallel c(\text{WB})$  [249]). Нижче 2373 К  $\beta$ -WB перетворюється в  $\alpha$ -WB, але її можна стабілізувати легуванням до 40 мас.% Ti [250].

Квазібінарна система  $\text{TiB}_2$ – $\text{WB}_2$  є евтектичною (рис. 1.12). Фазі  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  твердих розчинів  $\text{TiB}_2$ – $\text{WB}_2$  відповідає відносно широка область складів:  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  містить приблизно 63 мол.%  $\text{WB}_2$  за температури евтектики (2503 К). З іншого боку, фаза  $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$  твердих розчинів має відносно обмежену розчинність і містить приблизно 3

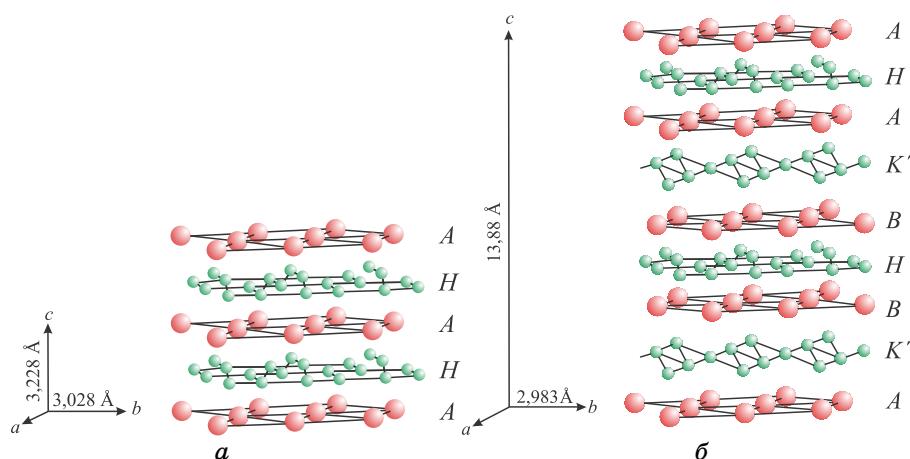


Рис. 1.13. Структура  $\text{TiB}_2$  типу  $\text{AlB}_2$  [243] (а); структура типу  $\text{W}_2\text{B}_5$  [247] (б).

мол. %  $\text{TiB}_2$  за евтектичної температури. Таким чином, тверді розчини  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  можуть бути розщеплені термічною обробкою на дві фази: власне  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  і  $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$ . (Із застосуванням просвітлювальної електронної мікроскопії виявлено також спинодальний розпад [251].) Фазовий розпад можна використовувати для регулювання мікроструктури кристалічної сполуки [246], а те може поліпшити механічні властивості (наприклад, в'язкість руйнування). (Нагадаємо, що, коли тверді розчини  $\text{TiB}_2\text{--WB}_2$  приготують відпалюванням суміші обох боридів, процес вимагає високих температур понад 2273 К і довгого часу понад 8 год. [244, 248, 252].)

На жаль, досліджень процесів (само)дифузії в кристалічних диборидах  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  замало. До 1999 р. взагалі не було надійних досліджень [253], що обумовлено рядом експериментальних труднощів. Для виконання дифузійних мірянн немає придатних радіоактивних (значених) атомів В; з високими природніми розповсюдженостями є лише два стійких ізотопи: 19,57%  $^{10}\text{B}$  і 80,43%  $^{11}\text{B}$  (періоди піврозпаду відомих радіоактивних ізотопів  $^8\text{B}$ ,  $^{12}\text{B}$ ,  $^{13}\text{B}$  — доли секунди). Щоб реалізувати дифузію у боридах, зразки мають бути збагаченими одним із зазначених ізотопів, але обидва призводять до високого природнього ізотопного фону. Ці факти нівелюють використання стандартного високочутливого радіоактивного індикатора-давача. Через ковалентні зв'язки у матеріалі (з високою точкою топлення) дифузії В і тим паче перехідного металу є надто повільними (з порівняно малими коефіцієнтами дифузії), а це означає, що мають застосовуватися методи «глибинних розрізів» із високим просторовим розрізненням для докладного зображення в розрізі. (Класичні дифузійні методи, наприклад, методу «розмелювання», не можна використати через їх обмежене розрізнення за глибиною, а виготовлення

високоякісних зразків, — монокристалів або більш ґранульованих полікристалів (без пор), — є трудомістким.) І перші мірювання (само)дифузії було виконано тільки в 2002–2003 рр. [254, 255].

Кристалічний  $\text{TiB}_2$ , як матеріал, має привабливу комбінацію властивостей задля технологічного виробництва: низький питомий електроопір ( $0,13 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ ), високий коефіцієнт теплопровідності ( $372122 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при  $300 \text{ К}$ ), високу точку топлення ( $3498 \text{ К}$ ), хемічну стабільність, високу твердість ( $\cong 20\text{--}30 \text{ ГПа}$ ) і високу в'язкість руйнування, відносно низьку густину ( $4,5 \text{ г/см}^3$  за параметрів ґратниці  $a \cong 3,032 \text{ Å}$  і  $c \cong 3,233 \text{ Å}$ ) [253, 256–262]. Нові прикладні галузі застосувань з'явилися у комбінації  $\text{TiB}_2$  з іншими диборидами (зокрема,  $\text{WB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{MoB}_2$ ) завдяки зміцненню *in situ* таких керамічних матеріалів через розшарування складових у пересиченій основній матриці [245, 248, 251]. У експлуатаційних умовах  $\text{TiB}_2$  або сполуки бори́дів на основі  $\text{TiB}_2$  часто перебувають в діапазоні температур, за яких процеси дифузії впливають на певні хемічні й фізичні характеристики. Коефіцієнти дифузії є важливими параметрами для з'ясування не лише поведінки плазучості і процесу спікання під час синтези, але також кінетики фазоутворення й росту кристалів упродовж розшаровування *in situ* зміцнюваних сполук на основі  $\text{TiB}_2$  [245, 248]. Щоб зрозуміти механізми й кінетику (само)дифузії, необхідно одержати кількісну інформацію стосовно властивих переміщень атомів у  $\text{TiB}_2$ . Але, незважаючи на його технологічну важливість, досі бракує кількісних мірювань міграції атомів В і визначення коефіцієнтів дифузії в диборидах [253]. (Вивчення термоактивованого руху малих атомів В регулярною підґратницею також порушує фундаментальне питання про різновиди механізмів дифузії у цих сполуках.)

На рисунку 1.14 коефіцієнт дифузії атома  $^{10}\text{В}$  в  $\text{TiB}_2$  показано як функцію оберненої температури; у діапазоні  $1223\text{--}1873 \text{ К}$  його описують Арреніусовою залежністю [254, 255]. Дотепер було запропоно-

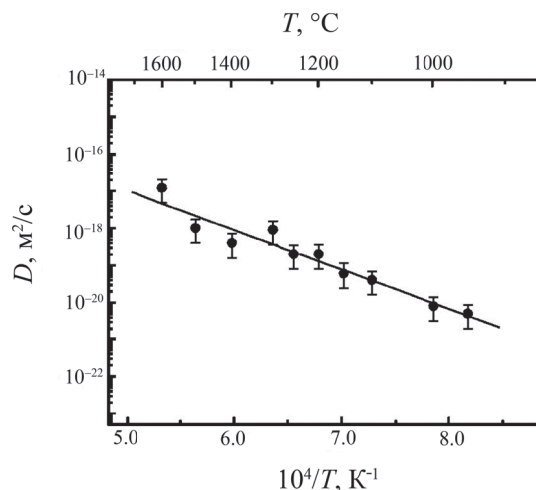
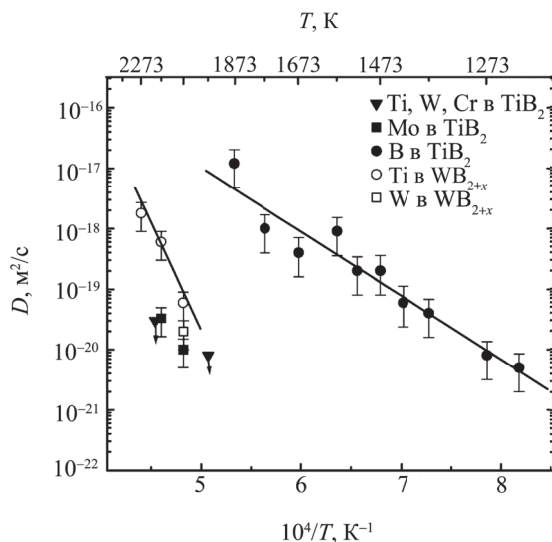


Рис. 1.14. Коефіцієнт дифузії  $^{10}\text{В}$  у полікристалічному  $\text{TiB}_2$  (з майже випадковою орієнтацією зерен) як функція оберненої температури [254].

вано [254] механізм дифузії атомів В у  $\text{TiB}_2$ , в якому залучається значна кількість структурних вакансій. (Істотний внесок дислокацій у дифузійну поведінку за низьких температур, що призводить до низької ентальпії активації, також не виключається: бездислокаційні монокристали  $\text{TiB}_2$  ще не доступні для досліджень.)



**Рис. 1.15.** Коефіцієнти дифузії в  $\text{TiB}_2$  і  $\text{WB}_{2-x}$  як функції оберненої температури (стрілками зазначено верхню границю) [255].

Стосовно можливих шляхів дифузії уздовж певних кристалографічних напрямків зазначимо, що помірні коефіцієнти дифузії В в  $\text{TiB}_2$  є на 3–4 порядки вищими, аніж для Ті в  $\text{TiB}_2$  [251] (рис. 1.15); тому можна припустити, що дифузії обох компонентів є відокремленими і відбуваються різними підґратницями. Виникнення комплексного шляху для стрибка, як-от циклу за шестистрибковим механізмом, є малоімовірним внаслідок того, що атомові радіуси В і Ті відрі-

зняються у понад 1,61 разів [252]. До речі, за енциклопедичними даними металевий чи то кристалохімічний (ковалентний) радіус атома В (0,091 (за іншими даними — 0,097) нм та 0,0875 нм відповідно) є значно меншим за кристалохімічний чи то ковалентний радіус атома Ті (0,149 (за іншими даними — 0,146 або 0,1463) нм і 0,132 нм відповідно) та металевий радіус атома W (0,140 (0,1368) нм), а йонні радіуси цих елементів становлять: для  $\text{B}^{3+}$  — 0,023 (0,025) нм з координаційним числом 4; для  $\text{Ti}^{1+}$  — 0,095 нм, для  $\text{Ti}^{2+}$  — 0,078 (0,086) нм (за іншими даними — 0,100 нм з координаційним числом 6), для  $\text{Ti}^{3+}$  — 0,069 (0,076) нм (за іншими даними — 0,081 нм з координаційним числом 6), для  $\text{Ti}^{4+}$  — 0,064 (0,068) нм (за іншими даними — 0,056 нм, 0,065 нм, 0,0745 нм і 0,088 нм з координаційними числами 4, 5, 6 і 8 відповідно); для  $\text{W}^{4+}$  — 0,080 (0,0708 або 0,068) нм (з координаційним числом 6), для  $\text{W}^{6+}$  — 0,074 нм і 0,065 (0,062) нм з координаційними числами 6 та 4 відповідно; див. «Вікіпедію».

Припустимо, що обмін вузлами на борових підґратницях стається між вакансією і її сусідом у найближчому ( $NN$ ) або у наступному

найближчому ( $NNN$ ) вузлі (рис. 1.16). У межах площини  $ab$  гексагональної ґратниці атом В є оточеним трьома найближчими сусідніми ( $NN$ ) В-вузлами на віддалі  $\approx 1,75 \text{ \AA}$ . У напрямку  $c$  навколо нього (за шістьма атомами Ті на віддалі  $\approx 2,38 \text{ \AA}$ ) є присутніми два ( $NNN$ ) В-вузли на віддалі  $\approx 3,22 \text{ \AA}$ . Для атомових стрибків від одного вузла розташування В до іншого у сідлових точках міграції віддалі В–Ті складає: до  $\approx 2,21 \text{ \AA}$  для стрибків у борівому шарі,  $1,75 \text{ \AA}$  для стрибків між сусідніми боровими шарами. Через різні довжини перескоку й інтервалів В–Ті у сідлових точках під час міграції дифузія в  $\text{TiB}_2$  має бути вельми анізотропною з більш низькими ентальпіями активації уздовж  $c$ -напрямку (див. рис. 1.16). У полікристалічному матеріалі (з майже випадковою орієнтацією зерен) анізотропія помірного коефіцієнта дифузії (рис. 1.14) усереднюється через випадковість міжзернових зчеплень.

Тепер розглянемо дифузію в нестехіометричних кристалічних сполуках  $\text{WB}_{2+x}$ . Єдиний коефіцієнт дифузії імплантованого ізотопу W (з  $0,13\%$  розповсюдженістю в природі) у монокристалах  $\text{WB}_{2+x}$  було визначено при  $2073 \text{ K}$  [255]. Дифузія W в  $\text{WB}_{2+x}$  виявилася швидшою, аніж дифузія Ti і W в  $\text{TiB}_2$  (рис. 1.15); це корелює з тим, що  $\text{WB}_{2+x}$  має більш низьку точку топлення ( $2638 \text{ K}$ ), аніж  $\text{TiB}_2$  ( $3498 \text{ K}$ ).

В мірваннях дифузії домішкових атомів Ti у монокристалах  $\text{WB}_{2+x}$  було визначено високу ентальпію активації ( $7 \text{ eV}$ ) у діпазоні температур  $2073\text{--}2273 \text{ K}$ , але вона все ж таки на один порядок величини нижче, аніж для самодифузії W [254, 255].

Нагадаємо, що характеристики міграції атомів по вузлах тієї чи іншої ґратниці істотно залежать від її геометричних особливостей, зокрема, періодів трансляції, а вони є температурозалежними і (для змішаних кристалічних систем) концентраційнозалежними. За структурними дослідженнями [263, 264] відмітною рисою йонно-плазмових конденсатів  $\text{MeB}_2$  ( $\text{Me}$  — перехідний метал) концентраційного перерізу системи W–Ti–B є значна протяжність області розчину  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  на основі кристалічної ґратниці  $\text{TiB}_2$  (гексагональної ґратниці зі співвідношенням періодів  $c/a \approx 1,07$  [265]). Лінійні зміни періодів  $a$  і  $c$  ґратниці  $\text{TiB}_2$  зі збільшенням вмісту  $\text{WB}_2$  у розчині є

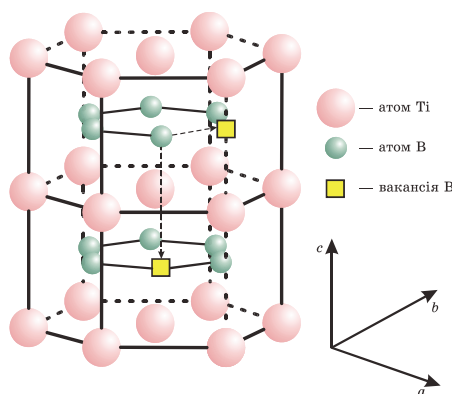
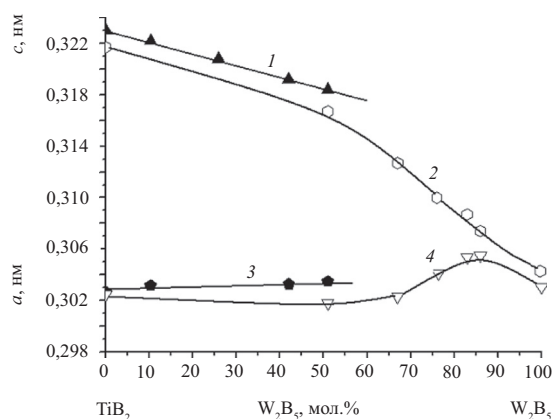


Рис. 1.16. Позиції атомів і борових вакансій у гексагональному кристалі  $\text{TiB}_2$  [254].



**Рис. 1.17.** Залежності параметрів  $c$  (криві 1, 2) і  $a$  (криві 3, 4) гексагональної ґратниці кристалу  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  від вмісту «складової»  $\text{W}_2\text{B}_5$  [264]: у масивнім мікрокристалічному матеріалі (1, 3); в нанокристалічному йонно-плазмовому покритті при  $T_{\text{п}} \cong 973 \text{ К}$  (2, 4).

характерними для мікрокристалічного стану за рівноважних умов у інтервалі від нуля до граничного складу (62 мол.%  $\text{WB}_2$ ) [266], а в йонно-плазмових нанокристалічних конденсатах [267] при більшому розчиненні сполуки  $\text{WB}_2$  (або частіше записуваної у відповідності до структурного типу як  $\text{W}_2\text{B}_5$  [246, 251]) вони набувають і немонотонного характеру (рис. 1.17).

Для з'ясування причин немонотонної зміни періодів ґратниці твердого розчину в конденсатах виділяють три інтервали складів, яким властиві різні структурні особливості: 1) 0–62 мол.%  $\text{W}_2\text{B}_5$  в розчині  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ , для якого спостерігається монотонна зміна періодів ґратниці, та 2) 62–85 мол.%  $\text{W}_2\text{B}_5$  і 3) понад 85 мол.%  $\text{W}_2\text{B}_5$  в розчині  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ , для яких спостерігаються різні за типом немонотонності. Особливості змін структури для першого концентраційного інтервалу розглядалися в працях [268–270]. Тут формування кристалітів відповідного розчину  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  [263] відбувається з переважною орієнтацією їх площини (00.1) паралельно до поверхні росту [271]. Структурні особливості у наступних двох інтервалах концентрацій пов'язані зі зміною як площини переважної орієнтації зростаючих кристалітів розчину  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ , так і фазового складу матеріалу конденсату. Наприклад, у концентраційному інтервалі, в якому співвідношення кількостей атомів  $\text{Ti}/\text{W}$  змінюється від 0,61 до 0,2 (що відповідає вмісту 62–84 мол.%  $\text{W}_2\text{B}_5$ ) у розчині, останній залишається єдиною фазою, але з'являється й друга виражена текстура кристалітів твердого розчину — (10.1). Ще однією особливістю, властивою конденсатам вже в межах цього інтервалу, є виникнення при  $T_{\text{п}} \geq 1073 \text{ К}$  кристалітів збіденої на атоми В до-

даткової фази типу (W,Ti)B (із ґратницею типу B1-NaCl просторової групи  $Fm\bar{3}m$  та періодом  $a \approx 0,4198$  нм), причому між ними і кристалітами фази типу (Ti,W)B<sub>2</sub> усталюється орієнтаційний зв'язок, і зміна площини переважної орієнтації кристалітів розчину (Ti,W)B<sub>2</sub> на (10.1) супроводжується зміною переважної орієнтації кристалітів фази (W,Ti)B на (100). Для третього концентраційного інтервалу при співвідношенні кількостей атомів Ti/W  $\leq 0,20$  навіть за відносно низьких температур конденсації (873–973 К), як друга, з'являється фаза  $\beta$ -WB на основі W з нестачею B у порівнянні з диборидом. При зниженні співвідношення Ti/W у конденсатах від 0,15 до 0,02 співвідношення об'ємних вмістів фаз (Ti,W)B<sub>2</sub> і  $\beta$ -WB у покриттях, одержаних при  $T_n = 973$  К, змінюється від 55/45 до 7/93, а розміри кристалічних складових конденсату зменшуються до величин в кілька нанометрів.

(Зазначимо, що ступінь досконалости кристалітів контролюють кількома експериментальними методами [264, 272–274], а її еволюцію у часі в результаті процесів самоорганізації, зокрема, за умов радіаційного чинника впливу на формування стану структури [270], перспективно прогнозувати кількісними методами синергетики, зокрема, теорії біфуркацій та ін. [274, 275].)

Високотемпературний відпал при  $T_a = 1293$  К не призводить до помітної зміни розмірів кристалітів твердого розчину (Ti,W)B<sub>2</sub>, але стимулює рекристалізаційні процеси в менших за розмірами кристалітах фази  $\beta$ -WB. Так, для співвідношення Ti/W = 0,15 розмір кристалітів (Ti,W)B<sub>2</sub> упродовж відпалу при  $T_a = 1293$  К практично не змінюється ( $\approx 7$  нм), а кристаліти  $\beta$ -WB збільшуються у середньому від 2,5 нм до 3,2 нм; питомий об'ємний вміст фази  $\beta$ -WB зростає, що обумовлено ефектом зменшення вмісту атомів B у покритті при його відпалі [276].

Основною причиною зменшення середнього розміру кристалітів зі зниженням вмісту атомів Ti у конденсаті вважають те, що в порівнянні з атомами Ti, атоми W, як елемента з високим (квантово-статистичним) внеском стабільної електронної  $5d^4$ -конфігурації [277], мають сильний зв'язок Me–Me й ослаблений зв'язок Me–B: у матеріялах із шаруватою структурою пакування атомів, до яких належать і дибориди, деформація зсуву під дією напружень в основному визначається зчепленням між шарами B й металу [265]; тому заміщення атомів Ti атомами W у твердому розчині призводить до послаблення зв'язку Me–B у напружених конденсатах, що має супроводжуватися на стадії формування покриття більш інтенсивним подрібненням кристалітів (зменшенням їх середнього розміру). Перехід до конденсатів із чистого бориду вольфраму призводить до формування в основному аморфоподібної структури з розміром кристалітів, меншим за 1 нм. Другою причиною може бути збіднення по атомах B (в порівнянні з диборидом) фази типу  $\beta$ -WB.

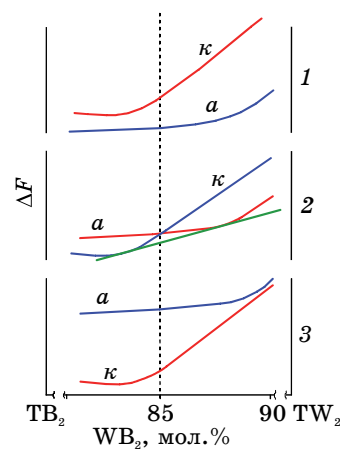


Щодо причин розтягувальної макродеформації (наприклад, у 0,7%) в нанокристалітах фази  $\beta$ -WB конденсату (на кремнієвому підложжі) і зниження величини деформації стиску в кристалітах  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  при зменшенні їх розміру припускають, що в основі лежить ефект підвищення (в кілька разів у порівнянні з масивним матеріалом [278]) коефіцієнта термічного розширення  $\alpha$  (понад  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при співвідношенні  $\text{Ti}/\text{W} \approx 0,02$ ) при збільшенні питомого об'ємного внеску атомів, розташованих у міжкристалітних межах, які перебувають у метастабільному аморфоподібному структурному стані з надлишковою вільною енергією в порівнянні з атомами у кристалітах (навіть без врахування структурних ефектів напружень стиску [279]).

Розглянемо закономірності формування нерівноважної структури йонно-плазмових конденсатів квазибінарних боридних систем [280].

У плівках системи 83 мол.%  $\text{W}_2\text{B}_5$ –17 мол.%  $\text{TiB}_2$  при збільшенні температури конденсації від 350 до 870 К спостерігається зміна типу структурного стану. Зокрема, стан конденсатів, одержаних при  $T_c = 350 \text{ K}$ , є близьким до аморфокластерного. З підвищенням  $T_c$  до 570 К спостерігається утворення другої (нанокристалічної) фракції твердого розчину. Одержані результати для диборидної системи розглянемо за концепцією про мінімізацію вільної енергії [280, 281]. Умову появи аморфоподібної структури за низьких  $T_c$  (зокрема,  $T_c = 370 \text{ K}$ , що відповідає найвищій температурі переохолодження за термалізації високоенергетичних частинок, що осаджуються) умовно подамо схемою на рис. 1.18, 1 (в моделю конденсації «пара–аморф»

[280, 281], застосовному також для осадження пара-плазмових потоків за  $T_c < T_m/3$ , аморфну структуру, що утворюється, можна розглядати як переохолоджену рідину). Термодинамічну умову, за якої аморфоподібна фракція (a) співіснує з нанокристалічною (що проявляється за  $T_c = 570 \text{ K}$ ) представимо схемою на рис. 1.18, 2, де співвідношення кристалічної й аморфної фракцій визначається за правилом відрізків на загальній дотичній [282]. Виникнення нерівноваж-



**Рис. 1.18.** Схематичне представлення концентраційної залежності зміни вільної енергії  $\Delta F$  для конденсатів  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ , одержаних при  $T_c = 370$  (1), 570 (2), 870 К (3), для яких переохолодження  $\Delta T$  в результаті термалізації частинок, що осаджуються, співвідносяться як  $\Delta T_1 > \Delta T_2 > \Delta T_3$  [280].



ного стану пересиченого твердого розчину відбувається внаслідок «загартування» аморфоподібного стану, термодинамічно стабільного за тих пересичень, але метастабільного (або лабільного) відносно кристалічного стану ( $\kappa$ ), що утворюється. Більш висока  $T_c = 870$  К відповідає найнижчій температурі переохолодження і найвищій термостимульованій рухливості частинок, що осаджувалися, на поверхні. Це призводить до формування лише кристалічної структури за схемою, представленою на рис. 1.18, 3.

В площині плівки середній розмір кристалітів  $L_{\parallel}$  становить кілька нанометрів і мало змінюється з температурою конденсації в порівнянні зі зміною їхнього середнього розміру  $L_{\perp}$  в напрямку нормалі до плівки (табл. 1.2). Найпомітнішою така відмінність стає з появою текстури росту з характерною віссю  $[00.1]$ , що збігається з напрямком падіння плівкоутворювальних частинок; це стимулюється дією напружень стиску в площині росту плівки і обумовлюється прагненням системи мінімізувати вплив радіаційного чинника при осадженні плівкоутворювальних частинок (енергія яких сягає й десятків еВ) [283].

У конденсатах, яких одержано за  $T_c \geq 1243$  К, з підвищенням  $T_c$  змінюється досконалість текстури, що супроводжується додатковою дезорієнтацією кристалітів через зменшення їх розмірів у напрямку вісі текстури  $[00.1]$  внаслідок утворення у неметалевій підґратниці серед атомів В підвищеної кількості вакансій (передусім, структурних і нерівноважних). Це послаблює зчеплення між шарами металевими (W, Ti) А і неметалевими (В) Н (рис. 1.13, а), які чергуються уздовж напрямку  $[00.1]$  [269, 280, 284]. (В змішаних конденсатах навіть утворення рівноважних додаткових вакансій є ентропійнообумовленим.)

Щодо кінетики початкових стадій структурного «упорядкування», зокрема, утворення упорядкованої наноструктури через концентраційне розшарування у металевій підсистемі, конденсатів твердих розчинів (Ti, W)B<sub>2</sub>, що відбувається без утворення некогерентної міжфазної межі, то для її дослідження застосовують методу малокутового розсіяння Рентгенових променів (МКРРП) поблизу нульового

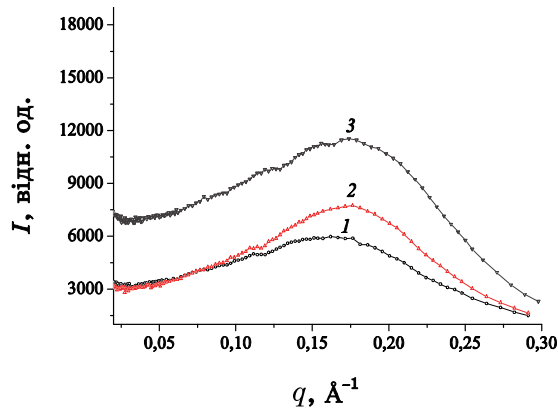
**ТАБЛИЦЯ 1.2.** Залежність розмірів кристалітів твердих розчинів у конденсатах 83 мол. % W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–17 мол. % TiB<sub>2</sub> від температури конденсації  $T_c$  [280].

$T_c$ , К	$L_{\perp}$ , нм	$L_{\parallel}$ , нм
350	1,5	1,4
570	17	4,0
770	20	4,2
870	17	4,1
1170	8,1	4,7

вузла оберненої дифракційної ґратниці. Інтерференційний максимум спостерігається у вузлі  $\mathbf{B}=\mathbf{0}$  завжди, незалежно від внутрішньої структури зразка, тому що різниця ходу для хвиль (довжиною  $\lambda$ ), розсіяних (під кутом  $\theta$ ) йонами, розташованими в будь-якій послідовності усередині зразка, дорівнює 0 при  $q \rightarrow 0$  ( $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  — модуль вектора розсіяння  $\mathbf{q}$ ); інтерференційний максимум МКРРП у вузлі  $\mathbf{0}$

є і для зразків, що перебувають у кластерному або аморфному мікροструктурних станах.

Характерною рисою конденсатів розчинів боридів є утворення областей упорядкування, корельовано розташованих у об'ємі плівки (рис. 1.19), що видно з появи максимуму на кривих МКРРП при  $q \approx 0,15-0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Концентраційне впорядкування проявляється в таких конденсатах виразно вже за час конденсації у 60 хв. Найімовірніший період концентраційної хвилі впорядкування  $l = 2\pi/q_{\max}$ , де  $q_{\max}$



**Рис. 1.19.** Криві МКРРП для конденсатів  $\text{TiB}_2\text{-W}_2\text{B}_5$ , одержаних при  $T_c = 350$  (1), 570 (2), 870 К (3) [280].

— положення кореляційного максимуму на кривій  $I(q)$  [285], для системи W-Ti-B у температурному інтервалі 623–1143 К є майже незмінним і дорівнює 3,7–3,8 нм. (За  $T_c < 570$  К формується структура, близька до аморфної, і впорядкування можна вважати переважно концентраційним, що є початковою стадією концентраційно-структурного перетворення; рис. 1.19.) Для диборидного твердого розчину довжини концентраційних хвиль впорядкування є доволі близькими (3,7–4,0 нм) в широкому інтервалі температур конденсації (370–870 К). Майже незмінність  $l$  для таких  $T_c$  разом з тим фактом, що зі збільшенням  $T_c$  підвищується і ступінь досконалості порядку, а це проявляється у зростанні інтенсивності кореляційного максимуму (рис. 1.19), є ознакою утворення модульованої структури за механізмом спинодального розпаду [282].

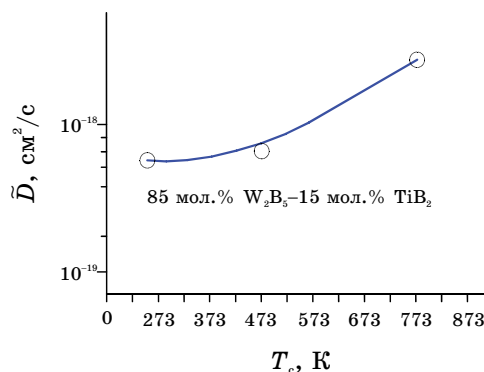
За відносною зміною інтенсивності кореляційного піка на кривих МКРРП оцінено кінетичні характеристики «впорядкування» [264, 280], зокрема, залежності коефіцієнта взаємної дифузії  $\bar{D}$  в металевій підсистемі від  $T_c$  для системи W-Ti-B (рис. 1.20): при  $T_c = 350-870$  К значення коефіцієнта лежать в інтервалі  $10^{-19}-10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ , що відпові-

дає значенням для дифузії Ti у в масивному зразку вольфраму, але зі зміщенням на 200–250 К убік підвищених температур (до 1070–1129 К в масиві [286] замість 830–870 К для конденсатів).

У випадку квазібінарних перерізів потрібних систем типу фаз втілення неметалеві атоми В при розшаруванні збагачують області з підвищеним вмістом атомів Ti; області з більшим вмістом атомів W, що утворюються в результаті розшарування, збіднюються на атоми В. Отже, у випадку розшарування розчинів вті-

лення з підвищеною концентрацією вакансій у неметалевій підґратниці відбувається формування фаз на основі Ti, близьких за складом до стехіометрії, і фаз, що відповідають нижчому бориду вольфраму. Показником схильності до цього є приблизно п'ятикратне перевищення теплоти утворення боридів титану над теплотою утворення боридів вольфраму. Формування в конденсатах наноструктурних станів з більшою питомою густиною послаблених міжпрошаркових зв'язків нагадує перехід матеріалу в передтоплений стан. Це стимулює, зокрема, ротаційну рухливість окремих структурних фрагментів. Структурний аспект передтоплення полягає в спонтанному фрагментуванні областей кристалів до нанометрових розмірів, що в нашому випадку відповідає стадії перебудови структури матеріалу через його перехід у нанокристалічний або кластерний стан в результаті теплового впливу [287]. За такого фрагментування дисбаланс силових зв'язків для різних напрямків може призвести до відмінності в зміні параметрів ґратниці й атомового розупорядкування. З переходом матеріалу на нанокристалічний і, особливо, кластерно-аморфний структурні рівні організації значення його термодинамічних параметрів наближаються до характерних для стану передтоплення. Основні структурні риси матеріалу при такому переході обумовлені порушенням далекого порядку зі збереженням близького порядку в розташуванні атомів. Значною мірою це позначається на рухливості атомів, призводить до збільшення на кілька порядків коефіцієнта дифузії  $\tilde{D}$ .

На рисунку 1.21 наведено криві МКРРП, що характеризують кінетику впорядкування для йонно-плазмових конденсатів твердого розчину  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ , одержаних розпорошенням цілі, складу 83 мол. %  $\text{W}_2\text{B}_5$ –17 мол. %  $\text{TiB}_2$  [288]. Збільшення температури конденсації  $T_c$



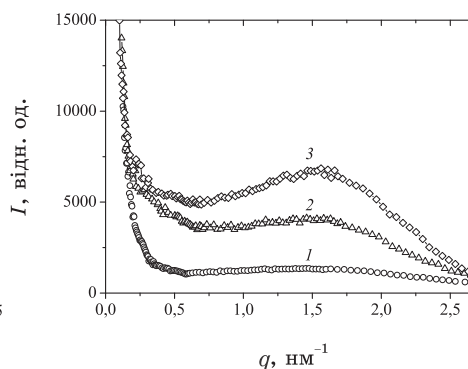
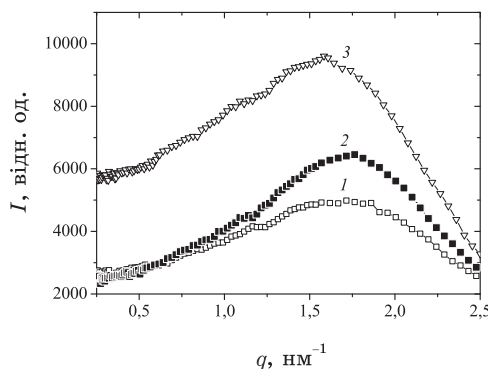
**Рис. 1.20.** Залежність коефіцієнта взаємної дифузії в металевій підсистемі від температури конденсації для системи W–Ti–B (○) [280].

(час осадження становив  $\cong 60$  хв.) призводить до підвищення ступеня досконалости структурного порядку, що супроводжується збільшенням інтенсивности кореляційного максимуму (рис. 1.21, криві 1–3). Збільшення тривалости ізотермічного відпалу також призводить до збільшення інтенсивности кореляційного максимуму на кривій  $I(q)$ . На рисунку 1.22 наведено характерні криві МКРРП для 30 і 90 хв. відпалу при  $T_a = 870$  К. В досить великому часовому інтервалі спостерігається підвищення інтенсивности кореляційного максимуму на кривій  $I(q)$ , що свідчить про перебіг в усьому цьому часовому інтервалі упорядкування.

Для одержаних за різних температур і тривалостей конденсації та відпалювання плівок, яким відповідають малокутові криві  $I(q)$ , оцінено [284] коефіцієнт дифузії  $\bar{D}$ , який, на відміну від коефіцієнта гетеродифузії при розшаруванні, має негативне значення (висхідна дифузія).

Виконані для широких інтервалів температур і тривалостей конденсації й відпалу оцінки показують, що рухливість атомів із збільшенням часу теплового впливу має тенденцію до зниження. За найкоротшого часу відпалювання у 5 хв. при  $T_a = 720$  К середнє значення  $\bar{D}$  в цьому часовому інтервалі —  $\cong 9,0 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с; при збільшенні часу відпалювання  $t_a$  до 20 хв. і 40 хв. середні в цих часових інтервалах значення  $\bar{D}$  зменшуються відповідно до  $3,4 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с і  $1,9 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с, а при відпалюванні за 60 хв. середнє значення  $\bar{D}$  складає  $9 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/с.

З рисунка 1.23 видно, що за початкових моментів відпалювання залежність коефіцієнта дифузії від часу відпалювання набуває «експоненційний» вид, що свідчить про схильність до впорядкування кон-



**Рис. 1.21.** Зміна кореляційного максимуму кривої інтенсивности МКРРП за різних температур конденсації по-  
**Рис. 1.22.** Криві МКРРП для конденсації квазібінарної боридної системи, підданих відпалу різної тривалости за  $T_a = 870$  К: 1 — вихідний стан, 2 — 30 хв., 3 — 90 хв. [288].

денсованої системи безпосередньо в метастабільному постконденсаційному стані. Оцінена з графіка  $\tilde{D} = \tilde{D}(t_a)$  (рис. 1.23) величина в початкові моменти відпалювання конденсату при  $T_a = 720$  К перевищує (за модулем)  $1,5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с. Характерно, що для відпалювання за 5 хв. конденсату 62 мол. %  $W_2B_5$ –38 мол. %  $TiB_2$  при  $T_a = 720$  К за оцінкою дифузійної рухливості при впорядкуванні  $\tilde{D} \cong -7,0 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с, що є меншою за модулем порівняно з  $\tilde{D} \cong -9,0 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с, яку одержано для того ж часу відпалу конденсату 83 мол. %  $W_2B_5$ –17 мол. %  $TiB_2$ . Зі збільшенням  $T_a$  до 870 К і з наближенням до початкової часової стадії структурного впорядкування  $\tilde{D}$  змінюється суттєвіше: від  $-1,8 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с упродовж відпалювання за 30 хв. до  $-(0,7-0,8) \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с за час відпалювання у 90 хв. (рис. 1.24).

При тривалому тепловому впливі дифузійна рухливість атомів при концентраційно-структурним упорядкуванні близька за величиною до коефіцієнта гетеродифузії атомів в інтерметалідах, що свідчить про домінування дифузії металевих атомів у процесі структурного впорядкування; в свою чергу, процес упорядкування металевих атомів (W, Ti) є визначальним у кінетиці зміни інтенсивності кореляційного максимуму на кривих МКРРП. Під дією термічного фактора, як у процесі формування конденсату, так і при постконденсаційному відпалі, в йонно-плазмових конденсатах твердого розчину (Ti, W)B<sub>2</sub> відбувається концентраційне впорядкування, що призводить до формування модульованої струк-

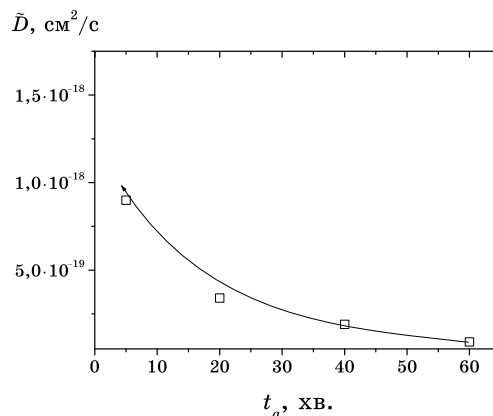


Рис. 1.23. Залежність коефіцієнта дифузії від часу відпалювання  $t_a$  конденсату при  $T_a = 720$  К [288].

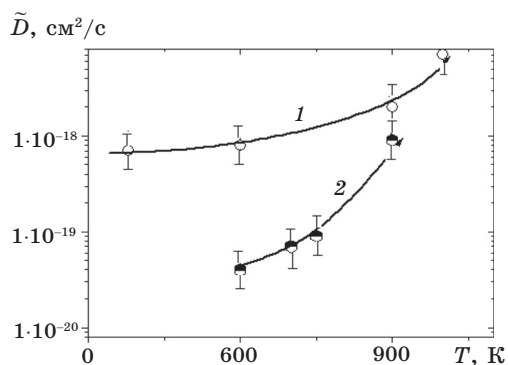


Рис. 1.24. Температурна залежність коефіцієнта дифузії при структурному упорядкуванні: 1 —  $T_c$ , 2 —  $T_a$  [288].

тури. Найефективніше цей процес відбувається на початковій стадії, про що свідчить підвищення коефіцієнта дифузійної рухливості при зменшенні часу термічного впливу на вихідний метастабільний стан конденсату  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ . Висока інтенсивність кореляційного піка твердого розчину свідчить про велику відбиваність атомів, які впорядковуються, щодо Рентгенових променів, а це є характерним для атомів металевієї підсистеми і знаходить своє підтвердження у величині коефіцієнта дифузійної рухливості, яка близька до коефіцієнта гетеродифузії в інтерметалідах.

Таким чином, наведеним оглядом літератури обґрунтовано актуальність оцінювання кінетичних параметрів міграції атомів компонентів розглянутих систем, а також важливість адекватного оцінювання тих рівноважних значень характеристик систем, що досягаються в результаті їхньої релаксації (процесу приведення до термодинамічної рівноваги). Більшість з розроблених досі моделей структуроутворення і еволюції властивостей систем або спираються на дані експерименту, або ж апробуються на експериментальних даних, які, як правило, відповідають поточним, проміжним станам систем, надто далеким від рівноваги, хоча вже запропоновані моделі таку рівновагу найчастіше припускають. Тому може виникнути потреба у істотному модифікуванні запропонованих моделей; більше того, власне рівноважні значення характеристик є невід'ємними параметрами фізичної кінетики їхньої часової еволюції.

Значення ймовірностей перескоків йонів Ni і швидкостей встановлення рівноважного близького порядку у стопах ГЦК-Ni-Al за різних температур пов'язані з коефіцієнтами (само)дифузії йонів Ni і енергією активації. Ці величини характеризують об'ємну дифузію, що перебігає навіть за порівняно невисоких температур. Узгодженість їх значень з відомими з літератури даними, одержаними за методом радіоактивних ізотопів, має свідчити про надійність визначення мікро- і макроскопічних дифузійних характеристик. Натомість метода дифузного розсіяння променів уможливорює визначити макроскопічні характеристики дифузії за порівняно низьких температур, недоступні для звичайних метод вивчення дифузійних процесів.

За літературними даними мірювання інтенсивності розсіяння променів у стопах ГЦК-Ni-Al (для точок  $\mathbf{k}_x$ ,  $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$  оберненого простору) можна оцінити  $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  — Фур'є-образи енергій «змішання» атомів. У наближенні самоузгодженого поля ці два параметри визначають вільну енергію й термодинаміку ГЦК-Ni-Al.

Дослідження залежностей параметрів  $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  від температури й концентрації для стопів ГЦК-Ni-Al має важливе значення. Такі стопи можуть бути (слабо) феромагнітними, і знайдені для них енергетичні параметри  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  містять в собі магнетну складову, пов'язану з обмінною взаємодією спінів, локалізованих на йонах Ni.

Причини, що призводять до залежності параметрів типу  $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$  і

$\tilde{w}(0)$  від температури й складу стопу, можна пов'язати як з магнетизмом стопів, так і істотним фактором розмірної невідповідності йонів Al та Ni. Концентраційну залежність  $\tilde{w}(k)$  для деяких  $k$  можна частково пов'язати з Коновою особливістю в околі точки  $k$  оберненого простору (обумовленою внеском енергії електронів провідності в сумарну енергію стопу) лише за певних умов (температури тощо).

Наближення, що лежать в основі формули, яку використовують зазвичай для оцінювання енергетичних параметрів  $\tilde{w}(k)$  за даними про інтенсивність дифузного розсіяння (зокрема, неврахування нерівноважності стопу у дифракційному експерименті, а також ефектів кореляції атомів і міжатомової взаємодії на будь-яких віддальях) також «призводять» до температурної залежності, але із завищенням або заниженням абсолютних значень  $\tilde{w}(k_x)$  і  $\tilde{w}(0)$ . Внаслідок такого оцінювання  $\tilde{w}(k)$  за наближеною формулою одержуються не дійсні значення цих параметрів, а деякі ефективні значення  $\tilde{w}_{\text{eff}}(k)$ , що включають в себе й кореляційні ефекти.

Розрахунки вільної енергії в широкому інтервалі температур і складів мають уточнити діаграму рівноваг фаз для твердих розчинів в області стабільності гранецентрованої кубічної або простої гексагональної ґратниць (зокрема, вони мають уможливити не тільки проаналізувати відомі й часто суперечні одне одному експериментальні дані, але й з достатнім ступенем надійності відновити невідомі деталі діаграми рівноваг, експериментальне виявлення яких є доволі складним). Застосовні методи уточнення діаграм рівноваг фаз мають не потребувати припущення про те, що енергія «змішання» атомів відмінна від нуля лише для вузлів, що є найближчими чи наступними за найближчими сусідами. Експериментальні дані, що використовуються для деталізації діаграм рівноваг, мають бути повністю незалежними: енергетичні параметри, що визначають вільну енергію й інші термодинамічні характеристики стопу (рівноважні значення параметрів далекого атомового порядку, температури Курнакова, хемічну активність тощо) мають оцінюватися за допомогою даних, одержаних методом дифузного розсіяння випромінювання.

Дифузія атомів у впорядкованих алюмінідах ніклю описується суперпозицією діючих механізмів («каналів») міграції за участю вакансій і потрійних дефектів та по суті циклями: ніклевими підґратницями, антиструктурними містками тощо, в тому числі зі стрибками до другої координаційної сфери відразу. Актуальним є визначення параметрів релаксації за кожним з цих «паралельних сценаріїв».

Дифузійна рухливість металевих атомів при концентраційно-структурнім упорядкуванні твердого розчину  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  близька за величиною до коефіцієнта гетеродифузії атомів в інтерметалідах, що свідчить про домінування міграції металевих атомів у процесі структурного впорядкування; зате процес упорядкування металевих атомів маємо уважати визначальним у кінетиці зміни інтенси-

вности кореляційного максимуму на кривих малокутового розсіювання Рентгенових променів. Актуальною є характеристика матеріалів за кожним із структурних типів порядку.

## 2. ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ДИФУЗІЇ АТОМІВ І КІНЕТИКИ РЕЛАКСАЦІЇ СТОПІВ ГЦК-Ni-Al

### 2.1. Схема оцінювання ймовірностей міжатомових перескоків

Як це зазначалося (п. 1.3), дані про кінетику дифузного розсіювання, пов'язаного із близьким порядком, уможливають визначити характеристики елементарних актів дифузії — ймовірності перескоків атомів різного сорту в різні вузли ґратниці. Кожній температурі й концентрації стопу відповідає свій рівноважний ступінь близького порядку. Різке загартування з високотемпературного неупорядкованого стану в інший, низькотемпературний стан має призвести до релаксації вихідного ступеня близького порядку до його нового рівноважного значення. Оскільки ця релаксація здійснюється за рахунок міграції атомів на віддалі порядку міжвузлових, її вивчення відкриває можливості для дослідження елементарних актів дифузії. У видатних роботах [65, 66] було показано, що еволюція інтенсивності дифузного розсіювання Рентгенових променів у кожній точці оберненого простору за рахунок релаксації близького порядку однозначно пов'язана з Фур'є-компонентами ймовірностей атомових перескоків в елементарних актах дифузії. Отже, вивчаючи зміну інтенсивності дифузного розсіювання, можна одержати таку інформацію про процеси дифузії, яку не вдається добути за допомогою існуючих метод дослідження.

Для випадку бінарного стопу із суттєво різними коефіцієнтами дифузії компонентів часова залежність інтенсивності дифузного розсіювання, пов'язана з релаксацією близького порядку, згідно з [65, 66] має вигляд (див. п. 1.3):

$$\Delta I(\mathbf{k}, t) = \Delta I(\mathbf{k}, 0) e^{-2\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})t}, \quad (2.1)$$

де  $\Delta I(\mathbf{k}, t) = I(\mathbf{k}, t) - I(\mathbf{k}, \infty)$ ;  $I(\mathbf{k}, t)$  — інтенсивність дифузного розсіювання в момент часу  $t$  у точці  $\mathbf{k}$ , відлічуваній від найближчого вузла оберненої ґратниці;  $I(\mathbf{k}, \infty)$  — рівноважне значення інтенсивності;  $-\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$  має смисл Фур'є-компоненти ймовірностей міжвузлових перескоків (у одиницю часу) атомів сорту  $\alpha$  у вузли  $\mathbf{r}$ , що відбуваються в «потенціалі» поля міжатомових взаємодій, створюваного концентраційною неоднорідністю атомів сорту  $\alpha$  у «нульовому» вузлі. Величину  $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$  можна представити у вигляді [65, 66]:

$$\lambda_{\alpha}(\mathbf{k}) = \lambda_{\alpha}^0(\mathbf{k}) [1 + \varphi_{\alpha}(\mathbf{k})], \quad (2.2)$$



де  $\phi_\alpha(\mathbf{k})$  пов'язана з Фур'є-компонентами «потенціалів» міжатомових взаємодій. В ідеальному розчині  $\phi_\alpha(\mathbf{k}) = 0$ , і ця функція характеризує вплив на дифузію неідеальності твердого розчину. Величина  $2\lambda_\alpha^0(\mathbf{k})$  має смисл оберненого часу релаксації інтенсивності в ідеальному твердому розчині. Фур'є-оригінал функції  $\lambda_\alpha^0(\mathbf{k})$ , узятий зі знаком мінус ( $-\Lambda_\alpha^0(\mathbf{r})$ ), є ймовірністю атомового перескоку невзаємодіючого атома  $\alpha$  з «нульового» вузла у вузол  $\mathbf{r}$  в елементарному акті дифузії. У роботах [65, 66] було показано, що при переході до континуальної границі (до малих  $\mathbf{k}$ )

$$\lambda_\alpha(\mathbf{k}) \simeq D_\alpha k^2, \lambda_\alpha^0(\mathbf{k}) \simeq D_\alpha^* k^2, \quad (2.3)$$

де  $D_\alpha$  — коефіцієнт дифузії, а  $D_\alpha^*$  — коефіцієнт самодифузії компонента  $\alpha$ . Основні результати теорії [65, 66], представлені тут формулами (2.1)–(2.3), уможливають оцінити ймовірності міжвузлових перескоків  $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$  атомів сорту  $\alpha$  у різні вузли  $\mathbf{r}$ , а також коефіцієнт дифузії  $D_\alpha$  цих атомів у твердому розчині; можна також оцінити аналогічні величини  $-\Lambda_\alpha^0(\mathbf{r})$  й  $D_\alpha^*$  для ідеального твердого розчину.

Формула (2.1) описує часову залежність інтенсивності  $I(\mathbf{k}, t)$  у вигляді простої експоненційної залежності з одним незалежним параметром  $\lambda_\alpha(\mathbf{k})$  тільки для випадку бінарних стопів із суттєво різними швидкостями дифузії атомів різних компонентів. Це означає, що еволюція близького порядку, а, отже, і інтенсивності дифузного розсіювання, відбувається за рахунок дифузії «повільніше» мігруючих йонів сорту  $\alpha$ . «Швидші» атоми іншого сорту в кожний момент часу адіабатичним чином підбудовуються до «повільних» йонів. Критерієм слухності цього, а, отже, і слухності формули (2.1) є виконання умов:

$$\lambda_1(\mathbf{k})/\lambda_2(\mathbf{k}) \ll 1 \quad \text{і} \quad \lambda_1(\mathbf{k})t_0 \equiv 1, \quad (2.4)$$

де індекси 1 і 2 позначають сортність атомів,  $t_0$  — характерний час зміни інтенсивності. При невиконанні цих умов формула (2.1) має більш складний вигляд [66].

Задля оцінювання цих величин для дифузії атомів Ni оберемо значення енергії активації  $Q_{\text{Ni}} = 3,596$  еВ/атом; його одержано для стопу з 25 ат. % Al (див. табл. 1.1). Для дифузії атомів Al візьмемо значення  $Q_{\text{Al}} = 3,524$  еВ/атом, яке відповідає дифузії атомів Al у  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Передекспонентний множник в обох випадках можна узяти порядку  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/с і  $1 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/с відповідно.

Виконані оцінки показують, що часова залежність, яка спостерігається у відповідних роботах, для інтенсивності дифузного розсіювання пов'язана з дифузією більш «повільно» мігруючих йонів Ni, які переміщуються в «атмосфері» з атомів Al, що адіабатичним чином підлаштовуються за атомами Ni; так, при 573 К маємо:

$$\frac{\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})}{\lambda_{\text{Al}}(\mathbf{k})} \cong \frac{\lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{k})}{\lambda_{\text{Al}}^0(\mathbf{k})} < 0,35.$$

Отже, такі оцінки показують, що атоми Ni і Al дифундують із суттєво різними швидкостями, і для оцінного опису часової залежності інтенсивності можна скористатися формулою (2.1). У цьому випадку  $\ln|\Delta I(\mathbf{k}, t)|$  є лінійною функцією часу відпалювання  $t$ , і значення  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  для різних  $\mathbf{k}$  можна оцінювати з експериментальних значень інтенсивності  $I(\mathbf{k}, t)$  за виразом (2.1) за допомогою методи найменших квадратів. При розрахунках величин  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  за допомогою методи найменших квадратів одночасно для кожного  $\mathbf{k}$  знаходяться величини  $I(\mathbf{k}, 0)$  й  $I(\mathbf{k}, \infty)$ . Величина  $I(\mathbf{k}, 0)$  — інтенсивність при нульовому часі відпалювання ( $t=0$ ) має бути близькою до інтенсивності, що відповідає стану загартування від заданої температури. Величина  $I(\mathbf{k}, \infty)$  відповідає рівноважному значенню інтенсивності ( $t=\infty$ ). Для розрахунків усіх цих величин формулу (2.1) зручно переписати в наступному вигляді:

$$I(\mathbf{k}, t) \cong I(\mathbf{k}, \infty) + \Delta I(\mathbf{k}, 0)e^{-2\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})t}. \quad (2.5)$$

Тоді величини  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ ,  $I(\mathbf{k}, \infty)$  й  $\Delta I(\mathbf{k}, 0) = I(\mathbf{k}, 0) - I(\mathbf{k}, \infty)$  для кожного  $\mathbf{k}$  можна знайти в результаті мінімізації функціоналу:

$$\delta^2(\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k}), I(\mathbf{k}, \infty), \Delta I(\mathbf{k}, 0)) \cong \frac{1}{n^{\text{eff}}} \sum_{j=1}^{n^{\text{eff}}} \left( I^{\text{exp}}(\mathbf{k}, t_j) - I(\mathbf{k}, \infty) - \Delta I(\mathbf{k}, 0)e^{-2\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})t_j} \right)^2, \quad (2.6)$$

де  $\{I^{\text{exp}}(\mathbf{k}, t_j)\}$  — експериментальні значення інтенсивності;  $n^{\text{eff}}$  — число різних значень  $\{t_j\}$  часу відпалу  $t$ .

Через те, що в досліджуваному стопі Ni–Al дифузії обох компонентів відбуваються із суттєво різними швидкостями, вони здійснюються в основному через вакансійні або міжвузловинні механізми (за різними схемами; див. п. 1.6), хоча деякий внесок кільцевого механізму дифузії обох компонентів, який відбувається з однаковою швидкістю для атомів, що обмінюються вузлами, теж не виключений). Якщо дифузія перебігає по міжвузлях, то атом, що дифундує, в елементарному акті дифузії здійснює перескок на велику віддаль  $L$  в пошуках найближчої вакансії ( $L \sim ac_V^{1/2}$ ,  $a$  — період ґратниці,  $c_V$  — концентрація вакансій). У цьому випадку Фур'є-компонента  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  мала б найбільше значення в області  $k < 1/L (\cong 10^{-1} - 10^{-2} \text{ \AA}^{-1})$ , тобто для малих  $\mathbf{k}$ . І навпаки, більш швидка релаксація інтенсивності при немалих  $\mathbf{k}$  ( $ka \cong 1$ ) за певних температур свідчила б про малий внесок міжвузловинного механізму дифузії атомів Ni у твердому розчині Ni–Al.

З величин  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  розраховуються Фур'є-оригінали  $-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$ , які, як це вже зазначалося, мають смисл ймовірностей перескоку атома Ni у

вузол  $\mathbf{r}$ , що відбувається в поле, створюваному концентраційною неоднорідністю атомів Ni у «нульовому» вузлі. Оцінювання величин  $-\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  виконується за методом найменших квадратів за виразом (2.2); для цього вираз (2.2) зручно переписати в  $\mathbf{r}$ -просторі [65, 66]:

$$-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{r}'} \Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{c(1-c)}{k_B T} \psi_{\text{Ni-Ni}}(\mathbf{r}'), \quad (2.7)$$

де  $-\Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — ймовірність перескоку атома Ni на віддаль  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  з вузла  $\mathbf{r}'$  у вузол  $\mathbf{r}$ ;  $\psi_{\text{Ni-Ni}}(\mathbf{r}')$  — потенціал, створюваний у вузлі  $\mathbf{r}'$  надлишком атомів Ni у «0»-вузлі.

Для загального випадку функції  $\psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''')$  визначено в [65]:

$$\psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \left( \frac{\delta^2 \Delta F_{\text{conf}}}{\delta P_{\alpha}(\mathbf{r}'') \delta P_{\beta}(\mathbf{r}''')} \right)_{\substack{P_{\alpha}(\mathbf{r}'')=c_{\alpha}=c \\ P_{\beta}(\mathbf{r}''')=c_{\beta}=1-c}}, \quad (2.8)$$

де  $\Delta F_{\text{conf}}$  — конфігураційнозалежна вільна енергія стопу,  $P_{\alpha}(\mathbf{r}'')$  — ймовірність знайти атом  $\alpha$  у вузлі  $\mathbf{r}''$ ,  $c_{\alpha}=c$  — атомова частка компонента  $\alpha$ . Для ідеального твердого розчину  $\psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \psi_0 \delta_{\mathbf{r}''\mathbf{r}'''}$ , де

$$\psi_0 \equiv \frac{k_B T}{c(1-c)},$$

$\delta_{\mathbf{r}''\mathbf{r}'''}$  — Кронекерів символ. Взагалі-то, якщо лише  $-\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$  є відомими, можна оцінити їх Фур'є-оригінали  $\{-\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})\}$ , які представляють ймовірності стрибків атомів  $\alpha$  за одиницю часу у вузол  $\mathbf{R}$  зі всіх оточуючих вузлів  $\{\mathbf{R}'\}$  у полі «потенціалу взаємочину»  $\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$ . Припустимо, що «потенціал»  $\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$  при вузлі  $\mathbf{R}'$  сгенеровано, якщо мікроскопічна концентраційна неоднорідність має місце, наприклад, через локалізацію атома  $\alpha$  у «нульовому» («центральному») вузлі. Отже,  $\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$  представляє дію поля «потенціалу» через концентраційні неоднорідності (типу близького порядку) у неідеальному стопі. Маємо ідеальний стоп за відсутності такої дії. Напевне  $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$  для всякого  $\mathbf{R}$  (в тому числі «нульового» вузла) у кристалічній ґратниці є пропорційною всім значенням  $\{\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')\}$ . Із застосуванням оберненого Фур'є-перетвору у  $\mathbf{R}$ -простір  $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$  можна записати наступним чином [97, 107]:

$$\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}) \equiv \frac{c(1-c)}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} \Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \psi_{\alpha}(\mathbf{R}'),$$

де  $-\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  представляє ймовірність стрибка атома  $\alpha$  (у одиницю часу) з будь-якого вузла  $\mathbf{R}'$  у вузол  $\mathbf{R}$  в ідеальному твердому розчині, для якого «потенціали»  $\{\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')\}$  дорівнюють  $\psi_0$  ( $c$  — відносна частка атомів сорту  $\alpha$ ). Значення  $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$  залежать від взаємного розташування вузлів ґратниці даної сингонії, тобто від набору можливих

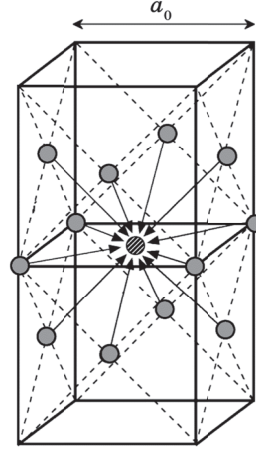
ріжниць  $\{\mathbf{R} - \mathbf{R}'\}$  для кожного  $\mathbf{R}$ . У випадку класичного вакансійного механізму дифузії беруть до уваги атомові стрибки лише на віддалі між найближчими вузлами (рис. 2.1). Коли необхідно перевірити можливість іншого механізму дифузії (складніші дифузійні процеси), маємо розглядати декілька наборів значень:  $\{\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_I)\}$ ,  $\{\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_{II})\}$  та ін. Індекси I, II тощо стосуються стрибків у вузол  $\mathbf{R}$  з найближчих сусідніх вузлів  $\{\mathbf{R}'_I\}$ , з наступних за найближчими вузлів  $\{\mathbf{R}'_{II}\}$  і т.д. Такі моделі вже було розглянуто в [89, 97, 107]. В [97] було розраховано характеристики стрибків атомів тільки в межах першої координаційної сфери в ОЦК-ґратниці. В [89] було означено лише «альгоритм» вивчення стрибків у ГЦК-ґратниці, але рухливості не було оцінено.

Услід за працею [107] припустимо наступне: по-перше, нехай  $\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$  є ненульовою функцією лише в межах шести координаційних сфер навколо «нульового» вузла; по-друге, ймовірність атомового стрибка має ненульові значення лише для двох координаційних сфер. Тоді можна записати:

$$\begin{aligned}\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{0}) &= \Lambda_{\alpha 0}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{\alpha}^0(R_I) = \Lambda_{\alpha I}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{\alpha}^0(R_{II}) = \Lambda_{\alpha II}^0 \neq 0, \\ \psi_{\alpha}(\mathbf{0}) &= \psi_{\alpha 0} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_I) = \psi_{\alpha I} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{II}) = \psi_{\alpha II} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{III}) = \psi_{\alpha III} \neq 0, \\ \psi_{\alpha}(R_{IV}) &= \psi_{\alpha IV} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_V) = \psi_{\alpha V} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{VI}) = \psi_{\alpha VI} \neq 0,\end{aligned}$$

де  $R_I, R_{II}$  тощо є радіусами 1-ї, 2-ї і т.д. координаційних сфер відповідно (інші ймовірності  $\Lambda_{\alpha III}^0, \Lambda_{\alpha IV}^0$  тощо та значення «потенціальної» функції  $\psi_{\alpha VII}, \psi_{\alpha VIII}$  тощо дорівнюють нулю). Для визначеності припустимо, що атом  $\alpha$  локалізується у «0»-вузлі (з  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ ). Тоді можна записати(див. також [89, 107]):

$$\begin{aligned}\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_0(000)) &\cong 12\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\psi_{\alpha I}}{\psi_0} \right] + 6\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\psi_{\alpha II}}{\psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\psi_{\alpha 0}}{\psi_0} \right], \\ \Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_I(110)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\psi_{\alpha I}}{\psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\psi_{\alpha II}}{\psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\psi_{\alpha III}}{\psi_0} \right] +\end{aligned}$$



**Рис. 2.1.** Атомові стрибки у даний вузол (смугастий кружечок) з найближчих вузлів (сірі кружечки) в ГЦК-ґратниці.

$$\begin{aligned}
& +4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{II}(200)) & \cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \\
& +4\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{III}(211)) & \cong 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \\
& +\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{IV}(220)) & \cong \\
& \cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_V(310)) & \cong \\
& \cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{VI}(222)) & \cong 3\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 3\Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{VII}(321)) & \cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{VIII}(400)) & \cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[ \frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right].
\end{aligned}$$

Тут  $(lmn)$  для  $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_n(lmn))$  задають координати вузлів у звичайній для кубічної ґратниці системі з трансляційними векторами  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  вздовж напрямків осей  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  відповідно (маються на увазі координати  $(lmn)$  у одиницях  $a_0/2$ , де  $a_0$  — параметер ГЦК-ґратниці).  $-\Lambda_{\alpha 0}^0$  — це ймовірність (у одиницю часу) для атома  $\alpha$  залишитись у виділеному вузлі;  $\Psi_{\alpha 0}$  — значення «потенціальної» функції у «нульовому» вузлі. Значення  $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_n(lmn))$  обчислюються через обернений Фур'є-перетвір значень  $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$ , яких можна оцінити на основі кінетичного моделю (наприклад, (2.1)) з використанням наявних експериментальних даних для стопу ГЦК-Ni-Al. Фур'є-

оригінал ймовірности для атома встрибнути у вузол  $\mathbf{R}$  ГЦК-ґратниці є наступним:

$$\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}) = K(lmn) \sum_{k_1 k_2 k_3} \lambda_{\alpha}(k_1 k_2 k_3) \cos(2\pi k_1 l) \cos(2\pi k_2 m) \cos(2\pi k_3 n),$$

де  $K$  — геометричний коефіцієнт, що залежить від  $\mathbf{R}(lmn)$ . За ймовірностями атомових стрибків можна розрахувати макроскопічні дифузійні характеристики, тобто коефіцієнти дифузії і самодифузії «повільних» йонів  $\alpha$ . Довгохвильовий граничний перехід від дискретного міграційного процесу до континуального перенесення поряд з припущенням про рівноймовірні атомові стрибки у вузли в межах однієї й тієї ж координаційної сфери (відносно «нульового» вузла) призводять до формул для дифузійних рухливостей у ідеальному ( $D_{\alpha}^*$ ) і неідеальному ( $D_{\alpha}$ ) кубічних розчинах [56, 89, 97] (див. далі):

$$D_{\alpha}^* \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_{\alpha}^0(R_n) R_n^2 Z_n, \quad D_{\alpha} \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_{\alpha}(R_n) R_n^2 Z_n,$$

( $Z_n$  — координаційне число  $n$ -ї координаційної сфери радіусом  $R_n$ ).

Величини  $-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$  взагалі-то немонотонно змінюються зі збільшенням радіуса координаційної сфери, і вони можуть бути великими для ряду. Як можна обґрунтувати такий їхній характер? З виразу (2.7) і зроблених припущень про  $\Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  випливає, що ймовірність  $-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$  міжвузлового перескоку атома Ni у вузол  $\mathbf{r}$  із сусідніх з ним вузлів  $\mathbf{r}'$  у полі, створюваному надлишком атомів Ni у «нулі», визначається значенням цього поля у вузлі  $\mathbf{r}'$ . Вона буде вище в тих вузлах  $\mathbf{r}$ , у яких положення атома Ni буде енергетично більш вигідним, аніж у сусідніх вузлах  $\mathbf{r}'$ . Отже, ймовірність стрибка атома Ni у вузлі  $\mathbf{r}$  з його найближчого оточення має-таки носити немонотонний характер. А складна картина міжвузлових перескоків в елементарних актах дифузії визначається характером близького порядку, а, отже, і характером міжатомової взаємодії. Характеристикою міжатомової взаємодії в такому разі є функція  $\psi_{\text{Ni-Ni}}(\mathbf{r}')$ . У виразі типу (2.2) міжатомова взаємодія характеризується функцією  $\phi_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ . Для ідеального твердого розчину  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k}) = \lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{k})$ , а всі величини  $\psi_{\text{Ni-Ni}}(\mathbf{r}')$  для будь-яких  $\mathbf{r}'$  (крім  $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$ ) тотожно дорівнюють нулю; не дорівнюють нулю лише величини  $\Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{R}_0(000)) = \Lambda_{\alpha 0}^0$ ,  $\Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{R}_I(110)) = \Lambda_{\alpha I}^0$ ,  $\Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{R}_{II}(200)) = \Lambda_{\alpha II}^0$ .

Вже зазначалося, що вивчення часової залежності близького порядку й інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язаного з близьким порядком, уможливорює оцінити не лише ймовірності перескоків атомів в елементарних актах дифузії, але також визначити макроскопічні дифузійні характеристики — коефіцієнти дифузії й самодифузії. У роботі [66] було показано, що континуальним аналогом виразу (2.2) для  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  є Даркенова формула [68]:  $D_{\text{Ni}} \approx D_{\text{Ni}}^0 (1 + d \ln \gamma_{\text{Ni}} / d \ln c_{\text{Ni}})$ , де  $D_{\text{Ni}}$ ,  $D_{\text{Ni}}^*$  і  $\gamma_{\text{Ni}}$  — коефіцієнти дифузії,

самодифузії й активності Ni відповідно. Перехід до континууму здійснюється через асимптотичні рівності, слушні за малих  $\mathbf{k}$ :

$$\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k}) \approx D_{\text{Ni}} k^2, \quad \lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{k}) \approx D_{\text{Ni}}^* k^2, \quad \tilde{\phi}_{\text{Ni}}(\mathbf{k}) \approx d \ln \gamma_{\text{Ni}} / d \ln c_{\text{Ni}}. \quad (2.9)$$

Вирази (2.9) встановлюють зв'язок між величинами  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  і  $\lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{k})$  та коефіцієнтами дифузії й самодифузії. У свою чергу, величини  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$  для неідеального твердого розчину зв'язані з ймовірностями міжвузлових перескоків  $-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$ :

$$\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{r}_n} -\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r}_n) (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}), \quad (2.10)$$

де  $|\mathbf{r}_n| = r_n$  — радіус  $n$ -ї координаційної сфери. Для одержання (2.10) використано умову [65] типу  $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k} = \mathbf{0}) \equiv 0$ . Розвинення  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}$  в ряд і обмеження у випадку малих  $\mathbf{k}$  трьома першими доданками дає:

$$\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k}) \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r}_n) r_n^2 Z_n k^2. \quad (2.11)$$

Порівнюючи вираз (2.11) з (2.9), запишемо вираз для коефіцієнта дифузії  $D_{\text{Ni}}$ :

$$D_{\text{Ni}} \approx -\frac{1}{6} \sum_n \Lambda_{\text{Ni}}(r_n) r_n^2 Z_n. \quad (2.12)$$

Для ідеального твердого розчину (у традиційному наближенні стосовно перескоку атома Ni лише на найближчу віддаль  $r_1$ ) маємо:

$$\lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{k}) = -\Lambda_{\text{Ni}}^0(r_1) \sum_{\mathbf{r}_1} (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1}). \quad (2.13)$$

Звідси одержуємо формулу для коефіцієнта самодифузії  $D_{\text{Ni}}^*$ :

$$D_{\text{Ni}}^* = -\frac{1}{6} L_{\text{Ni}}^0(r_1) r_1^2 Z_1. \quad (2.14)$$

При одержанні рівнянь (2.12) і (2.14) враховано ту обставину, що перескоки в різні вузли, що належать до однієї й тієї ж координаційної сфери, є рівноймовірними. Для кристалів з кубічною ґратницею ця умова завжди виконується. Вирази (2.12) і (2.14) можна використовувати для оцінювання коефіцієнтів дифузії й самодифузії нікелю значення величин  $\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$  і  $\Lambda_{\text{Ni}}^0(r) = \Lambda_{\text{NiI}}^0$ . На жаль, у літературі є обмаль відомостей про величину коефіцієнта дифузії й енергії активації дифузії Ni для стопу ГЦК-Ni-Al. Такі дані є для стопів, близьких за складом до Ni<sub>3</sub>Al (див. табл. 1.1, рис. 1.11).

Отже, досліджуючи релаксацію близького порядку за часовою залежністю інтенсивності дифузного розсіяння монокристалом твердого розчину, можна одержати характеристики елементарних актів ди-

фузії (ймовірність міжвузлових перескоків), з'ясувати механізм дифузії й визначити коефіцієнти дифузії й самодифузії атомів Ni. Слід звернути увагу на ту обставину, що такий спосіб, на відміну від більшості наявних методів, уможливорює визначати коефіцієнти дифузії за порівняно низьких температур, тобто в умовах загальмованої дифузії. У звичайно використовуваних методах коефіцієнти дифузії змінюються за відносно високих температур, коли швидкість процесу досить велика. Останнє пов'язане з тим, що міряння коефіцієнта дифузії у звичайних умовах вимагає перенесення речовини на відносно більші віддалі (порівнянні з розміром зразка). Навпаки, описаний спосіб С. В. Семеновської не вимагає високих швидкостей дифузії, тому що процеси перенесення відбуваються на віддаль, порівнянних з міжвузловими. З цієї причини, міряння кінетичних коефіцієнтів методом дифузного розсіювання можуть виконуватися за низьких температур. Суттєвою особливістю є також те, що дифузійні характеристики, одержувані методом дифузного розсіювання, описують об'ємну дифузію. Це обумовлене тим, що інтенсивність дифузного розсіювання є пропорційною об'єму монокристалу, що опромінюється. Тому розсіювання на межах субзерен та інших дефектах структури практично не впливає на сумарне розсіювання, обумовлене близьким порядком. Ця обставина є істотною, тому що при мірянні коефіцієнтів дифузії звичайними методами істотний, а часто й основний внесок у вимірювані величини, вносить дифузія по межах зерен, дислокаціях та інших дефектах. Тому зазвичай для вивчення коефіцієнта об'ємної дифузії є потрібним створення спеціальних експериментальних умов. У описаній методиці є непотрібною складна процедура виділення теплового і Комптонового розсіювання (та й переведення інтенсивності в електронні одиниці).

З виразів (2.2), (2.10) і (2.13) також випливає, що в тому випадку, коли міжвузлові перескоки здійснюються лише на найближчі віддалі, величина  $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$  є прямо пропорційною ймовірності перескоку  $-\Lambda_{Ni}^0(r) = -\lambda_{NiI}^0$ . Оберемо звичайне припущення про те, що ймовірність перескоку  $-\lambda_{NiI}^0$  залежить від температури експоненціальним чином через фактор  $\exp\{-Q_{Ni}/(k_B T)\}$ , де  $Q_{Ni}$  — енергія активації міжвузлового перескоку на найближчу віддаль  $r_I$ . Якщо експериментальні дані стосовно залежності  $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$  від  $\mathbf{k}$  непогано описуються в рамках припущення про те, що реальні перескоки атома здійснюються лише на найближчу віддаль  $r_I$ , то можна вважати, що температурна залежність  $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$  також виражається формулою:

$$\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) = \tilde{\lambda}_{Ni}(\mathbf{k}) \exp\{-Q_{Ni}(\mathbf{k})/(k_B T)\}, \quad (2.15)$$

де  $\tilde{\lambda}_{Ni}(\mathbf{k})$  — аналог передекспонентного множника у звичайному коефіцієнті дифузії. Оскільки за малих  $\mathbf{k}$ , згідно з [65, 66],  $\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) \approx D_{Ni} k^2$  (2.9), то ясно, що температурна залежність коефіцієнтів дифузії  $D_{Ni}$  визначається так само експоненціальним множником



$\exp\{-Q_{Ni}(\mathbf{k})/(k_B T)\}$ . Отже, величина  $Q_{Ni}$  у виразі (2.15) дійсно є енергією активації дифузії, причім, слід очікувати, що, якщо величина  $Q_{Ni}$  практично не залежить від  $\mathbf{k}$ , то це означає, що реальні перескоки атомів дійсно здійснюються тільки на найближчу віддаль  $r_1$ , а якщо ні, то енергія активації  $Q_{Ni}$ , знайдена з  $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$  за формулою (2.15), має суттєво залежати від хвильового вектора.

Щодо вивчення релаксації близького порядку за температур, коли релаксація відбувається через дифузію «повільніших» йонів Ni, маємо враховувати те, що стосовно більш «швидких» йонів Al будь-яка атомово конфігурація за немалих температур є квазірівноважною. Для вивчення перескоків йонів Al треба досліджувати еволюцію близького порядку за набагато нижчих температур. Однак за таких низьких температур дифузія йонів Ni практично не відбувається, і тому досягнення рівноважного розподілу йонів по вузлах ґратниці виявляється неможливим. Слід мати на увазі, що в цьому випадку часова залежність інтенсивності вже не описується формулою (2.1) (див. [66]).

Розглянемо можливості спостереження неоднорідностей складу в стопах Ni–Al. Для цього припустимо, що в ході відпалювання одночасно йдуть два процеси. Перший процес, більш швидкий, пов'язаний із усталенням рівноважного близького порядку й перебігає завдяки дифузії атомів на віддалі порядку міжвузлових. Другий процес, більш повільний, пов'язаний з дифузією атомів на віддалі, що набагато перевищують міжвузлові, і тому він розвивається за більш тривалий час. Зі збільшенням часу відпалювання другий процес починає превалювати над процесом усталення рівноважного близького порядку й у результаті спостерігається картина спаду інтенсивності дифузного розсіяння. Дифузійні переміщення атомів на більшій віддалі можна віднести до процесу утворення в стопі концентраційних неоднорідностей, який для однофазного твердого розчину докладно розглядався в п. 1.2. Там же зазначалося, що аналогічні процеси були виявлені за допомогою вивчення часової еволюції близького порядку в процесі ізотермічного відпалу, коли спостерігалася немонотонна залежність параметрів близького порядку від часу відпалювання. При тривалому часі відпалювання спостерігається зменшення інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язаного із близьким порядком. У роботі [26] було показано (див. п. 1.2), що цю зміну інтенсивності можна пояснити утворенням у стопі дрібних сегрегацій складу — *K*-стану, що проявляється у аномальному збільшенні електроопору при низькотемпературному відпалі. Найважливішу роль у термодинаміці утворення *K*-стану відіграють надлишкові вакансії, що виникають в процесах загартування або деформації, які завжди передують низькотемпературному відпалу. Природу *K*-стану було встановлено в роботах [21]. За допомогою методи темнопольової дифракційної електронної мікроскопії було показано, що *K*-стан пов'язаний з утвором однорідного розподілу дрібнодисперсних час-

тинок упорядкованої фази в матриці твердого розчину. У випадку стопів Ni–Al такою впорядкованою фазою є фаза з далеким атомовим порядком типу  $L1_2$ . У різних дослідженнях наведено різний розмір частинок такої фази:  $5\text{--}15 \text{ \AA}$ ,  $\geq 10 \text{ \AA}$ ,  $\sim 20\text{--}30 \text{ \AA}$ ,  $\sim 10\text{--}20 \text{ \AA}$ ,  $70 \text{ \AA}$  тощо.

Отже, щоб зв'язати спостережуване зменшення інтенсивності з утвором  $K$ -стану, необхідно, щоб у досліджуваному стопі були присутні надлишкові вакансії. Очевидно, це має місце, оскільки перед початком низькотемпературного відпалу стоп відпалюється при більш високій температурі (упродовж декількох годин), а потім різко гартується (у воду). Якщо порівняти цей режим термообробки з тими режимами, які використовуються зазвичай для придушення  $K$ -стану і, навпаки, для його утворення, то, безумовно, можна вважати, що стоп містить якусь кількість надлишкових вакансій.

Розглянемо спосіб оцінювання зменшення інтенсивності дифузного розсіяння поблизу точки  $\mathbf{k}^* = 2\pi(100)$  оберненого простору, що спостерігається при тривалих відпалюваннях. Припустимо, що ця зміна інтенсивності дійсно пов'язана з утворенням  $K$ -стану, тобто дрібних частинок упорядкованої фази, рівномірно розподілених у (не)упорядкованій матриці (утворення частинок упорядкованої фази призводить до збіднення матриці). Якщо характерний час утворення цих частинок дорівнює  $\tau$ , то, використовуючи значення цього часу  $\tau$  і співвідношення:  $L \cong \sqrt{6D_{\text{Ni}}\tau}$ , можна оцінити розмір  $L$  частинок, що утворюються. А повна інтенсивність дифузного і когерентного розсіяння в точці (001) дорівнює сумі інтенсивності розсіяння збідненою матрицею й інтенсивності розсіяння хаотично розподіленою системою впорядкованих частинок (з «ваговим внеском»  $v$ ), тобто (див. (1.25)):

$$I(\mathbf{B} + \mathbf{k}_s) \cong N(f_A - f_B)^2 \left\{ \left[ \frac{1}{c_m(1 - c_m)} + \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^*)}{k_B T} \right]^{-1} (1 - v) + \frac{\eta_p^2}{16} nv \right\}, \quad (2.16)$$

де  $\eta_p$  — параметер далекого порядку, що визначає інтенсивність надструктурного рефлексу в точці  $\mathbf{k}^*$  (див. [13]),  $n$  — число атомів в одній частинці. (В (2.30) нехтуємо кореляцією пар атомів, один з яких перебуває в частинці, а інший — у матриці; підставою для цього є та обставина, що, відповідно до теорії  $K$ -стану [26], частинки некогерентним чином з'єднуються з матрицею.)

Насамкінець підрозділу зазначимо, що в роботі [289] стопи Ni–Al з 8,2 та 11,3 ат. % Al було оброблено задля створення  $K$ -стану різного ступеня і потім досліджено із застосуванням дифузного розсіяння Рентгенових променів, малокутового розсіяння, резистометрії та електронної мікроскопії. Результати показали, що буцімто явище  $K$ -стану можна пояснити різними структурними станами у двох досліджених стопах. Аномальне зростання електроопору стопу з 8,2 ат. % Al, що представляє склади з області твердих розчинів, є озна-

кою  $K$ -стану і пояснюється лише перебудовою близького порядку. Явище  $K$ -стану в стопі з 11,3 ат.%, який належить двофазовій області діаграми рівноваг фаз, пояснюється, по-перше, зонами Гінґе–Престона, а по-друге, близьким порядком. Отже, важлива властивість, що характеризує  $K$ -стан, — підвищення електроопору, — спричиняється двома різними структурними змінами. Цей результат підтверджує точку зору про те, що, попри те, що  $K$ -ефект є, немає унікальної структури, якій відповідає поняття про  $K$ -стан.

## 2.2. Кінетичні параметри міграції атомів і релаксації розсіювання різного типу хвиль у стопі ГЦК-Ni–Al, що впорядковується

Бінарний стоп Ni–Al, принаймні, у вузькому інтервалі концентрацій поблизу складу  $\text{Ni}_3\text{Al}$  може бути впорядкованим за структурним типом  $L1_2$  на основі ГЦК-ґратниці аж до температури топлення ( $\cong 1636\text{--}1658\text{ K}$ ) (див. [290] і бібліографію там). Дослідження кінетики впорядкування такої (не)стехіометричної кристалічної сполуки становить інтерес для розв'язку проблеми стабільності структури його в умовах високотемпературного нагрівання, оскільки фази типу  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  є основою сучасних жароміцних матеріалів [291], а покриття на їхній основі мають високу каталітичну активність.

У загальному випадку розробка моделі фізичної кінетики атомового перерозподілу (і обумовленої ним релаксації тих або інших властивостей) на основі вже розвинутого мікроскопічного підходу до опису кінетики релаксації близького й далекого атомових порядків у щільновпакованих ГЦК-стопах заміщення уможливорює визначити мікроскопічні (ймовірності елементарних стрибків атомів при наявності або відсутності міжатомових кореляцій) і макроскопічні (коефіцієнти дифузії й самодифузії) параметри міграції атомів у таких стопах, а також енергетичні параметри взаємодії атомів. У даному огляді це буде пророблено на прикладі стопів ГЦК-Ni–Al, які впорядковуються у відповідності зі структурним типом  $L1_2$ .

Важливо пам'ятати, що в стопі заміщення рівноважний координаційний («радіальний» + «кутовий») далекий порядок утворюється не швидше, ніж близький («радіальний»). Фактично перший формується за рахунок розвитку помітних кореляцій як у розміщенні різнойменних йонів в усіх більш віддалених координаційних сферах, так і в орієнтаціях «зв'язків» між ними. Цей процес відбувається, зокрема, за порівняно низькоенергетичними термічно активованими («надбар'єрними») дифузійними механізмами взаємообміну місцями розташування йонів заміщення та/або міграції «своїми» підґратницями умовно «швидких» йонів Al (наприклад, з радіусом 0,057 (0,051) нм у  $\text{Al}^{3+}$ , а за іншими даними — 0,053 нм, 0,062 нм, 0,067 нм у координаціях  $\text{Al}^{3+}$  в оточенні з 4-х, 5-х, 6-х атомів-вузлів відповідно; див. «Вікіпедію»), умовно «повільних» йонів Ni (напри-

клад, з радіусом 0,074 (0,072) нм у  $\text{Ni}^{2+}$ , а за іншими даними — 0,069 нм, 0,077 нм, 0,083 нм у координаціях  $\text{Ni}^{2+}$  в оточенні з 4-х, 5-х, 6-х атомів-вузлів відповідно) і вакансій за допомогою великої кількості елементарних актів на віддалі, які порівнянні з характерною довжиною  $\xi_0$  просторової кореляції великомасштабних флюктуацій порядку або з пов'язаним з нею масштабним просторовим параметром

$$\mathfrak{R} \cong \left\{ \frac{\sum_{\mathbf{R}'} |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2 \langle \{c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \rangle}{\sum_{\mathbf{R}} \langle \{c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \rangle} \right\}^{1/2} \quad (2.17)$$

— типовим геометричним розміром «домени» розвиненого порядку або, у загальному випадку, області безперервності будь-якої топологічної риси однорідного випадкового поля розподілу йонів заміщення, будь то його «пік» або «долина», як характеристики розподілу йонів заміщення по вузлах ( $c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}}$  — випадкова величина, яка дорівнює 1, якщо вузол з радіусом-вектором  $\mathbf{R}$  зайнятий йоном Al, і 0 — у протилежному випадку, а  $c_{\text{Al}} = N_{\text{Al}}/N$  — відносна концентрація йонів Al у стопі  $\text{Ni}_{1-c_{\text{Al}}}\text{Al}_{c_{\text{Al}}}$ , що містить  $N_{\text{Ni}}$  йонів Ni і  $N_{\text{Al}}$  йонів Al на  $N = N_{\text{Ni}} + N_{\text{Al}}$  вузлах). Кореляційна функція  $\langle \{c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \rangle$  нормована на 1 при  $\mathbf{R}' = \mathbf{R}$  і монотонно прямує до 0 зі збільшенням міжйонної віддалі  $r \equiv |\mathbf{R}' - \mathbf{R}|$ ; але навіть для більших  $r$  ( $\gg a_0$  — параметра ГЦК-ґратниці стопу)  $\langle \{c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \rangle \propto r^{-1} \exp(-r / \xi_0)$ . Тому при температурах  $T$  в околі вище «критичної» температури  $T_0$ , де  $\xi_0 \propto a_0 T_0^{1/2} |T_0 - T|^{-1/2}$ , лише по закінченні часу  $\tau_0 \cong \xi_0^2 / \tilde{D} > \mathfrak{R}^2 / \tilde{D}$ ;  $\tilde{D}$  — коефіцієнт взаємної дифузії) реалізується стабільний стан порядку, який спочатку включає усталення просторових кореляцій, у стопі заміщення.

Як відомо, будову близького порядку (з  $\alpha_1 < 0$ , де  $\alpha_n$  — параметер порядку для атомів заміщення  $n$ -ї координаційної сфери, у цьому випадку першої) у стопах ГЦК-Ni-Al, в установленно за модуляцією інтенсивності дифузного розсіяння на дифрактограмах порошкових кристалів цього стопу, максимум якої розташований поблизу першого надструктурного рефлексу  $\mathbf{k}^* = 2\pi(100)$ . Але детальні кількісні виміри розподілу інтенсивності дифузного розсіяння на порошках стопу Ni-Al (6,3 ат.% Al), його залежності від термообробки виконано в [24], де обчислено й параметри близького порядку. Зразки після деформації послідовно відпалювалися за різних температур (573, 673, 973 К упродовж 1, 2, 10, 40 годин). Для різних станів зразків характер модуляції інтенсивності розсіяння виявляється однаковим на стадіях ізотермічних відпалів, а потім трохи зменшується (уповільнення його зміни відбувається при 573 К). Особливість часової еволюції спостережуваних характеристик [24] полягає в тому, що ефективний параметер  $\alpha_{\text{eff}}$ , обумовлений виникненням концентраційних неоднорідностей, при відпалі зменшується від 1, сягає мінімуму (після 3-х годин відпалу при 573 К і після 1-ї години при 673 і 973 К), а

потім при тривалому відпалі знову наближається до «нормувального значення» — 1. Так само змінюються  $\alpha_{\text{Ieff}}$  і  $\alpha_{\text{IIeff}}$  (при 573 і 673 К). На проміжній стадії відпалу  $\alpha_{\text{Ieff}}$  в 1,5–2 рази більше, ніж  $|\alpha_{\text{I}}|_{\text{max}}$ . Після тривалого відпалу (упродовж часу  $t_a > 3$  ч)  $|\alpha_{\text{Ieff}}| \equiv |\alpha_{\text{I}}|_{\text{max}}$ . Згодом  $\alpha_{\text{Ieff}}$  змінюється немонотонно, але яких-небудь ознак немонотонної зміни середнього значення параметра близького порядку  $\langle \alpha_{\text{I}} \rangle$  не було виявлено. Це означає, що число пар різнойменних атомів у процесі (після-деформаційного) ізотермічного відпалу росте монотонно й, в основному, на першій стадії відпалу. На початковій стадії відпалу (при 573 і 673 К)  $\alpha_{\text{II}}$  міняє знак. Це свідчить про те, що на цій стадії відпалу в стопі ГЦК-Ni-Al (6,3 ат.% Al) виникають концентраційні неоднорідності, які розсмоктуються при наступному тривалому відпалі. Швидкість такого процесу зменшується при зниженні температури відпалу. Дані про  $\alpha_{\text{Ieff}}$  і  $\alpha_{\text{Ieff}}$  уможливають оцінити концентрацію атомів Al в областях підвищеного вмісту їх, частку областей, збагачених атомами Al, і ступінь близького порядку в них. Ефективні значення параметрів порядку для відпаленого стопу є значними, що вказує на наявність у ньому областей різного складу, упорядкованих за типом  $L1_2$  (судячи із залежності параметрів порядку від радіуса координаційної сфери). За виявлене зростання залишкового електричного опору  $\rho$  при відпалі відповідальна, ймовірно, комбінація ефектів розсіювання електронів на межах зазначених областей, зменшення концентрації електронів провідності або їх рухливості.

Відпал після пластичної деформації стопу ГЦК-Ni-8,2 ат.% Al при 673 К призводив до росту електроопору; відпал же стопу ГЦК-Ni-11,3 ат.% Al упродовж 1 години при 573, 673, 773, 873 К призводив до поступового підвищення  $\rho$ , але при 973 К — до зниження  $\rho$ . Якісна картина дифузного розсіювання для першого із зазначених складів відповідає простому близькому порядку, а для другого — появі (принаймні, при  $T \leq 873$  К) малих надструктурних областей. Автори [289] вважають, що поведінка стопу ГЦК-Ni-11,3 ат.% Al визначається появою при відпалі малих надструктурних домен (за даними про малокутове розсіювання ефективний розмір цих областей  $\approx 20$  Å, якщо стоп при 823 К відпалювати 45 хв.), які ростуть після відпалу. Відповідальним за ріст залишкового електроопору в іншому дослідженому стопі є, на думку авторів [289], ріст ступеня близького порядку; однак, вони не спостерігали помітних змін дифузного розсіювання при термообробці цього стопу, і тому такий їхній висновок залишився непідтвердженим ними самими. На жаль, згадані експерименти не прояснили й питання про те, чи додаткове розсіювання електронів на межах областей [292] або супутня їхній появі зміна електронної концентрації є безпосередньою причиною росту  $\rho$  при відпалі.

Слід пам'ятати про важливу роль близького порядку заміщення й у зменшенні значень  $\rho$  навіть у процесі розупорядкування. Як відомо, близький порядок у стопі заміщення може обумовити виник-

нення провалу (незалежно від температури) на енергетичній залежності електронної густини станів  $g(\epsilon)$  в області значень електронних енергій  $\epsilon$ , відповідних хвильовим векторам  $\mathbf{k}$  з кінцями на поверхні першої  $BZ$  ґратниці стопу, що впорядковується, як наслідок тенденції до розщеплення зони в енергетичному спектрі електронів при усталенні далекого порядку (відомому ще з праць А. А. Смирнова, М. О. Кривоглаза та співавторів; див. [129] і бібліографію там). Якщо концентрація й характер енергетичного розподілу електронів у розглянутому ГЦК-стопі є такими, що їхній рівень Фермі  $\epsilon_F$  лежить в околі наявної енергетичної щілини, то впорядкування буде супроводжуватися зниженням електронної густини станів на Фермійовому рівні й, отже, зменшенням електропровідності стопу  $1/\rho$ , яка визначається  $g(\epsilon_F)$  (тому що саме відповідні околиці  $\epsilon_F$  для електронів забезпечують струмове перенесення заряду), що проявиться в збільшенні електроопору поряд зі зменшенням розсіювання електронів провідності на концентраційних неоднорідностях, що розсмоктуються (наприклад, у стопі  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , що довпорядковується).

Для дослідження кінетики релаксації близького порядку у твердих стопах заміщення можуть бути застосовними як прямі, так і непрямі методи [52, 56, 93, 129]. До прямих (дифракційних) метод належить використання даних про часову залежність дифузного розсіювання випромінювання. Прикладом же непрямой методи є використання даних про часову еволюцію фізичних властивостей, обумовлених близьким порядком; найчастіше застосовуваним у цьому аспекті є мірвання залишкового електроопору.

Еволюція інтенсивності дифузного розсіювання Рентгенових променів (або пружного некогерентного розсіювання нейтронів) у кожній точці оберненого простору через релаксацію близького порядку однозначно пов'язана з Фур'є-компонентами ймовірностей перескоків атомів в елементарних актах дифузії [52, 56]. Вивчаючи зміну такої інтенсивності, можна здобути інформацію, яку не вдається одержати із застосуванням традиційних метод дослідження. (Винятком є метода, заснована на Мессбаверовім ефекті, за допомогою якої можна визначити ймовірності перескоків атомів, але для дифузійних процесів, що відбуваються швидко [67, 293, 294].)

Однією з перших у застосуванні методи резистометрії для вивчення кінетики близького порядку в стопах з'явилася робота [295]. Питомий електроопір є доволі чутливим до змін структурних властивостей як у масивних матеріалах, так і у плівкових [292] і, особливо, ефектів кореляції атомів [296]. Якщо інші структурні зміни відсутні або незначні, то зміни електроопору, обумовлені еволюцією міжатомових кореляцій (близького порядку), можуть бути визначені з досить високою точністю. Ясно, що у зв'язку з «інтегральним» характером опору, одержана за ним інформація не є настільки ж детальною й однозначною, як при використанні дифузного розсіювання.

Але висока чутливість залишкового електроопору  $\rho$  до змін у просторовому розподілі атомів стопу поряд з відносною простотою мірювання  $\rho$  [292] уможлиблює застосовувати методу резистометрії [296] для вивчення кінетики близького (і далекого) порядку.

Метою даного огляду є й аналіза результатів мірювання часової залежності залишкового електроопору для оцінки характеристичних параметрів його релаксації (а виходить, і релаксації близького порядку) і прогнозування по них еволюційних (кінетичних) кривих інтенсивності дифузного розсіяння випромінювання, відповідних до тієї зірки хвильового вектора  $\mathbf{k}^*$ , яка домінує у відображенні структури близького (і далекого) порядку, у стопі заміщення ГЦК-Ni-Al.

При введенні до розгляду двочастинкової кореляційної функції  $P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  — ймовірності одночасного (у момент  $t$ ) знаходження атомів сорту  $\alpha$  і  $\beta$  на віддалі  $\mathbf{r}$  один від одного ( $\mathbf{r}$  — різниця радіусів-векторів вузлів ґратниці Браве;  $\alpha, \beta = \text{Ni, Al}$ ) для *бінарного* стопу *заміщення* Ni-Al, часову залежність її Фур'є-компоненти

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{r}} P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

можна представити у вигляді [52] (див. також [56])

$$\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t} + a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-2\lambda_2(\mathbf{k})t} + a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-(\lambda_1(\mathbf{k})+\lambda_2(\mathbf{k}))t}, \quad (2.18)$$

де  $\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$ ,  $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$  — рівноважне значення  $\mathbf{k}$ -ї Фур'є-компоненти;  $a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ ,  $a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ ,  $a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  — коефіцієнти, зв'язані зі значенням величини  $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$  в початковий момент часу  $t=0$ , з якого починається процес релаксації після загартування.

З формули (2.18) випливає, що часова залежність Фур'є-компоненти кореляційної функції носить релаксаційний характер. Величини  $\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}^{-1}$ ,  $\{2\lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$ ,  $\{\lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$  являють собою часи дифузійних релаксацій концентраційних хвиль (із хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ ) трьох видів (іншими словами, за трьома «сценаріями»). Істотною є та обставина, що релаксація кожної моди у  $\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$  відбувається незалежно одна від одної зі своїм характерним часом релаксації (тобто за індивідуальним сценарієм). Цей останній висновок є слушним з точністю до апроксимації, що відповідає розчепленню тричастинкової кореляційної функції [52, 56].

Розподіл інтенсивності дифузного розсіяння променів, обумовленого близьким порядком у бінарному твердому стопі, визначається з виразу [52, 56, 93, 129].

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) \equiv I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta = \text{Ni, Al}} f_{\alpha} f_{\beta} \Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t), \quad (2.19)$$

де  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta = \text{Ni, Al}} f_{\alpha} f_{\beta} [\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty) - c_{\alpha} c_{\beta}]$  — інтенсивність дифузно-

го розсіяння випромінення рівноважним стопом,  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор, що характеризує віддасть від вимірюваної точки оберненого простору до найближчого вузла оберненої ґратниці кристала стопу,  $f_\alpha$  і  $f_\beta$  — атомові фактори розсіяння компонентами  $\alpha$  і  $\beta$ , а  $c_\alpha$  і  $c_\beta$  — їх відносні концентрації відповідно.

У всіх реалістичних випадках бінарних розчинів заміщення виявляється слушною нерівність

$$\lambda_1(\mathbf{k})/\lambda_2(\mathbf{k}) \propto \exp(-E_{a1}/(k_B T))/\exp(-E_{a2}/(k_B T)) \ll 1$$

(фактично внаслідок скільки-небудь помітної відмінності енергій термічної активації  $E_{a1}$  і  $E_{a2}$  процесів релаксації по першому й другому «сценаріях» відповідно); така нерівність виконується, якщо коефіцієнти дифузії обох компонентів суттєво різняться. Враховуючи цю обставину й підставляючи (2.18) в (2.19), одержимо:

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) \cong \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t), \quad (2.20)$$

що відповідає так званому моделю кінетики *першого* порядку, у якому  $\lambda_1(\mathbf{k}) \ll \lambda_2(\mathbf{k})$ , чи

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) \approx A_1 \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t) + A_2 \exp(-\lambda_2(\mathbf{k})t), \quad (2.21)$$

для (більш реалістичного) кінетичного моделю *другого* порядку, у якому передбачається, що нерівність  $\lambda_1(\mathbf{k}) < \lambda_2(\mathbf{k})$  виконується більш «м'яко» ( $A_1$ ,  $A_2$  — «ваги» першого й другого «сценаріїв» релаксаційних процесів відповідно). Тоді для часів релаксаційних інтенсивності мають місце наступні наближені вирази:

$$\tau \cong 1/(2\lambda_1(\mathbf{k})) \quad (2.22)$$

у рамках моделю кінетики першого порядку (2.20) і

$$\tau_1 \approx 1/(2\lambda_1(\mathbf{k})), \quad \tau_2 \approx 1/\lambda_2(\mathbf{k}) \quad (2.23)$$

у рамках моделю кінетики другого порядку (2.21). Таким чином, у моделю кінетики першого порядку часова еволюція інтенсивності дифузного розсіяння випромінення (і близького порядку) характеризується одним часом релаксації (2.22), а в моделю кінетики другого порядку — двома часами релаксації (2.23).

З використанням експериментальних мірянь інтенсивності дифузного розсіяння променів у кристалі стопу можна за допомогою формул (2.20) або (2.21) оцінити часи релаксації  $\tau_i$  (і, відповідно, мікроскопічні характеристики  $\lambda_i(\mathbf{k})$ ) та, навпаки, за відомими з незалежних (наприклад, резистометричних) експериментів часами релаксації можна визначити нормовану зміну інтенсивності  $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0)$  у рам-



ках кінетичного моделю першого (2.20) або другого (2.21) порядків.

Зазначимо, що обидва зазначені вище моделі не описують повною мірою кінетику релаксації близького порядку бінарного стопу (особливо на її пізній стадії). Для більш точного її опису слід користуватися моделлю кінетики третього порядку, яка припускає наявність у виразі для  $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0)$  трьох експонентних доданків, а виходить, і трьох часів релаксації (особливо на ранній стадії).

Для вивчення кінетики релаксації близького порядку резистометричною методою (тобто за часовою залежністю питомого залишкового електроопору при ізотермічному відпалі твердого розчину) припускаємо, що швидкість зміни ступеня близького порядку  $\eta$ , відповідно, електроопору є пропорційною «термодинамічній силі», як функції  $f$  відхиленню від рівноваги; тоді «загальне» рівняння кінетики процесу можна записати у вигляді:

$$\partial \rho(t, T_a) / \partial t \approx -F(\{\tau_i^{-1}\}; \rho(t, T_a) - \rho_{\infty}(T_a)), \quad (2.24)$$

де  $\rho(t, T_a)$ ,  $\rho_{\infty}(T_a)$  — відповідно миттєве («поточне») і рівноважне ( $t \rightarrow \infty$ ) значення питомого залишкового електроопору при температурі відпалу  $T_a$ ,  $\tau_i^{-1}$  — обернений час релаксації залишкового електроопору за  $i$ -м релаксаційним «сценарієм».

У стаціонарних зовнішніх умовах, тобто при сталій концентрації дефектів (вакансій), можна використовувати кілька моделей кінетики питомого залишкового електроопору.

Найбільш простим є кінетичний модель першого порядку:

$$F(\tau^{-1}; \rho(t, T_a) - \rho_{\infty}(T_a)) \equiv \tau^{-1} (\rho(t, T_a) - \rho_{\infty}(T_a)), \quad (2.25)$$

де кінетика релаксації близького порядку характеризується простою експоненційною поведінкою нормованої зміни питомого залишкового електроопору [56, 129]:

$$\Delta \rho(t, T_a) / \Delta \rho_0(T_a) \equiv \exp[-t / \tau(T_a)]. \quad (2.26)$$

( $\Delta \rho(t, T_a) = \rho(t, T_a) - \rho_{\infty}(T_a)$ ,  $\Delta \rho_0(T_a) = \rho_0(T_a) - \rho_{\infty}(T_a)$ ) з єдиним часом релаксації  $\tau(T_a)$ , який визначається, зокрема, концентрацією вакансій  $c_v$  і частотою стрибків (рухливістю) вакансій  $\nu_v$  з ефективним фактором  $\chi$  ( $\tau^{-1} \approx \chi c_v \nu_v$ );  $\rho_0(T_a)$  — початковий ( $t=0$ ) питомий залишковий електроопір за температури  $T_a$ .

У кінетичному моделю другого порядку

$$\Delta \rho(t, T_a) / \Delta \rho_0(T_a) \approx A \exp[-t / \tau_1(T_a)] + (1 - A) \exp[-t / \tau_2(T_a)], \quad (2.27)$$

де  $A$  — «вага» 1-го релаксаційного «сценарію», тобто релаксація близького порядку за температури відпалу  $T_a$  відбувається одночасно за двома релаксаційними «сценаріями», які характеризуються

своїми власними часами релаксації  $\tau_1(T_a)$  і  $\tau_2(T_a)$ .

Таким чином, експериментальне мірвання питомого залишкового електроопору уможливорює оцінити часи його релаксації (у рамках кінетичних моделей першого або другого порядків) і, навпаки, за відомими з незалежних (наприклад, дифракційних) експериментів часами релаксації можна визначити нормовану зміну питомого залишкового електроопору  $\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a)$  у рамках одного з двох, згаданих вище, моделей кінетики його релаксації.

Для більш строгого опису кінетики релаксації близького порядку слід користуватися кінетичним модельом вищого порядку. У випадку бінарних розчинів, очевидно, таким модельом також може бути модель третього порядку, у рамках якого вираз для  $\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a)$  містить три експоненти, що додаються одна до одної, і кінетика релаксації описується трьома релаксаційними часами («сценаріями») одночасно.

Мірвання питомого електроопору  $\rho$  зразків стопу виконано авторами робіт [297, 298] безконтактною методою [297–299] на литих полікристалічних зразках для серії ізотермічних витримувань в області температур від 1273 К до температури топлення (1643 К для стопу складу  $\text{Ni}_3\text{Al}$  на думку авторів [297, 298]). Загартування стопу в роботах [297, 298] виконувалося від температур  $T_q \geq 1723$  К. Час мірявся з точністю до 0,5 хв. Максимальна систематична похибка в умовах експерименту не перевищувала 3% при рівні довірчої ймовірності 0,95.

Обробка експериментальних точок [298] виконувалася (табл. 2.1, 2.2) нелінійною методою найменших квадратів, заснованою на алгоритмі Левенберга–Марквардта [300, 301]. Було оцінено підгінні параметри в рамках кінетичних моделей першого (2.26) і другого (2.27) порядків (див. табл. 2.1 і 2.2, та, відповідно, рис. 2.2, 2.3), у тому числі, часи релаксації залишкового електроопору.

Середньоквадратичний відхил  $\delta^2$  (табл. 2.1 і 2.2) апроксимувальної кривої від експериментальних точок визнають за формулою

$$\delta^2(p_1, p_2, \dots, p_p) = \frac{1}{n^{\text{eff}} - p} \sum_{j=1}^{n^{\text{eff}}} w_j \left[ \rho_j - f(t_j; p_1, p_2, \dots, p_p) \right]^2,$$

де  $n^{\text{eff}}$  — кількість експериментальних точок,  $p$  — число підгінних параметрів,  $w_j$  — статистична вага  $j$ -ї точки (тут припускається, що  $w_j=1$ , тобто кожна точка вносить однаковий за значимістю внесок [300, 301]),  $\rho_j$  —  $j$ -е експериментальне значення залишкового електроопору (залежної змінної),  $f$  — апроксимувальна функція, вигляд якої однозначно пов'язаний з виразами в правих частинах (2.26) або (2.27),  $t_j$  —  $j$ -е значення моменту часу експериментального мірвання (незалежної змінної),  $p_1, p_2, \dots, p_p$  — 1-й, 2-й, ...,  $p$ -й шукані параметри:  $\rho_\infty$ ,  $\rho_0 - \rho_\infty$ ,  $\tau$  — у випадку моделю 1-го порядку ( $p=3$ ; див. табл. 2.1);  $\rho_\infty$ ,  $\rho_0 - \rho_\infty$ ,  $A$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  — у моделю 2-го порядку ( $p=5$ ; див. табл. 2.2).

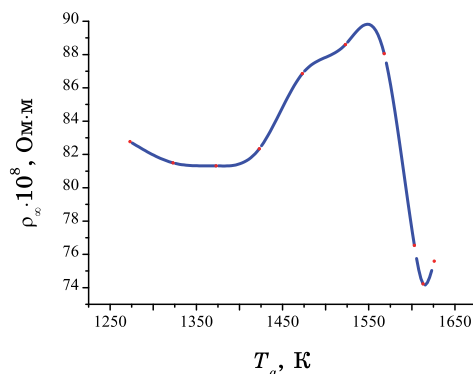
**ТАБЛИЦЯ 2.1.** Підгінні параметри, обчислені в рамках моделю кінетики 1-го порядку (2.26) для різних температур відпалу  $T_a$  ступу Ni-24,7 ат. % Al після загартування від  $T_q \geq 1723$  К ( $\phi$  — коефіцієнт кореляції);  $\Gamma$  — часовий параметер релаксації далекого порядку:  $\Gamma \equiv 2\tau$  (див. обґрунтування співвідношення в [52, 56])

№	$T_a$ , К	$\rho_\infty \cdot 10^8$ , Ом·м	$(\rho_0 - \rho_\infty) \cdot 10^8$ , Ом·м	$\tau$ , хв.	$\Gamma$ , хв.	$\phi^2$	$\delta^2 \cdot 10^{16}$ , Ом $^2$ ·м $^2$
1	1273	$82,77 \pm 0,12$	$-4,11 \pm 0,18$	$8,58 \pm 0,98$	$17,16 \pm 1,96$	0,99	0,0253
2	1323	$81,50 \pm 0,13$	$-6,67 \pm 0,2$	$6,13 \pm 0,51$	$12,26 \pm 1,02$	0,99	0,0214
3	1373	$81,32 \pm 0,056$	$-2,65 \pm 0,08$	$6,24 \pm 0,53$	$12,48 \pm 1,06$	0,99	0,00578
4	1423	$82,34 \pm 0,185$	$-2,38 \pm 0,18$	$9,93 \pm 1,97$	$19,86 \pm 3,94$	0,99	0,01082
5	1473	$86,86 \pm 0,189$	$-4,14 \pm 0,27$	$5,57 \pm 0,98$	$11,14 \pm 1,96$	0,98	0,05077
6	1523	$88,60 \pm 0,024$	$-3,95 \pm 0,037$	$3,49 \pm 0,10$	$6,98 \pm 0,20$	0,99	0,00087
7	1568	$88,053 \pm 0,04$	$-1,71 \pm 0,07$	$2,55 \pm 0,37$	$5,1 \pm 0,74$	0,99	0,00379
8	1603	$76,54 \pm 0,19$	$10,52 \pm 0,34$	$3,56 \pm 0,33$	$7,12 \pm 0,66$	0,99	0,08995
9	1613	$74,23 \pm 0,12$	$5,75 \pm 0,249$	$1,66 \pm 0,32$	$3,32 \pm 0,64$	0,99	0,04584
10	1626	$75,59 \pm 0,001$	$4,4 \pm 0,0018$	$1,13 \pm 0,003$	$2,26 \pm 0,006$	1	$2,18 \cdot 10^{-6}$

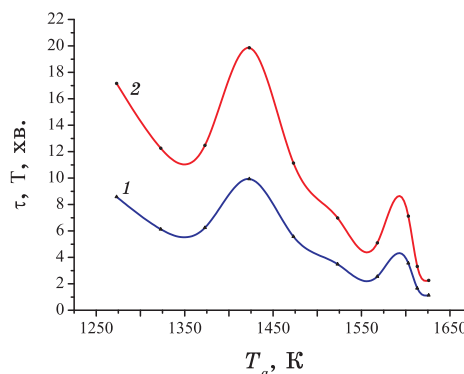
**ТАБЛИЦЯ 2.2.** Підгінні параметри, обчислені в рамках моделю кінетики 2-го порядку (2.27) для різних температур відпаду  $T_a$  ступу Ni-24,7 ат. % Al після загартування від  $T_q \geq 1723$  К ( $\phi$  — коефіцієнт кореляції)

№	$T_a$ , К	$\rho_{ss} \cdot 10^8$ , Ом·м	$(\rho_0 - \rho_{ss}) \cdot 10^8$ , Ом·м	$A$	$\tau_1$ , хв.	$\tau_2$ , хв.	$\phi^2$	$\delta^2 \cdot 10^{16}$ , Ом <sup>2</sup> ·м <sup>2</sup>
1	1273	82,77298 ± 0,431	-4,11006	0,5	8,58	8,58	0,99087	0,04217
2	1323	—	—	—	—	—	—	—
3	1373	81,32648 ± 0,178	-2,6567	0,5	6,24	6,24	0,995	0,01156
4	1423	—	—	—	—	—	—	—
5	1473	—	—	—	—	—	—	—
6	1523	—	—	—	—	—	—	—
7	1568	—	—	—	—	—	—	—
8	1603	—	—	—	—	—	—	—
9	1613	—	—	—	—	—	—	—
10	1626	—	—	—	—	—	—	—

Примітка: риси в комірках рядків з № 2, 4–10 означають, що обробка відповідних експериментальних даних [298] (через їхню недостатність) є неможливою в рамках моделю другого порядку.



**Рис. 2.2.** Залежність оціненого *рівно-* важного питомого залишкового електроопору  $\rho_\infty$  від температури відпалу  $T_a$ , обчислена в рамках моделю кінетики 1-го порядку для ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від  $T_q \geq 1723$  К.

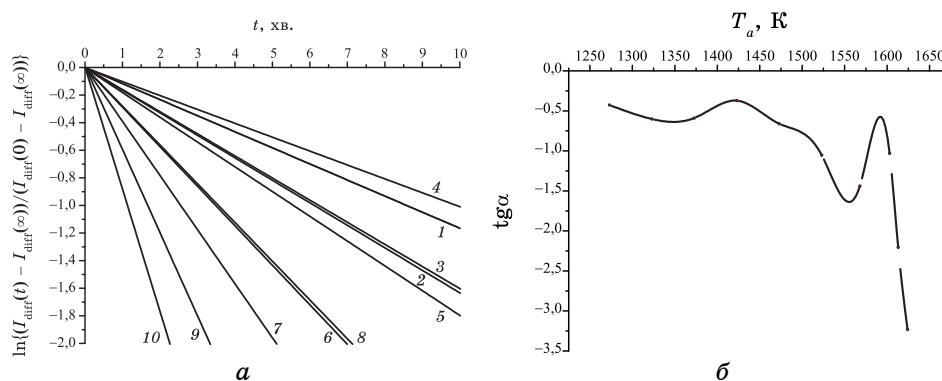


**Рис. 2.3.** Залежність оціненого часового параметра релаксації залишкового електроопору  $\tau$  (і  $T$ ) через  $T_a$ , обчислена в рамках моделю кінетики 1-го порядку ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від  $T_q \geq 1723$  К (1 — для  $\tau$ , 2 — для  $T$ ).

У припущенні про збіг найбільших характерних часів релаксації дифузного розсіювання випромінювання і залишкового електроопору було оцінено найбільші характерні часи релаксації для дифузного розсіювання й передбачені графіки часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіювання випромінювання, відповідної до тієї зірки хвильового вектора  $\mathbf{k}^*$ , яка домінує у відображенні структури близького порядку, при різних температурах відпалу для стопу ГЦК-Ni–24,7 ат.% Al у рамках моделей кінетики першого й другого порядків (рис. 2.4). (Природньо, такий хвильовий вектор  $\mathbf{k}^*$  може і має бути визначеним тільки дифракційними методами в незалежному експерименті.)

Критерієм відповідності цих графіків експериментальним точкам [298] має бути середньоквадратичний відхил  $\delta^2$  (див. табл. 2.1, 2.2).

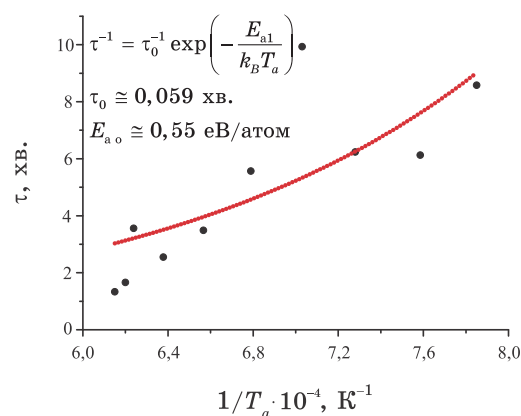
З нехтуванням стрибками атомів заміщення за межі першої координаційної сфери за даними табл. 2.1 можна грубо оцінити енергію активації впорядкування  $E_{a_0}$  (яка характеризує елементарний акт перебудови конфігурацій атомів у енергетично вигідну впорядковану конфігурацію) для стопу, близького за складом до  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , вважаючи, що в основному вона визначається величиною енергії активації міграції атомів  $E_{a_1}$ , причому,  $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\{-E_{a_1}/(k_B T_a)\}$ , де  $\tau$  — час релаксації за температури відпалу  $T_a$ ,  $\tau_0$  — передекспонентний коефіцієнт. Методом найменших квадратів одержуємо:  $E_{a_0} \cong E_{a_1} \cong 0,55$  еВ,  $\tau_0 \cong 3,544$  с (рис. 2.5). Зазначимо, що за оцінками



**Рис. 2.4.** Часові залежності (а) нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювання (при  $k = k^*$ ) у стопі Ni–24,7 ат. % Al згідно з моделлю 1-го порядку для температур відпалу  $T_a$ : 1 — 1273 К, 2 — 1323 К, 3 — 1373 К, 4 — 1423 К, 5 — 1473 К, 6 — 1523 К, 7 — 1568 К, 8 — 1603 К, 9 — 1613 К, 10 — 1624 К (після загартування від  $T_q \geq 1723$  К); (б)  $\text{tg}\alpha$  кута нахилу кривої на рис. 2.4, а до вісі абсцис — температури відпалу  $T_a$ .

авторів [298] енергія активації впорядкування  $E_{a.o} \cong 0,52$  еВ, а розупорядкування  $E_{a.d} \cong 2,58$  еВ (на відміну від завищених значень відповідних величин  $E_{a.o} \cong 3,00$  еВ і  $E_{a.d} \cong 2,87$  еВ з робіт [164, 302]).

У припущенні про обумовленість релаксації залишкового електроопору релаксаційним розвитком, насамперед, близького порядку,



**Рис. 2.5.** Згладжувальний графік залежності часу релаксації  $\tau$  залишкового електроопору стопу Ni–24,7 ат. % Al від оберненої температури відпалу  $T_a^{-1}$  після загартування від  $T_q \geq 1723$  К (точки оцінено за даними експериментів).

який, у свою чергу, обумовлює дифузне розсіяння випромінювання у цьому стопі, можна передбачати часову залежність нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювання.

Зазначені вище обидва моделі (1-го й 2-го порядків) описують (але не повною мірою) кінетику релаксації близького порядку, принаймні, в реалістичному, але граничному випадку бінарного стопу, що складається з компонентів, які суттєво різняться рухомостями: «швидких» йонів Al і «повільних» йонів Ni.

Для більш строгого опису

кінетики слід користуватися («триекспонентним») моделью 3-го порядку, у якому релаксаційна кінетика характеризується трьома «сценаріями» («паралельних» процесів, що відбуваються одночасно) і, відповідно, трьома часами релаксації. Але слід ураховувати, що вивчення релаксації близького порядку з використанням кінетики залишкового електроопору не дозволяє провести аналізу залежності часів релаксації від хвильового вектора, тобто для різних  $k$ -мод, відповідальних за будову близького порядку в стопі. Одержані таким чином значення часів релаксації є, по суті, усередненими характеристиками, які описують релаксацію близького порядку в цілому, «інтегрально», не враховуючи явно деталі його будови. Детальну картину релаксації близького порядку того чи іншого типу можна вивчати тільки при дослідженні кінетики інтенсивності дифузного розсіювання.

Спрогнозована на основі експериментальних даних про електроопір еволюція інтенсивності дифузного розсіювання випромінювання дає можливість спрогнозувати не тільки час її релаксації, але й її рівноважне значення. Використані при цьому експериментальні значення залишкового опору є «миттєвими», а його рівноважне значення теж слід оцінювати теоретично: будь-які експериментальні дані, що стосуються до структурних і фізичних властивостей твердих стопів, містять безпосередньо інформацію лише про їхні моментальні значення характеристик; передбачення ж їх рівноважних значень стає можливим за допомогою теоретичної екстраполяції. З іншого боку, подальшому дослідженню підлягає взаємний вплив релаксації близького й далекого атомових впорядкувань при низьких температурах (у результаті й у силу скінченності швидкості загартування), що проявляється в кінетиці залишкового електроопору, еволюції картин дифракції випромінювання і т.д. для розглянутого стопу (інші приклади див. в [110, 303, 304]).

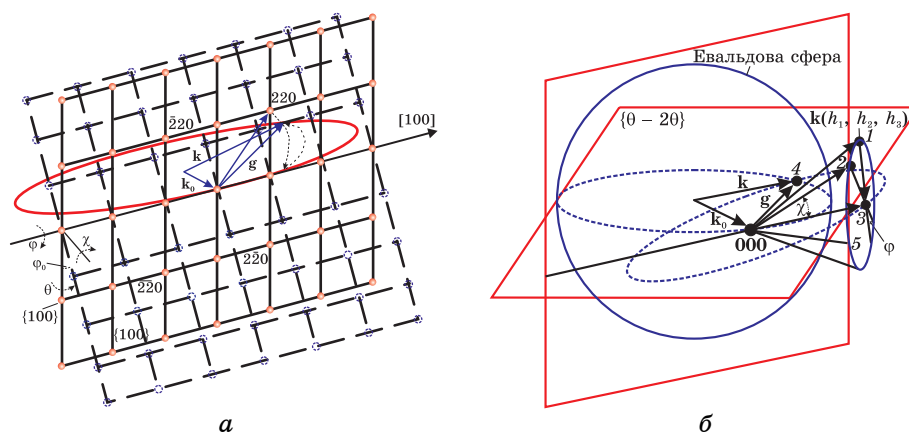
### **2.3. Вплив релаксації атомового порядку в стопах ГЦК-Ni-Al на інтенсивність дифузного розсіювання, електричний опір і мікротвердість**

Високотемпературна стабільність фізико-механічних властивостей стопів Ni-Al забезпечила перспективу їх використання в техніці як багатофункціональних матеріалів. Особливістю цієї системи є те, що вона зберігає високий ступінь атомового впорядкування аж до температури топлення. Безумовно, це явище обумовлене значними енергіями взаємодії пар атомів Ni і Al, а так само, як наслідок, особливим просторовим розподілом компонентів стопу (утворенням надструктури). Так, наприклад, в області, збагаченій нікльом, при складах  $c_{Al} \approx 25$  ат.% на основі розупорядкованого твердого розчину формується кубічна впорядкована надструктура заміщення  $L1_2$ -типу ( $Ni_3Al$ ) [28–39]. При складах  $c_{Al} \approx 50$  ат.% гіпотетично утворюється надструктура  $L1_0$ -

типу ( $\text{Ni}_2\text{Al}_2$ ) [28]. З іншого боку, крім сильно вираженого атомового порядку, системі Ni–Al в області концентрацій атомів Al  $0 \leq c_{\text{Al}} \leq 25$  ат. % властивий магнетний порядок [40], обумовлений ненульовими значеннями спінових моментів на атомах Ni, середнє (за орієнтаціями) значення яких залежить і від температури. Із третьої сторони, через значну відмінність розмірів атомів Ni і Al і, як наслідок, значних деформаційних («пружно-індукованих») ефектів, стопи Ni–Al, як відомо, схильні до ізоструктурного розпаду (при складах  $c_{\text{Al}} > 10\text{--}12$  ат. %) [29–31]. Таким чином, детальне вивчення впорядкування і його часової еволюції в цій системі дозволить встановити зв'язок між мікроскопічними та макроскопічними характеристиками стопу.

Якісно термодинамічно рівноважний просторовий розподіл компонентів, а також кінетику впорядкування можна вивчати за допомогою електронно-мікроскопічних і електронно-дифракційних досліджень. У той же час, єдиною кількісною методою вивчення атомових кореляційних ефектів у стопах є метода дифузного розсіяння Рентгенових променів (або теплових нейтронів). Даною методою було раніше досліджено рівноважні стани близького порядку для твердих розчинів Ni–Al декількох складів, загартованих від різних температур  $T_q$ : Ni–7,3 і 10 ат. % Al ( $T_q = 673, 823$  К) [35], Ni–8,9 ат. % Al ( $T_q = 775$  К) [36–38], Ni–9,5 і 9,8 ат. % Al ( $T_q = 973$  К) [34], Ni–12,7 ат. % Al ( $T_q = 1323$  К) [33], а також для стопів Ni–46,2, 50,04, 58,2 ат. % Al ( $T_q = 1473$  К) [32]. За допомогою цих досліджень було знайдено параметри близького порядку Уоррена–Каулі, значення Фур'є-компонент (і оригіналів) статичних і динамічних локальних зміщень атомів у ґратниці [37, 38] і повної енергії «змішання». На підставі одержаних результатів удалося встановити, що близький атомовий порядок у твердих розчинах Ni–Al можна віднести до  $L1_2$ -типу ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). У той же час, електронно-мікроскопічні дослідження інших авторів [29–31] свідчать про наявність процесів розпаду в стопах із зазначеними складами. Вірогідно встановити наявність процесів упорядкування або розпаду в системі Ni–Al можливо тільки при вивченні часової залежності параметрів міжатомових кореляцій на ранніх стадіях релаксації методом кінетики дифузного розсіяння Рентгенових променів. Але для цього треба враховувати поправки на вбирання променів за похилої геометрії дифрактометрії зйомки зразка [42, 305]. Відокремлення компонент, обумовлених модуляцією тла за Ляве (близьким порядком, статичними й динамічними локальними спотвореннями ґратниці й т.п.), можна здійснити методом Коена–Георгопулоса [32, 43, 44], що ґрунтується на відмінності в симетрії функцій модуляції дифузного тла у оберненому просторі компонентами розсіяння [39]. У точці оберненого простору з векторною віддаллю  $\mathbf{k}$  від найближчої точки оберненої ґратниці (рис. 2.6) інтенсивність дифузного розсіяння можна представити в такий спосіб:





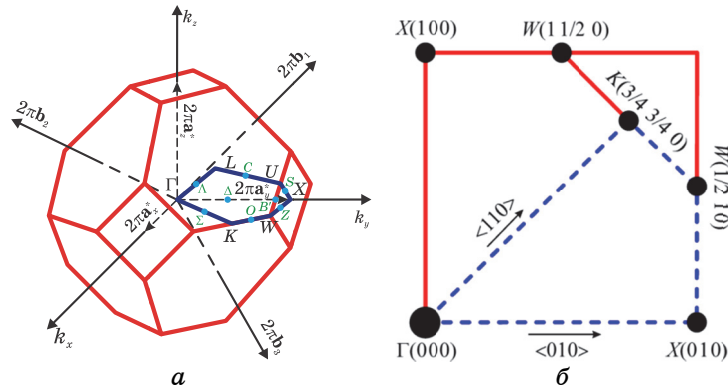
**Рис. 2.6.** Геометрія дифракції для точки (2 2 0) (а) та для будь-яких точок  $\mathbf{k}(h_1 h_2 h_3) \equiv \mathbf{k}(\theta, \phi, \chi)$  (б) в оберненому просторі для ГЦК-ґратниці [305].

$$I_{\text{dif}}(\mathbf{k}) = N c_{\text{Ni}} c_{\text{Al}} (f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2 [I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}) + I_s(\mathbf{k}) + I_d(\mathbf{k})] + I_{\text{tp}}^2(\mathbf{k}) + I_{\text{tp}}^{3+4+\dots}(\mathbf{k}) + I_c(\mathbf{k}),$$

де  $N c_{\text{Ni}} c_{\text{Al}} (f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$  — так званий множник Ляве ( $N$  — сумарна кількість атомів у ґратниці Браве;  $c_{\text{Ni}}$ ,  $c_{\text{Al}}$  — відносні концентрації компонентів стопу з масами атомів  $m_{\text{Ni}}$ ,  $m_{\text{Al}}$ ;  $f_{\text{Ni}}$ ,  $f_{\text{Al}}$  — атомові фактори розсіяння, що визначають інтенсивність дифузного тла в стопі при 0 К за відсутності міжатомових кореляцій і рівності нулю статичних та динамічних зміщень першого й вищих порядків).  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k})$  — інтенсивність, обумовлена наявністю міжатомових кореляцій;  $I_{\text{tp}}^2(\mathbf{k})$ ,  $I_{\text{tp}}^{3+4+\dots}(\mathbf{k})$  — інтенсивність теплового двофононного й багатофононного дифузних розсіянь відповідно;  $I_c(\mathbf{k})$  — інтенсивність Комптонового розсіяння;  $I_s(\mathbf{k})$ ,  $I_d(\mathbf{k})$  — інтенсивності Хуаньового та 1-го порядку фононного дифузного розсіяння Рентгенових променів на статичних і динамічних локальних зміщеннях у кристалічній ґратниці відповідно [39]. У загальному випадку число всіх компонент розсіяння, що модулюють фон Ляве, становить 25. І для їхнього коректного відокремлення необхідно проміряти дифузну інтенсивність в 25 еквівалентних об'ємах оберненого простору.

Маємо зазначити, що, виконуючи обернений Фур'є-перетвір заданих Фур'є-компонент, можна визначити відповідні значення для прямого простору, зокрема, для параметрів близького порядку  $\alpha_{klm}$ , що характеризують відхили відносних значень ймовірностей для двох знайдених атомів Al(Ni) на віддалі  $\mathbf{r}_{klm}$  від атома Ni(Al), поділених на відносну концентрацію атомів Al(Ni), від 1.

Беручи до уваги особливості атомового впорядкування стопів ГЦК-Ni-Al, мірювання розподілу інтенсивності мають бути виконаними: близько до структурних відбиттів (що «керують» атомовим кластеро-



**Рис. 2.7.** Перша BZ (а) для ГЦК-ґратниці та високосиметрійні точки (•) її незвідної області ( $1/48$  частина BZ, обмежена лінією ----) в площині  $(001)^*$  (б), в межах якої виконувалися мірювання інтенсивности дифузного розсіяння у  $[305]$ . Тут  $\Gamma$  — фундаментальне (Брегґове) відбиття (у центрі BZ),  $X$ ,  $W$ ,  $K(U)$ ,  $L$  — надструктурні відбиття, що лежать на поверхні BZ, а  $\Delta$ ,  $Z$ ,  $Q$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $S$ ,  $J'$ ,  $C$ ,  $O$ ,  $B'$ ,  $G'$ ,  $N'$  — високосиметрійні напрямки:  $\Gamma \leftrightarrow X$ ,  $X \leftrightarrow W$ ,  $W \leftrightarrow L$ ,  $L \leftrightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \leftrightarrow K$ ,  $U(K) \leftrightarrow X$ ,  $X \leftrightarrow L$ ,  $L \leftrightarrow U(K)$ ,  $K \leftrightarrow W$ ,  $W \leftrightarrow U$ ,  $U \leftrightarrow \Gamma$  та  $\Gamma \leftrightarrow W$  відповідно.

утворенням)  $\mathbf{k}_s \rightarrow \Gamma(000)$ , у надструктурних відбиттях (що «керують» близьким атомовим упорядкуванням)  $\mathbf{k}_x = 2\pi a^{-1}(001)$ ,  $\mathbf{k}_w = 2\pi a^{-1}(01/21)$ , а також уздовж основних напрямків симетрії  $\langle 001 \rangle$  й  $\langle 011 \rangle$  для хвильових векторів, що лежать у незвідній області першої BZ для ГЦК-ґратниці (рис. 2.7).

При дослідженні дифузного тла в стопах, обумовленого міжатомовими кореляційними ефектами, необхідно коректно враховувати паразитні складові, викликані розсіянням на теплових коливаннях ґратниці — двофононим та багатофононим. Згідно з теорією [7] інтенсивність двофононного розсіяння визначається виразом:

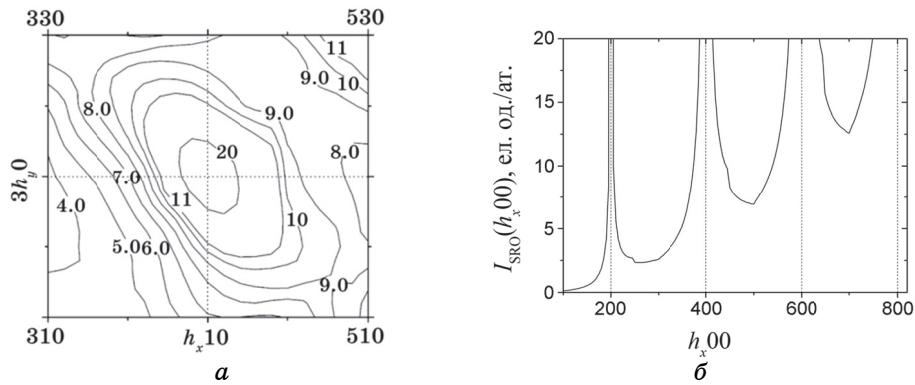
$$I_{\text{tp}}^2(\mathbf{k}) \cong \frac{f^2 e^{-2M-L} v_0}{2m^2} \sum_{\mathbf{B}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}^{\text{Bq}}} \sum_{\lambda, \mu=1}^3 \frac{E_{\lambda\mathbf{k}} E_{\mu\mathbf{k}}}{\omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 \omega_{\mu\mathbf{k}}^2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\lambda\mathbf{k}})^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}})^2 d\Omega,$$

де  $E_{\lambda\mathbf{k}}$ ,  $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ ,  $\mathbf{e}_{\lambda\mathbf{k}}$  — власне значення енергії, частота та вектор поляризації фононої моди  $(\lambda, \mathbf{k})$ ;  $\mathbf{q} = \mathbf{B} + \mathbf{k}$  — дифракційний вектор,

$(2\pi)^{-1} \mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{b}_i$  — вектор оберненої ґратниці (числа  $\{h_i\}$  — цілі;

рис. 2.7);  $v_0$  — об'єм примітивної елементарної комірки;

$f = c_{\text{Ni}} f_{\text{Ni}} + c_{\text{Al}} f_{\text{Al}}$ ,  $m^{-1} = c_{\text{Ni}} / m_{\text{Ni}} + c_{\text{Al}} / m_{\text{Al}}$ ;  $e^{-2M-L}$  — фактор Дебая–Валлера. Інтеграл поширюється на об'єм перетину  $\Omega_{\text{BZ}}^{\text{Bq}}$  перших BZ з



**Рис. 2.8.** Ізодифузні лінії інтенсивності двофононного дифузного розсіяння  $I_{\text{TDS}}^2(\mathbf{k})$  в околі структурного вузла (420) (а) і її дисперсійна залежність уздовж напрямку  $\langle 100 \rangle$  (б) [305].

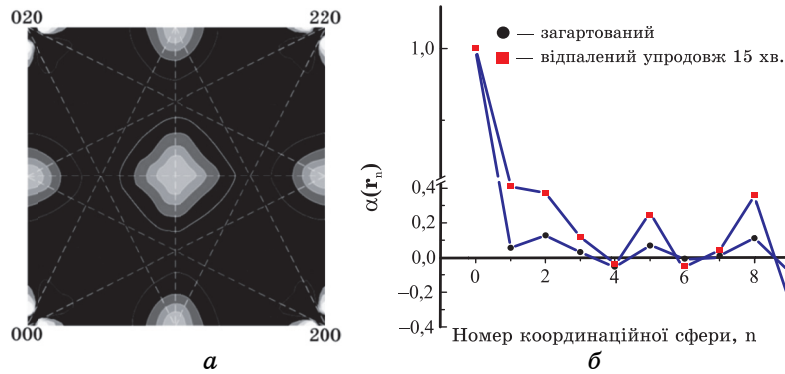
центрами, зосередженими у точках  $\mathbf{q}$  і  $\mathbf{V}$ . Розрахункові значення інтенсивності двофононного розсіяння для стопу Ni–9 ат.% Al при 300 К показано на рис. 2.8, а. Видно, що інтенсивність двофононного розсіяння значно зростає з наближенням до структурних рефлексів ( $\mathbf{k} \rightarrow \Gamma$ ). Але вона є значною і для надструктурних точок.

Як відомо [52], інтенсивність дифузного розсіяння Рентгенових променів (в [од. Ляве]) у кожній точці  $\mathbf{k}$  оберненого простору має тенденцію до її рівноважного значення після відпалу ГЦК-стопу Ni–Al у плині дифузії обох умовно «повільних» йонів Ni і «швидких» йонів Al згідно з комбінованим експоненціальним законом з відповідними часами  $\tau_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) «розпадів», які відповідають (з точністю до знаку) Фур'є-компонентам ймовірностей атомових стрибків (в одиницю часу)  $\lambda_1 = (2\tau_1)^{-1}$ ,  $\lambda_2 = (2\tau_2)^{-1}$ ,  $\lambda_3 = \tau_3^{-1}$ :

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) \approx I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty) + A_1(\mathbf{k})e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t} + A_2(\mathbf{k})e^{-2\lambda_2(\mathbf{k})t} + A_3(\mathbf{k})e^{-\{\lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})\}t}.$$

З використанням зазначеної вище теорії було виконано відокремлення компонент інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів для монокристалічного зразка твердого розчину Ni–9 ат.% Al, загартованого від 1073 К та ізотермічно відпаленого за температури 373 К. На рисунку 2.9 наведено ізодифузний розподіл інтенсивності  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k})$ , обумовлений наявністю міжатомових кореляцій, а також кінетичну залежність параметрів близького порядку Уоррена–Каулі  $\alpha(\mathbf{r}_n, t)$  для зразка, відпаленого упродовж 15 хв. ( $\mathbf{r}_n$  — радіус-вектор вузла  $n$ -ї координаційної сфери; рис. 2.9, б).

З рисунків 2.8, б і 2.9, а видно, що дифузна інтенсивність  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k})$  в основному зосереджується у високосиметрійних надструктурних точках  $X(0\ 1\ 0)$  першої BZ, а також в околі структурних рефлексів

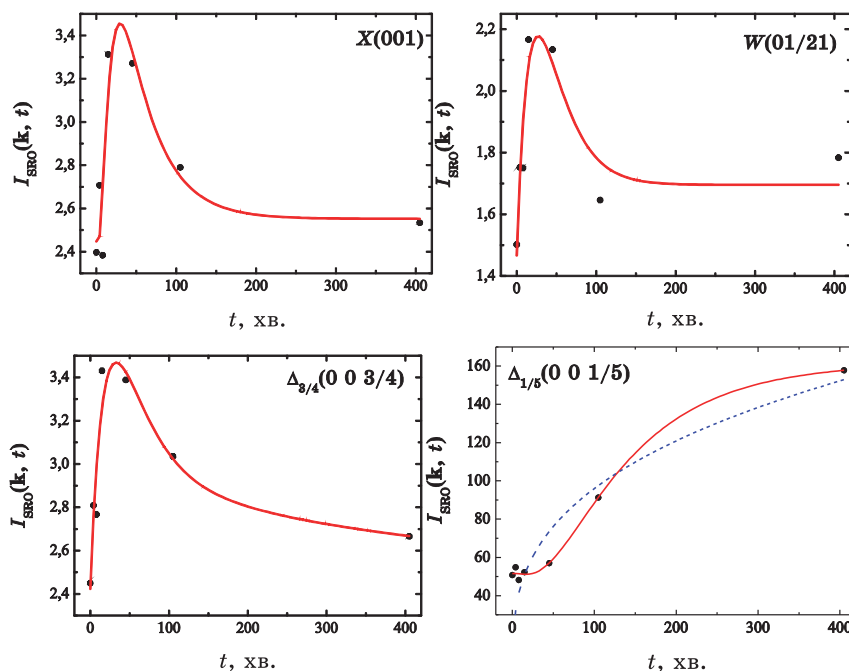


**Рис. 2.9.** Розподіл в оберненому просторі інтенсивності дифузного розсіяння на близькому порядку  $I_{\text{SRO}}(h_x h_y 0)$  для загартованого (тобто явно нерівноважного) зразка (а); параметри Уоррена–Каулі  $\alpha(r_n)$  близького порядку для двох станів: загартованого і відпаленого упродовж 15 хв. при 373 К (б) [305].

$\Gamma(0\ 0\ 0)$ . Зазначимо, що в загартованому стані інтенсивність у точках  $X$  складає 2,5 од. Ляве, у той час як у позиціях  $(0\ 0\ 0, 2)$  ( $\mathbf{k} \rightarrow \Gamma$ ) ця величина дорівнює 27 од. Ляве. Отже, будову близького атомового порядку в стопі Ni–9 ат. % Al можна віднести до такої, яка переважно відповідає близькому розшаруванню (або розпаду) у впорядкованій за  $L1_2$ -типом матриці. Такий висновок можна зробити і з кінетичних залежностей параметрів близького порядку Уоррена–Каулі  $\alpha(r_n)$  (рис. 2.9, б), величина яких позитивна аж до третьої координаційної сфери і зростає упродовж відпалу.

Також з часових залежностей дифузної інтенсивності (рис. 2.10) видно, що на початкових стадіях релаксації практично незмінною залишається інтенсивність  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}_X, t)$  (на відміну від помітно мінливої в часі  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k} \rightarrow \Gamma)$ ). Усі наведені кінетичні залежності вказують на те, що процес близького розшарування в стопі Ni–9 ат. % Al можна віднести до розпаду (виникнення двох близько впорядкованих областей з різними складами після загартування).

Через складність перетворень близького порядку в стопах Ni–Al моделювання його локальних атомарних конфігурацій також становить інтерес. Комп'ютерне моделювання будови близького порядку у твердому розчині Ni–9 ат. % Al було виконано за методою Монте-Карло [45–51] з використанням одержаних експериментально значень параметрів близького порядку Уоррена–Каулі  $\alpha_{klm}$ . На модельний кристаліт накладалися циклічні межеві умови. Моделювання виконувалося для тривимірного масиву з 216000 вузлами ГЦК-ґратниці. Для стопу з 9 ат. % Al у цьому масиві 19440 вузлів відповідали легувальним атомам Al. Сперш генерувався довільний розподіл атомів (рис. 2.11). Видно, що для такого розподілу відсутні які-небудь

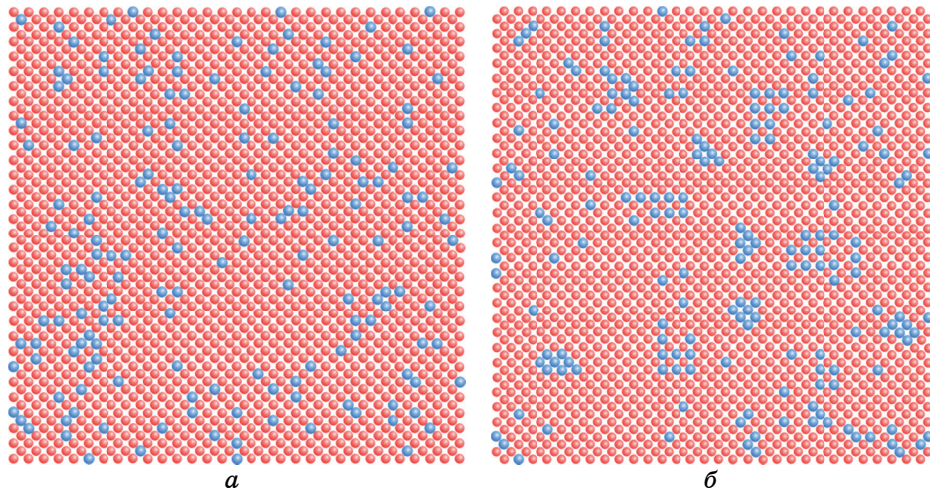


**Рис. 2.10.** Кінетичні залежності інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t)$  (в [од. Ляве]) для різних положень точок-кінців хвильового вектора  $\mathbf{k}$  у стопі Ni-9 ат.% Al упродовж відпалу за 373 К після загартування від 1073 К. Для порівняння у довгохвильовій області (де  $\mathbf{k} \equiv \Gamma$ ), яка напевно відповідатиме на більш пізніх стадіях відпалу явищу коалесценції (кластерів, зародків, зерен з далеких віддалей), пунктирною лінією наведено асимптотичну кінетичну криву коалесценції (за Ліфшицом–Сльозовим–Вагнером):  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) \propto t^{1/3}$  [64].

особливості локальних атомових просторових кореляцій. Потім атоми Ni і Al (обрані довільно) обмінювалися місцями, після чого розраховувався наступний параметер:  $\Delta = \sum_{klm} (\alpha_{klm}^{\text{calc}} - \alpha_{klm}^{\text{exp}})^2 / \sum_{klm} (\alpha_{klm}^{\text{exp}})^2$ , де  $\alpha_{klm}^{\text{exp}}$ ,  $\alpha_{klm}^{\text{calc}}$  — експериментальні й розраховані параметри Уоррена–Каули (після кожної з атомових перестановок) відповідно. Якщо величина  $\Delta$  зменшувалася, то атоми обох сортів залишалися на нових місцях, а якщо не зменшувалася, то вони верталися на початкові позиції, але зараховувалися лише  $\Delta \leq 10^{-6}$ .

На рисунку 2.11, б показано розподіл атомів для стану близького порядку стопу Ni-9 ваг.% Al, загартованого від 1073 К и надалі відпаленого за 373 К упродовж 15 хв. Видно, що в стопі після ізотермічного відпалу упродовж 15 хв. присутня незначна кількість кластерів, упорядкованих за  $L1_2$ -типом ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), а також області з близьким





**Рис. 2.11.** Комп'ютерне моделювання за методом Монте-Карло устрою близького порядку в стопі Ni–9 ат.% Al за хаотичного розподілу компонентів (а), після загартування від 1073 К і наступного відпалу за 373 К упродовж 15 хв. (б) [305].

розшаруванням. Виконане моделювання близького порядку у твердому розчині Ni–9 ат.% Al підтверджує присутність у стопі декількох концентраційних хвиль [52] з різними хвильовими векторами  $\mathbf{k}_s$ , які домінують у відображенні структури близького порядку.

Розглянемо коротко головні особливості феноменологічних макроскопічних моделей, які пропонуються для вивчення кінетики близького порядку за допомогою даних, одержаних із мірювання питомого залишкового електроопору для ГЦК-стопу Ni–Al.

У випадку вакансійного механізму дифузії береться до уваги гіпотеза про те, що обернений час релаксації залишкового електроопору за  $i$ -м релаксаційним процесом («сценарієм»)  $\tau_i^{-1}$  є пропорційним до концентрації вакансій  $c_{Vi}$  і частоти стрибків вакансій  $v_{Vi}$  з ефективним фактором  $\chi_i$  (що має порядок 1):  $\tau_i^{-1} = \chi_i c_{Vi} v_{Vi}$ . Параметри  $c_{Vi}$  та  $v_{Vi}$  задаються за Больцманновим розподілом:  $c_{Vi} = c_{0i} \exp\{-E_{fi}/(k_B T)\}$ ,  $v_{Vi} = v_{0i} \exp\{-E_{mi}/(k_B T)\}$ , де  $E_{fi}$  й  $E_{mi}$  — енергії утворення та активації міграції вакансій за  $i$ -м «сценарієм» відповідно; при цьому  $E_{ai} = E_{fi} + E_{mi}$  є загальною енергією активації. Таким чином, температурна залежність  $\tau_i$  описується так званим Арреніусовим «законом»:  $\tau_i = \tau_{0i} \exp\{E_{ai}/(k_B T)\}$ , причім,  $\tau_{0i} = (\chi_i c_{0i} v_{0i})^{-1}$ .

Використовуючи часову залежність залишкового електроопору при ізотермічному відпалюванні твердого розчину заміщення для вивчення кінетики релаксації ступеня близького порядку, припустимо, що зміна його має бути пропорційною «термодинамічній силі», як функції  $F$  відхилу від рівноваги. Загальне рівняння кінетики процесу за-

пишемо у вигляді:  $\partial \rho(t, T_a) / \partial t = -F(\{\tau_i^{-1}\}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a))$ , де  $\rho(t, T_a)$  є миттєвий питомий залишковий електроопір, а  $\rho_\infty(T_a)$  — питомий електроопір в стані *рівноваги* ( $t \rightarrow \infty$ ) за температури відпалу  $T = T_a$  [53].

У стаціонарних умовах, тобто за сталої концентрації дефектів (вакансій), можна використовувати декілька кінетичних моделей. Найпростішим є так званий кінетичний модель першого порядку, —  $F(\tau^{-1}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)) \cong \tau^{-1} [\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)]$ , — за яким релаксація близького порядку описується одноекспоненційною поведінкою нормованої зміни питомого залишкового електроопору [54–56],

$$[\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)] / [\rho_0(T_a) - \rho_\infty(T_a)] \cong e^{-t/\tau(T_a)},$$

( $\rho_0(T_a)$  — початковий питомий залишковий опір за температури відпалу  $T_a$ ) і характеризується єдиним часом релаксації  $\tau(T_a)$ , який визначається частотою стрибка вакансії (рухливістю)  $v_V$ , коефіцієнтом ефективності  $\chi$  і концентрацією вакансій  $c_V$  (див. вище). Кінетичний модель вищого ( $n$ -го) порядку описується рівнянням, в яке входить сума декількох експонент [52–60]:

$$[\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)] / [\rho_0(T_a) - \rho_\infty(T_a)] \approx \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i(T_a)},$$

причін,  $A_1 + \dots + A_n = 1$ , де  $A_i$  — «вага»  $i$ -го релаксаційного процесу. (Випадку  $n=2$  відповідають  $A_1 = A$  і  $A_2 = 1 - A$ .) Таку складну релаксаційну поведінку можна пояснити в рамках моделю дисперсного порядку [59, 60] або ж кінетичною теорією А. Г. Хачатуряна [52].

З обробкою всіх доступних експериментальних даних (див. рис. 2.10 для ГЦК-Ni-9 ваг.% Al та рис. 2.7, 2.8 в [24] і рис. 2.8 в [61] для ГЦК-стопу Ni-6,3 ваг.% Al) подібно до [62] із припасуванням за методом найменших квадратів та з використанням стандартної обчислювальної методи, що ґрунтується на нелінійній оптимізації за числовим алгоритмом Левенберга–Марквардта [300, 301], в рамках моделей кінетики впорядкування 1-го (1), 2-го (2) або 3-го порядків, оцінено наступні параметри: часи релаксації  $\tau_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів ( $I_{\text{SRO}}$ ; див. табл. 2.3, 2.4, 2.5) і відповідні Фур'є-компоненти ймовірностей атомових стрибків (в одиницю часу)  $-\lambda_1 = -(2\tau_1)^{-1}$ ,  $-\lambda_2 = -(2\tau_2)^{-1}$ ,  $-\lambda_3 = -\tau_3^{-1}$  (табл. 2.6), а також питомого залишкового електричного опору ( $\rho$ ; див. табл. 2.7, 2.8) та мікротвердості ( $\mu$ ; див. табл. 2.9, 2.10).

Так, для моделю 1-го порядку  $\rho_\infty$ ,  $\rho_0 - \rho_\infty$ ,  $\tau$  і т.д. є шуканими параметрами (табл. 2.1, 2.7; у цих таблицях  $T \cong 2\tau$  — груба оцінка часу релаксації далекого атомового порядку за обмінним механізмом [52, 56]). Випадку моделю 2-го порядку відповідають шукані параметри  $\rho_\infty$ ,  $\rho_0 - \rho_\infty$ ,  $A$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  і тому подібні (табл. 2.2, 2.8). Оскільки число незалежних підгінних параметрів зростає як  $3n - 1$ , для того щоб забезпечити вірогідність аналізу, число експоненціалів ( $n$ ), необхідних для

підгонки даних, як правило, має не перевищувати 2 або 3 [300, 301].

Критерії відповідності таких графіків (рис. 2.12–2.20) експериментальним точкам [24, 61] можна скласти за малою величиною се-

**ТАБЛИЦЯ 2.3.** Підгінні параметри, яких оцінено в рамках моделю 1-го порядку кінетики релаксації інтенсивності дифузного розсіяння  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}_X, t)$  ГЦК-стопу Ni–6.3 ат.% Al упродовж відпалу.

$T_a$ , К	$I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ , Л.од.	$I_{\text{SRO}}(t=0) - I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ , Л.од.	$\tau$ , год.	$T$ , год.	$\chi^2$	$\delta^2$
573	1,12±0,06	-0,31±0,10	9,01±6,85	18,02±13,70	0,71	0,007
673	2,0±0,117	-0,60±0,18	4,58±3,54	9,16±7,08	0,68	0,034
973	1,97±0,012	-0,36±0,03	2,25±0,43	4,50±0,86	0,97	0,001

**ТАБЛИЦЯ 2.4.** Підгінні параметри, яких оцінено в рамках моделю 2-го порядку кінетики релаксації інтенсивності дифузного розсіяння  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}_X, t)$  ГЦК-стопу Ni–6.3 ат.% Al упродовж відпалу.

$T_a$ , К	$I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ , Л.од.	$I_{\text{SRO}}(t=0) - I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ , Л.од.	$\tau_1$ , год.	$\tau_2$ , год.	$\chi^2$	$\delta^2$
573	1,12	-0,31	9,005	9,004	0,71	0,014
673	2,00	-0,60	4,583	4,582	0,68	0,057
973	1,97	-0,36	0,085	4,083	0,99	0,001

**ТАБЛИЦЯ 2.5.** Параметри релаксації інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ( $T_q = 1073$  К,  $T_a = 373$  К) в рамках «диференційного» моделю 3-го порядку кінетики близького упорядкування  $\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$ .

$\mathbf{k}$	$I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty)$	$A_1(\mathbf{k})$	$A_2(\mathbf{k})$	$A_3(\mathbf{k})$	$\tau_1(\mathbf{k})$ , год.	$\tau_2(\mathbf{k})$ , год.	$\tau_3(\mathbf{k})$ , год.
$X(0\ 0\ 1)$	2,55	3,50	2,59	-6,19	0,101	0,680	0,176
$W(0\ 1/2\ 1)$	1,70	-122,9	201,4	-78,67	0,389	0,393	0,391
$\Delta_{3/4}(0\ 0\ 3/4)$	2,55	-3,31	0,50	2,74	0,328	6,194	0,623
$\Delta_{1/5}(0\ 0\ 1/5)$	161,85	-55,00	-206,8	151,5	0,286	1,720	0,491

**ТАБЛИЦЯ 2.6.** Фур'є-компоненти (узятих з протилежним знаком) ймовірностей атомових стрибків (у одиницю часу)  $\lambda_1(\mathbf{k})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k})$ ,  $\lambda_3(\mathbf{k}) = \lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})$  для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ( $T_q = 1073$  К,  $T_a = 373$  К; див. далі рис. 2.19) в рамках «диференційного» моделю 3-го порядку кінетики близького порядку.

$\mathbf{k}$	$\lambda_1(\mathbf{k}) \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$\lambda_2(\mathbf{k}) \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$\lambda_3(\mathbf{k}) \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>
$X(0\ 0\ 1)$	137,51	20,44	157,95
$W(0\ 1/2\ 1)$	35,70	35,37	71,07
$\Delta_{3/4}(0\ 0\ 3/4)$	42,32	2,24	44,56
$\Delta_{1/5}(0\ 0\ 1/5)$	48,51	8,08	56,59



**ТАБЛИЦЯ 2.7.** Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 1-го порядку кінетики релаксації залишкового електроопору ГЦК-стопу Ni–6,3 ат. % Al упродовж відпалу.

$T_a$ , К	$\rho_\infty/\rho_0$	$(\rho_0 - \rho_\infty)/\rho_0$	$\tau$ , год.	$T$ , год.	$\wp^2$	$\delta^2$
573	1,025±0,001	-0,026±0,002	1,07±0,19	2,13	0,97	3,61·10 <sup>-6</sup>

**ТАБЛИЦЯ 2.8.** Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 2-го порядку кінетики релаксації залишкового електроопору ГЦК-стопу Ni–6,3 ат. % Al упродовж відпалу.

$T_a$ , К	$\rho_\infty/\rho_0$	$(\rho_0 - \rho_\infty)/\rho_0$	$\tau_1$ , год.	$\tau_2$ , год.	$\wp^2$	$\delta^2$
573	1,03±0,001	-0,141	1,067	1,064	0,97	5,1·10 <sup>-6</sup>
673	1,01±0,0001	-0,006	0,904	0,903	0,95	3,2·10 <sup>-6</sup>

**ТАБЛИЦЯ 2.9.** Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 1-го порядку кінетики релаксації мікротвердості ГЦК-стопу Ni–6,3 ат. % Al упродовж відпалу.

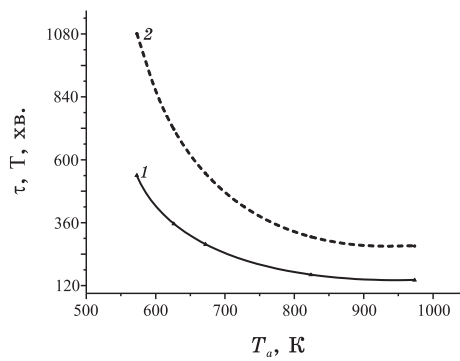
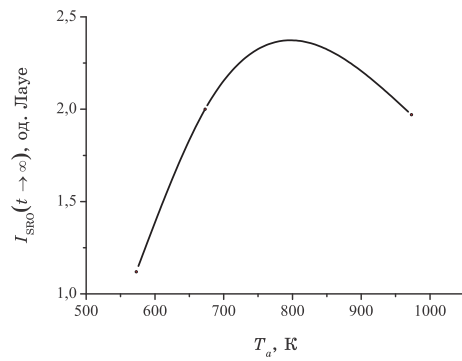
$T_a$ , К	$\mu_\infty$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\mu_0 - \mu_\infty$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\tau$ , год.	$T$ , год.	$\wp^2$	$\delta^2$
573	239,15±1,36	-32,17±3,73	0,52±0,13	1,04±0,26	0,90	13,77

**ТАБЛИЦЯ 2.10.** Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 2-го порядку кінетики релаксації мікротвердості ГЦК-стопу Ni–6,3 ат. % Al упродовж відпалу.

$T_a$ , К	$\mu_\infty$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\mu_0 - \mu_\infty$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\tau_1$ , год.	$\tau_2$ , год.	$\wp^2$	$\delta^2$
573	239,15	-32,17	0,521	0,521	0,90	17,705
673	210,58	-11,37	0,960	0,966	0,94	4,049

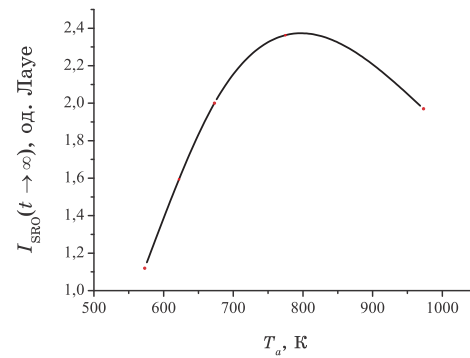
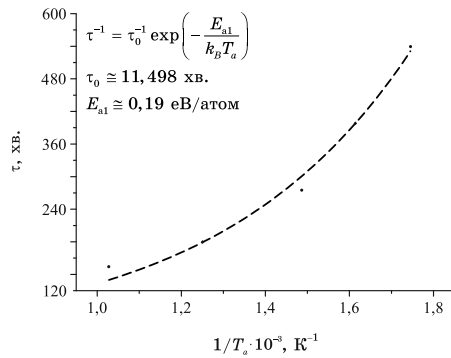
редньоквадратичного відхилю  $\delta^2$  та коефіцієнтом кореляції  $\wp$  (див. табл. 2.1–2.10).

За одержаними результатами (див. табл. 2.3) і наближеною залежністю  $\tau^{(p)} \cong \tau_0 \exp\{E_{a1}/(k_B T_a^{(p)})\}$  ( $p = 1, 2, 3$ ) можна оцінити енергію активації для стрибчастого руху атомів у низькоконцентрованому стопі ГЦК-Ni–6,3 ат. % Al (тут  $\tau^{(p)}$  — час релаксації стопу, що презентує  $p$ -у температуру відпалу  $T_a^{(p)}$ ;  $\tau_0$  — передекспонентний коефіцієнт;  $E_{a1} \cong E_m$  — енергія активації елементарного акту стрибчастого переміщення рухомого атома у вакансію). Так, для моделю 1-го порядку  $E_{a1} \cong 0,19$  еВ/атом,  $\tau_0 \cong 689,9$  с. Зазначимо для порівняння, що за грубої оцінки в [62] енергія активації для інтерметаліду Ni<sub>3</sub>Al є порядку  $E_{a0} \cong 0,55$  еВ/атом (для обмінного механізму атомової дифузії у релаксації далекого атомового порядку при 1273–1626 К).



**Рис. 2.12.** Залежність рівноважної інтенсивності дифузного розсіяння  $I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$  від температури відпалу  $T_a$  легкого порядку Ni-6,3 ат. % Al, обчислена в турі відпалу  $T_a$ , обчислених в рамках моделю кінетики релаксації 1-го порядку.

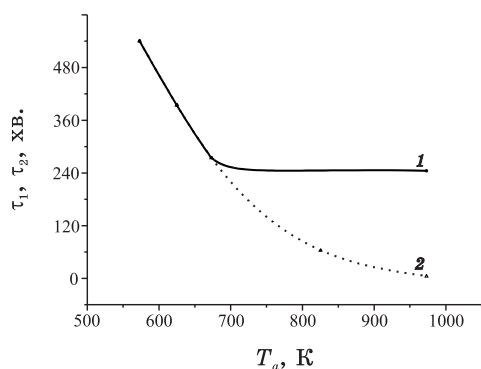
**Рис. 2.13.** Залежність оцінених часів релаксації  $\tau$  та  $T$  від температури відпалу  $T_a$  легкого порядку Ni-6,3 ат. % Al, обчислена в турі відпалу  $T_a$ , обчислених в рамках моделю кінетики 1-го порядку.



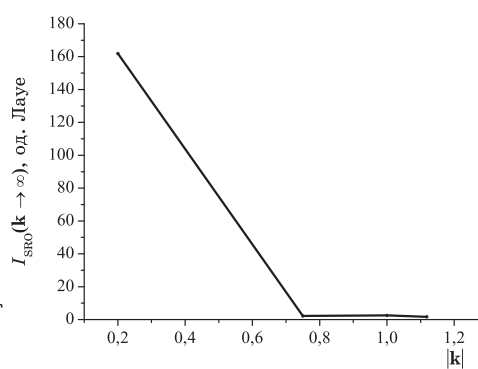
**Рис. 2.14.** Графік обчисленої залежності часу релаксації  $\tau$  від оберненої температури  $1/T_a$  легкого порядку Ni-6,3 ат. % Al, обчислена в рамках моделю кінетики релаксації 2-го порядку.

**Рис. 2.15.** Залежність рівноважної інтенсивності дифузного розсіяння  $I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ , обчисленої в рамках моделю кінетики релаксації 1-го порядку, від температури відпалу  $T_a$  легкого порядку Ni-6,3 ат. % Al.

Часова залежність параметрів близького порядку Уоррена-Каули  $\alpha(\mathbf{r}_n, t)$  і розрахунки локальних атомових конфігурацій за методом Монте-Карло показали, що просторовий перерозподіл компонентів зазначених стопів відповідає виникненню й росту двох близькоупорядкованих областей: таких, що кластеризовані, та домен, що є слабше впорядкованими, аніж структура типу  $L1_2$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). (Пізня стадія кінетики близької кластеризації, генерованої малими  $\mathbf{k}_s$ , наприклад,  $\mathbf{k}_s = 2\pi a^{-1}(0 \ 0 \ 1/5)$ , на рівні атомових масштабів узгоджується з кон-



**Рис. 2.16.** Залежність оцінених часових параметрів релаксації  $\tau_1$  і  $\tau_2$  (1 — рівноважної інтенсивності дифузії —  $\tau_1$ , 2 —  $\tau_2$ ), обчислених в рамках моделі розсіяння  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty)$ , оціненої в рамках моделі кінетики 2-го порядку, від температури відпаду  $T_a$  для сплаву Ni-6,3 ат.% Al.



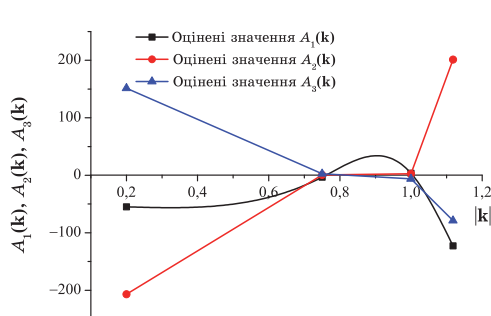
**Рис. 2.17.** Прогнозована залежність інтенсивності розсіяння  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k} \rightarrow \infty)$ , оціненої в рамках моделі кінетики близького упорядкування 3-го порядку ( $\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$ ), від положення кінця хвильового вектора  $\mathbf{k}$  (уздовж напрямків  $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$  та  $X \rightarrow W$  в оберненому просторі) для ГЦК-сплаву Ni-9 ат.% Al ( $T_q = 1073$  К,  $T_a = 373$  К).

тинуальною теорією Ліфшиця–Сльозова–Вагнера [64].)

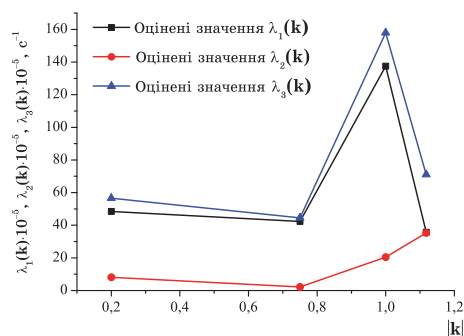
Зазначимо, що магнетоопір також було поміряно для ГЦК-сплаву Ni-6,3 ат.% Al в [61] одночасно з мірянням електроопору. Його зміни, одержані на такому зразку, переконливо показують, що, на відміну від поведінки електроопору [24, 61], магнетоопір збільшується (фактично тільки на стадії відпаду, яка відповідає збільшенню параметра близького порядку у 1-й координаційній сфері) і потім залишається сталим. Очевидно, що це обумовлено близькістю однакових найближчих атомів, яка вкрай важлива для обмінної взаємодії Ni-Ni. Пари сусідніх атомів Ni-Ni відіграють основну роль у магнетоопорі, хоча їхня кількість пов'язана з кількістю пар сусідів Ni-Al.

Вплив близького порядку на механічні властивості твердого сплаву спричинено двома головними факторами: 1) рух дислокацій при деформації руйнує близький порядок з додатковим вбиранням енергії, що визначає й додаткове зміцнення; 2) зміни повної енергії сплаву і його електронної структури через виникнення близького порядку регулюють пружною або пластичною деформацією в сполі з близьким порядком іншим способом, аніж в тому ж самому сполі без близького порядку. Мікротвердість сплаву Ni-6,3 ваг.% Al змінюється немонотонно впродовж відпаду за 573 і 673 К, але вона збільшується на стадії виникнення локального порядку [24].

Таким чином, дослідження кінетики встановлення рівноважного



**Рис. 2.18.** Прогнозовані залежності передекспонентних коефіцієнтів  $A_1(\mathbf{k})$ ,  $A_2(\mathbf{k})$ ,  $A_3(\mathbf{k})$ , оцінених в рамках «диференційного» моделю кінетики близького упорядкування 3-го порядку ( $\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$ ), від положення кінця хвильового вектора  $\mathbf{k}$  (уздовж напрямків  $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$  і  $X \rightarrow W$  в оберненому просторі) для ГЦК-стопу Ni-9 ат.% Al ( $T_q = 1073$  К,  $T_a = 373$  К).



**Рис. 2.19.** Прогнозовані залежності Фур'є-компонент (узятих з протилежним знаком) ймовірностей атомових стрибків (у одиницю часу)  $\lambda_1(\mathbf{k})$ ,  $\lambda_2(\mathbf{k})$ ,  $\lambda_3(\mathbf{k})$ , оцінених в рамках «диференційного» моделю 3-го порядку ( $\lambda_3(\mathbf{k}) = \lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})$ ) кінетики релаксації близького порядку, від положення кінця хвильового вектора  $\mathbf{k}$  (уздовж напрямків  $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$  і  $X \rightarrow W$  в оберненому просторі) для ГЦК-стопу Ni-9 ат.% Al ( $T_q = 1073$  К,  $T_a = 373$  К).

близького порядку в стопі ГЦК-Ni-Al засвідчило, що цей процес носить релаксаційний характер і здійснюється через дифузію йонів Ni у «шубі» з йонів Al. Показано, що швидкість цього процесу є різною (для різних точок оберненого простору). Одержані дані про швидкість релаксації близького порядку для різних точок оберненого простору є свідченням на користь не лише традиційного вакансійного механізму дифузії (зі стрибанням атомів у найближчі вакансії). Ці ж дані можна використати для визначення ймовірностей перескоків йонів Ni в елементарних актах дифузії. Такі акти здійснюються в основному як перескоки не лише на найближчу віддал. Але ймовірність стрибків йонів Ni у вузол  $\mathbf{R}$  з його найближчого оточення є більшою для тих вузлів  $\mathbf{R}$ , у яких знаходження йонів Ni є вигіднішим енергетично. Таким чином, ймовірність міжвузлових йонних перескоків залежить від розподілу «потенціального» поля, обумовленого близьким порядком, і, отже, від неідеальності стопу. Визначено енергетичні параметри, що характеризують вплив неідеальності стопу на дифузійні процеси.

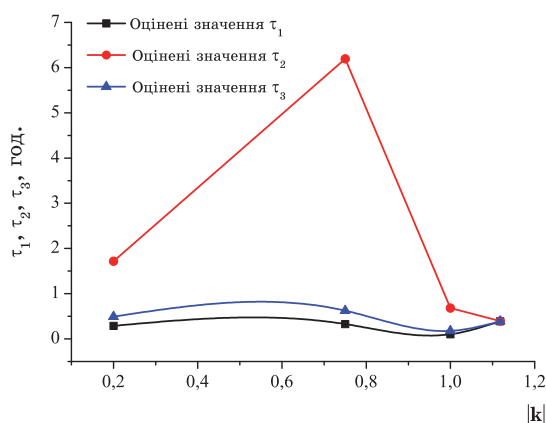
Вивченням часової залежності дифузного розсіяння як Рентгенових променів, так і електронів провідності (електроопору), яка є пов'язаною з усталенням рівноважного близького порядку в процесі ізотермічного відпалу, з'ясовано, що за тривалих відпалів у однофазному стопі утворюються й проміжні концентраційні неоднорідності.

рідності, відмінні від стану близького порядку типу  $L1_2$ , що формується вже на початкових етапах відпалу. (Ці концентраційні неоднорідності можуть являти собою й  $K$ -стан.) Утворення їх супроводжується падінням інтенсивності дифузного розсіяння у надструктурних точках оберненого простору ГЦК-ґратниці.

За допомогою параметризації літературних даних мірювання залишкового електроопору упродовж ізотермічного відпалювання стопів заміщення ГЦК-Ni-Al в рамках запропонованих моделей кінетики релаксації атомового порядку оцінено найбільш характерні часи релаксації залишкового електроопору після загартування і його рівноважні значення для цих стопів за різних температур відпалу.

Визначено *максимальний* характерний час релаксації атомового порядку таких стопів, а за гіпотезою про збіг найбільших показових часів релаксації інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів і залишкового електроопору (за однакових умов) передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка ґенерує тип устрою близького порядку заміщення, за різних температур відпалу.

Виявлено, що температурна залежність *рівноважного* залишкового електроопору *концентрованих* стопів ГЦК-Ni-Al має виразний *немонотонний* характер, який обумовлений не тільки розсіянням електронів на нелокалізованих збудженнях (наприклад, магнонах тощо), але й переважно їх розсіянням на точкових дефектах заміщення, які перерозподіляються, додержуючись близького порядку, але по-різному залежно від температури відпалу: від атомарних конфігурацій у близькому оточенні, що в середньому нагадують заміщення за надструктурним типом  $L1_2$ , до конфігурацій оточення, що відповідають надструктурному типу  $L1_0$ , або кластерів з



**Рис. 2.20.** Прогнозовані залежності часових параметрів релаксації  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  ( $\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$ ), оцінених в рамках «диференційного» моделю кінетики близького упорядкування 3-го порядку, від положення кінця хвильового вектора  $\mathbf{k}$  (уздовж напрямків  $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$  і  $X \rightarrow W$  в оберненому просторі) для ГЦК-стопу Ni-9 ат. % Al ( $T_a = 1073$  К,  $T_d = 373$  К).

однакових атомів. Таке пояснення потребує суттєвої модифікації вже наявних моделей електропровідності зазначених стопів (зокрема, з врахуванням відмінностей у розсіянні електронів провідності з різними проекціями спіну на тих чи інших збудженнях або спотвореннях, устрій яких чутливий до змін температури).

Немонотонна залежність оціненого часу релаксації залишкового електроопору *концентрованого* стопу ГЦК-Ni-Al від температури має виразний *неаррєніюсів* характер і є обумовленою дифузійною перебудовою близького порядку не лише перестрибуваннями атомів Al і Ni у вузли першої координаційної сфери навколо них, але й стрибками цих атомів заміщення за її межі. Це пояснення теж потребує істотної модифікації вже запропонованих моделей транспортних характеристик стопів.

Кут нахилу лінії прогнозованої часової залежності логаритму різниці поточної і рівноважної інтенсивностей дифузного розсіяння Рентгенових променів (в околі кінця того хвильового вектора, який генерує тип устрою близького порядку) відносно вісі часу *немонотонно* змінюється з підвищенням температури відпалу.

З плином часу відпалювання схильність атомів заміщення Al і Ni до близького впорядкування в різних координаційних сферах у стопі може як поглиблюватися (у 6-й, 9-й та ін. сферах), так і послаблюватися аж до близького розшарування (у 1-5-й, 7-й, 8-й та ін. сферах).

### 3. МОДЕЛІ СТРУКТУРНИХ ЗМІН В КВАЗИБІНАРНІЙ КРИСТАЛІЧНІЙ СПОЛУЦІ $C32-(Ti, W)B_2$ : ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА РЕЛАКСАЦІЇ

#### 3.1. Модель дифузійних характеристик кінетики релаксації нестехіометричної квазібинарної кристалічної сполуки типу $(Ti_{1-c}W_c)B_2$ ( $C32$ )

За величинами  $\lambda_{Me}(k)$  (п. 1.3) можна розрахувати Фур'є-оригінали  $-\Lambda_{Me}(r)$ , які мають смисл ймовірностей перескоку (у одиницю часу) умовно «повільного» атома  $Me = W$  (або  $Ti$ ) у вузол  $r$ , що відбувається в полі, створюваному концентраційною неоднорідністю з атомів  $Me$  у «0»-вузлі. Вираз для них має вигляд [65, 66]:

$$-\Lambda_{Me}(r) = -\sum_{r'} \Lambda_{Me}^0(r - r') \frac{c(1-c)}{k_B T} \psi_{Me-Me}(r'), \quad (3.1)$$

де  $-\Lambda_{Me}^0(r - r')$  — ймовірність реального перескоку атома  $Me$  на віддаль  $r - r'$  з вузла  $r'$  в вузол  $r$ ,  $\psi_{Me-Me}(r')$  — «потенціал», створюваний у точці  $r'$  надлишком атомів  $Me$  у «нульовому» вузлі.

Для загального випадку «потенціальної» функцію  $\psi_{\alpha\beta}(r'' - r''')$  визначено в [65]:

$$\Psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \left( \frac{\delta^2 \Delta F_{\text{at}}}{\delta P_{\alpha}(\mathbf{r}'') \delta P_{\beta}(\mathbf{r}''')} \right)_{\substack{P_{\alpha}(\mathbf{r}')=c_{\alpha}=c \\ P_{\beta}(\mathbf{r}')=c_{\beta}=1-c}}, \quad (3.2)$$

де  $\Delta F_{\text{at}}$  — конфігураційнозалежна вільна енергія твердорозчинної металевої підсистеми в межах борового каркасу у квазібінарній сполуці  $C32-(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ ,  $P_{\alpha}(\mathbf{r}'')$  — ймовірність знайти атом сорту  $\alpha$  у вузлі  $\mathbf{r}''$ ,  $c_{\alpha}$  — атомова частка компонента  $\alpha$ . В ідеальному розчині  $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \Psi_0 \delta_{\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''}; \Psi_0 = \frac{k_B T}{c(1-c)}$ ,  $\delta_{\mathbf{r}', \mathbf{r}''}$  — Кронекерів символ.

Зробимо наступні припущення. Нехай  $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$  є ненульовою функцією лише в межах трьох координаційних сфер навколо «нульового» вузла, а ймовірність атомового стрибка має ненульові значення лише для двох координаційних сфер:

$$\begin{aligned} \Lambda_{Me}^0(\mathbf{0}) = \Lambda_{Me0}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{Me}^0(r_I) = \Lambda_{MeI}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{Me}^0(r_{II}) = \Lambda_{MeII}^0 \neq 0, \\ \Psi_{Me-Me}(\mathbf{0}) = \Psi_{Me0} \neq 0, \quad \Psi_{Me-Me}(r_I) = \Psi_{MeI} \neq 0, \\ \Psi_{Me-Me}(r_{II}) = \Psi_{MeII} \neq 0, \quad \Psi_{Me-Me}(r_{III}) = \Psi_{MeIII} \neq 0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де  $r_I = a_0$ ,  $r_{II} = c_0$  тощо є радіусами I-ї, II-ї і т.д. координаційних сфер відповідно (інші ймовірності  $-\Lambda_{MeIII}^0$ ,  $-\Lambda_{MeIV}^0$  тощо та значення «потенціальної» функції  $\Psi_{MeVII}$ ,  $\Psi_{MeVIII}$  тощо дорівнюють нулю. Умова  $\Lambda_{MeI}^0 \neq 0$  природньо впливає хоча б з вакансійного механізму дифузії, що здійснюється шляхом атомових перескоків на найближчі віддалі між вузлами. Умові  $\Lambda_{MeII}^0 \neq 0$  відповідає «залучення» додаткових механізмів дифузії, що здійснюються шляхом атомових перескоків за межі першої координаційної сфери. Інші три умови в (3.3) ( $\Psi_{MeI} \neq 0$ ,  $\Psi_{MeII} \neq 0$ ,  $\Psi_{MeIII} \neq 0$ ) означають, що дія «потенціального» поля (надлишку атомів  $Me$  у вузлі  $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ ) поширюється лише на три координаційні сфери. Величина  $-\Lambda_{Me0}^0$  — ймовірність (у одиницю часу) для атома  $Me$  залишитися у виділеному вузлі;  $\Psi_{Me0}$  — значення «потенціальної» функції у «нульовому» вузлі. У цих припущеннях, наприклад, величина  $\Lambda_{Me}(\mathbf{0})$  для вектора  $\mathbf{r}_0$  з координатами  $(0\ 0\ 0)$  згідно з формулою (3.1) буде мати вигляд:

$$\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_0(000)) \cong 6\Lambda_{MeI}^0 \frac{\Psi_{MeI}}{\Psi_0} + 2\Lambda_{MeII}^0 \frac{\Psi_{MeII}}{\Psi_0} + \Lambda_{Me0}^0 \frac{\Psi_{Me0}}{\Psi_0}, \quad (3.4)$$

Тут  $\Psi_{MeI}$  — потенціал у точках з координатами типу  $(a_0 00)$ , створюваний атомом  $Me$ , який з надлишковою ймовірністю знаходиться у «нуль»-вузлі. Під дією цього «потенціалу» з імовірністю  $-\Lambda_{MeI}^0$  у одиницю часу відбувається реальний перескок атому  $Me$ , що перебуває у точках типу  $(a_0 00)$ , у вузол  $(000)$ . Таких вузлів з координа-

тами типу  $\mathbf{r}' = a_0(100)$ , з яких може відбуватися перескок лише на найближчу віддаль  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r_I$ , у цьому випадку тільки 6 (цим пояснюється множник 6 у виразі (3.4)). Величина  $\psi_{MeII}$  — аналогічний «потенціал» у вузлі з координатами  $(00c_0)$  (таких вузлів з координатами типу  $\mathbf{r}'' = c_0(001)$ , з яких може відбуватися перескок лише на віддаль  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}''| = r_{II}$ , у цьому випадку тільки 2); під дією цього «потенціалу» з ймовірністю  $-\Lambda_{MeII}^0$  у одиницю часу відбувається перескок атому  $Me$ , що перебуває у точках типу  $(00c_0)$ , у вузол  $(000)$ . Тут  $-\Lambda_{Me0}^0$  — ймовірність для атома, що перебуває в точці  $(000)$ , залишитися на місці упродовж одиниці часу.

Аналогічним чином можна записати вирази для  $\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$  для ряду найближчих віддалей  $\mathbf{r}$ , а також для  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ , а з (3.1) скласти вираз для Фур'є-компоненти  $\lambda_{Me}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}=\mathbf{0}, \{\mathbf{r}_I\}, \{\mathbf{r}_{II}\}, \dots} \Lambda_{Me}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ; задля врахування

сталості кількості атомів при їх перерозподілі має використовуватися умова [65]  $\lambda_{Me}(\mathbf{k} = \mathbf{0}) \equiv 0$ , що призводить до додаткового співвідношення між  $\Lambda_{Me0}^0$  та  $\Lambda_{Men}^0$  ( $n = I, II, III$ ).

Очікується, що величини  $-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$  немонотонно змінюються зі збільшенням радіуса координаційної сфери. З виразу (3.1) і умов (3.3) для  $\Lambda_{Me}^0(\mathbf{r})$  випливає, що ймовірність  $-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$  міжвузлового перескоку атома  $Me$  у вузол  $\mathbf{r}$  із сусідніх з ним вузлів  $\mathbf{r}'$  у полі, створюваному надлишком атомів  $Me$  у «нульовому» вузлі, визначається значенням цього поля у вузлі  $\mathbf{r}'$ . Вона буде вищою в тих вузлах  $\mathbf{r}$ , у яких розташування атома  $Me$  буде енергетично вигіднішим, аніж у сусідніх вузлах  $\mathbf{r}'$ . Тому ймовірність стрибка атома  $Me$  у вузол  $\mathbf{r}$  з його близького оточення має бути немонотонною за характером. (Зазначимо, що значення ймовірностей атомових перескоків  $\{-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})\}$  за змістом цих величин мають бути позитивними. Та обставина, що деяка з експериментально оцінених величин  $\{-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})\}$  може виявитися хоча й малою (за модулем), але негативною, очевидно, свідчатиме лише про необхідність врахування значень  $\psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$  для більш далеких координаційних сфер. Не виключено, що деякі негативні значення  $\{-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})\}$  перебуватимуть у межах похибки експерименту.)

Нехай  $\delta P(\mathbf{r}) = P(Me\mathbf{r}|Me\mathbf{0}) - c_{Me} = (1 - c_{Me})\alpha(\mathbf{r})$ , де  $P(Me\mathbf{r}|Me\mathbf{0})$  — умовна ймовірність знайти атом  $Me$  у вузлі  $\mathbf{r}$ , якщо у вузлі  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  з вірогідністю перебуває інший атом  $Me$ ,  $\alpha(\mathbf{r})$  — параметер близького порядку. Якщо розташувати атом  $Me'$  у «нульовому» вузлі і вважати цей вузол вершиною призми-комірки, то за наявності близького упорядкування інший атом  $Me'$  буде прагнути переважно зайняти вершини у іншій (паралельній) площині комірки, а атом  $Me''$  — вершини тієї ж площини. Складна картина перескоків атомів в елементарних актах дифузії визначається характером близького порядку, а отже, і характером міжатомової взаємодії. Характеристикою міжатомової взаємодії в цьому випадку є функція  $\psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$ . У



випадку ідеального твердого розчину величини  $\psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$  для будь-яких  $\mathbf{r}'$  (крім  $\mathbf{r}'=\mathbf{0}$ ) тотожно дорівнюють 0 (в ідеальному твердому розчині  $\lambda_{Me}(\mathbf{k}) = \lambda_{Me}^0(\mathbf{k})$ ); при цьому не дорівнюють нулю лише величини  $\Lambda_{Me}(\mathbf{r}=\mathbf{0}) = \Lambda_{Me0}^0$ ,  $\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_I) = \Lambda_{MeI}^0$  і  $\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_{II}) = \Lambda_{MeII}^0$ .

За теорією [65, 66] інтенсивність дифузного розсіюння  $I(\mathbf{k}, t)$  для кожної точки  $\mathbf{k}$  оберненого простору релаксує зі своїм часом релаксації  $\tau(\mathbf{k}) = [2\lambda_{Me}(\mathbf{k})]^{-1}$ . Вже зазначалося, що вивчення часової залежності близького порядку й інтенсивності дифузного розсіюння, пов'язаного із ним, уможливорює знайти не тільки ймовірності перескоків атомів в елементарних актах дифузії, але також визначити мікроскопічні дифузійні характеристики — коефіцієнти дифузії й самодифузії. У роботах [66] було показано, що континуальним аналогом виразу для  $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$  є Даркенова формула [68] (п. 1.3); представимо її для гексагональної ґратниці у вигляді:

$$D_{Me\parallel,\perp} \approx D_{Me\parallel,\perp}^0 (1 + d \ln \gamma_{Me} / d \ln c_{Me}), \quad (3.5)$$

де  $D_{Me\parallel,\perp}$  ( $D_{Me\parallel,\perp}^0$ ) і  $\gamma_{Me}$  — коефіцієнти (само)дифузії і активності компонента  $Me$  відповідно. Перехід до континууму здійснюється за формулами, слушними за малих  $\mathbf{k}$ :

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) \approx D_{Me\perp}(k_x^2 + k_y^2) + D_{Me\parallel}k_z^2, \quad \lambda_{Me}^0(\mathbf{k}) \approx D_{Me\perp}^0(k_x^2 + k_y^2) + D_{Me\parallel}^0k_z^2, \quad (3.6)$$

$$\varphi_{Me}(\mathbf{k}) \approx d \ln \gamma_{Me} / d \ln c_{Me}.$$

Вирази (3.6) встановлюють зв'язок між величинами  $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$  і  $\lambda_{Me}^0(\mathbf{k})$  та коефіцієнтами дифузії й самодифузії. У свою чергу величини  $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$  для неідеального твердого розчину визначаються ймовірностями перескоків між вузлами  $-\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_n)$ :

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) = -\sum_{n=I}^{\infty} \sum_{\mathbf{r}_n} \Lambda_{Me}(\mathbf{r}_n) (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}), \quad (3.7)$$

де  $r_n = |\mathbf{r}_n|$  — радіус  $n$ -ї координаційної сфери. При одержанні (3.7) враховано умову [65]  $\lambda_{Me}(\mathbf{0}) \equiv 0$ . Розвинемо  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}$  в ряд і обмежимося для малих  $|\mathbf{k}|$  трьома доданками; в результаті підсумовування по I-й та II-й координаційних сферах в ґратниці гексагональної симетрії одержимо:

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) \equiv (3\Lambda_{Me}(r_I)a_0^2(k_x^2 + k_y^2) + 2\Lambda_{Me}(r_{II})c_0^2k_z^2)/2, \quad (3.8)$$

Порівнюючи вираз (3.8) з (3.6), запишемо вирази для коефіцієнтів дифузії  $D_{Me\parallel,\perp}$ :

$$D_{Me\perp} \equiv 3\Lambda_{Me}(r_I)a_0^2/2, \quad D_{Me\parallel} \equiv \Lambda_{Me}(r_{II})c_0^2. \quad (3.9)$$

Для ідеального твердого  $\Lambda_{Me}(r_I) = \Lambda_{MeI}^0$ ,  $\Lambda_{Me}(r_{II}) = \Lambda_{MeII}^0$ ; тому маємо наступні вирази для коефіцієнтів самодифузії  $D_{Me\parallel,\perp}^0$ :

$$D_{Me\perp}^0 \cong 3\Lambda_{Me\perp}^0 a_0^2/2, \quad D_{Me\parallel}^0 \cong \Lambda_{Me\parallel}^0 c_0^2. \quad (3.10)$$

При одержанні виразів (3.8)–(3.10) враховано ту обставину, що перескоки в різні вузли, що належать до однієї й тієї ж координатної сфери, рівноймовірні. Для кристалів з простою гексагональною ґратницею ця умова завжди виконується. Вирази (3.9) і (3.10) можна використовувати для оцінювання коефіцієнтів дифузії й самодифузії  $Me = W$  (або  $Ti$ ) за допомогою одержуваних з дифракційного експерименту значень для величин  $\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$  і  $\Lambda_{Me}^0(\mathbf{r}_1)$  (в тому числі й за низьких температур).

При цьому маємо враховувати, що збільшення температури конденсації  $T_c$  призводить до підвищення ступеня досконалості структурного впорядкування, яке супроводжується збільшенням максимуму інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів; збільшення тривалості ізотермічного відпалу також призводить до зсуву кореляційного максимуму.

Оцінену (за даними [288]) залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу відпалу для різних хвильових векторів  $\mathbf{k}$  (з врахуванням залежності інтенсивності дифузного розсіяння від температури конденсації у сполуку типу  $C32-(Ti, W)B_2$  в квазібінарній системі  $W_2B_5-TiB_2$  [280]) зображено на рис. 3.1. Як це видно з рис. 3.1, вона узгоджується з передбачуваним експоненціальним характером на початковому етапі. Дійсно [52, 90, 91, 126], у термінах Фур'є-компонент різниць  $\Delta P(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{r}, t) - c$ :  $I(\mathbf{k}, t) \propto |\Delta \tilde{P}(\mathbf{k}, t)|^2$ .

Згідно з вищенаведеною схемою у відповідності до [52, 91, 126] розв'язки кінетичних рівнянь Онсаґероного типу, що описують дифузійну міграцію атомів ґратницею Браве, можна представити як

$$\Delta \tilde{P}(\mathbf{k}, t) = \Delta \tilde{P}(\mathbf{k}, 0) \exp(-\lambda_{Me}(\mathbf{k})t),$$

де в наближенні самоузгодженого поля коефіцієнт «підсилення» амплітуди концентраційної хвилі дорівнює

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) \cong -\frac{\tilde{L}_0(\mathbf{k})}{k_B T} c(1-c) \left[ \tilde{w}(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{c(1-c)} \right];$$

тут  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  — Фур'є-компонента енергій «змішання» металевих атомів в квазібінарному розчині  $C32-(Ti, W)B_2$ ,

$$\tilde{L}_0(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{r} \neq 0} L_0(\mathbf{r}) (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) = -2 \sum_{\mathbf{r} \neq 0} L_0(\mathbf{r}) \{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/2)\}^2$$

— характеристичний кінетичний коефіцієнт, що визначається Фур'є-компонентою ймовірностей елементарних стрибків умовно «повільних» атомів  $Me$  між вузлами, що знаходяться на віддалі  $\mathbf{r}$  один від одного, у одиницю часу.

Отже, оптимізаційною обробкою даних про кінетику (роз)упорядкування у багат шарових конденсатах з концентрацією  $c$  за температури  $T$ , одержаних методом дифузного розсіяння Рентгенових променів (рис. 3.1), за формулою

$$\ln \frac{I(\mathbf{k}, t)}{I(\mathbf{k}, 0)} \cong 2\tilde{L}_0(\mathbf{k}) \frac{c(1-c)}{k_B T} \left[ \tilde{w}(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{c(1-c)} \right]$$

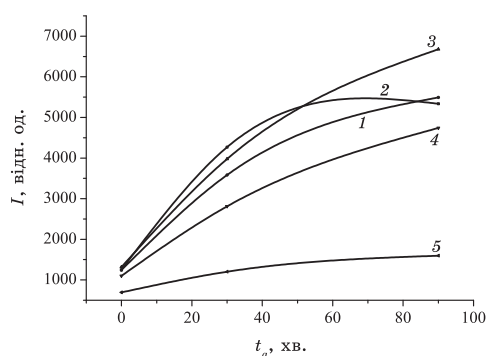
безпосередньо оцінюються коефіцієнти дифузії типу (3.9) (і самодифузії (3.10), що містяться у виразі  $\tilde{L}_0(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{r} \neq 0} L_0(\mathbf{r}) \{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/2)\}^2$ ), а

також значення  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  через часові залежності інтенсивностей для різних періодів модуляції концентраційного профілю, сумірних з міжатоомовою віддаллю.

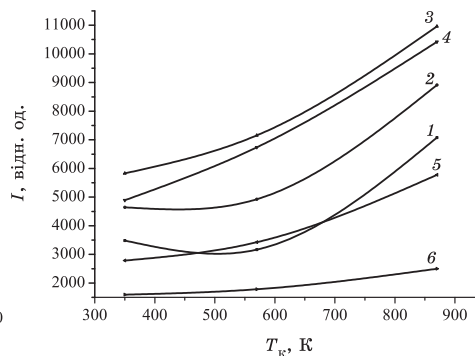
Характерною рисою конденсатів квазибінарної системи  $W_2B_5-TiB_2$  є формування областей упорядкування, корельовано розташованих у об'ємі плівки, що фіксується появою максимуму на дифракційних кривих при  $|\mathbf{k}| \cong 0,15-0,2 \text{ \AA}^{-1}$  вздовж напрямку  $[001]$  (рис. 3.1).

Результат оцінювання (за даними [280, 288]) залежності інтенсивності дифузного розсіяння  $I$  при різних значеннях довжини хвильового вектора  $\mathbf{k}$  від температури конденсації  $T_c$  для квазибінарної системи  $W_2B_5-TiB_2$  представлено на рис. 3.2.

Як це видно з рис. 3.1, 3.2, під впливом термічного чинника, як у процесі формування конденсату, так і при післяконденсаційному



**Рис. 3.1.** Залежність інтенсивності дифузного розсіяння  $I$  від часу відпа-  
ду системи  $W_2B_5-TiB_2$  для різних по-  
тури конденсації  $T_c$  у систему  $W_2B_5$ -  
ложень кінців хвильового вектора  $TiB_2$  для різних значень довжини  
 $2\pi c^{-1}(0;0;\kappa)$ ;  $\kappa$ : 1 —  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ , 2 —  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , 3 —  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ , 4 —  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , 5 —  $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Рис. 3.2.** Залежність інтенсивності дифузного розсіяння  $I$  від темпера-  
тури конденсації  $T_c$  у систему  $W_2B_5$ -  
ложень кінців хвильового вектора  $TiB_2$  для різних значень довжини  
 $2\pi c^{-1}(0;0;\kappa)$ ;  $\kappa$ : 1 —  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ , 2 —  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , 3 —  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ , 4 —  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , 5 —  $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ , 6 —  $0,285 \text{ \AA}^{-1}$ .

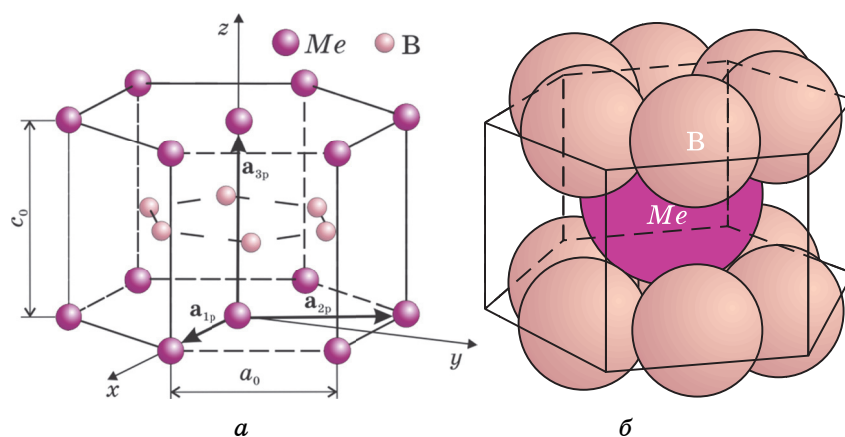
відпалюванні в квазибінарній системі  $W_2B_5$ – $TiB_2$  відбувається концентраційне «впорядкування» (власне через розшарування за спінодальним механізмом), що призводить до формування модульованих структур.

Але виявлена відмінність температурно-часових залежностей інтенсивностей для різних хвильових векторів  $\mathbf{k}$  (всередині першої  $BZ$  гексагональної ґратниці), що напевно обумовлено розсіянням хвиль на концентраційних неоднорідностях, зміни яких з температурою сягають декількох координаційних сфер, є свідченням того, що кінетика релаксації системи (через розшарування) за невисоких температур забезпечується не лише домінуючим вакансійним механізмом, як при підвищених температурах, а й кільцевим тощо, завдяки стрибкам металевих атомів також за межі першої координаційної сфери.

### 3.2. Можливі упорядковані структури металевої підсистеми в нестехіометричній квазибінарній кристалічній сполуці типу $(Ti_{1-c}W_c)B_2$ (C32)

Є чимало впорядкованих твердих розчинів на міжвузлях, що утворюють просту гексагональну підґратницю, у матричній кристалі. Таки ми є, наприклад, тверді розчини втілення О у октаедричних міжвузлях  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr,  $\alpha$ -Hf, N в  $\epsilon$ -Fe,  $\epsilon$ -Ni й  $\epsilon$ -Co, C в  $\beta'$ -Ta і  $\alpha'$ -W на основі ГЦУ-ґратниці [52, 306, 307,] та й більш складні за будовою в цілому фази кристалічних сполук втілення–заміщення, зокрема, системи  $(Ti, W)B_2$  [264], яка вирізняється примітною кінетикою впорядкування [288], що обумовлює їхні фізико-механічні властивості, варті уваги з огляду на перспективні застосування. У даній роботі наведемо перелік можливих низькотемпературних (над)структур на «міжвузлях», що утворюють просту гексагональну підґратницю, в квазибінарній кристалічній сполуці типу C32 (скажімо,  $(Ti, W)B_2$ ). Характеризуватимемо виділену підґратницю основними векторами трансляції (у прямокутній системі координат  $Oxyz$ ; рис. 3.3, а):  $\mathbf{a}_{1p} = (a; 0; 0)$ ,  $\mathbf{a}_{2p} = (-a/2; a\sqrt{3}/2; 0)$ ,  $\mathbf{a}_{3p} = (0; 0; c)$ ; тут  $a \cong a_0$ ,  $c \cong c_0$ , де  $a_0$  і  $c_0$  — параметри цієї підґратниці, ще неспотвореної розташуванням на ній втілених атомів  $Me'$  та  $Me''$  ( $a_0 \cong c_0 \cong 0,309$  нм [264]; див. також рис. 1.17).

Статистично-термодинамічний розгляд виконаємо в наближенні самоузгодженого поля методом статичних концентраційних хвиль [52, 126, 308]. Розподіл атомів  $Me'$  і  $Me''$  по ґратниці Браве описуватимемо одночастинковою функцією  $P(\mathbf{R})$ , що дорівнює ймовірності знаходження атома певного сорту (нехай, задля конкретності,  $Me''$ ) у «міжвузлі» з радіусом-вектором  $\mathbf{R} = H_1\mathbf{a}_{1p} + H_2\mathbf{a}_{2p} + H_3\mathbf{a}_{3p}$  відносно початку системи відліку у одному з «міжвузлів» ( $H_1, H_2, H_3$  — цілі числа). Рівноважні значення  $P(\mathbf{R})$ , що мінімізують конфігураційнозалежну вільну енергію розчину атомів  $Me'$  і  $Me''$  за абсолютної температури  $T$ , є розв'язками системи трансцендентних рівнянь



**Рис. 3.3.** Схема структури  $MeB_2$  типу  $(hP3) AlB_2$  з  $C32$ -ґратницею гексагональної просторової групи  $P6/mmm (D_{6h}^1)$  (а); схема локальних найближчих сусідств з атомів В у околі атомів  $Me$  в цій структурі;  $Me = Me', Me''$  (б).

самоузгодженого поля [52, 126, 308]:

$$P(\mathbf{R}) = \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}') \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.11)$$

де  $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — енергія «змішання» попарно взаємодіючих атомів ( $Me'$  й  $Me''$ ), що знаходяться у «міжвузлях» з векторами  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$ ;  $\mu$  — різниця хемічних потенціалів втілених компонентів  $Me'$  і  $Me''$  у їхньому твердому розчині.

Впорядкованим розподілам втілених атомів відповідають просторово-періодичні розв'язки системи нелінійних рівнянь (3.11), які можна записати у вигляді суперпозиції (пласких) статичних концентраційних хвиль [52, 126, 306, 308]:

$$P(\mathbf{R}) = c_{Me''} + \sum_s \eta_s \sum_{j_s} \gamma_{j_s} \exp(+i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}), \quad (3.12)$$

де  $c_{Me''}$  — відносна концентрація атомів сорту  $Me''$ ,  $\{\eta_s\}$  — сукупність параметрів далекого порядку в їх розташуванні; індекси  $j_s$  нумерують нееквівалентні вектори  $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$   $s$ -ї зірки хвильового вектора  $\mathbf{k}_{1s}$ ;  $\gamma_{j_s}$  — симетрійні коефіцієнти. Підсумовування в (3.12) провадиться по хвильових векторах саме тих точок високої симетрії першої  $BZ$  оберненого простору гексагональної ґратниці, що «генерують» впорядковані атомові розподіли, які (за Є. М. Ліфшицьом) є тривкими щодо розбиття їх на антифазні домени [52, 126, 306, 308]. Точки розгалуження системи рівнянь (3.11), у яких з'являються періодичні

розв'язки типу (3.12), визначаються температурами втрати стійкості неупорядкованого розподілу:  $T_c = -c_{Me''}(1 - c_{Me'})\tilde{w}(\mathbf{k}_{1s})/k_B$ , де  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{1s})$  — Фур'є-компонента енергій «змішання» взаємодіючих втілених атомів, яка відповідає хвильовим векторам  $s$ -ї зірки:  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{1s}) = \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} w(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \exp(-i\mathbf{k}_{1s} \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{R}'))$ .

На поверхні першої ВЗ гексагональної ґратниці виділяють п'ять типів точок високої симетрії:  $K$ ,  $A$ ,  $M$ ,  $L$ ,  $H$  (рис. 3.4). З використанням хвильових векторів, відповідних цим типам точок, можна знайти, принаймні, шість типів періодичних розв'язків рівнянь (3.11), яких наведено в табл. 3.1 (координати «міжвузлів»  $(H_1, H_2, H_3)$  дано в базисі  $\mathbf{a}_{1p}$ ,  $\mathbf{a}_{2p}$ ,  $\mathbf{a}_{3p}$ ). Ці розв'язки описують (над)структури з різними стехіометріями (табл. 3.1, рис. 3.5), причім, надструктури, яких схематично зображено на рис. 3.5,  $a$ ,  $b$ , відповідають точкам типу  $M$ , надструктури, яких зображено на рис. 3.5,  $e$ ,  $z$ ,  $d$ , — точкам  $K$ ,  $A$ ,  $L$  відповідно, а надструктура, зображена на рис. 3.5,  $e$ , — точкам типу  $H$  і  $K$  разом.

Для появи з неупорядкованого розподілу впорядкованої (над)структури необхідно, щоб температура, яка відповідає точці розгалуження рівнянь (3.11) для функції розподілу щодо неоднорідностей типу (3.12), була найвищою і позитивною. Це виконується за певних нерівностей стосовно параметрів взаємодій  $\{w(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\}$ .

На діаграмах на рис. 3.6, 3.7 показано ті області визначення таких параметрів, за яких можливим є «генерування» (над)структур втілення відповідними (зазначеними) зірками хвильових векторів ( $w^I$ ,  $w^{II}$ ,  $w^{III}$  — енергії «змішання» втілених атомів ( $Me'$  й  $Me''$ ) на віддальях радіусів трьох перших координаційних сфер).

Діаграми на рис. 3.6 і 3.7 побудовано для ґратцевих структур з геометричними параметрами такими, що  $c_0/a_0 \geq 1$  або  $0,577 < c_0/a_0 < 1$  відповідно. Області « $\Gamma_-$ » (чи « $\Gamma_+$ ») діаграм на рис. 3.6, 3.7 відповідає схильність втілених атомів до впорядкування за  $A$ -зіркою хвильового вектора (або ж до кластероутворення «за  $\Gamma$ -зіркою»).

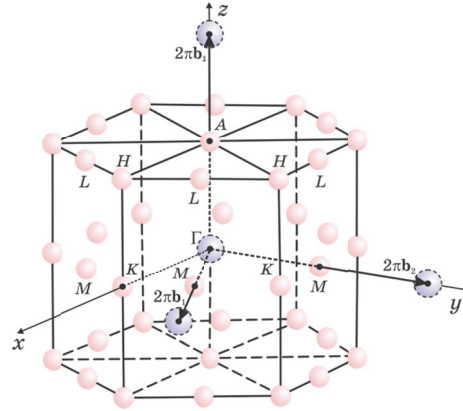
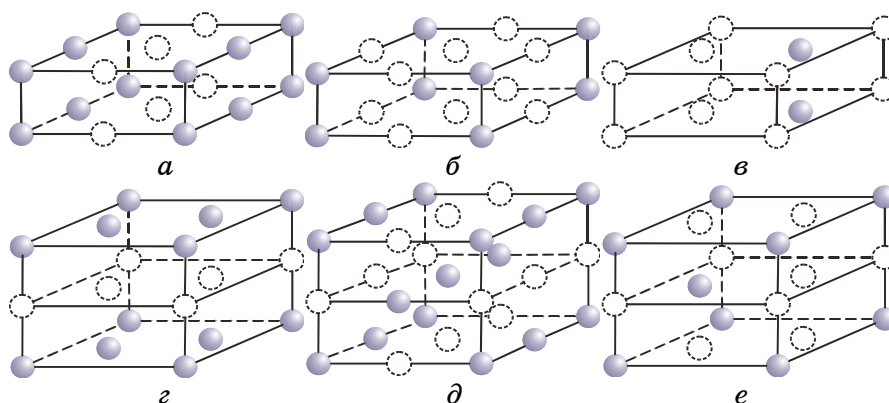


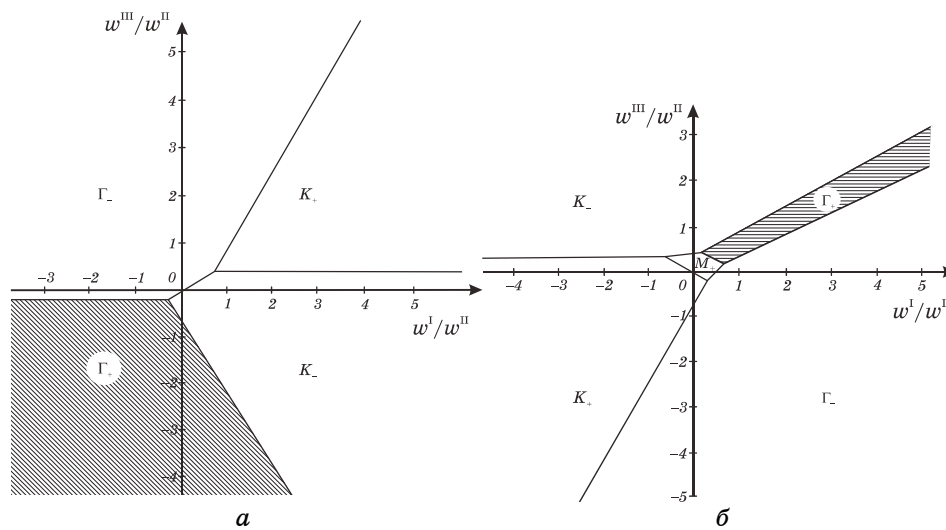
Рис. 3.4. Перша ВЗ оберненого простору гексагональної ґратниці;  $K$ ,  $A$ ,  $M$ ,  $L$ ,  $H$  — точки високої симетрії на її поверхні, а  $\Gamma$  — її центр. (Через  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  позначено основні вектори трансляції оберненої ґратниці.)

**ТАБЛИЦЯ 3.1.** Первинні розв'язки системи рівнянь рівноваги та відповідні їм типи надструктур.

№ П/П	Розв'язки рівнянь рівноваги	Тип (над)структури
1	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{2} \eta_{M_+} \cos(\pi H_1)$	рис. 3.5, а (рис. П22 [306])
2	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{4} \tilde{\eta}_{M_+} \{ \cos(\pi H_1) + \cos(\pi H_2) + \cos[\pi(H_1 + H_2)] \}$	рис. 3.5, б (рис. П25 [306])
3	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{2}{3} \eta_{K_+} \cos\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right]$	рис. 3.5, в (рис. П1 [306])
4	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{2} \eta_{A(\Gamma_-)} \cos(\pi H_3)$	рис. 3.5, г (рис. П2 [306])
5	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{2} \eta_L \cos(\pi H_1) \cos(\pi H_3)$	рис. 3.5, д (рис. П23 [306])
6	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} - \frac{1}{3} \tilde{\eta}_{K_+} \cos\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right] \mp \frac{\sqrt{3}}{3} \eta_{H(K_-)} \sin\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right] \cos(\pi H_3)$	рис. 3.5, е (рис. П5 [306])

**Рис. 3.5.** Первинні надструктури втілення (атоми  $Me'$  й  $Me''$  займають «міжвузля»  $\circ$  і  $\bullet$  відповідно) [306].

В розчині з параметрами з областей « $K_+$ » і « $K_-$ » можуть формуватися впорядковані розподіли атомів  $Me'$  й  $Me''$  за «домінантними» концентраційними хвилями, що «генеруються»  $K$ - чи  $H$ -зіркою відповідно. Розчин з енергетичними параметрами взаємодій із областей « $\Gamma_+$ » і « $M_+$ » характеризується схильністю втілених атомів до кластероутворення «за  $\Gamma$ -зіркою» або ж до формування впорядкованих роз-



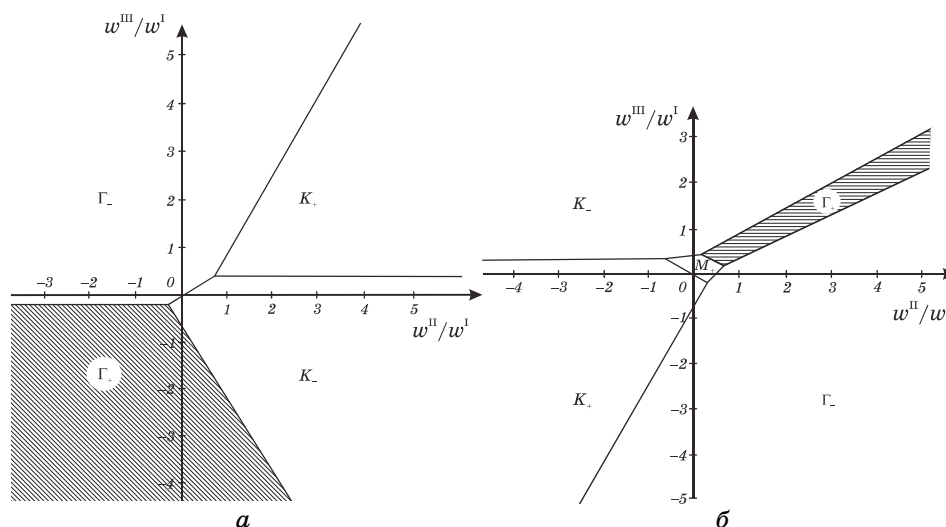
**Рис. 3.6.** Области допустимих значень енергетичних параметрів  $w^I/w^{II}$  і  $w^{III}/w^{II}$ , за яких забезпечується найбільша енергетична вигідність відповідних (термодинамічно стійких щодо антифазних зсувів) розподілів підсистеми атомів розчину втілення з центрально-симетричними і короткосяжними міжатомовими взаємодіями ( $w^r = 0$  для  $r = IV, V, \dots$ ) на гексагональній підґратниці (а — для  $w^{II} > 0$ ; б — для  $w^{II} < 0$ ).

поділів за «домінантними» концентраційними хвилями, що «генеруються»  $M$ -зіркою хвильового вектора [306]. Зокрема, видно, що появи надструктур, зображених на рис. 3.5, а, б, д, при  $w^I > 0$  (відштовхування в першій координаційній сфері) і надструктури, зображеної на рис. 3.5, д, при  $w^I < 0$  (притягання в першій сфері) неможливо пояснити при врахуванні взаємодій атомів лише в трьох перших координаційних сферах.

Якщо ж у розчині  $(Me', Me'')B_2$  упорядкування металевих атомів із зниженням температури відбувається у два етапи ( $c_{Me'} \neq 1/2$ ), то на першому етапі утворюється структура типу  $Me'Me'B_4$  (рис. 3.5, з), а при подальшому зниженні температури стається її фазове перетворення типу лад-лад у низькотемпературну структуру. На рисунках 3.8, а, б, в схематично показано деякі можливі типи вторинних надструктур (зі стехіометріями  $c_{Me'}^{st} = 1/6, 1/3, 1/2$  відповідно), яких передбачено статистично-термодинамічною аналізою вторинних точок розгалуження системи рівнянь (3.11) стосовно їх первинних розв'язків з табл. 3.1 (див. також [306]).

Отже, із застосуванням моделю кінетики атомового впорядкування в (мета)стабільних твердих розчинах типу  $(Ti, W)B_2$  проаналізовано виявлену залежність інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів від часу відпалювання для різних хвильових

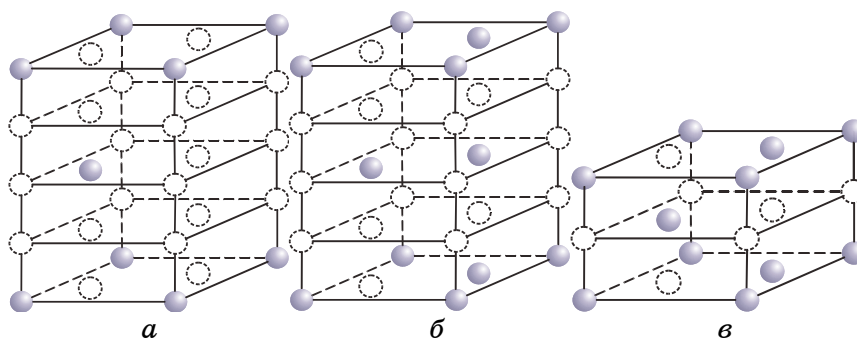




**Рис. 3.7.** Те ж саме, що й на рис. 3.6, але для допустимих значень енергетичних параметрів  $w^{\text{II}}/w^{\text{I}}$  і  $w^{\text{III}}/w^{\text{I}}$  (а — для  $w^{\text{I}} > 0$ ; б — для  $w^{\text{I}} < 0$ ).

векторів  $\mathbf{k}$  з врахуванням її залежності від температури конденсації речовини у нестехіометричну кристалічну сполуку  $\text{C}_{32}(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  в квазібінарній системі  $\text{W}_2\text{B}_5\text{--TiB}_2$ .

Дослідження кінетики встановлення рівноважного стану нестехіометричної кристалічної сполуки  $\text{C}_{32}(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  засвідчило, що цей релаксаційний процес здійснюється в основному через дифузію металевих йонів. Показано, що швидкість цього процесу є різною (для різних точок оберненого простору). Одержані дані про швидкість релаксації інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів (в основному на металевих йонах) для різних точок оберненого



**Рис.3.8.** Схематичні зображення вторинних надструктур втілення (атоми  $\text{Me}'$  й  $\text{Me}''$  займають «міжвузля»  $\odot$  і  $\bullet$  відповідно) [306].

простору свідчать на користь не лише вакансійного механізму дифузії. Ці ж дані можна використати для модельного визначення ймовірностей перескоків металевих йонів в елементарних актах дифузії. Такі акти здійснюються в основному як перескоки не лише на найближчу віддаль. Саме відмінність температурно-часових залежностей інтенсивностей розсіяння для різних хвильових векторів  $\mathbf{k}$  (в середині першої Бріллюєнової зони гексагональної ґратниці), що напевно обумовлено дифузним розсіянням хвиль на концентраційних неоднорідностях, зміни яких з температурою сягають декількох координатних сфер, є свідченням того, що кінетика релаксації квазибінарної сполуки (через розшарування) за невисоких температур забезпечується не лише домінуючим вакансійним механізмом, як при підвищених температурах, а й кільцевим тощо, завдяки стрибкам металевих атомів і за межі першої координатної сфери.

Методом статичних концентраційних хвиль передбачено можливість різних типів упорядкованих структур у гексагональній підґратниці втілення в квазибінарних твердих розчинах типу  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  і визначено обмеження на параметри міжатомової взаємодії, що відповідають стабільності («вигідності») таких надструктур (хоча б за низьких температур), а також характер термодинаміки їх утворення.

#### 4. СТАТИСТИЧНО-ТЕРМОДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ МАГНЕТИЗМУ І РОЗМІРНОЇ НЕВІДПОВІДНОСТІ АТОМІВ У СТОПАХ ГЦК-Ni-Al, ЩО ВПОРЯДКОВАНІ ЗА НАДСТРУКТУРНИМ ТИПОМ $L1_2$

У розділі 2 було розглянуто результати застосування методи дифузного розсіяння різного типу хвиль для вивчення елементарних актів дифузії і визначення кінетичних характеристик для стопів ГЦК-Ni-Al. У цьому розділі проаналізуємо способи оцінювання енергетичних параметрів тих стопів. Ці енергетичні параметри — Фур'є-компоненти енергій «змішання»  $\{\tilde{w}(\mathbf{k})\}$  — використовуються для обчислення вільної енергії і деталізації діаграми рівноваг фаз. Зазначимо, що експериментальне визначення діаграми рівноваг являє собою складне й трудомістке завдання. Теоретичний розрахунок діаграми рівноваг уможливорює скоротити об'єм експериментальної роботи, звівши її до вивчення обмеженої кількості характерних стопів у заданих температурних інтервалах. Порівнянням такого розрахунку з надійними експериментальними даними перевіряється правильність моделей і апроксимацій, що лежать в основі теорії. Воно є необхідним для розвитку й використання теорії, а також для з'ясування закономірностей і механізмів формування фаз і побудови різних типів діаграм рівноваг. Теоретичний розрахунок також може бути аргументом на користь тієї або іншої діаграми за наявності суперечливих експериментальних даних. Для розрахунку діаграм рівноваг магнетних стопів типу ГЦК-Ni-Al необхідно мати вираз для вільної енергії твердого розчину,

у якому було би враховано внесок обмінної взаємодії моментів, а також знати чисельні значення енергетичних параметрів, що входять у цей вираз. Для здійснення цієї програми для ГЦК-Ni-Al маємо застосувати відповідну розрахункову методику й одержати такий вираз для вільної енергії стопу, у якому було б акуратно враховано магнетну складову вільної енергії (поряд з «електрохімічним» та «деформаційно-індукованим» внесками), що дозволило б за допомогою оцінених за наявними експериментальними даними значень енергетичних параметрів  $\{\tilde{w}(\mathbf{k})\}$  виконувати конкретні чисельні розрахунки (вільної енергії, параметрів далекого порядку, намагнетованості тощо). Таку методику було намічено ще в [309–312] на основі результатів статистичної теорії порядку заміщення [52, 67, 68, 79, 90, 91, 119–127, 129].

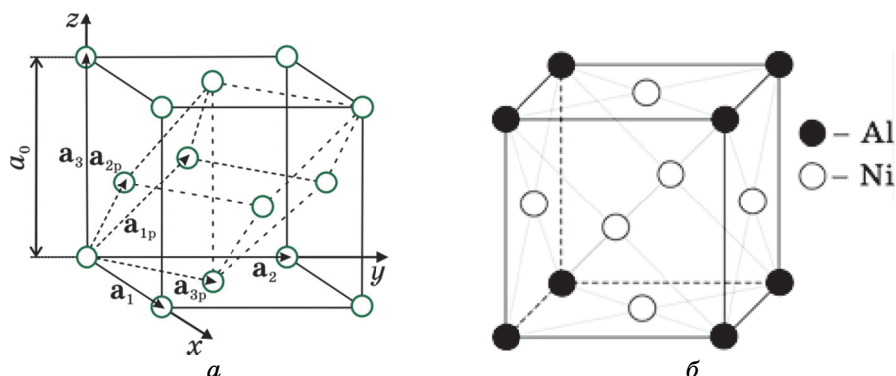
#### 4.1. Термодинаміка магнетних стопів із ГЦК-ґратницею, що впорядковуються за надструктурним типом $L1_2$

Високотемпературна стабільність фізико-механічних властивостей [161, 290, 291] стопів ГЦК-Ni-Al забезпечила перспективність їх застосування як багатофункціональних матеріалів сучасної техніки. Основну увагу дослідників їх зосереджено на вивченні фазових перетворень та встановленні взаємозв'язку між мікроскопічними параметрами стопів Ni-Al (просторовий розподіл атомів, магнетних моментів, дефектів і їхніх комплексів та ін.) з макроскопічними властивостями й експлуатаційними характеристиками. Очевидно, що властивості стопів залежать від міжатомових взаємодій (енергій «змішання») і термодинамічних потенціалів (Гіббсових енергій) фаз та їх конкуренції. З точки зору фізики твердого тіла стопи ГЦК-Ni-Al являють собою унікальний об'єкт досліджень з вивчення енергетичних параметрів міжатомових взаємодій різної «природи». Зокрема, за рахунок некомпенсованого магнетного моменту атомів Ni магнетній області діаграми станів стопів ГЦК-Ni-Al для  $c_{Al} \cong 0-0,25$  [178] відповідає магнетна міжатомова взаємодія, природа якої обумовлена ненульовими значеннями обмінних «інтегралів». У парамагнетній області міжатомова взаємодія в стопах є суто парамагнетною і складається з «електрохімічної» (що має електростатичну («Кулонову») природу) і «пружньо-індукованої» («деформаційної», що виникає через розмірний незбіг атомів домішки Al і матриці Ni) взаємодій. Магнетна та «електрохімічна» взаємодії атомів є короткосяжними (й прямими за відсутності впливу зонного магнетизму (колективізованих електронів) стосовно першої), а «деформаційна» є далекосяжною й квазіосцилювальною в їх залежності від міжатомової віддалі. Сума зазначених енергетичних внесків дає повну енергію «змішання» атомів стопу, а її температурно-концентраційна залежність разом з конфігураційними частинами вільних енергій фаз визначає усі термодинамічно рівноважні й кінетичні параметри стопу.

Очевидно, що знання інформації про них уможливить розв'язати цілий ряд задач, пов'язаних з прогнозою та аналізою високотемпературної стабільності стопу, дефектоутворення та міграції дефектів, фазових перетворень магнетної й атомової підсистем і їх взаємозв'язком. Але, незважаючи на значну кількість праць з дослідження рівноважних і кінетичних характеристик стопів ГЦК-Ni-Al, в науковій літературі не було оприлюднено самоузгодженої статистично-термодинамічної аналізи параметрів міжатомових взаємодій у них залежно від температури та складу. Також був відсутній статистично-термодинамічний модель з явним урахуванням розмірної невідповідності атомів компонентів, магнетного порядку й його зв'язку з атомовою підсистемою розчину.

Згідно з експериментальною діаграмою станів стопів Ni-Al (рис. 1.3) [16] формуються наступні «рівноважні» макроскопічні фази: розупорядковані тверді розчини на основі  $A1(\text{ГЦК})\text{-Ni(Al)}$ , упорядковані (інтерметалеві) кубічні  $L1_2(\text{ГЦК})\text{-Ni}_3\text{Al}$  і  $B2(\text{ОЦК})\text{-NiAl}$ , гексагональна  $D5_{19}\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ , ромбічна  $D0_{11}\text{-NiAl}_3$  структури і (над)структури більш високого рангу  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  (структурного типу  $\text{Pt}_5\text{Ga}_3$ ) й  $\text{Ni}_2\text{Al}$  (типу  $\text{I}_2\text{Cd}$ ). Особливістю зазначених упорядкованих фаз є те, що вони зберігають високий ступінь атомового порядку (нерідко аж до температури топлення) [28, 30, 291, 313–319]. Ясно, що це зумовлено високими (за модулем) значеннями енергій «змішання», а також, як наслідок, особливим просторовим розподілом атомів компонентів і їх магнетних моментів у стопах з утворенням зазначених (над)структур. З іншого боку, через значну відмінність атомових розмірів компонентів і, як наслідок, значних локальних полів деформаційних спотворень середньої ГЦК-кристалічної ґратниці, стопи Ni-Al є схильними до ізоструктурного розпаду (для  $c_{\text{Al}} > 0,1\text{--}0,12$ ) [29, 316–319]. Тому постає інтерес до оцінювання тієї складової енергій «змішання», яка відповідає «пружньо-індукованій» взаємодії домішкових атомів.

Наразі розглянемо рівняння, що описують далекий порядок і термодинамічні функції немагнетних стопів Ni-Al на основі ГЦК-ґратниці. Як це вже зазначалося вище (п. 1.2, п. 1.6), у таких стопах з неупорядкованим ГЦК-розчином конкурують впорядковані розчини зі структурою типу  $L1_2$  або (гіпотетично) зі структурою типу  $L1_0$ . Структура типу  $L1_2$  (рис. 4.1) характеризується надструктурними рефlekсами однієї зірки хвильового вектора: вони визначаються всіма трьома її променями  $\mathbf{k}_{x1} = 2\pi\mathbf{a}_x^* = (100)$ ,  $\mathbf{k}_{x2} = 2\pi\mathbf{a}_y^* = (010)$ ,  $\mathbf{k}_{x3} = 2\pi\mathbf{a}_z^* = (001)$ . Розглянемо вираз для одночастинкової функції  $P(\mathbf{R})$  — ймовірності знаходження атома Ni у  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  — вузлі (в базисі найкоротших векторів  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  трансляцій у взаємно перпендикулярних «кубічних» напрямках  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$ ,  $[0\ 0\ 1]$  ГЦК-ґратниці відповідно) у структурі  $L1_2$  ( $n_1, n_2, n_3$  — всілякі цілі й півцілі числа, але сума яких  $n_1 + n_2 + n_3$  дорівнює цілому числу):



**Рис. 4.1.** Умовна кубічна (обведена суцільною лінією) і примітивна (обведена пунктирною лінією) елементарні комірки для ГЦК-ґратниці (а); тут  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  й  $\mathbf{a}_{1p}$ ,  $\mathbf{a}_{2p}$ ,  $\mathbf{a}_{3p}$  — їх базисні вектори трансляції відповідно. Максимально впорядкована (за  $T=0$  К) надструктура заміщення типу  $L1_2$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  (б).

$P(\mathbf{R}) = c + \eta[\gamma_1 \exp(i\mathbf{k}_{x1} \cdot \mathbf{R}) + \gamma_2 \exp(i\mathbf{k}_{x2} \cdot \mathbf{R}) + \gamma_3 \exp(i\mathbf{k}_{x3} \cdot \mathbf{R})]$ ;  $c$  — атомово частка Ni;  $\eta$  — параметер далекого порядку у розподілі атомів заміщення по вузлах;  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  — симетрійні коефіцієнти, абсолютні значення яких пов'язані з нормуванням параметра далекого порядку [52, 125, 126]. Оскільки  $P(\mathbf{R})$  залежить від одного параметра далекого порядку  $\eta$ , то коефіцієнти  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  мають підбиратися так, щоб функція  $P(\mathbf{R})$  набувала тільки два різних значення на множині всіх  $N$  вузлів  $\{\mathbf{R}\}$  ГЦК-ґратниці. Цю умову на число значень, яких набуває функція  $P(\mathbf{R})$ , може бути справджено, зокрема, якщо  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$ ; тоді

$$P(n_1 n_2 n_3) = c + \eta \gamma (e^{i2\pi n_1} + e^{i2\pi n_2} + e^{i2\pi n_3}). \quad (4.1)$$

Ймовірність  $P(\mathbf{R})$ , що описується виразом (4.1), набуває наступних двох значень:

$$P(000) = c + 3\eta\gamma = P_I, \quad P\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) = P\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) = P\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right) = c - \eta\gamma = P_{II}. \quad (4.2)$$

Умови (4.2) означають, що структура типу  $L1_2$  описується двома нееквівалентними підмножинами вузлів. Визначивши коефіцієнт  $\gamma$  так, щоб у повністю впорядкованому стопі (коли за стехіометричного складу  $c = c^{\text{st}}$   $P(\mathbf{R})$  набуває лише два значення: 0 і 1)  $\eta \equiv 1$ , одержимо:  $c^{\text{st}} = 3/4$ ,  $\gamma = -1/4$  (у повністю впорядкованім стані атоми Ni розташовуються у вузлах підґратниць типу II ( $P(\mathbf{R}) \equiv P_{II} = 1$ ), а атоми Al — у вузлах підґратниці типу I ( $P(\mathbf{R}) \equiv P_I = 0$ )). Підставляючи (4.1) (з урахуванням (4.2) і значення  $\gamma = -1/4$ ) в (1.19), маємо наступний вираз для конфігураційнозалежної частини вільної енергії немагнетного стопу у наближенні самоузгодженого поля:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta F_{\text{at}}^0}{k_B T N} &\cong \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2 \tilde{w}(\mathbf{0})}{2k_B T} + \frac{3\eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}_x)}{32k_B T} + \\
&+ \frac{1}{4} \left[ 3 \left( c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\
&\left. + \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \right]. \quad (4.3)
\end{aligned}$$

Перших три доданки справа в (4.3) складають конфігураційнозалежну внутрішню енергію  $\Delta U_{\text{at}}^0$  (1.24), інші — конфігураційнозалежну ентропійну частину  $\Delta S_{\text{at}}^0$  вільної енергії. Параметри  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$  в (4.3) є Фур'є-компонентами енергій «змішання» для структурного ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ) та надструктурного ( $\mathbf{k}_x$ ) хвильових векторів. Згідно з формулами (1.22) і (1.23) величини  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$  містять у собі енергії «змішання»  $w(\mathbf{r})$  для всіх міжатомових віддалей  $\mathbf{r}$  у ґратниці. Використовуючи (4.3) і умову рівності нулю першої похідної вільної енергії  $\delta \Delta F_{\text{at}}^0 / \delta \eta$ , маємо трансцендентне рівняння для визначення рівноважних значень параметра далекого порядку  $\eta$ :

$$\ln \frac{(1 - c - \eta/4)(c - 3\eta/4)}{(1 - c + 3\eta/4)(c + \eta/4)} \cong \frac{\eta}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}_x). \quad (4.4)$$

З умови ж  $\delta^2 \Delta F_{\text{at}}^0 / \delta \eta^2 = 0$  одержуємо рівняння для його точки біфуркації:

$$T_c \approx - \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}_x)}{k_B} c(1 - c), \quad (4.5)$$

де величина  $T_c$  — температура «втрати стабільності» неупорядкованого  $\alpha$ -твердого розчину щодо утворення (над)структури  $L1_2$ .

Наявність магнетизму стопу обумовлює зміну виразу (4.3) для вільної енергії, а також рівнянь (4.4) і (4.5). Як це зазначалося в п. 1.5, за температур, нижчих магнетної точки Кюрі  $T_c$ , до вільної енергії  $\Delta F_{\text{at}}^0$  (4.3) треба додати вільну енергію системи спінів  $\Delta F_{\text{magn}}^0 = \Delta U_{\text{magn}}^0 - T \Delta S_{\text{magn}}^0$ , а до енергій «змішання»  $w(\mathbf{r})$  — додати енергії «змішання»  $w_{\text{magn}}(\mathbf{r})$ , пов'язані з обмінною взаємодією спінів «магнетних» атомів.

За довідковими даними (п. 1.5) про величини магнетних моментів атомів, які складають стопи Ni–Al, в тому числі ті, що є упорядкованими і стехіометричними за складом, лише атоми Ni мають магнетні моменти  $0,604\mu_B$  або за іншими даними —  $0,616\mu_B$ ; їх оцінюють з експериментів щодо намагнетованості насичення або за методом магнетного пружного розсіяння поляризованих нейтронів [178, 320–323]); Al — слабо парамагнетний. Врахуємо цей факт у формулі для вільної енергії системи взаємодіючих спінів, яка ґрунтується на Гай-

зенберґовому моделю локалізованих спінів (але нехтує магнетизмом колективізованих електронів [179–181, 321, 322] при  $T > 0$  К). За цим моделю Гамільтоніян спінової підсистеми такий:

$$\hat{H}_{sp} \approx \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} J_{NiNi}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (\hat{S}_{\mathbf{R}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{R}'} ) c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}, \quad (4.6)$$

де  $J_{NiNi}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — обмінний «інтеграл» двох йонів Ni, розташованих у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$ ;  $\hat{S}_{\mathbf{R}}$ ,  $\hat{S}_{\mathbf{R}'}$  — оператори повного спіну у вузлах  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{R}'$  відповідно;  $c_{\mathbf{R}}$  — випадкова величина (1.4), що дорівнює 1 або 0 залежно від того, перебуває у вузлі  $\mathbf{R}$  атом Ni чи атом Al. Множник  $c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}$  в (4.6) враховує той факт, що внесок в обмінну енергію системи спінів дають лише пари йонів Ni. Усереднення (4.6) по усіх спінових орієнтаціях у вузлах  $\{\mathbf{R}\}$  призводить до модельного конфігураційнозалежного Гамільтоніану:

$$H_{sp} = \langle \hat{H}_{sp} \rangle_{sp} \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} J_{NiNi}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle (\hat{S}_{\mathbf{R}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{R}'}) \rangle_{sp} c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}, \quad (4.7)$$

де  $\langle (\dots) \rangle_{sp} = \text{Tr} [(\dots) \exp(-\hat{H}_{sp}/(k_B T))] / \text{Tr} \exp(-\hat{H}_{sp}/(k_B T))$  — середнє за (відповідним до зовнішніх умов) термодинамічним ансамблем взаємодіючих спінів. В наближенні Вейссового «молекулярного» (по суті середнього самоузгодженого) поля

$$\langle (\hat{S}_{\mathbf{R}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{R}'}) \rangle_{sp} \cong \left( \langle \hat{S}_{\mathbf{R}} \rangle_{sp} \cdot \langle \hat{S}_{\mathbf{R}'} \rangle_{sp} \right) \cong s_{Ni}^2 \sigma^2 (1 - \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}); \quad (4.8)$$

$\langle \hat{S}_{\mathbf{R}} \rangle_{sp} \equiv s_T$  — усереднений спіновий момент, що припадає на йон Ni з повним спіновим числом  $s_{Ni}$ , а  $\sigma \equiv s_T/s_{Ni}$  — зведена намагнетованість стопу даного складу за температури  $T$ ;  $\delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}$  — Кронекерів символ. По-перше, в (4.8) припущено слабкість кореляції орієнтацій спінових моментів, локалізованих на атомах Ni у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$ ; що стосується орбітальних моментів, то вони вважаються «виключеними» (в умовах хоча б слабкої внутрішньокристалічної магнетної анізотропії в орієнтації магнетних моментів йонів Ni відносно деякої кристалографічної вісі ґратниці, вздовж якої направимо й Декартову вісь  $Oz$ ; через це в стопі значення фактору Лянде  $g$  спектроскопічного розщеплення для Ni не сильно відрізняється від «спінового» значення 2). По-друге, в (4.8) розглянуто випадок однорідного (без домен) спонтанного феромагнетного порядку спінів з «ненульовими» проєкціями на виділений напрямок  $Oz$   $\{S^z(\mathbf{R})\}$  (власними значеннями операторів  $\{\hat{S}_{\mathbf{R}}^z\}$ ) та середніми значеннями операторів  $\{\hat{S}_{\mathbf{R}}^x\}$  і  $\{\hat{S}_{\mathbf{R}}^y\}$  такими, що дорівнюють нулю. До того ж обрано наближення, яке відповідає Боровому моделю, де дозволені

значення квадрата моменту кількості руху оболонки  $\propto \ell^2$ , а не  $\propto \ell(\ell+1)$  ( $\ell$  — орбітальне квантове число). Наразі обмежимося цими «середньопольовими» припущеннями, хоч вони й переоцінюють роль і значення «локалізованої» природи феромагнетизму у взаємочині моментів йонів Ni, особливо на малих відстанях між ними, де дається взнаки «фрустрація» в розподілі орієнтацій спінів (через вплив зонного магнетизму, а саме, Кулонове відштовхування електронів з протилежними напрямками спінів, які знаходяться поблизу одного й того ж вузла, де локалізований йон Ni, чи навіть на сусідніх вузлах).

Підстановка (4.8) в (4.7) і застосування також наближення самоузгодженого поля (1.15), призводить до виразу для магнетної внутрішньої енергії:

$$\Delta U_{\text{magn}}^0 \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\text{NiNi}} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}'), \quad (4.9)$$

де  $P(\mathbf{R})$  визначаються формулою (4.1). Складанням магнетної внутрішньої енергії  $\Delta U_{\text{magn}}^0$  (4.9) із внутрішньою енергією  $\Delta U_{\text{at}}^0$  (перший доданок в (1.19)) одержуємо повну конфігураційнозалежну частину внутрішньої енергії стопу:

$$\Delta U_{\text{conf}}^0 = \Delta U_{\text{at}}^0 + \Delta U_{\text{magn}}^0 \cong \Delta H_0^{\text{NiAl}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w_{\text{tot}} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}'). \quad (4.10)$$

$$w_{\text{tot}} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') = w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + J_{\text{NiNi}} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \quad (4.11)$$

набувають змісту повних енергій «змішання»;  $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — енергії «змішання» атомів Al та Ni в парамагнетному стані стопу ГЦК-Ni-Al. Врахування магнетизму у виразі для внутрішньої енергії зводиться до заміни  $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \rightarrow w_{\text{tot}} (\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ , а, отже, і до заміни відповідних Фур'є-компонент  $\tilde{w}(\mathbf{k}) \rightarrow \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ , де

$$\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2; \quad (4.12)$$

Фур'є-компонента  $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$  енергій «змішання»  $\{w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$  відповідає парамагнетному стану;  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  — Фур'є-компонента обмінних «інтегралів»  $\{J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ . Таким чином, враховуючи магнетизм у виразі для внутрішньої енергії, можна у формулах (4.3)–(4.5) замінити величину  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  на  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ .

У наближенні Вейссового «молекулярного» поля магнетна ентропія  $\Delta S_{\text{magn}}^0$  визначається як ентропія системи невзаємодіючих спінових моментів, сума яких є заданою й дорівнює  $N_{\text{Ni}} s_{\text{Ni}} \sigma = N_{\text{Ni}} s_T$ . Величина  $N_{\text{Ni}} s_T$  визначає повну намагнетованість стопу  $M_T$  за температури  $T$ :

$$M_T = N_{\text{Ni}} s_T \mu_B g, \quad (4.13)$$



де  $N_{\text{Ni}}$  — загальне число атомів Ni,  $\mu_B$  — Борів магнетон,  $g \cong 2,0$ . Випадок  $s_{\text{Ni}} = 1/2$  відповідає такому (Ізінговому) моделю стопу Ni–Al, у якому кожен магнетний атом Ni має один неспарований («магнетний») електрон зі спіном «вгору» або зі спіном «униз». Такий модель стопу вже використовувався в багатьох роботах (наприклад, в [142–145]). Відповідний вираз для магнетної ентропії  $\Delta S_{\text{magn}}^0$  має вигляд (див. [156] для випадку  $c = c_{\text{Ni}} = 1$ ):

$$\Delta S_{\text{magn}}^{0\frac{1}{2}} \cong -k_B N_{\text{Ni}} \left( \frac{1+\sigma}{2} \ln \frac{1+\sigma}{2} + \frac{1-\sigma}{2} \ln \frac{1-\sigma}{2} \right). \quad (4.14)$$

Явний вираз для магнетної ентропії системи моментів зі спіновими числами  $s_{\text{Ni}} = 1$  було одержано С. В. Семеновською [311] (а також Г. Інденом [149, 150]) з врахуванням правила «квантування», за яким у кожному з  $N_{\text{Ni}}$  вузлів  $\{\mathbf{r}\}$ , де розташований атом Ni, проекція спіну  $S_{\mathbf{r}}^z$  на виділений напрямок намагнетованості (нехай  $Oz$ ) набуває одне з трьох значень: 1, 0, –1. Так, у загальному визначенні ентропії

$$\Delta S_{\text{magn}}^0 = k_B \ln \Gamma_{\text{magn}} \quad (4.15)$$

число способів  $\Gamma_{\text{magn}}$  просторового розподілу  $N_{\text{Ni}}$  спінових моментів з різними допустимими проекціями по  $N_{\text{Ni}}$  вузлах ґратниці, за яких повна намагнетованість стопу  $M_T$  (4.13) є заданою величиною, для невзаємодіючих моментів визначається як

$$\Gamma_{\text{magn}} \approx \sum_{S_{\mathbf{r}_1}^z} \sum_{S_{\mathbf{r}_2}^z} \dots \sum_{S_{\mathbf{r}_{N_{\text{Ni}}}}^z} \delta \left( \sum_{\mathbf{r} \in \{\mathbf{R}\}_{\text{Ni}}} S_{\mathbf{r}}^z - N_{\text{Ni}} s_T \right), \quad (4.16)$$

де кожна сума  $\sum_{S_{\mathbf{r}}^z}$  містить три доданки, що відповідають  $S_{\mathbf{r}}^z = +1, 0,$

–1, а  $\sum_{\mathbf{r} \in \{\mathbf{R}\}_{\text{Ni}}} S_{\mathbf{r}}^z$  являє собою суму всіх проекцій спінів на обраний на-

прямок намагнетованості. Використання інтегрального представлення дельта-символу  $\delta(\xi)$ , що дорівнює одиниці, коли  $\xi = 0$ , і нулю, коли  $\xi \neq 0$ , уможливорює переписати (4.16) у вигляді:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{magn}} &\cong \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sum_{S_{\mathbf{r}_1}^z} \sum_{S_{\mathbf{r}_2}^z} \dots \sum_{S_{\mathbf{r}_{N_{\text{Ni}}}}^z} e^{i\theta \left( \sum_{\mathbf{r} \in \{\mathbf{R}\}_{\text{Ni}}} S_{\mathbf{r}}^z - N_{\text{Ni}} s_T \right)} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-i\theta N_{\text{Ni}} s_T} e^{N_{\text{Ni}} \ln(1+2\cos\theta)} \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{N_{\text{Ni}} \Psi(\theta)} \end{aligned} \quad (4.17)$$

(тут використано й ту обставину, що  $\sum_{S_{\mathbf{r}}^z=-1}^{+1} e^{i\theta S_{\mathbf{r}}^z} = e^{-i\theta} + 1 + e^{i\theta} = e^{\ln(1+2\cos\theta)}$ ).

Позаяк функція  $\psi(\theta) = -i\theta s_T + \ln(1 + 2\cos\theta)$  є аналітичною, інтеграл в (4.17) розраховується за методом перевалу, тобто можна записати:

$$(2\pi)^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} e^{N_{\text{Ni}}\psi(\theta)} d\theta \cong e^{N_{\text{Ni}}\psi(\theta_s)} \quad (\text{з асимптотичною точністю до } O(N_{\text{Ni}}^{-1})), \text{ де } \theta_s$$

— точка перевалу; для неї маємо (за визначенням з умови екстремуму

$$\text{функції } \psi(\theta) \quad \{d\psi(\theta)/d\theta\}|_{\theta=\theta_s}=0): \quad -i\theta_s \equiv \gamma_s = \ln \frac{s_T + \sqrt{4 - 3s_T^2}}{2(1 - s_T)} \quad (\text{або ж}$$

$$s_T = \frac{2\text{sh}\gamma_s}{1 + 2\text{ch}\gamma_s} \text{ з іншого боку). Оскільки для } s_{\text{Ni}}=1 \quad s_T=s_{\text{Ni}}\sigma=\sigma, \text{ то із за-}$$

стосуванням (4.15)–(4.17) маємо:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{magn}}^{01} &\cong k_B N_{\text{Ni}} \psi(\theta_s) = k_B N_{\text{Ni}} \times \\ &\times \left[ \ln(8 - 6\sigma + 2\sqrt{4 - 3\sigma^2}) - (1 + \sigma) \ln(\sigma + \sqrt{4 - 3\sigma^2}) - (1 - \sigma) \ln(2 - 2\sigma) \right]; \end{aligned} \quad (4.18)$$

(використання формули (4.18) призводить до правильного вигляду рівняння для рівноважної відносної намагнетованості  $\sigma$ : для  $s_{\text{Ni}}=1$  температурна залежність такої намагнетованості також описується Бріллюєнською функцією; див. [126, 320, 321]).

Для побудови діаграми рівноваг фаз Ni–Al розрахунок вільної енергії має виконуватися для обох моделей стопу, що відповідають спіновим числам  $s_{\text{Ni}}$ , які дорівнюють 1/2 або 1. Але очікується, що перший модель ( $s_{\text{Ni}}=1/2$ ) є реалістичнішим для стопів на основі Ni, оскільки для чистого Ni  $\mu_{\text{Ni}} \cong 0,604\mu_B$  чи то  $0,616\mu_B$ . Загальна ентропія системи  $\Delta S_{\text{conf}}^0$  дорівнює сумі магнетної ентропії  $\Delta S_{\text{magn}}^0$  (формула (4.14) або (4.18)) і звичайної конфігураційнозалежної ентропії  $\Delta S_{\text{at}}^0$ , що фігурує у виразі (4.3).

На жаль, повний набір обмінних «інтегралів» невідомий навіть для найбільш вивчених феромагнетних тіл чистих металевих елементів: Ni, Fe, Co. Наявні експериментальні дані (зокрема, з мірювання спектрів спінових хвиль) уможливають у деякому наближенні оцінити лише величину обмінного «інтеграла»  $J_{\alpha\alpha'}(r_I)$  для найближчих сусідів  $\alpha$ – $\alpha'$ . Якщо у розрахунках використовувати це ж наближення, тобто припускати, що  $J_{\alpha\alpha'}(r_I) \neq 0$ ,  $J_{\alpha\alpha'}(r \geq r_{\text{II}}) \equiv 0$ , де  $r_I = a/\sqrt{2}$ ,  $r_{\text{II}} = a$  (для металевих сусідів  $\alpha$ – $\alpha'$ , схильних до феромагнетного зв'язку,  $J_{\alpha\alpha'}(r_I) < 0$ ), то можна вважати, що для ГЦК-ґратниці з параметром  $a$ :

$$\tilde{J}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{0}) \cong 12J_{\alpha\alpha'}(r_I) \cong -3\tilde{J}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}_X). \quad (4.19)$$

З (4.19) і (4.12) впливатиме, що, наприклад,

$$\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0}) \equiv \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2, \quad \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X) \equiv \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 / 3. \quad (4.20)$$

Експериментальне дослідження температурної та концентраційної залежностей величин  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$  і  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$  для стопів ГЦК-Ni-Al має показати, чи добре виконується наближення (4.19), згідно з яким обмінна взаємодія є істотною лише між найближчими сусідніми атомами Ni. Як це видно з (4.19) і (4.20), обмеження взаємодією лише найближчих сусідніх спінів зменшило б число енергетичних параметрів, пов'язаних з обмінною взаємодією: замість двох величин  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$  була б ключовою лише одна —  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ . Тоді загальне число енергетичних параметрів, що визначають вільну енергію немагнетного стопу Ni-Al, який впорядкований за типом  $L1_2$ , дорівнювало б трьом:  $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})$ ,  $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X)$  і  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) \equiv -3\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \equiv 12J_{\text{NiNi}}(r_1)$ . Перші два параметри можна оцінити за даними дифракційних експериментів, зокрема, за методом дифузного розсіяння променів (формула (1.25)). Задля оцінювання  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$  можна скористатися літературними даними про концентраційну залежність температури Кюрі для досліджуваних стопів або результатами мірянй енергій спінових хвиль для малих  $\mathbf{k}$  (див. подробиці у наступному підрозділі).

З використанням (4.3), (4.10), (4.14) або (4.18) спочатку складемо вираз для конфігураційнозалежної частини вільної енергії магнетного стопу Ni-Al, що впорядковується за типом  $L1_2$ , в рамках наближення (4.20): якщо  $s_{\text{Ni}} = 1/2$ , то

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{conf}}^0}{k_B T N} &\equiv \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2}{2k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right] + \\ &+ \frac{3\eta^2}{32k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \frac{1}{3} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right] + c \left[ \frac{1+\sigma}{2} \ln \frac{1+\sigma}{2} + \frac{1-\sigma}{2} \ln \frac{1-\sigma}{2} \right] + \\ &+ \frac{1}{4} \left[ 3 \left( c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\ &\left. + \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \right]; \quad (4.21) \end{aligned}$$

якщо ж  $s_{\text{Ni}} = 1$ , то

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{conf}}^0}{k_B T N} &\equiv \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2}{2k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right] + \\ &+ \frac{3\eta^2}{32k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \frac{1}{3} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right] + \\ &+ c \left[ (1-\sigma) \ln(2-2\sigma) + (1+\sigma) \ln(\sigma + \sqrt{4-3\sigma^2}) - \ln(8-6\sigma+2\sqrt{4-3\sigma^2}) \right] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{4} \left[ 3 \left( c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\ \left. + \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \right]. \quad (4.22)$$

Із застосуванням (4.21) чи (4.22) в умовах рівності нулю перших похідних вільної енергії  $\delta \Delta F_{\text{conf}}^0 / \delta \eta$  і  $\delta \Delta F_{\text{conf}}^0 / \delta \sigma$  одержуємо систему двох рівнянь для визначення рівноважних значень параметра далекого атомового порядку  $\eta^{\text{eq}}$  і зведеної намагнетованості  $\sigma^{\text{eq}}$ . Перше рівняння пристає з (4.4) із заміною в ньому  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X) \rightarrow \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$  і врахуванням (4.20). Друге рівняння для зведеної самочинної намагнетованості  $\sigma$  має різні вигляди для  $s_{\text{Ni}} = 1/2$  і  $s_{\text{Ni}} = 1$ :

$$\ln \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \cong - \frac{\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{2k_B T} \left[ 1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \sigma \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1/2); \quad (4.23)$$

$$\ln \frac{\sigma + \sqrt{4 - 3\sigma^2}}{2(1 - \sigma)} \cong - \frac{\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{k_B T} \left[ 1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \sigma \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1). \quad (4.24)$$

За точками розгалуження рівнянь (4.23) та (4.24) одержуємо для температур Кюрі:

$$T_C \cong - \frac{\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{4k_B} \left[ 1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1/2); \quad (4.25)$$

$$T_C \cong - \frac{2\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{3k_B} \left[ 1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1). \quad (4.26)$$

Підставляння (4.25) і (4.26) у (4.23) і (4.24) відповідно дає:

$$\ln \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \cong \frac{2}{\tau} \sigma \quad (\text{для половинного спінового числа}), \quad (4.27)$$

$$\ln \frac{\sigma + \sqrt{4 - 3\sigma^2}}{2(1 - \sigma)} \cong \frac{3}{2\tau} \sigma \quad (\text{для одиничного спінового числа}), \quad (4.28)$$

де зведена температура  $\tau \equiv T/T_C$ . Рівнянню (4.28) можна надати й іншого вигляду:

$$\sigma \cong 2 \text{sh} \left( \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\tau} \right) \left[ 1 + \text{ch} \left( \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\tau} \right) \right]^{-1} \quad (\text{для одиничного спінового числа}). \quad (4.29)$$

Для  $c = 1$  і  $\eta^2 \leq 16(1 - c)^2$  рівняння (4.23) й (4.24) переходять у єдине спеціальне рівняння стану феромагнетика в теорії «молекуляр-

ного» поля, причім, рівноважна зведена спонтанна намагнетованість  $\sigma(\tau)$  виражається Бріллюєнською функцією [160].

Рівняння типу (4.4), (4.23), (4.24) та вирази (4.25), (4.26) наочно ілюструють взаємну залежність двох явищ: порядку атомів і спонтанної магнетованості. З них видно, що параметер далекого порядку  $\eta$  залежить від намагнетованості  $\sigma$ , спінового числа  $s_{\text{Ni}}$  і, принаймні,  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ . У свою чергу, намагнетованість  $\sigma$  і температура Кюрі  $T_c$  залежать від параметра  $\eta$  (неявним образом). Вираз (4.5) для температури «втрати стабільності» неупорядкованого  $\alpha$ -твердого розчину щодо утворення (над)структури типу  $L1_2 T_c$  у магнетній області діаграми станів набуває вигляд:

$$T_c \cong -c(1-c) \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 / 3 \right] / k_B. \quad (4.30)$$

Цей вираз також показує взаємозв'язок явищ атомового й магнетного порядків.

Співвідношення (4.21)–(4.24) можна застосовувати при розрахунках вільної енергії, параметра далекого порядку і намагнетованості фаз стопу ГЦК-Ni-Al. Для побудови діаграм рівноваг його фаз необхідно виразити вільну енергію (4.21) ((4.22)) через температуру  $T$  і склад  $c$ : знайдені за допомогою системи з двох рівнянь (4.23) ((4.24)) і (4.4) рівноважні значення  $\eta$ ,  $\sigma$  маємо підставити у вирази для вільної енергії (4.21), (4.22). До речі, розв'язки рівнянь (4.27) і (4.28) практично збігаються [126]; залежності рівноважних значень намагнетованості  $\sigma^{\text{eq}}(\tau)$  від зведеної температури  $\tau$ , розраховані за цими рівняннями, можна з високою точністю представити апроксимувальними функціями відповідно [311] (про інше наближення див. [320]):

$$\sigma^{\text{eq}}(\tau) \cong \sqrt{1-\tau} (1+0,73\tau) \quad (\text{для половинного спінового числа}), \quad (4.31)$$

$$\sigma^{\text{eq}}(\tau) \cong \sqrt{1-\tau} (1+0,648\tau) \quad (\text{для одиничного спінового числа}). \quad (4.32)$$

До того, обчислені значення  $\sigma^{\text{eq}}$  узгоджуються з експериментальними; ця узгодженість навіть трохи ліпше для половинного, аніж для одиничного спінового числа.

Дещо узагальнимо вищенаведений опис, знявши обмеження (4.19). Як це відомо (див. [109, 110] і бібліографію там), конфігураційнозалежну частину вільної енергії стопу типу  $L1_2$ -Ni-Al замість (4.21), (4.22) можна подати єдиним виразом у термінах Бріллюєнської функції [160, 320, 321]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{conf}}^0}{k_B T N} \cong & \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2}{2k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right] + \\ & + \frac{3\eta^2}{32k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \left[ 3 \left( c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\
& + \left. \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left( 1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \right] + \\
& - c \left[ \ln \operatorname{sh} \left( \left( 1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \right) y_{\text{Ni}}(\sigma) \right) - \ln \operatorname{sh} \left( \frac{y_{\text{Ni}}(\sigma)}{2s_{\text{Ni}}} \right) - y_{\text{Ni}}(\sigma) B_{s_{\text{Ni}}} (y_{\text{Ni}}(\sigma)) \right]. \quad (4.33)
\end{aligned}$$

Тут і надалі

$$\mathbf{k}_X = 2\pi a_0^{-1}(0; 0; 1), \quad 2\pi a_0^{-1}(0; 1; 0) \text{ або } 2\pi a_0^{-1}(1; 0; 0), \quad \mathbf{k}_\Gamma = 2\pi a_0^{-1}(0; 0; 0) = \mathbf{0}; \\
y_{\text{Ni}}(\sigma) \equiv s_{\text{Ni}} H_{\text{eff}}(\sigma) / (k_B T) \quad (4.34)$$

є відношенням магнетної і теплової енергій, причім магнетне ділене визначається Вейссовим ефективним «молекулярним» полем  $H_{\text{eff}} = -g\mu_B \Gamma_{\text{NiNi}} \sigma$  ( $\Gamma_{\text{NiNi}}$  — коефіцієнт Вейссового «молекулярного» поля), що діє на кожен із спінів з боку усіх інших спінів, та залежить від значення  $s_{\text{Ni}}$  і лінійним чином від

$$\sigma \approx \langle \hat{S}_{\text{R}}^z \rangle_{\text{sp}} / s_{\text{Ni}} \quad (4.35)$$

— зведеної намагнетованости Ізінґового стопу ( $|\sigma| \leq 1$ ), а

$$B_{s_{\text{Ni}}} (y_{\text{Ni}}) = \left( 1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \right) \operatorname{cth} \left[ \left( 1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \right) y_{\text{Ni}} \right] - \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \operatorname{cth} \left[ \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} y_{\text{Ni}} \right] \quad (4.36)$$

— Бріллюєнова функція [160, 320, 321].

У наближенні середнього самоузгодженого («молекулярного») поля для магнетної підсистеми рівняння для рівноважної спонтанної намагнетованости стопу —

$$\sigma \cong B_{s_{\text{Ni}}} \left( \frac{s_{\text{Ni}} H_{\text{eff}}}{k_B T} \right), \quad (4.37)$$

З використанням (4.33) і умов рівності нулю перших похідних вільної енергії  $\delta \Delta F_{\text{conf}}^0 / \delta \sigma = 0$  (а це, власне, і є (4.37)) та  $\delta \Delta F_{\text{conf}}^0 / \delta \sigma = 0$  одержуємо в розгорнутому вигляді систему двох трансцендентних рівнянь для розрахунку рівноважних значень параметрів далекого порядку для магнетної ( $\sigma$ ) і атомової ( $\eta$ ) підсистем з урахуванням їх взаємозв'язку:

$$\sigma \cong B_{s_{\text{Ni}}} \left( -\frac{1}{ck_B T} \left[ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) c^2 + \frac{3}{16} \eta^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] s_{\text{Ni}}^2 \sigma \right), \quad (4.38)$$

$$\ln \frac{(1-c-\eta/4)(c-3\eta/4)}{(1-c+3\eta/4)(c+\eta/4)} \equiv \frac{\eta}{k_B T} \left[ \tilde{w}_{\text{prn}}(\mathbf{k}_X) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right]. \quad (4.39)$$

Стосовно точки біфуркації (4.5) чи (4.30) рівнянь типу (4.4) або ж (4.39) зазначимо, що стопи ГЦК-Ni-Al в інтервалі складів 22–27 ат. % Al за жодних температур не зазнають власне фазового перетворення лад-безлад (першого роду за симетрійною зміною  $A1 \leftrightarrow L1_2$ ), тобто точка упорядкування є *віртуально* вищою за точку топлення чи майже збігається з нею [28, 30, 313–315]: рідка фаза кристалізується безпосередньо у (взагалі-то нестехіометричну) структуру типу  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ , яка описується розподілом ймовірностей знайти атом Ni у вузлах  $\{\mathbf{R}\}$  за формулою (4.1). Нехай  $1 > c > 3/4$  для  $L1_2\text{-Ni-Al}$ . Якщо припустити, що «*низькотемпературний*» стан ГЦК-стопу Ni-Al ( $1 > c > 3/4$ ) характеризується максимальним для даної  $c$  параметром порядку  $\eta \approx 4(1-c)$ , то рівняння (4.38) набуде вигляду:

$$\sigma \equiv B_{s_{\text{Ni}}} \left( -\frac{1}{ck_B T} \left[ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) c^2 + 3(1-c)^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] s_{\text{Ni}}^2 \sigma \right). \quad (4.40)$$

Розвинення Бріллюєнової функції у ряд за степенями  $y_{\text{Ni}}$  (малого поблизу точки Кюрі  $T_C$  переходу магнетик-парамагнетик) є наступним [160, 320]:

$$B_{s_{\text{Ni}}}(y_{\text{Ni}}) \simeq \frac{s_{\text{Ni}} + 1}{3s_{\text{Ni}}} \left[ y_{\text{Ni}} + O(y_{\text{Ni}}^3) \right]. \quad (4.41)$$

Лінеаризація за (малим)  $\sigma$  рівняння (4.38) (чи (4.40)) з урахуванням (4.41) призводить до умови нетривіальності його розв'язку ( $\sigma \neq 0$ ) поблизу (знизу)  $T_C$ :

$$1 + \frac{A_{s_{\text{Ni}}}}{ck_B T_C} \left[ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) c^2 + \frac{3}{16} \eta^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] \equiv 0 \quad (4.42a)$$

або

$$1 + \frac{A_{s_{\text{Ni}}}}{ck_B T_C} \left[ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) c^2 + 3(1-c)^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] \equiv 0, \quad (4.42b)$$

де для  $s_{\text{Ni}} = 1/2$  і  $1$  відповідно  $A_{s_{\text{Ni}}} \equiv (s_{\text{Ni}} + 1)s_{\text{Ni}}/3 = 1/4$  та  $A_{s_{\text{Ni}}} \equiv (s_{\text{Ni}} + 1)s_{\text{Ni}}/3 = 2/3$ . З (4.42a) маємо вираз для температури Кюрі стопу  $L1_2\text{-Ni-Al}$ , що впорядковується:

$$T_C \equiv -A_{s_{\text{Ni}}} \left[ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) c^2 + 3\eta^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)/16 \right] / (k_B c); \quad (4.43a)$$

для максимально впорядкованого стопу з такою структурою конче-

нтраційна залежність точки Кюрі є наступною:

$$T_C \cong -A_{s_{Ni}} \left[ \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})c^2 + 3(1-c)^2 \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{k}_X) \right] / (k_B c). \quad (4.43б)$$

(Див. (4.25), (4.26).) Тоді рівняння (4.38) та (4.40) з врахуванням (4.43а) і (4.43б) відповідно перетворюються в одне спеціальне рівняння рівноважного стану для спонтанної намагнетованості [160, 320]:

$$\sigma \cong B_{s_{Ni}} \left( -\frac{s_{Ni}^2}{A_{s_{Ni}}} \frac{T_C}{T} \sigma \right), \quad (4.44)$$

що переходить у відомі рівняння [126] для визначення залежності зведеної спонтанної намагнетованості від зведеної температури  $T/T_C$  (див. також (4.27), (4.28)):

$$\left( \frac{1}{2\sigma} \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{-1} \cong \frac{T}{T_C}, \text{ якщо } s_{Ni} = 1/2; \quad (4.45а)$$

$$\frac{3\sigma}{2} \left[ \ln \frac{\sigma + \sqrt{4-3\sigma^2}}{2(1-\sigma)} \right]^{-1} \cong \frac{T}{T_C}, \text{ якщо } s_{Ni} = 1. \quad (4.45б)$$

Можна переконатися у прийнятності наступного достатньо хорошого наближеного аналітичного виразу для опису таких рівноважних залежностей (див. (4.31), (4.32)):

$$\sigma^{eq} \cong \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{1/2} \left( 1 + K \frac{T}{T_C} \right), \quad (4.46)$$

де  $K \approx 0,73$ , якщо  $s_{Ni} = 1/2$ , а якщо  $s_{Ni} = 1$ ,  $K \approx 0,648$  [311]. Стосовно підгінного коефіцієнта  $K$  зазначимо наступне: добір його має сенс виконувати з діапазону 0,5–0,74. Для  $K$ , менших за 0,5, залежність  $\sigma^{eq} = \sigma^{eq}(T/T_C)$  істотно відхиляється від чисельного розв'язку, а у випадку  $K$ , більших за 0,74, приблизна оцінка  $\sigma^{eq}$  може призводити до завищення значень (понад одиницю) у проміжній області температур.

Насамкінець нагадаємо, що формули (4.3), (4.21), (4.22) та (4.33) для вільної енергії було одержано в наближенні самоузгодженого поля, в якому не враховується кореляція у взаємному розташуванні атомів. На відміну від врахування кореляції в статистичній термодинаміці твердих розчинів лише в наближенні взаємодії найближчих атомів і для простих (над)структур, що описуються одним параметром далекого порядку [119, 129], у роботі [127] було одержано узагальнений вираз типу (1.28) (п. 1.4) для вільної енергії з врахуванням трьох кореляційних поправок, слухний для твердих розчинів будь-якої симетрії й з довільним радіусом міжатомової взає-



модії [126, 308]. При застосуванні його до випадку розчинів, що впорядковуються за типом  $L1_2$ , конфігураційнозалежна частина вільної енергії має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{conf}} \approx & \Delta F_{\text{conf}}^0 - \frac{1}{4k_B T} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w_{\text{tot}}^2(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) + \\ & + \frac{1}{12(k_B T)^2} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w_{\text{tot}}^3(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_2(\mathbf{R}_1) f_2(\mathbf{R}_2) + \right. \\ & \left. + 2 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w_{\text{tot}}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w_{\text{tot}}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) w_{\text{tot}}(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) \right\} - \dots; \end{aligned} \quad (4.47)$$

$\Delta F_{\text{conf}}^0$  — частина вільної енергії в наближенні самоузгодженого поля, яка визначається виразами (4.3) для парамагнетної області ( $\Delta F_{\text{conf}}^0 = \Delta F_{\text{at}}^0$ ) і (4.33) у феромагнетній області ( $\Delta F_{\text{conf}}^0 = \Delta F_{\text{at}}^0 + \Delta F_{\text{magn}}^0$ );  $f_1(\mathbf{R}) = P(\mathbf{R})(1 - P(\mathbf{R}))$ ,  $f_2(\mathbf{R}) = 1 - 2P(\mathbf{R})$ , ... [127]. Після підстановки виразу (4.1) для  $P(\mathbf{R})$  у (4.47) з'ясуємо, що у виразі

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{conf}} \approx & \Delta F_{\text{conf}}^0 - \frac{N \left[ \tilde{c}^2 \tilde{w}_2(\mathbf{0}) + \tilde{x}^2 \tilde{w}_2(\mathbf{k}_X) \right]}{4k_B T} + \frac{N}{12(k_B T)^2} \left\{ \left[ \tilde{c}^2 \tilde{w}_3(\mathbf{0}) + \tilde{x}^2 \tilde{w}_3(\mathbf{k}_X) \right] + \right. \\ & \left. + 2N^{-1} \left[ \tilde{c}^3 \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})]^3 + 3\tilde{c}\tilde{x}^2 \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})]^2 \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_X) \right] \right\} - \dots \end{aligned} \quad (4.48)$$

до основних енергетичних параметрів термодинаміки розчину додаються наступні:  $\tilde{w}_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w_{\text{tot}}^n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ . (Явний вигляд функцій  $\tilde{c} = \tilde{c}(c, \eta)$ ,  $\tilde{x} = \tilde{x}(c, \eta)$ ,  $\tilde{\tilde{c}} = \tilde{\tilde{c}}(c, \eta)$ ,  $\tilde{\tilde{x}} = \tilde{\tilde{x}}(c, \eta)$  визначається симетрією розподілу значень функції  $P(\mathbf{R})$  по вузлах для (над)структури  $L1_2$ .) В (4.48) суми беруться по всіх хвильових векторах  $\mathbf{k}$  першої  $BZ$ , дозволених циклічними крайовими умовами, і можуть бути зведені до інтегралів по першій  $BZ$ , що обчислюються із застосуванням ПК. З використанням умови мінімізації вільної енергії за параметром далекого порядку можна одержати трансцендентне рівняння для визначення його рівноважних значень, а також систему рівнянь для температури фазового перетворення лад-безлад  $T_K$  з врахуванням того, що останній відбувається із стрибком параметра порядку  $\Delta\eta|_{T_K}$  як фазовий перехід першого роду.

#### 4.2. Оцінювання чисельних значень параметрів обмінної взаємодії

Рівняння з попереднього підрозділу показують, що термодинамічні

властивості магнетних стопів, що впорядковуються за типом  $L1_2$ , у наближенні обмінної взаємодії лише найближчих сусідніх атомів Ni, визначаються чотирма енергетичними параметрами:  $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})$ ,

$$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X), \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}), \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X).$$

Як це зазначалося, Фур'є-компоненту енергій «змішання»  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  можна знайти у експерименті з дифузного розсіяння Рентгенових променів. Визначення  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  виконується за допомогою формули (1.25), що зв'язує величину  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  з інтенсивністю дифузного розсіяння, обумовленого близьким порядком за температури  $T$  і міряного в точці  $\mathbf{q} = \mathbf{B} + \mathbf{k}$  оберненого простору. При цьому виникають дві можливості. Якщо стан *рівноважного* близького порядку відповідає парамагнетній області діаграми стану ( $T > T_c$ ), величина  $\tilde{w}(\mathbf{k})$ , що фігурує в (1.25), являє собою  $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$ . Якщо ж стан *рівноважного* близького порядку відповідає феромагнетній області ( $T < T_c$ ), то величина  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  в (1.25) являє собою  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) + \tilde{w}_{\text{magn}}(\mathbf{k})$ .

Та параметри  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$  не є константами; у феромагнетному стані стопу величина  $\tilde{w}_{\text{magn}}(\mathbf{k}) = \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2$  залежить від температури й складу, насамперед, через квадрат намагнетованості. А через залежність обмінних «інтегралів»  $J_{\text{NiNi}}(r)$  від міжатомової віддалі (в тривимірній ґратниці  $J_{\text{NiNi}}(r) \propto 1/r^{9/2}$  [182]) неявна температурно-концентраційна залежність  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  внаслідок термічної й концентраційної ділятації ґратниці також може даватися знаки. Отже, залежно від температури формула (1.25) дозволяє оцінити або величину  $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$  (при  $T > T_c$ ), або  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$  (при  $T < T_c$ ). Різниця між цими двома величинами є значенням  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2$ , що відповідає нижчій температурі ( $T > T_c$ ). Ця обставина відкриває можливості для експериментального оцінювання величин  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  для різних  $\mathbf{k}$ . Оцінивши їх, можна було б знайти й обмінні «інтеграли»  $J_{\text{NiNi}}(r)$  для різних віддалей  $r$  у ґратниці. Це був би важливий результат (очевидно, недоступний для інших метод дослідження). Для виконання цього завдання треба здійснювати дуже різкі відгартювання стопу відносно магнетної області.

Щодо концентраційної залежності  $\sigma$ , нагадаємо, що за експериментальними даними феромагнетизм стопів Ni–Al спостерігається до  $\cong 25$  ат. % Al (п. 1.5, п. 4.1): середній атомовий магнетний момент  $\bar{\mu}(c) \cong 2s_{T=0\text{ К}}(c)\mu_B$  стопів Ni–Al [320–323] —

$$\bar{\mu}(c) \cong \begin{cases} 0,604\mu_B \text{ або } 0,616\mu_B (\text{Ni}) - 0,075\mu_B (\text{Ni}_3\text{Al}) & (1 \geq c \geq 0,75), \\ 0 & (0 \leq c \leq 0,75). \end{cases}$$

Ґрунтуючись на цих даних, величину  $s_{T=0\text{ К}}^2(c)$  можна представи-

ти у вигляді майже прямолінійної функції (Масонів графік [323]).

Величина магнетного енергетичного параметра  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_T^2$  залежить від спінового числа  $s_{\text{Ni}}$ , тобто вона може бути різною залежно від того, який із двох магнетних моделей стопу було прийнято при складанні виразу для конфігураційнозалежної магнетної ентропії  $\Delta S_{\text{magn}}^0$  (п. 4.1). Тому для порівняння і для оцінки адекватності того або іншого моделю величину  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_T^2$  корисно оцінювати й іншими способами, зокрема, за наявними даними експериментів стосовно енергії спінових хвиль (магنونів) за малих  $\mathbf{k}$  [182, 324, 325]. У рамках Гайзенбергового моделю енергія спінової хвилі  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$  дорівнює [320–323, 325, 326]  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = -s_T \sum_{\mathbf{r}} J_{\text{NiNi}}(\mathbf{r})(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) + d_{\text{an}}$ , де  $d_{\text{an}} \equiv g\mu_B H_{\text{an}}$  — малий параметер ( $< 0,1$  меВ), обумовлений магнетною анізотропією. При розвиненні енергії магنونів у ряд за малими  $\mathbf{k}$  маємо:

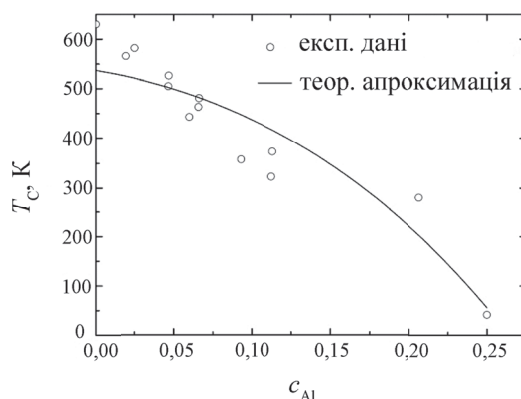
$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \approx D_{\text{SW}} k^2 (1 - \beta k^2 + \dots) + g\mu_B H_{\text{an}}. \quad (4.49)$$

Якщо узяти модель найближчих сусідів (4.19) і знехтувати величиною  $\beta k^2$  в (4.49) ( $\beta k^2 \ll 1$ ), для величини обмінної жорсткості у спін-хвильовій дисперсії (4.49) одержимо оцінку  $D_{\text{SW}} \approx -J_{\text{NiNi}}(r_1)s_T a^2$  ( $a$  — параметер ГЦК-кристалу), звідки для величин  $J_{\text{NiNi}}(r_1)$  і  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$  матимемо:

$$J_{\text{NiNi}}(r_1) \approx -\frac{D_{\text{SW}}}{s_T a^2} = -\frac{D_{\text{SW}}}{\sigma s_{\text{Ni}} a^2} \text{ та } \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2 \approx 12J_{\text{NiNi}}(r_1)s_{\text{Ni}}^2 \approx -\frac{12D_{\text{SW}}s_{\text{Ni}}}{a^2\sigma}. \quad (4.50)$$

В [324, 325, 327] за допомогою методи непружного розсіяння поляризованих теплових нейтронів або тривісної спектроскопії було побудовано дисперсійні криві для магنونів у чистому ніклі й одержано наступні значення магнетонних дисперсійних параметрів  $D_{\text{SW}}$  і  $\beta$ :  $D_{\text{SW}} \approx 374 \pm 20$  меВ·Å<sup>2</sup> і  $\beta \approx 0 \pm 1,0$  Å<sup>2</sup> [324] за кімнатної температури (295 К) (за даними [327] — 350 меВ·Å<sup>2</sup> при 505 К чи 430 меВ·Å<sup>2</sup>); за іншими даними  $D_{\text{SW}} \approx 400$  меВ·Å<sup>2</sup> [321] або 550 меВ·Å<sup>2</sup> [322]. (В цілому залежність  $D_{\text{SW}}(T)$  є спадною.) З іншого боку, для Ni<sub>3</sub>Al ( $a \approx 3,568$  Å) при 20,4 К  $D_{\text{SW}} \approx 85$  меВ·Å<sup>2</sup> [321, 322] (за даними високорозрізняльних мірянь намагнетованості полікристалічного зразка Ni<sub>3</sub>Al при 11,5 К [182]  $D_{\text{SW}} \approx 69,6(14)$  меВ·Å<sup>2</sup>). Зазначимо, що, наприклад, значенню  $D_{\text{SW}} \approx 430$  меВ·Å<sup>2</sup> відповідає  $J_{\text{NiNi}}(r_1) \approx -50$  меВ [327].

Величини  $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ ,  $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$  можна оцінити також завдяки оптимізаційній процедурі за допомогою літературних даних [175, 178–182, 292, 321–323] про залежність температури Кюрі  $T_c$



**Рис. 4.2.** Концентраційна залежність температури Кюрі  $T_C(c_{\text{Al}})$  магнетного фазового переходу у стопах ГЦК-Ni-Al.  $\circ$  — експериментальні дані (див. бібліографію в [40]); суцільна лінія — підгонкова крива (за формулою (4.436)).

про залежність температури Кюрі від концентрації атомів Al у стопі ГЦК-Ni-Al (рис. 4.2) було зроблено оцінку Фур'є-параметрів короткосяжної обмінної взаємодії моментів Ni  $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ ,  $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$ , а також відповідних значень обмінних «інтегралів»  $J_{\text{NiNi}}(r_I)$  і  $J_{\text{NiNi}}(r_{II})$  у прямому просторі в межах лише двох перших координаційних сфер. Таблиця 4.1 містить скориговані результати; видно, що для обох значень спінового числа  $s_{\text{Ni}} = 1/2$  і 1 обмінні «інтеграли» відповідають феромагнетному характеру взаємодії атомів Ni на віддалі радіуса I-ї координаційної сфери, а на віддалі радіуса II-ї сфери — антиферомагнетному.

Як це можна перевірити, значення  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$  (4.50), яких оцінюють за даними мірювання енергій магنونів за малих  $\mathbf{k}$ , трохи кра-

від складу. Оцінювання

$$A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}), A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$$

для  $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$  мають виконуватися з використанням формул (4.43) і застосуванням експериментальних значень  $T_C$ , одержаних як для частково упорядкованих стопів, так і для стопів з максимальним далеким порядком за заданих складів. У першому випадку у формулах (4.43а) величина  $\eta$  оцінюється приблизно, у другому випадку параметр далекого порядку  $\eta$  припускається рівним  $4(1 - c)$  (див. (4.436)).

У роботі [40] за експериментальними даними

**ТАБЛИЦЯ 4.1.** Фур'є-компоненти  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  ( $\mathbf{k} = \mathbf{0}, \mathbf{k}_X$ ) та відповідні їм Фур'є-оригінали  $J_{\text{NiNi}}(r_n)$  обмінних «інтегралів» взаємодії, що виникає між магнетними моментами атомів Ni у стопах ГЦК-Ni-Al для двох найближчих координаційних сфер ( $n = I, II$ ).

Спінове число	$\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ , меВ	$\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$ , меВ	$J_{\text{NiNi}}(r_I)$ , меВ	$J_{\text{NiNi}}(r_{II})$ , меВ
$s_{\text{Ni}} = 1/2$	-185,20	478,94	-41,51	52,15
$s_{\text{Ni}} = 1$	-69,45	179,60	-15,57	19,56

ще узгоджуються з оцінками  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$ , знайденими у відповідності до експериментальних точок Кюрі, для  $s_{\text{Ni}}=1/2$ . І хоча в цілому такі оцінки показують, що зазначені вище методи оцінювання магнетного енергетичного параметра  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$  узгоджуються між собою лише якісно, з них випливає, що модель локалізованих магнетних моментів, яка відповідає спіновому числу  $s_{\text{Ni}}=1/2$ , правильніше описує обмінну взаємодію в стопах ГЦК-Ni-Al, аніж модель, що відповідає  $s_{\text{Ni}}=1$ . Якісна узгодженість значення  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$ , обчисленого зі спектру спінових хвиль у моделю обмінної взаємодії тільки найближчих сусідів, з одного боку, зі значенням  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$ , оціненим за експериментальними точками Кюрі, що не містить у собі припущення про обмінну взаємодію лише найближчих сусідів, з іншого боку, вказує на більшу надійність останньої. (Як це видно з табл. 4.1, співвідношення (4.19) не є адекватними; скорше  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) \cong 12J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) + 6J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}})$ ,  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \cong -4J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) + 6J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}})$ .)

Для оцінювання Фур'є-компонент  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  «інтегралів» обмінної взаємодії для довільних точок  $\mathbf{k}$  оберненого простору скористаємося наближенням виразом їх через обчислені значення  $J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}})$  і  $J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}})$  у двох координатних сферах (табл. 4.1) в прямому просторі:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) \cong & 4J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) \left[ \cos\left(\frac{a_0}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{a_0}{2}k_y\right) + \cos\left(\frac{a_0}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{a_0}{2}k_z\right) + \right. \\ & \left. + \cos\left(\frac{a_0}{2}k_z\right) \cos\left(\frac{a_0}{2}k_x\right) \right] + 2J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}}) \left[ \cos(a_0k_x) + \cos(a_0k_y) + \cos(a_0k_z) \right]; \end{aligned} \quad (4.51)$$

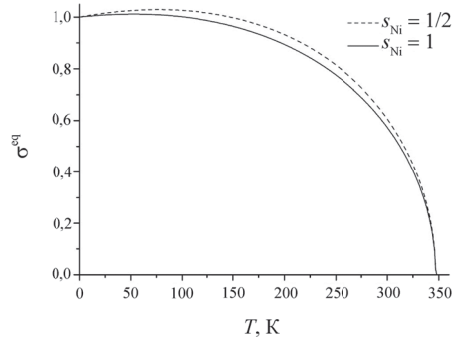
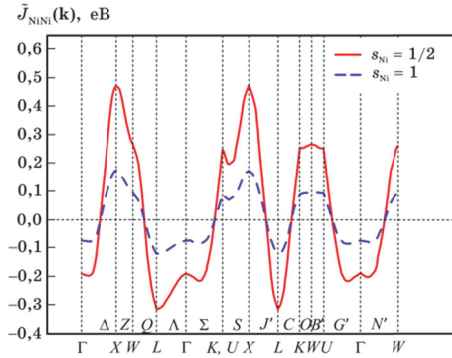
тут і надалі  $k_x, k_y, k_z$  — Декартові компоненти хвильового вектора  $\mathbf{k}$  у оберненому просторі ГЦК-ґратниці, який належить незвідній області його першої BZ. Так можна побудувати дисперсійні криві залежності  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  (рис. 4.3) і на цій основі для високосиметрійних точок і напрямків у незвідній області першої BZ обчислити Фур'є-компоненти  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$  енергій магнетної взаємодії атомів Ni-Ni. Знов-таки, про те, що наближення обмінної магнетної взаємодії лише найближчих сусідів виявляється незадовільним, по суті, свідчить факт наявності наступних істотних нерівностей:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_L) \cong & -6J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}}) + \dots \neq 0, \quad \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) \neq -3\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X), \\ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \neq & \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_W) \cong -4J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) + 2J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}}) + \dots \end{aligned}$$

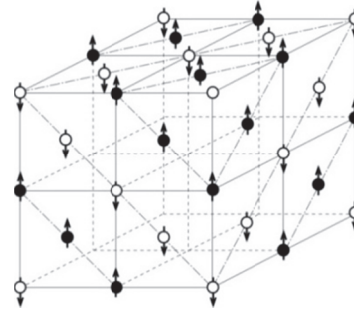
На рисунку 4.4 наведено залежності  $\sigma^{\text{eq}} = \sigma^{\text{eq}}(T)$  для розчину ГЦК-

Ni–9 ат. % Al у двох «рівноважних станах»: з атомами Ni зі спіновими числами  $1/2$  або  $1$ ; їх одержано мінімізацією виразу (4.33) за умови  $\eta \approx 4(1 - c)$ , тобто коли набуває чинности трансцендентне рівняння (4.40).

З рисунку 4.3 видно, що мінімум Фур'є-компонент обмінних «інтегралів»  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  попадає у високосиметрійну точку  $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  поверхні  $BZ$ , яка мала б сприяти «генеруванню» гіпотетичної ромбоєдричної структури типу  $L1_1$  з атомів-носіїв магнетних моментів



**Рис. 4.3.** Дисперсійні залежності Фур'є-компонент  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$  обмінних звеної спонтанної намагнетованос-«інтегралів» магнетної взаємодії для тис.  $\sigma^{\text{eq}}(T)$  стопу Ni–9 ат. % Al для двох високосиметрійних точок і напрям-спінових «станів» Ni:  $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$ . ків незвідної області першої  $BZ$ , яких розраховано для стопів ГЦК-Ni–Al при двох значеннях спінових чисел атомів Ni:  $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$ .



**Рис. 4.5.** Гіпотетичний розподіл атомів-носіїв магнетних моментів по вузлах ГЦК-гратниці типу  $L1_1$  [52, 126, 308] за «вимкненої» немагнетної взаємодії ( $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) \equiv 0$ ).  $\circ, \bullet$  — атоми з орієнтацією моментів «вниз» ( $\downarrow$ ) і «вгору» ( $\uparrow$ ) відповідно у площинах типу  $(\frac{1}{2}11)^*$ .

(рис. 4.5), хоча для атомової системи характерним є структуроутворення за надструктурним типом  $L1_2$  (це визначається положенням абсолютного мінімуму Фур'є-компонент (4.12) сумарних енергій «змішання»: «парамагнітної» складової разом з магнетною).

Отже, очікується, що у стопах ГЦК-Ni-Al впорядкування системи взаємодіючих магнетних моментів атомів Ni деяк перешкоджає далекому (та й близькому) атомовому порядку.

#### 4.3. Причини температурно-концентраційної залежності величин $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$

Вже стверджувалося про важливість визначення величин  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$  і, передусім,  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$  для стопу ГЦК-Ni-Al в широких інтервалах змін температури і складу. Очікується, що ці величини залежать від  $T$  і  $c$ . У цьому підрозділі розглянемо причини виникнення таких залежностей. У пп. 1.4, 1.5, 4.1 і 4.2 вже порушувалося питання про залежність енергетичних параметрів  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$  від  $T$  і  $c$ . Ґрунтуючись на попередньому, далі обговоримо чинники, що призводять до залежності  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$  від  $T$  і  $c$ : внесок енергії обмінної взаємодії й енергії електронів провідності в сумарну енергію стопу, ефекти розмірної невідповідності атомів Al і Ni та їх прямої «електрохімічної» взаємодії, а також наближений характер формули (1.25), яку використовують для оцінювання величин  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$  за інтенсивністю дифузного розсіяння  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ .

Енергетична характеристика обмінної взаємодії магнетних моментів атомів Ni  $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2\sigma^{\text{eq}2}$  за даними табл. 4.1 та рис. 4.3 і 4.4 має значення, що залежать від  $T$  і  $c$ :  $0 \leq |\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2\sigma^{\text{eq}2}| \leq |\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})|s_{\text{Ni}}^2$ . Отже, врахування магнетизму уможливорює одержати температуро-й концентраційнозалежні внески у величини  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$  і  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ .

Але магнетизм стопів — не єдина причина, що призводить до залежності  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$  від температури і складу. Стосовно концентраційної залежності  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ : очевидно, вона частково пов'язана з Коновим ефектом у стопах (п. 1.5), тобто, за М. О. Кривоглазом [131, 132], з виникненням Конової особливості в точці  $\mathbf{k}$ , якщо хвильовий вектор  $\mathbf{k}$  задовольняє умові  $|\mathbf{k} + \mathbf{B}| \approx 2k_F$ , де  $k_F$  — Фермієве хвильове число. Поява Конової особливості в дифузному розсіянні, пов'язаному з близьким порядком, пояснюється тим, що деякі частини енергій  $w_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  і їх Фур'є-компонент  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$  обумовлені непрямою взаємодією атомів через електрони провідності (формула (1.30)), тобто  $w_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \approx w_{0\text{tot}}(\mathbf{r}) + w_e(\mathbf{r})$ ,  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) \approx \tilde{w}_{0\text{tot}}(\mathbf{k}) + \tilde{w}_e(\mathbf{k})$ , де  $w_e(\mathbf{r})$  і  $\tilde{w}_e(\mathbf{k})$  — енергія «змішання» та її Фур'є-компонента, обумовлені електронами провідності;  $w_{0\text{tot}}(\mathbf{r})$  і  $\tilde{w}_{0\text{tot}}(\mathbf{k})$  — інші частини  $w_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  і  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$  відповідно. Конові особливості було виявлено в де-

яких стопах у вигляді додаткових дифузних максимумів. Ці максимуми підсилюються і стають помітними лише тоді, коли вектор  $\mathbf{k} + \mathbf{B}$  сполучає дві точки Фермі-поверхні з антипаралельними нормаллями. Оскільки Фермійове хвильове число  $k_F$ , згідно з формулою (1.32), є пропорційним  $\bar{Z}^{1/3}$  ( $\bar{Z}$  — середнє число електронів провідності, що припадають на 1 вузол ґратниці), то, коли зі зміною складу стопу змінюється його електронна концентрація, має змінюватися й місце розташування у оберненому просторі Конової особливості для  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  і  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ . Зсув у  $\mathbf{k}$ -просторі точки, що відповідає Коновій особливості, було встановлено для ряду стопів (п. 1.5). Велими високі значення  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ , що очікуються для стопів ГЦК-Ni-Al з немалим вмістом Al, не можна пояснити ні магнетизмом стопів, ні наближеним характером оцінювальної формули (1.25). Величина  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$  має бути негативною. Тому зростання  $|\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)|$  відповідає збільшенню інтенсивності дифузного розсіяння в точці  $\mathbf{k}_X$ , тобто появі додаткового дифузного максимуму. Можливо, цей факт також частково пов'язаний з появою Конової особливості в точці  $\mathbf{k}_X$ . Задля перевірки можливості появи Конової особливості в точці  $\mathbf{k}_X$  застосовується Конова побудова (величина  $k_F$  визначається за формулою (1.32), у якій, наприклад, для чистого нікелю число  $\bar{Z}$  дорівнює 4,7); див. такі оцінки для Ni, Cu, Fe, Ni<sub>3</sub>Al [328].

Зазначимо, що у конфігураційнозалежній вільній енергії незалежним від  $T$  енергетичним внеском (серед «парамагнетних») у  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$  мав би бути той, що дорівнює Фур'є-компоненті  $\tilde{\phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}_X)$  внесків  $\phi_{\text{chem}}(r)$  у енергії «змішання» атомів Ni й Al через їх «електрохімічні» взаємодії [306]:  $\phi_{\text{chem}}(r) = \phi_{\text{chem}}^{\text{AlAl}}(r) + \phi_{\text{chem}}^{\text{NiNi}}(r) - 2\phi_{\text{chem}}^{\text{NiAl}}(r)$ ; але через залежність  $\phi_{\text{chem}}(r)$  від віддалі  $r$  між атомами на вузлах ґратниці її термічна й концентраційна ділятація може позначатися на неявній залежності  $\tilde{\phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}_X)$  від температури і концентрації. У  $w_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  завжди температурозалежною (неявно, через істотну залежність пружних властивостей від  $T$ ) є енергія «деформаційної» взаємодії домішкових атомів [306], зокрема, Al у ГЦК-ґратниці Ni, а відповідно, й їхні Фур'є-компоненти  $\tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k})$ . Отже, підставляючи (4.46) у (4.12), маємо наближений вираз:

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) \cong & \tilde{\phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2 + T_C^{-1}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2(2K-1)T - \\ & - T_C^{-2}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2K(2-K)T^2 - T_C^{-3}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2K^2T^3, \end{aligned} \quad (4.52)$$

де  $T_C(c)$  визначається формулою (4.43);  $K \approx 0,73$  для  $s_{\text{Ni}} = 1/2$ , а для  $s_{\text{Ni}} = 1$   $K \approx 0,648$ .

Енергії прямої «електрохімічної» взаємодії атомів у твердих розчинах заміщення Ni-Al розраховують з використанням потенціалів Борна-Майєра, Мішина, Клері-Росато, Цаї-Є (див. бібліографію в [329, 330]). Так, потенціал Борна-Майєра (у параметризації Абрахамсона) має наступний вигляд:  $\phi_{\text{chem}}^{\alpha\alpha'}(r_n) = A_{\alpha\alpha'}e^{-b_{\alpha\alpha'}r_n}$  ( $R_l \leq r_n \leq R_u$ );



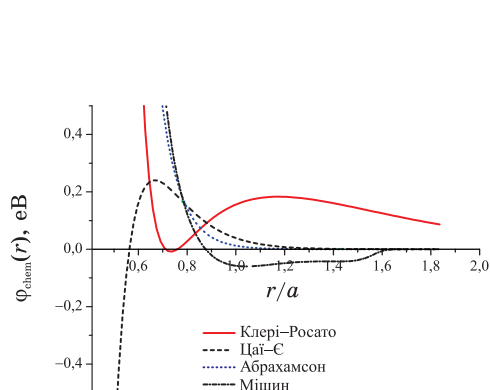
тут  $\alpha, \alpha' = \text{Ni, Al}$ , а  $R_l, R_u$  — нижня та верхня границі застосовності потенціалу, точність опису за яких є достатньо високою ( $\cong 2-3\%$ ); параметри  $A_{\alpha\alpha'}$  і  $b_{\alpha\alpha'}$  для пар атомів Ni–Ni —  $A_{\text{NiNi}} \approx 13271$  еВ,  $b_{\text{NiNi}} \approx 3,56819 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R_l \approx 0,79376559 \text{ \AA}$ ,  $R_u \approx 1,85211971 \text{ \AA}$  або ж  $R_u \approx 3,17506236-4,23341648 \text{ \AA}$ ; для взаємодії у парах атомів Al–Al —  $A_{\text{AlAl}} \approx 4295,1$  еВ,  $b_{\text{AlAl}} \approx 3,67899 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R_l \approx 0,79376559 \text{ \AA}$ ,  $R_u \approx 1,85211971 \text{ \AA}$  або ж  $R_u \approx 3,17506236-4,23341648 \text{ \AA}$ ; для взаємодії атомів у парах Ni–Al —  $A_{\text{NiAl}} \approx 7549,85246$  еВ,  $b_{\text{NiAl}} \approx 3,62359 \text{ \AA}^{-1}$ . У потенціалі Цаї–Є  $\varphi_{\text{chem}}^{\alpha\alpha'}(r) = -A_{\alpha\alpha'} [1 + B_{\alpha\alpha'}(r/r_{\alpha\alpha'} - 1)] \exp[-B_{\alpha\alpha'}(r/r_{\alpha\alpha'} - 1)]$  параметри  $A_{\alpha\alpha'}$ ,  $B_{\alpha\alpha'}$ ,  $r_{\alpha\alpha'}$  для різних пар атомів, як це відомо, мають наступні значення [330]: для Ni–Ni  $A_{\text{NiNi}} = 0,0834$  еВ,  $B_{\text{NiNi}} = 7,599$  еВ,  $r_{\text{NiNi}} = 3,0169 \text{ \AA}$ ; для Al–Al  $A_{\text{AlAl}} = 0,3768$  еВ,  $B_{\text{AlAl}} = 6,5840$  еВ,  $r_{\text{AlAl}} = 2,3600 \text{ \AA}$ ; для Ni–Al  $A_{\text{NiAl}} = 0,3504$  еВ,  $B_{\text{NiAl}} = 6,6753$  еВ,  $r_{\text{NiAl}} = 2,3600 \text{ \AA}$ .

На рисунку 4.6 порівняно оцінені «електрохімічні» внески  $\varphi_{\text{chem}}(r)$  у енергії «змішання» для атомів Ni й Al від зазначених потенціалів у ГЦК-ґратниці.

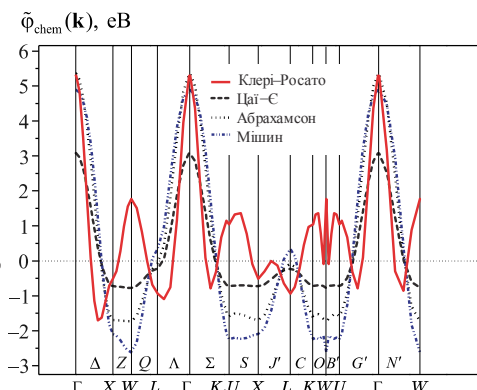
Задля розрахунку Фур'є-компонент внесків «електрохімічної» взаємодії у енергії «змішання» (побудови відповідних дисперсійних кривих у просторі хвильових векторів  $\mathbf{k} = 2\pi(q_x \mathbf{a}_x^* + q_y \mathbf{a}_y^* + q_z \mathbf{a}_z^*)$ ) застосуємо апроксимацію Фур'є-перетвору з урахуванням взаємодії атомів до шостої координаційної сфери включно в прямому просторі ГЦК-ґратниці Браве [308]:

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}) \cong & 4\varphi(r_I)[\cos(\pi q_x) \cos(\pi q_y) + \cos(\pi q_y) \cos(\pi q_z) + \cos(\pi q_x) \cos(\pi q_z)] + \\ & + 2\varphi(r_{II})[\cos(2\pi q_x) + \cos(2\pi q_y) + \cos(2\pi q_z)] + 8\varphi(r_{III})[\cos(\pi q_x) \cos(\pi q_y) \cos(2\pi q_z) + \\ & + \cos(\pi q_y) \cos(\pi q_z) \cos(2\pi q_x) + \cos(\pi q_z) \cos(\pi q_x) \cos(2\pi q_y)] + \\ & + 4\varphi(r_{IV})[\cos(2\pi q_x) \cos(2\pi q_y) + \cos(2\pi q_y) \cos(2\pi q_z) + \cos(2\pi q_x) \cos(2\pi q_z)] + \\ & + 4\varphi(r_V)[\cos(2\pi(q_x + q_y)) \cos(2\pi(q_x - q_y)) + \cos(2\pi(q_x + q_z)) \cos(\pi(q_x - q_z)) + \\ & + \cos(2\pi(q_y + q_z)) \cos(\pi(q_y - q_z)) + \cos(2\pi(q_x - q_y)) \cos(\pi(q_x + q_y)) + \\ & + \cos(2\pi(q_x - q_z)) \cos(\pi(q_x + q_z)) + \cos(2\pi(q_y - q_z)) \cos(\pi(q_y + q_z))] + \\ & + 8\varphi(r_{VI}) \cos(2\pi q_x) \cos(2\pi q_y) \cos(2\pi q_z) + \dots \end{aligned} \quad (4.53)$$

На рисунку 4.7 наведено дисперсійні криві Фур'є-компонент  $\tilde{\varphi}_{\text{chem}}(\mathbf{k})$  «електрохімічних» внесків в енергії «змішання» для високосиметрійних точок і напрямків, що належать незвідній області першої BZ, яких розраховано для стопів ГЦК-Ni–Al при 300 К з використанням чотирьох зазначених потенціалів. Для потенціалів Борна–Майєра (за параметризацією Абрахамсона), Цаї–Є та Мішина мінімум Фур'є-компонент внесків в енергії «змішання» від «електрохімічної» міжатомової взаємодії знаходиться у точці  $W(1\frac{1}{2}0)$ , що



**Рис. 4.6.** «Електрохімічна» частина енергій «змішання» атомів Ni й Al компонент «електрохімічних» вне- $\varphi_{\text{chem}}(r)$  як функція зведеної віддалі сків у енергії «змішання»  $\tilde{\varphi}_{\text{chem}}(\mathbf{k})$   $r/a$ . Рівноважне значення параметра для точок і напрямків високої симетрії  $a \approx 3,5243 \text{ \AA}$  відповідає стопу ГЦК-Ni-9 ат. % Al при 300 К.



**Рис. 4.7.** Дисперсійні криві Фур'є-енергій «змішання» атомів Ni й Al компонент «електрохімічних» вне- $\tilde{\varphi}_{\text{chem}}(\mathbf{k})$  як функція зведеної віддалі сків у енергії «змішання»  $\tilde{\varphi}_{\text{chem}}(\mathbf{k})$   $r/a$ . Рівноважне значення параметра для точок і напрямків високої симетрії  $a \approx 3,5243 \text{ \AA}$  відповідає стопу ГЦК-Ni-9 ат. % Al при 300 К.

мало б відповідати втраті стабільності твердого розчину з близьким атомовим порядком щодо виникнення статичної концентраційної хвилі (з  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_W$ ) і формування гіпотетичної тетрагональної структури  $\text{Ni}_4\text{Al}_4$  з далеким атомовим порядком [52, 126, 308].

Така структура (і тип близького порядку) не знайшла експериментального підтвердження її наявності, що свідчить про хибність узятих без інших внесків потенціалів, запропонованих у відповідних працях. Іншу можливість, — тетрагональну структуру типу  $D0_{22}$  (зі стехіометрією  $\text{Al}_6\text{Ni}_2$ ) на основі ГЦК-гратниці [52, 126, 308], що мала б «генеруватися»  $W$ -зіркою разом із  $X$ -зіркою в упорядкованому стопі ГЦК-Ni-Al, — теж поки що маємо вважати гіпотетичною. Стосовно потенціалу Клері-Росато: як це видно з рис. 4.7, найглибший мінімум Фур'є-компонент відповідних «електрохімічних» частин енергій «змішання» лежить на напрямку  $\Delta$  ( $\Gamma \rightarrow X$ ), що мало б вказувати на схильність до формування структури, відмінної від  $L1_2$ , з довгим періодом (значно більшим за період  $a$  структури  $L1_2$ ), що також свідчить про хибність і цього потенціалу у самотійному використанні без додавання інших внесків. У той же час усі проаналізовані потенціали були успішно використані їх авторами для оцінки пружних характеристик стопів ГЦК-Ni-Al, що, як це відомо, визначаються лише похідними від потенціалів міжатомової взаємодії, а не власне потенціалами. Отже, маємо враховувати разом всі внески у енергії «змішання», перераховані вище.

Та міжатомова взаємодія у металевих стопах не обмежується

лише прямою «електрохімічною» взаємодією атомів і не є суто короткосяжною. Основний далекосяжний внесок обумовлений «пружно-індукованою» («деформаційною») взаємодією домішкових атомів [52, 126, 306, 308, 329]. «Деформаційна» взаємодія проявляється внаслідок статичних геометричних спотворень кристалічної ґратниці, а саме, є наслідком інтерференції пружних полів атомових зміщень, що виникають через розмірну невідповідність йонів кристалу-матриці та домішки заміщення. Моделі й теорії, що не враховують концепцію «деформаційного» внеску у енергію «зміщення» атомів стопу, є методологічно хибними. Послідовну теорію «деформаційної» взаємодії точкових дефектів було сформульовано вперше А. Г. Хачатуряном [52, 126, 308] на основі напівфеноменологічної мікроскопічної методи статистики ґратниці Мацубари–Канзакі–Кривоглаза [79, 90, 129, 331]. Ця метода уможливорює враховувати дискретний атомарно-кристалічний устрій і анізотропію пружності кристалу-матриці, не обмежуючись континуальним моделью пружного середовища.

Фур'є-компоненти енергій «деформаційної» взаємодії домішкових атомів у ґратниці Браве [52, 126, 308] визначаються наступним чином:

$$\tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k}) \approx - \sum_{i,j=x,y,z} \tilde{F}_{\mathbf{k}}^{\text{Ali}*} \tilde{G}_{\mathbf{k}}^{ij} \tilde{F}_{\mathbf{k}}^{\text{Alj}} + Q^{\text{AlAl}} \quad \text{для усіх } \mathbf{k} \neq \mathbf{0}, \quad (4.54)$$

$$\tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{0}) \approx -3\nu(C_{11} + 2C_{12})(L^{\text{Al}})^2 + Q^{\text{AlAl}} \quad \text{для } \mathbf{k} = \mathbf{0}; \quad (4.55)$$

$Q^{\text{AlAl}} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i,j=x,y,z} \tilde{F}_{\mathbf{k}}^{\text{Ali}*} \tilde{G}_{\mathbf{k}}^{ij} \tilde{F}_{\mathbf{k}}^{\text{Alj}}$ ;  $\tilde{F}_{\mathbf{k}}$  — Фур'є-образ вектора «фіктивних» сил Канзакі, явний вигляд якого для ГЦК-стопу заміщення є таким [90, 306]:

$$\tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}}^{\text{Al}} \equiv -i \frac{a_0^2}{4} L^{\text{Al}} (C_{11} + 2C_{12}) \begin{pmatrix} \sin(a_0 k_x/2) [\cos(a_0 k_y/2) + \cos(a_0 k_z/2)] \\ \sin(a_0 k_y/2) [\cos(a_0 k_z/2) + \cos(a_0 k_x/2)] \\ \sin(a_0 k_z/2) [\cos(a_0 k_x/2) + \cos(a_0 k_y/2)] \end{pmatrix}; \quad (4.56)$$

$\nu = a_0^3/4$  — об'єм примітивної елементарної комірки,  $a_0$  — рівноважний параметер бездомішкової ґратниці,  $C_{IJ}$  ( $I, J = 1, 2, \dots, 6$ ) — її модулі пружності (коефіцієнти пружної жорсткості у Фойхтових позначеннях);  $L^{\text{Al}} = a_0^{-1} \partial a / \partial c_{\text{Al}}|_{c_{\text{Al}}=0}$  — коефіцієнт концентраційної ділятації ґратниці розчину під впливом домішкових атомів Al;  $\mathbf{G}_{\mathbf{k}} = \tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}^{-1}$ ;  $\tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}$  — Фур'є-образ динамічної матриці кристалу основного компонента стопу; для ГЦК-кристалу [91, 306]

$$\begin{aligned}
\tilde{A}_k^{xx} \approx & \frac{1}{4} m_{\text{Ni}} \omega_{\text{LX}}^2 \left[ 2 - \cos(a_0 k_x/2) \cos(a_0 k_y/2) - \cos(a_0 k_x/2) \cos(a_0 k_z/2) \right] + \\
& + \frac{1}{4} m_{\text{Ni}} (2\omega_{\text{TX}}^2 - \omega_{\text{LX}}^2) \left[ 1 - \cos(a_0 k_y/2) \cos(a_0 k_z/2) \right] + \\
& + \frac{1}{8} (4a_0 C_{11} - m_{\text{Ni}} \omega_{\text{LX}}^2) [1 - \cos(a_0 k_x)] + \\
& + \frac{1}{8} (4a_0 C_{44} - m_{\text{Ni}} \omega_{\text{TX}}^2) [2 - \cos(a_0 k_y) - \cos(a_0 k_z)], \\
\tilde{A}_k^{xy} \approx & a_0 (C_{12} + C_{44}) \sin(a_0 k_x/2) \sin(a_0 k_z/2),
\end{aligned} \tag{4.57}$$

де  $m_{\text{Ni}}$  — маса атома основного компонента Ni,  $\omega_{\text{LX}} = \omega_{\text{L}}(\mathbf{k}_X)$  й  $\omega_{\text{TX}} = \omega_{\text{T}}(\mathbf{k}_X)$  — власні частоти поздовжньої і двох поперечних акустичних фононних мод для X-точки поверхні першої BZ; інші елементи матриці  $\tilde{A}_k$  одержуються з (4.57) циклічним переставлянням Декартових індексів  $x, y, z$ . З формул (4.54), (4.55) випливає, що

$$V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \approx \Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (L^{\text{Al}})^2, \tag{4.58}$$

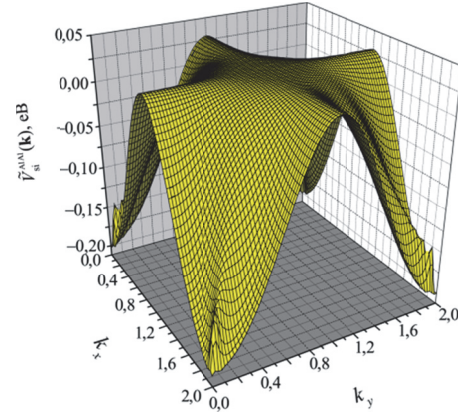
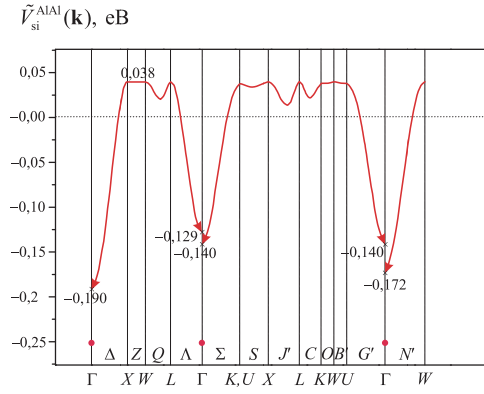
де  $\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — універсальні параметри, які є однаковими для твердих розчинів заміщення на основі спільної кристалічної ґратниці.

Для розрахунку енергій «деформаційної» взаємодії атомів Al–Al в ГЦК(α)-Ni (табл. 4.2) було використано наступні дані:  $m_{\text{Ni}} = 9,748 \cdot 10^{-26}$  кг,  $a_0 = 3,5243$  Å,  $L^{\text{Al}} = 0,05248$ ,  $C_{11} = 240$  ГПа,  $C_{12} = 149$  ГПа,  $C_{44} = 116$  ГПа,  $\omega_{\text{L}}(\mathbf{k}_X) = 53,72$  Трад·с<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{T}}(\mathbf{k}_X) = 39,40$  Трад·с<sup>-1</sup> при  $T = 300$  К (див. бібліографію в [161, 177, 329]).

Відповідну залежність Фур'є-компонент енергій «деформаційної» взаємодії атомів Al у кристалі ГЦК-Ni для високосиметричних

**ТАБЛИЦЯ 4.2.** Енергії «деформаційної» взаємодії між домішковими атомами заміщення Al  $V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  [меВ] у ГЦК-Ni при  $T = 300$  К (згідно з працею [332] та розраховані за формулою (4.58) і даними про параметри  $\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  [еВ] з праць [177, 333]).

$2(\mathbf{R} - \mathbf{R}')/a_0$	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
№ сфери	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX <sub>B</sub>	IX <sub>H</sub>
$ \mathbf{R} - \mathbf{R}' /a_0$	≈0,71	1	≈1,22	≈1,41	≈1,58	≈1,73	≈1,87	2	≈2,12	≈2,12
$V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [332]$	-11,2	-3,1	+0,52	+1,64	—	—	—	—	—	—
$\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [177]$	-4,59	-1,26	+0,22	+0,65	-0,36	+0,07	+0,07	-0,18	+0,20	-0,15
$V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [177]$	-12,6	-3,47	+0,62	+1,78	-1	+0,19	+0,19	-0,50	+0,55	-0,40
$\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [333]$	-4,16	-1,10	+0,22	+0,60	-0,30	+0,05	+0,07	-0,14	+0,18	-0,11
$V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [333]$	-11,5	-3,03	+0,61	+1,65	-0,83	+0,14	+0,19	-0,39	+0,50	-0,30



**Рис. 4.8.** Дисперсійні криві Фур'є-компонент  $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$  енергій «деформаційної» взаємодії атомів Al у ГЦК-Ni для високосиметричних точок і атомів Al у ГЦК-Ni по площині основних напрямків симетрії у  $BZ$ ;  $(001)^*$  оберненого простору.  
 • —  $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0})$ .

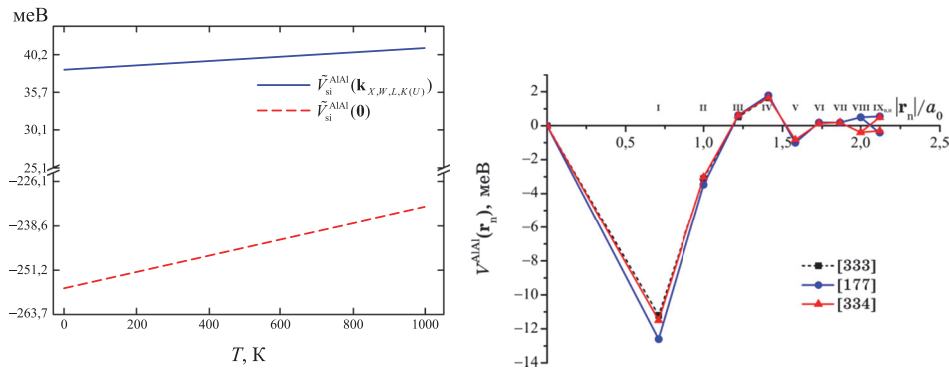
точок і напрямків першої  $BZ$  представлено на рис. 4.8. У площині оберненого простору  $(001)^*$  розподіл Фур'є-компонент енергій «деформаційної» взаємодії має вигляд, наведений на рис. 4.9.

Згідно з (4.54) у довгохвильовому наближенні маємо в околі точки  $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ :  $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}) \cong A^{AlAl}(\mathbf{n}) + B^{AlAl}(\mathbf{n})k^2 + Q^{AlAl}$  ( $0 < |\mathbf{k}| \equiv k \ll 2\pi/a_0$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ ). Як це видно з рис. 4.8,  $B^{AlAl}(\mathbf{n}) > 0$ ; зокрема, й для напрямку  $[001]$   $B^{AlAl}(\mathbf{n} = [001]) \cong (L^{Al})^2 a_0^5 (C_{11} + 2C_{12})^2 C_{44} / (32C_{11}^2) > 0$  (оскільки для ГЦК-Ni  $C_{11} - C_{12} - 2C_{44} < 0$  і  $C_{12} < C_{11}$ ). З урахуванням (4.55) маємо ланцюжок важливих універсальних співвідношень, що свідчать про неаналітичність і анізотропію «деформаційної» взаємодії:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0}) < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{k\downarrow\uparrow\mathbf{k}_X} \rightarrow \mathbf{0}) < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{k\downarrow\uparrow\mathbf{k}_W} \rightarrow \mathbf{0}) < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{k\downarrow\uparrow\mathbf{k}_{K(U)}} \rightarrow \mathbf{0}) < \\ < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{k\downarrow\uparrow\mathbf{k}_L} \rightarrow \mathbf{0}) < 0 < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_X) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_W) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{K(U)}) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_L). \end{aligned} \quad (4.59)$$

$\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$  має найглибший однобічний локальний мінімум у напрямку  $\mathbf{n}=[001]$ :

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}) &= \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{k\downarrow\uparrow\mathbf{k}_X} \rightarrow \mathbf{0}) \cong A^{AlAl}(\mathbf{n} = [001]) + Q^{AlAl} \approx \\ &\approx -(L^{Al})^2 a_0^3 (C_{11} + 2C_{12})^2 / (4C_{11}) + Q^{AlAl} > \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0}) \approx \\ &\approx -3(L^{Al})^2 a_0^3 (C_{11} + 2C_{12}) / 4 + Q^{AlAl}. \end{aligned}$$



**Рис. 4.10.** Залежність Фур'є-ком- **Рис. 4.11.** Схема залежності енергій понент  $\tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k})$  енергій «деформа- «деформаційної» взаємодії  $V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{r}_n)$  ційної» взаємодії легувальних ато- домішкових атомів заміщення Al у мів Al у ГЦК-Ni від температури ГЦК-кристалі  $\alpha$ -Ni від нормованої для високосиметричних точок міжатомової віддалі  $|\mathbf{r}_n|/a_0$  у  $n$ -й ко-  $X(100)$ ,  $W(\frac{1}{2}10)$ ,  $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $K(U)$  та ординаційній сфері; див. також табл.  $\Gamma(000)$  (на поверхні і в центрі відпо- 4.2. відно) першої  $BZ$  оберненого прос- тору.

Оскільки модулі пружности ГЦК-кристалу Ni залежать від температури [329], а частоти фононів пов'язані з ними наближеними напівемпіричними співвідношеннями (з похибкою рахування у 7–17%):

$$\omega_L(\mathbf{k}_X) \cong \sqrt{2}\omega_T(\mathbf{k}_X), \quad \omega_T(\mathbf{k}_X) \cong \sqrt{4a_0C_{44}/m_{\text{Ni}}}, \quad \omega_L(\mathbf{k}_X) \cong \sqrt{4a_0C_{11}/m_{\text{Ni}}},$$

інтересно оцінити температурну залежність Фур'є-компонент енергій «деформаційної» міжатомової взаємодії Al–Al. Результат такого розрахунку для фундаментального рефлексу (точка  $\Gamma(000)$ ) та точок високої симетрії ( $X(100)$ ,  $W(\frac{1}{2}10)$ ,  $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $K(U)$ ) показано на рис. 4.10.

Згідно з означенням Фур'є-перетвору для енергій «деформаційної» взаємодії у прямому просторі маємо:

$$V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')},$$

де підсумовування виконується по всіх  $N$  точках квазиконтинууму, що належать до незвідної частини (1/48) першої  $BZ$ . Залежності енергій «деформаційної» взаємодії від нормованої міжатомової віддалі для різних координаційних сфер мають вигляд, представлений на рис. 4.11 (у порівнянні). Зокрема, як це й очікувалося, у «деформаційній» взаємодії на віддалі радіуса IX-ї координаційної сфери проявляється її анізотропія.

Насамкінець зазначимо, що врахування ефектів кореляції за дові-

льного радіуса взаємодії атомів суттєво змінює характер співвідношення між експериментальною інтенсивністю дифузного розсіювання  $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$  і енергетичними параметрами  $\tilde{w}(\mathbf{k})$ ; через процедуру лінеаризації рівняння самоузгодженого поля щодо умовної ймовірності  $P(\text{AR}|\text{AO})$  воно призводить (замість (1.25)) до формули [308–312]

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L}} = \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle = Nc(1-c) \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) \right]^{-1}. \quad (4.60)$$

Порівнюючи (4.60) з (1.25), бачимо, що обидві формули мають однакову структуру, що уможливлює використання формули (1.25), але маючи на увазі, що оцінена в такий спосіб величина  $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$  не є дійсним Фур'є-образом енергій «змішання»  $\tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k})$ , а якоюсь ефективною величиною  $\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ . Наприклад, якщо у виразі (4.60) урахувати лише першу кореляційну поправку, то проявляється змінена залежність від  $T$  і  $c$  (з параметрами  $\tilde{w}_2(\mathbf{0})$  і  $\tilde{w}_2(\mathbf{k})$ , визначеними ще для формули (4.48), та  $\tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k})$ ):

$$\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k}) + \frac{c(1-c)\tilde{w}_2(\mathbf{0})}{k_B T} - \frac{(1-2c)^2 \tilde{w}_2(\mathbf{k})}{2k_B T}.$$

Таким чином, можна констатувати наступне. Причини, що призводять до залежності енергетичних параметрів типу  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  від температури й складу стопів ГЦК-Ni-Al, пов'язані з магнетизмом та/або з ефектами розмірної невідповідності атомів компонентів. Концентраційна залежність  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$  може бути частково пов'язаною з Коновою особливістю в околі точки  $\mathbf{k}_X$  оберненого простору (обумовленою внеском енергії електронів провідності в сумарну енергію стопів) лише за певних умов (температури тощо).

Наближення, що лежать в основі формули, яку використовують зазвичай для оцінювання енергетичних параметрів  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  за інтенсивністю дифузного розсіювання (зокрема, неврахування нерівноважності стопу у дифракційному експерименті, а також неврахування ефектів кореляції та міжатомової взаємодії на будь-яких віддальх) можуть «призводити» до непритаманної температурної залежності оцінених  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$  і до завищення чи заниження абсолютних значень  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$  й  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ . Внаслідок такого оцінювання параметрів  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  за допомогою наближеної розрахункової формули одержується не дійсне значення такого параметра  $\tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k})$ , а деяке ефективне значення  $\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ , що включає в себе й кореляційні ефекти.

Для оцінювання визначеної величини магнетного енергетичного параметра  $\tilde{w}_{\text{magn}}(\mathbf{k})$  можна використовувати літературні дані про концентраційну залежність температури Кюрі переходу («слабкий») магнетик–парамагнетик у стопах ГЦК-Ni-Al (та дані про енергію спінових хвиль з малими хвильовими векторами  $\mathbf{k}$ ). Визна-

чення магнетного енергетичного параметра дозволяє врахувати відповідний енергетичний внесок (у сотні меВ) у величинах типу  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$ , що знаходяться за даними експерименту з дифузного розсіювання, і тоді оцінити енергетичні параметри  $\tilde{w}_{\text{prn}}(\mathbf{k}_X)$  і  $\tilde{w}_{\text{prn}}(\mathbf{0})$ , які визначають термодинаміку стопів у парамагнетному стані.

Енергетичні параметри можна оцінити з мірянй інтенсивности дифузного розсіювання і використати для обчислення рівноважних значень параметрів далекого атомового порядку  $\eta$  та/або відносної намагнетованости  $\sigma$ , а також для розрахунку вільної енергії й задля побудови діаграми рівноваг фаз стопів ГЦК-Ni-Al, наприклад, в наближенні самоузгодженого поля у Гайзенберговому моделю (зокрема, в наближенні «молекулярного» поля) для двох значень спінових чисел ніклю:  $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$ .

Аналіза температурної й концентраційної залежностей оцінених рівноважних значень параметра далекого атомового порядку  $\eta$  і/або відносної намагнетованости  $\sigma$  показує, що атомове впорядкування й спонтанне магнетування взаємно пригнічують одне одного у ГЦК-Ni-Al. Це пов'язане з тим, що для цих стопів частка магнетної складової внутрішньої енергії є значною.

Вид діаграми рівноваг фаз Ni-Al значною мірою має визначатися обмінною взаємодією магнетних моментів. Рівноважні характеристики фаз, яких розраховано для випадку спінового числа  $s_{\text{Ni}} = 1/2$ , краще узгоджуються з наявними експериментальними даними, аніж ті, яких оцінено у припущенні про спінове число  $s_{\text{Ni}} = 1$ .

Із застосуванням напівфеноменологічної мікроскопічної методи статистики ґратниці Мацубари-Канзакі-Кривоглаза виконано розрахунок енергій «деформаційної» взаємодії домішкових атомів Al у твердому розчині заміщення на основі ГЦК-Ni і показано, що до II-ї координаційної сфери домінує притягання атомів Al, а в III-й і IV-й — значне відштовхування їх. З врахуванням температурної залежности модулів пружности ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ) основного кристалу  $\alpha$ -Ni, а також частот його поперечних і поздовжніх власних коливань (а саме,  $\omega_T(\mathbf{k}_X)$ ,  $\omega_L(\mathbf{k}_X)$ ) розраховано залежність Фур'є-компонент енергій «деформаційної» міжатомової взаємодії Al-Al від температури для високосиметрійних точок  $X, W, K, U, L$  поверхні першої BZ та її центру  $\Gamma(000)$ ; з ростом температури Фур'є-компоненти енергій «деформаційної» взаємодії для центру  $\Gamma(000)$  зменшуються за абсолютною величиною, що обумовлено «розм'якшенням» фононних мод ґратниці ГЦК-кристалу Ni.

Немалі значення енергій «деформаційної» взаємодії (порядку сотень меВ у величинах типу  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  і  $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ ) свідчать про те, що цей енергетичний внесок у статистичну термодинаміку стопів ГЦК-Ni-Al є важливим для формування їх термодинамічно рівноважних станів (зокрема, і в кінетиці процесу).

Визначено внески у енергії «змішання» в різних координаційних



сферах і показано, що міжатомова взаємодія в досліджуваних твердих розчинах є істотною й на віддаль, що перевищують радіус другої координаційної сфери.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Із використанням відомих експериментальних даних стосовно (дифузного) розсіяння різного типу хвиль (Рентгенових променів, теплових нейтронів, електронів провідності) задля вивчення взаємодій і елементарних актів міграції атомів, визначення макроскопічних характеристик дифузії та термодинамічних властивостей, а також уточнення діаграм рівноваг (не)впорядкованих фаз твердих розчинів на основі ГЦК- і простої гексагональної ґратниць одержано результати, на яких ґрунтуються наступні висновки (зокрема, методичного характеру) за даним оглядом.

За допомогою параметризації літературних даних мірювання залишкового електроопору упродовж ізотермічного відпалу стопів заміщення ГЦК-Ni-Al в рамках запропонованих моделей кінетики релаксації атомового порядку оцінено найбільш характерні часи релаксації залишкового електроопору після загартування і його рівноважні значення для цих стопів за різних температур відпалу.

Визначено максимальний характерний час релаксації атомового порядку таких твердих стопів і за гіпотезою про збіг найбільших характерних часів релаксації (за однакових причин) інтенсивності дифузного розсіяння променів і залишкового електроопору передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка генерує тип структури близького порядку заміщення, за різних температур відпалу.

Виявлено, що температурна залежність рівноважного залишкового електроопору концентрованих стопів ГЦК-Ni-Al має виразний немонотонний характер, що обумовлений не тільки розсіянням електронів на нелокалізованих збудженнях (наприклад, магнонах тощо), але й переважно їх розсіянням на точкових дефектах заміщення, які перерозподіляються, додержуючись близького порядку, але по-різному залежно від температури відпалу: від атомарних конфігурацій у близькому оточенні, що в середньому нагадують заміщення за надструктурним типом  $L1_2$ , до конфігурацій оточення, що відповідають надструктурному типу  $L1_0$ , або кластерів з однакових атомів. Таке пояснення потребує суттєвої модифікації вже наявних моделей електропровідності зазначених стопів.

Немонотонна залежність оціненого часу релаксації залишкового електроопору для концентрованого ГЦК-стопу Ni-Al від температури має виразний неарреніусів характер і є обумовленою дифузійною перебудовою близького порядку не тільки перестрибуваннями

атомів алюмінію і ніклю у вузли першої координаційної сфери навколо них, але й стрибками цих атомів заміщення за її межі. Таке пояснення також потребує істотної модифікації вже запропонованих моделей транспортних характеристик стопів.

Кут нахилу лінії прогнозованої часової залежності логаритму різниці поточної і рівноважної інтенсивностей дифузного розсіяння променів (в околі того хвильового вектора, що генерує тип структури близького порядку) щодо вісі часу немонотонним чином змінюється з підвищенням температури відпалу.

У рамках застосованих моделей кінетики першого й другого порядків оцінено найбільші характерні часи релаксації залишкового електроопору і мікротвердості після загартування, а також їх рівноважні значення для низькоконцентрованих стопів ГЦК-Ni-Al за різних температур відпалу. Спрогнозовано максимальний характерний час релаксації атомового порядку таких твердих стопів і передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка домінує у відображенні структури атомового порядку, за різних температур відпалу стопів.

Релаксація близького порядку у стан рівноваги для твердих розчинів ГЦК-Ni-Al супроводжується перетворенням його початкового типу саме у близьке впорядкування в цілому, причім, відносна кількість кластерів структури, що утворюється, збільшується з плином часу. Це узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання локального атомового впорядкування з використанням методи Монте-Карло та моделю неоднорідного близького порядку.

З плином часу відпалу схильність атомів заміщення алюмінію та ніклю до близького впорядкування в різних координаційних сферах у стопі може як поглиблюватися (у 6-й, 9-й та ін. сферах), так і послаблюватися аж до близького розшарування (у 1–5-й, 7-й, 8-й та ін. сферах).

Термодинаміку і кінетику атомового (пере)розподілу в суттєвій мірі може обумовлювати температурозалежна «деформаційна» взаємодія між атомами алюмінію у ГЦК-ніклі, яка має значення енергій порядку декількох десятків часток електронвольтів (за модулем), поряд з іншими внесками, зокрема, магнетним, у енергію «змішання» атомів алюмінію та ніклю.

Методом статичних концентраційних хвиль передбачено можливість різних типів надструктур у гексагональній підґратниці втілення у квазібінарних твердих розчинах типу  $C32-(Ti,W)B_2$  і визначено обмеження на параметри міжатомових взаємодій, що відповідають стабільності («вигідності») таких структур, а також характер термодинаміки їх утворення.

Запропоновано модель кінетики атомового порядку в метастабільних твердих розчинах типу  $C32-(Ti,W)B_2$ , яка враховує стрибки

металевих атомів в межах перших двох координаційних сфер.

Побудовано залежність інтенсивності дифузного розсіяння променів від часу відпалу для різних хвильових векторів  $\mathbf{k}$  з врахуванням її залежності від температури конденсації речовини у нестехіометричну кристалічну сполуку  $\text{C32-(Ti,W)B}_2$  в квазібінарній системі  $\text{WB}_2\text{--TiB}_2$ .

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. Laval, *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, **64**: 1 (1941); idem, *J. Phys. Radium*, **15**: 545, 658 (1954).
2. Р. Джеймс *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1950).
3. М. А. Кривоглаз, *Физ. мет. металловед.*, **13**, вып. 4: 481 (1962).
4. С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Техн. физика*, **157**, № 5: 1103 (1964).
5. Л. Г. Климович, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, М. Я. Фишкис, *Физ. мет. металловед.*, **25**, вып. 6: 1029 (1968).
6. С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, М. Я. Фишкис, *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Физика*, **180**, № 6: 1337 (1968).
7. С. В. Walker, *Phys. Rev.*, **103**, No. 3: 547 (1956); *ibid.*, **103**, No. 3: 558 (1956).
8. М. А. Кривоглаз, *Журн. эксп. теор. физики*, **31**, вып. 4: 625 (1956).
9. J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, **21**: 24 (1950).
10. S. C. Moss, *J. Appl. Phys.*, **35**: 3547 (1964).
11. М. А. Кривоглаз, *Журн. эксп. теор. физики*, **34**, вып. 1: 204 (1958).
12. С. В. Семеновская, А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **7**, № 11: 3270 (1965).
13. М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (Москва: Наука: 1967).
14. М. О. Кривоглаз, О. О. Тихонова, *Укр. фіз. журн.*, **3**: № 3: 297 (1958).
15. И. М. Лифшиц, Н. В. Обреимов, *Изв. Акад. наук СССР. Сер.: Физич.*, **12**, № 2: 65 (1948).
16. D. H. Okamoto, *J. Phase Equilibrium*, **14**, No. 2: 257 (1993).
17. H. Thomas, *Zeitschrift für Metallkunde*, **41**: 185 (1950).
18. H. Thomas, *Zeitschrift für Physik*, **129**: 219 (1951).
19. Б. Г. Лившиц, М. П. Равдель, *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Техн. физика*, **93**, № 6: 1033 (1953).
20. Б. Г. Лившиц, *Физические свойства металлов и сплавов* (Москва: Машгиз: 1956).
21. W. Gaudig, P. Okamoto, G. Schans, G. Tromas, and H. Warlimont, *Ordered Alloys: Structure, Applications and Physical Metallurgy: Proc. III. Bolton Landing Conference* (Louisiana: Claiton's Publ. Co. Baton Rouge: 1970), p. 347.
22. J. E. Spruiell and E. E. Stansbury, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, Iss. 5: 811 (1965).
23. E. Ruedl, P. Delavignette, and S. Amelinckx, *phys. status solidi (b)*, **28**: 305 (1968).
24. А. А. Кацнельсон, П. Ш. Дажаев, *Изв. вузов СССР. Сер.: Физика*, № 4: 23 (1970).
25. А. А. Кацнельсон, *Изв. вузов СССР. Сер.: Физика*, № 10: 17 (1977).

- 
26. А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **13**, № 8: 2417 (1971).
  27. E. Hornbogen and M. Roth, *Zeitschrift für Metallkunde*, **58**: 842 (1967).
  28. H. Y. Geng, M. H. F. Sluiter, and N. X. Chen, *Phys. Rev. B*, **72**: No. 1: 014204 (2005).
  29. W. O. Gentry and M. E. Fine, *Acta Metall.*, **20**, No. 2: 181 (1972).
  30. C. L. Corey, B. Z. Rosenblum, and G. M. Greene, *Acta Metall.*, **21**, No. 7: 837 (1973).
  31. W. A. Soffa and D. E. Laughlin, *Acta Metall.*, **37**, No. 11: 3019 (1989).
  32. P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *Acta Metall.*, **29**, No. 8: 1535 (1981).
  33. J. E. Epperson and P. Fürnrohr, *Acta Crystallogr. A*, **39**: 740 (1983).
  34. F. Klaiber, B. Schönfeld, and G. Kostorz, *Acta Crystallogr. A*, **43**: 525 (1987).
  35. F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrac, P. Cenedese, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **37**, No. 9: 2329 (1989).
  36. B. Schönfeld, L. Reinhard, G. Kostorz, and W. Bührer, *Acta Materialia*, **45**, No. 12: 5187 (1997).
  37. B. Schönfeld, *Short-Range Order and Pair Interactions in Binary Nickel Alloys, Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* (Eds. P. E. A. Turchi and A. Gonis) (New York: Plenum Press: 1994), p. 175.
  38. B. Schönfeld, G. Kostorz, M. Celino, and V. Rosato, *Europhysics Letters*, **54**, No. 4: 482 (2001).
  39. B. Schönfeld, *Progr. Mater. Sci.*, **44**, No. 5: 435 (1999).
  40. В. А. Татаренко, В. В. Односум, Ю. Н. Коваль, Г. Е. Монастырский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 9: 1111 (2003).
  41. Н. П. Кулиш, Н. А. Мельникова, П. В. Петренко, В. Г. Порошин, Н. Л. Цыганов, *Изв. вузов СССР. Сер.: Физика*, **32**, № 2: 82 (1989).
  42. В. Г. Порошин, Н. П. Кулиш, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 10: 75 (1999).
  43. P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *Supplément au J. de Physique Colloques*, **38**, No. 7: 191 (1977).
  44. J. B. Cohen, *Solid State Physics*, **39**: 131 (1986).
  45. X.-M. Zhu and H. Zabel, *Acta Crystallogr. A*, **46**, 86 (1990).
  46. S. H. Rahman, *Acta Crystallogr. A*, **49**: 68 (1993).
  47. S. H. Rahman, *Acta Crystallogr. A*, **49**: 56 (1993).
  48. S. H. Rahman and M. Rodewald, *Acta Crystallogr. A*, **51**: 153 (1995).
  49. K. Osaka and T. Takama, *Acta Materialia*, **50**, No. 6: 1289 (2002).
  50. S. Hata, T. Mitate, N. Kuwano, S. Matsumura, D. Shindod, and K. Oki, *Mater. Sci. Eng.: A*, **312**: No. 1–2: 160 (2001).
  51. С. М. Бокоч, М. П. Кулиш, Т. Д. Шатний, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 5: 627 (2004).
  52. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
  53. B. Sitaud and O. Dimitrov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, No. 34: 7061 (1990).
  54. И. Н. Кидин, М. А. Штремель, *Физ. мет. металловед.*, **11**: 641 (1961).
  55. H. E. Cook, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, No. 10: 2427 (1969).
  56. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, *Успехи физ. мет.*, **3**, № 2: 111 (2002).
  57. C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, and V. Pierron-Bohnes, *Acta Metall.*, **33**, No. 3: 369 (1985).
  58. М. А. Штремель, Ф. Ф. Сатдарова, *Физ. мет. металловед.*, **27**, вып. 3: 396

- 
- (1969).
59. W. Püschl and H. P. Aubauer, *phys. stat. solidi (b)*, **102**, No. 2: 447 (1980).
  60. G. Bessenay, *Mesures d'intensité diffuse sur monocristal en rayonnement synchrotron: mise au point de l'appareillage et tests — Aspects structuraux et cinétiques de l'ordre local dans des alliages Au–Cu: PhD Thesis* (France: Université Pierre and Marie Curie: 1986).
  61. А. А. Кацнельсон, А. М. Силонов, В. М. Силонов, *Физ. мет. металловед.*, **33**, вып. 6: 1267 (1972).
  62. D. S. Leonov, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and Yu. A. Kunitskiy, *Defect and Diffusion Forum*, **273–276**: 520 (2008).
  63. A. O. Mekhrabov and M. Vedat Akdeniz, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **15**, No. 2: 1 (2007).
  64. V. V. Slezov, *Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solutions* (Chichester: Harwood Academic: 1995).
  65. А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **9**, № 9: 2594 (1967).
  66. А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **11**, № 12: 3534 (1969).
  67. М. А. Кривоглаз, *Журн. эксп. теор. физики*, **40**, вып. 6: 1812 (1961).
  68. L. S. Darken, *AIME Transactions*, **175**: 184 (1948).
  69. P. R. Okamoto and G. Thomas, *Acta Metall.*, **19**, No. 8: 825 (1971).
  70. S. K. Das, P. R. Okamoto, P. M. J. Fischer, and G. Thomas, *Acta Metall.*, **21**, No. 7: 913 (1971).
  71. S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, and K. Oki, *Jpn. Surface Analls.*, **3**, No. 2: 401 (1997).
  72. S. Hata, H. Fujita, C. G. Schlesier, S. Matsumura, N. Kuwano, and K. Oki, *Materials Transaction: The Jpn. Institute of Metals*, **39**, No. 1: 133 (1998).
  73. S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki, and D. Shindo, *Acta Materialia*, **46**, No. 14: 4955 (1998).
  74. S. Hata, D. Shindo, N. Kuwano, S. Matsumura, and K. Oki, *Materials Transaction: The Jpn. Institute of Metals*, **39**, No. 9: 914 (1998).
  75. S. Hata, D. Shindo, T. Mitate, N. Kuwano, S. Matsumura, and K. Oki, *Micron*, **31**, No. 5: 533 (2000).
  76. S. Hata and S. Matsumura, *The Crystallographic Society of Jpn.*, **44**, No. 4: 225 (2002).
  77. D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **23**, No. 5: 553 (1975).
  78. H. E. Cook, *Mater. Sci. Eng.*, **25**: 127 (1976).
  79. D. de Fontaine, *Solid State Physics* (Eds. H. Ehrenreich, F. Seits, D. Turnbull.) (New York: Academic Press.: 1979), vol. **34**, p. 73.
  80. H. Chen and J. B. Cohen, *Acta Metall.*, **27**, No. 2: 603 (1979).
  81. H. Chen and J. B. Cohen, *Metallurg. Mater. Trans. A*, **12**, No. 4: 575 (1981).
  82. U. D. Kulkarni and S. Banerjee, *Acta Metall.*, **36**, No. 2: 413 (1998).
  83. S. Banerjee, U. D. Kulkarni and K. Urban, *Acta Metall.*, **37**, No. 1: 35 (1989).
  84. A. Arya, S. Banerjee, G. P. Das, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee, *Acta Materialia*, **49**, No. 17: 3575 (2001).
  85. A. Arya, G. K. Dey, V. K. Vasudevan, and S. Banerjee, *Acta Materialia*, **50**, No. 14: 3301 (2002).
  86. A. Mookerjee, T. Saha-Dasgupta, I. Dasgupta, A. Arya, S. Banerjee, and G. P. Das, *Bulletin of Materials Science*, **26**, No. 1: 79 (2003).
  87. H. E. Cook, *Acta Metall.*, **18**, No. 3: 297 (1970).

88. H. E. Cook, D. de Fontaine, and J. E. Hillard, *Acta Metall.*, **17**, No. 6: 765 (1969).
89. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 10: 1335 (2002).
90. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1983).
91. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1984).
92. В. Г. Порошин, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, Н. А. Мельникова, *Физ. тверд. тела*, **41**, № 12: 2121 (1999).
93. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. М. Радченко, С. П. Репецкий, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 5: 691 (2002).
94. V. G. Poroshin and N. P. Kulish, *Met. Phys. Advanced Technologies*, **19**, No. 10: 1367 (2001).
95. V. G. Poroshin, N. P. Kulish, P. V. Petrenko et al., *The Phys. Met. Metallogr.*, **87**, No. 2: 145 (1999).
96. M. P. Kulish, N. O. Mel'nikova, P. V. Petrenko, and V. G. Poroshin, *Met. Phys. Advanced Technologies*, **19**, No. 9: 1147 (2001).
97. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, *Физ. тверд. тела*, **12**, № 4: 976 (1970).
98. F. Bley, Z. Amilius, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **36**, No. 7: 1643 (1988).
99. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, *Физ. тверд. тела*, **13**, № 12: 3632 (1970).
100. H. Chen and J. B. Cohen, *Supplément au J. de Physique Colloques*, **38**, No. 7: 314 (1977).
101. S. Banerjee, K. Urban, and M. Wilkens, *Acta Metall.*, **32**, No. 3: 299 (1984).
102. Д. Ф. Калинович, И. И. Ковенский, М. Д. Смолин, *Физ. мет. металловед.*, **26**, вып. 4: 762 (1968).
103. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 3: 387 (2004).
104. В. И. Гоманьков, И. М. Пузей, М. Н. Рукоусев, *Металлофизика. Сер.: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов*, вып. 20: 105 (1968).
105. Т. М. Радченко, *Кінетика близького порядку та еволюція картини розсіяння випромінювань і електроопору в щільно впакованих твердих розчинах* (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2003).
106. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, and M. P. Kulish, *Proc. of the 1st Int'l Conf. on Diffusion in Solids and Liquids—'DSL-2005'* (Aveiro, Portugal, 6–8 July, 2005) (Eds. A. Öchsner, J. Grácio, and F. Barlat) (Aveiro: University of Aveiro: 2005), vol. 2, p. 591.
107. С. М. Бокоч, М. П. Кулиш, В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 4: 541 (2004).
108. A. Caplain et W. Chambron, *Acta Metall.*, **25**, No. 9: 1001 (1977) (in French).
109. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Intermetallics*, **11**, No. 11–12: 1319 (2003).
110. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, В. М. Надутов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 10: 1303 (2003).
111. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 9: 4681 (1991).

- 
112. L. Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Kinetics of Ordering Transformations in Metals* (Eds. H. Chen and V. K. Vasudevan) (Warrendale, Pennsylvania: TMS: 1992), p. 197.
  113. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 5899 (1992).
  114. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Materialia*, **45**, No. 1: 245 (1997).
  115. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Materialia*, **46**, No. 5: 1719 (1998).
  116. Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, and A. G. Khachaturyan, *Acta Materialia*, **46**, No. 9: 2983 (1998).
  117. G. Rubin and A. G. Khachaturyan, *Acta Materialia*, **47**, No. 7: 1995 (1999).
  118. Э. П. Фельдман, Л. И. Стефанович, К. В. Гуменник, *Изв. РАН. Сер.: Физич.*, **70**, № 7: 1048 (2006).
  119. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**: 70 (1938).
  120. А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **5**, № 1: 26 (1963).
  121. А. Г. Хачатурян, *Физ. мет. металловед.*, **13**, вып. 4: 493 (1962).
  122. А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **5**, № 1: 15 (1962); А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **5**, № 3: 750 (1963).
  123. А. Г. Хачатурян, *Проблемы металловедения и физики металлов*, **8**: 373 (1964).
  124. А. Г. Хачатурян, *Журн. эксп. теор. физики*, **63**, вып. 4: 1421 (1972).
  125. A. G. Khachaturyan, *phys. status solidi (b)*, **60**, No. 1–2: 9–37 (1973).
  126. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
  127. Д. А. Бадалян, А. Г. Хачатурян, *Физ. тверд. тела*, **12**, № 2: 439 (1970).
  128. М. А. Кривоглаз, *Журн. эксп. теор. физики*, **32**, вып. 6: 1368 (1957).
  129. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов* (Москва: Физматгиз: 1958).
  130. З. А. Матыгина, А. А. Смирнов, *Вопросы физики металлов и металловедения*, № 19: 136 (1964).
  131. М. А. Кривоглаз, *Журн. эксп. теор. физики*, **34**, вып. 2: 355 (1958).
  132. М. А. Кривоглаз, Тю Хао, *Металлофизика. Сер.: Дефекты и свойства кристаллической решетки*, вып. 24: 84 (1968).
  133. W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.*, **2**: 393 (1959).
  134. А. М. Афанасьев, Ю. Каган, *Журн. эксп. теор. физики*, **43**, вып. 4: 1456 (1962).
  135. А. А. Кацнельсон, В. С. Степанюк, О. В. Фарберович, А. Сас, *Электронная теория конденсированных сред* (Москва: Изд-во МГУ: 1990).
  136. S. C. Moss, *Phys. Rev. Lett.*, **22**: 1108 (1969).
  137. Sh. Hashimoto and Sh. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29**: 1402 (1970).
  138. J. R. Castles, J. M. Cowley, and A. E. C. Spargo, *Acta Crystallogr. A*, **27**: 376 (1971).
  139. K. Sato, D. Watanabe, and Sh. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**: 1647 (1962).
  140. D. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**: 436 (1959).
  141. Т. Мута, Ю. Такаги, *Теория явлений упорядочения в сплавах* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1959).
  142. В. М. Даниленко, А. А. Смирнов, *Физ. мет. металловед.*, **14**, вып. 3: 337 (1962).
  143. В. М. Даниленко, Д. Р. Риздвянецкий, А. А. Смирнов, *Физ. мет. металловед.*, **15**, вып. 2: 194 (1963).

- 
144. Д. Р. Риздвянецкий, *Вопросы физики металлов и металловедения*, № 19: 102 (1964).
  145. Д. Р. Риздвянецкий, *Укр. фіз. журн.*, **9**, № 2: 218 (1964).
  146. G. M. Bell and D. A. Lavis, *Philos. Mag.*, **11**, No. 113: 937 (1965).
  147. D. A. Lavis and G. M. Bell, *Philos. Mag.*, **15**, No. 131: 587 (1967).
  148. G. M. Bell and W. M. Fairbairn, *Philos. Mag.*, **13**, No. 123: 477 (1966).
  149. G. Inden, *Physica B*, **103**, No. 1: 82 (1981).
  150. Г. Инден, *Взаимное влияние магнитного и химического упорядочения. Диаграммы фаз в сплавах* (Москва: Мир: 1986), с. 114.
  151. B. A. Huberman and W. Streifer, *Phys. Rev. B*, **12**: 2741 (1975).
  152. R. A. Takhir-Kheli and T. Kawasaki, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **10**, No. 12: 2207 (1977).
  153. J. L. Morán-López and L. M. Falicov, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **13**, No. 9: 1715 (1980).
  154. J. L. Morán-López and L. M. Falicov, *Solid State Commun.*, **31**, No. 5: 325 (1979).
  155. L. Billard, P. Villemain, and A. Chamberod, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **11**, No. 13: 2815 (1978).
  156. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
  157. P. Nash, M. F. Singleton, and J. L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (Ed. P. Nash) (Metals Park, Ohio: ASM International: 1991), vol. **1**, p. OH3-11.
  158. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела* (Москва: Мир: 1979). т. **2**.
  159. R. Kozubski, J. Soltys, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, T. H. Kim, P. Schwander, J. P. Hahn, and G. Kostorz, *Intermetallics*, **1**, No. 3: 139 (1993).
  160. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма* (Москва: Мир: 1968).
  161. D. B. Miracle, *Acta Metall. et Materialia*, **41**, No. 3: 649 (1993).
  162. S. V. Divinski and L. N. Larikov, *Met. Phys. Advanced Technologies*, **17**, No. 9: 1009 (1999).
  163. K. D. Belashchenko, V. Yu. Dobretsov, I. R. Pankratov, G. D. Samolyuk, and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, No. 20: 10593 (1999).
  164. R. Kozubski, *Progr. Mater. Sci.*, **41**, No. 1–2: 1 (1997).
  165. A. Kerrache, H. Bouzra, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, and M. A. Khan, *Computational Materials Science*, **17**, No. 2–4: 324 (2000).
  166. P. Oramus, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, and W. Pfeiler, *Phys. Rev. B*, **63**, No. 17: 174109 (2001).
  167. A. Kerrache, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, and M. A. Khan, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**: 447 (2001).
  168. P. Oramus, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, C. Massobrio, and W. Pfeiler, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**: 453 (2001).
  169. W. Pfeiler and B. Sprušil, *Mater. Sci. Eng.: A*, **324**, No. 1–2: 34 (2002).
  170. F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrak, P. Cenedese, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **37**, No. 9: 2329 (1989).
  171. M. Afyouni, V. Pierron-Bohnes, and M. Cadeville, *Acta Metall.*, **37**, No. 9: 2339 (1989).
  172. R. Kozubski and W. Pfeiler, *Acta Materialia*, **44**, No. 4: 1573 (1996).
  173. B. Schönfeld, *Local Atomic Arrangements in Binary Alloys* (ETH Zurich-Habilitations Schrift) (Zurich: Institut fuer Angewandte Physik: 1993).



- 
174. V. G. Vaks and V. V. Kamysenko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, No. 10: 1351 (1991).
  175. J. Y. Rhee, Yu. V. Kudryavtsev, and Y. P. Lee, *Phys. Rev. B*, **68**, No. 4: 045104 (2003); B. Idzikowski, Yu. V. Kudryavtsev, Y.-H. Hyun, Y.-P. Lee, and J. Klenke, *J. Alloys and Compounds*, **423**, Iss. 1–2: 267 (2006).
  176. M. Sluiter and P. E. A. Turchi, *Mater. Sci. Eng.: A*, **152**, No. 1–2: 1 (1992).
  177. S. V. Beiden and V. G. Vaks, *Phys. Lett. A*, **163**, No. 3: 209 (1992).
  178. F. R. de Boer, C. J. Schinkel, J. Biesterbos, and S. Proost, *J. Appl. Phys.*, **40**, No. 3: 1049 (1969).
  179. T. F. M. Kortekaas and J. J. M. Franse, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **6**, No. 6: 1161 (1976).
  180. H. Sasakura, K. Suzuki, and Y. Masuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, No. 1: 352 (1984).
  181. H. Sasakura, K. Suzuki, and Y. Masuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, No. 2: 754 (1984).
  182. A. Semwal and S. N. Kaul, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 18: 12799 (1999).
  183. P. Scherrer, C. Dimitropoulos, F. Borsa, and S. Rubini, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 17: 10462 (1998).
  184. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1956).
  185. J. H. Westbrook, *Metallurg. Mater. Trans. A*, **8**, 1327 (1977).
  186. J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds* (New York: Wiley: 1995).
  187. L. N. Larikov, *Diffusion in Intermetallic Compounds. Intermetallic Compounds* (Eds. J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, and L. N. Larikov) (New York: Wiley: 1995).
  188. G. Tammann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **37**, No. 1: 303 (1903).
  189. A. S. Kurnakov, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **23**, No. 1: 439 (1900).
  190. G. Tammann and K. Dahl, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **126**, No. 1: 104 (1923).
  191. J. H. Schneibel, G. T. Petersen, and C. T. J. Liu, *Materials Research*, **3**: 68 (1986).
  192. C. T. J. Liu and J. O. Stiegler, *Science*, **226**: 636 (1984).
  193. K. Aoki and O. I. Izumi, *J. Jpn. Institute of Metals*, **43**: 1190 (1979).
  194. G. Sauthoff, *Intermetallics* (Wertheim: VCH: 1995).
  195. Л. Н. Лариков, В. В. Гейченко, В. М. Фальченко, *Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах* (Киев: Наукова думка: 1975).
  196. H. Mehrer, *Materials Transactions: The Jpn. Institute of Metals*, **37**, No. 6: 1259 (1996).
  197. M. Koiwa, *Materials Transactions: The Jpn. Institute of Metals*, **39**, No. 12: 1169 (1998).
  198. K. Nakajima, K. Nonaka, W. Sprengel, and M. Koiwa, *Mater. Sci. Eng.: A*, **239–240**: 819 (1997).
  199. Y. Shi, G. Frohberg, and H. Wever, *phys. status solidi (a)*, **152**, No. 2: 361 (1995).
  200. St. Frank, U. Sodervall, and Chr. Herzig, *phys. status solidi (b)*, **191**, No. 1: 45 (1995).

201. G. F. Handcock and B. R. McDonnell, *phys. status solidi (a)*, **4**, No. 1: 143 (1971).
202. E. W. Elcock and C. W. McCombie, *Phys. Rev. B*, **109**, No. 2: 605 (1958).
203. Л. Н. Лариков, А. И. Носарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **11**, № 3: 14 (1995).
204. Л. Н. Лариков, А. И. Носарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **11**, № 6: 34 (1995).
205. H. A. Domian and H. I. Aaronson, *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals* (American Society for Metals: 1965), p. 209.
206. M. Arita, M. Koiwa, and S. Ishioka, *Acta Metall.*, **37**, No. 5: 1363 (1989).
207. I. V. Belova and G. E. Murch, *Philos. Mag. A*, **82**, No. 2: 269 (2002).
208. S. V. Divinski and Chr. Herzig, *Intermetallics*, **8**, No. 12: 1357 (2000).
209. G. Vogl and B. Sepiol, *Acta Materialia*, **42**, No. 9: 3175 (1994).
210. H. Wever, *Defect Diffusion Forum*, **83**: 55 (1992).
211. H. Numakura, T. Ikeda, M. Koiwa, and A. Almazouzi, *Philos. Mag. A*, **77**, No. 4: 887 (1998).
212. С. В. Дивинський, *Закономірності дифузії в інтерметалідах та сплавах на основі перехідних металів* (Дис. д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.13) (Київ: Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2006).
213. St. Frank, S. V. Divinski, U. Södervall, and Chr. Herzig, *Acta Materialia*, **49**: 1399 (2001).
214. C. R. Kao and Y. A. Chang, *Intermetallics*, **1**, No. 4: 237 (1993).
215. S. V. Divinski and L. N. Larikov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, No. 37: 7873 (1997).
216. S. V. Divinski, St. Frank, U. Södervall, and Chr. Herzig, *Acta Materialia*, **46**: 4369 (1998).
217. Chr. Herzig, T. Przeorski, and Y. Mishin, *Intermetallics*, **7**, No. 3–4: 389 (1999).
218. Yu. Mishin and Chr. Herzig, *Acta Materialia*, **48**, No. 3: 589 (2000).
219. Chr. Herzig, T. Przeorski, M. Friesel, F. Hisker, and S. V. Divinski, *Intermetallics*, **9**, No. 6: 461 (2001).
220. Yu. Mishin and D. Farkas, *Philos. Mag. A*, **75**, No. 1: 169 (1997); Yu. Mishin and D. Farkas, *Philos. Mag. A*, **75**, No. 1: 187 (1997).
221. S. V. Divinski, St. Frank, Chr. Herzig, and U. Södervall, *Solid State Phenomena*, **72**: 203 (2000).
222. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **29**, No. 12: 6443 (1984).
223. Yu. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 22: 224114 (2002).
224. M. Eggersmann and H. Mehrer, *Philos. Mag. A*, **80**: 1219 (2000).
225. P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, A. Y. Lozovoi, Y. K. Vekilov, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 9: 6003 (2000).
226. H.-E. Schaefer, K. Frenner, and R. Würschum, *Intermetallics*, **7**, No. 3–4: 277 (1999).
227. M. Kogachi, Y. Takeda, and T. Tanahashi, *Intermetallics*, **3**, No. 2: 129 (1995).
228. H.-E. Schaefer and K. Badura-Gergen, *Defect Diffusion Forum*, **143–147**: 193 (1997).
229. B. Meyer and M. Fähnle, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 9: 6072 (1999).
230. A. F. Voter and S. P. Chen, *Material Research Society Symposium*, **82**: 175

- 
- (1987).
231. М. Б. Бронфин, Г. С. Булатов, И. А. Другова, *Физ. мет. металловед.*, **40**, №. 2: 363 (1975).
232. K. Hoshino, S. J. Rothman, and R. S. Averbach, *Acta Metall.*, **36**, No. 5: 1271 (1988).
233. G. F. Hancock, *phys. status solidi (a)*, **7**, No. 2: 535 (1971).
234. St. Frank and Chr. Herzig, *Mater. Sci. Eng.*, **239–240**: 882 (1997).
235. M. Athenes and P. Bellon, *Philos. Mag. A*, **79**, No. 9: 2243 (1999).
236. Chr. Herzig and S. V. Divinski, *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials* (Ed. D. Gupta) (Norwich: William Adrei Inc.: 2005), p. 173.
237. S. B. Jung, Y. Minamino, H. Araki, T. Yamane, K. Hirao, and S. Sab, *Defect Diffusion Forum*, **95–98**: 859 (1993).
238. A. K. Fujiwar and Z. Horita, *Acta Materialia*, **50**, No. 6: 1571 (2002).
239. T. Ikeda, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Koiwa, M. Sprengel, and H. Nakajima, *Acta Materialia*, **46**, No. 15: 5369 (1998).
240. M. Watanabe, Z. Horita, and M. Nemoto, *Defect Diffusion Forum*, **143–147**: 345 (1997).
241. J. Castaing and P. Costa, *Boron and Refractory Borides* (Ed. V. I. Matkovich) (Berlin: Springer: 1977), p. 19.
242. H. Kaga, E. M. Heian, and Z. A. Munir, *J. American Ceramic Society*, **84**, No. 12: 2764 (2001).
243. B. Post, F. W. Glaser, and D. Moskowitz, *Acta Metall.*, **2**, No. 1: 20 (1954).
244. R. Telle, E. Fender, and G. Petzov, *J. Hard Mater.*, **3**: 211 (1992).
245. I. Mitra, *Gefügeentwicklung und Plättchenwachstum im System der Übergangsmetallboride  $TiB_2$ ,  $W_2B_5$  und  $CrB_2$  zur Dispersionsverstärkung von Carbidkeramik* (PhD thesis) (Aachen: RWTH: 1998).
246. A. Pohl, P. Kizler, R. Telle, and F. Aldinger, *Zeitschrift für Metallkunde*, **85**, No. 9: 658 (1994).
247. T. Lundström, *Arkiv för Kemi.*, **30**, No. 11: 115 (1968).
248. I. Mitra and R. Telle, *J. Solid State Chem.*, **133**, No. 1: 25 (1997).
249. F. Hofer, P. Warbichler, B. Buchmayer, and S. Kleber, *J. Microscopy*, **184**, No. 3: 163 (1996).
250. Ю. Б. Кузьма, С. И. Сваричевская, В. С. Телегус, *Порошковая металлургия*, **6**, № 1029: 61 (1969).
251. C. Schmalzried, R. Telle, B. Freitag, and W. Mader, *Zeitschrift für Metallkunde*, **92**, No. 11: 1197 (2001).
252. M. Shibuya, M. Kawata, M. Ohyanagi, and Z. A. Munir, *J. American Ceramic Society*, **86**, No. 4: 706 (2003).
253. H. Matzke and V. V. Rondinella, *Diffusion in Non-Metallic Solids* (Ed. D. L. Beke) (Berlin: Springer: 1999), vol. III/33 B1, p. 5.
254. H. Schmidt, G. Borchardt, C. Schmalzried, R. Telle, S. Weber, and H. Scherrer, *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 2: 907 (2003).
255. H. Schmidt, G. Borchardt, S. Weber, and H. Scherrer, *Defect and Diffusion Forum*, **263**: 219 (2007).
256. R. A. Cutler, *Engineered Materials Handbook* (Ed. S. J. Schneider, Jr.) (Metals Park, OH: ASM International: 1991), vol. 4, p. 787.
257. *The Encyclopedia of Advanced Materials* (Eds. D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemmings, S. Mahajan, and R. W. Cahn) (Oxford: Elsevier Science: 1994), vol.

- 1, p. 287.
258. *Inorganic Reactions and Methods* (Ed. A. P. Hagen) (New York: VCH: 1991), vol. 13, p. 84.
259. O. Knoteck and A. Schrey, *Handbook of Thin Film Process Technology* (Eds. D. Glocker and S. Ismat Shah) (Philadelphia: Institute of Physics Publishing: 1995), p. Z1.0:12.
260. *Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. R. C. West) (Boca Raton, FL: CRC: 1989).
261. X. Li, M. H. Manghnani, L.-Ch. Ming, and D. E. Grady, *J. Appl. Phys.*, **80**, No. 7: 3860 (1996).
262. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (Oxford: Pergamon: 1992).
263. О. В. Соболев, Е. А. Соболев, А. Н. Стеценко, *Вакуумные технологии и оборудование: сб. докл. VI Междунар. конф.* (Харьков: ННЦ ХФТИ ИПП «Контраст»: 2003), с. 187–190.
264. О. В. Соболев, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, вып. 3: 707 (2006).
265. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды* (Москва: Атомиздат: 1975).
266. Л. И. Гладких, О. Н. Григорьев, О. В. Соболев и др., *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, **82**, № 6: 139 (2002).
267. О. В. Соболев, А. Т. Пугачев, А. Н. Стеценко, *Вестник ВГТУ*, **15**, вып. 1: 18 (2004).
268. О. В. Соболев, *Сборник докладов V Международной конференции ОТТОМ-5* (Харьков: ННЦ ХФТИ: ИПП «Контраст»: 2004), ч. 2, с. 241.
269. А. П. Шпак, О. В. Соболев, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, А. Н. Стеценко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, вып. 2: 413 (2006).
270. О. В. Соболев, *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: сб. докл. VI Междунар. конф.* (Харьков: ННЦ ХФТИ: ИПП «Контраст»: 2005), т. 2, с. 209.
271. O. V. Sobol', O. N. Grigorjev, Yu. A. Kunitsky, S. N. Dub, A. A. Podtelezhnikov, and A. N. Stetsenko, *Science of Sintering*, **38**: 63 (2006).
272. А. П. Шпак, О. В. Соболев, Ю. А. Куницкий, П. Г. Черемской, *Самоорганизация в низкоразмерных системах* (Киев: ИМФ НАНУ: 2005).
273. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2005), т. 3.
274. В. С. Иванова, А. С. Баланкин, И. Ж. Бунин, А. А. Оксагоев, В. С. Иванова, *Синергетика и фракталы в материаловедении* (Москва: Наука: 1994).
275. П. А. Селищев, *Самоорганизация в радиационной физике* (Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»–Институт компьютерных исследований: 2008).
276. O. V. Sobol', *Functional Materials*, **13**, No. 3: 486 (2006).
277. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, *Электронная локализация в твердом теле* (Москва: Наука: 1976).
278. А. И. Гусев, *Успехи физич. наук*, **168**, № 1: 55 (1998).
279. O. V. Sobol', *Phys. Met. Metallogr.*, **91**, No. 1: 60 (2001).
280. А. П. Шпак, О. В. Соболев, В. А. Татаренко, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Бара-

- баш, Д. С. Леонов, В. А. Дементьев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 4: 525 (2008).
281. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
  282. *Физическое металловедение: Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами* (Ред. Р. У. Кан, П. Т. Хаазен) (Москва: Металлургия: 1987), т. 2.
  283. А. П. Шпак, О. В. Соболев, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, *Порошковая металлургия*, № 1/2: 72 (2008).
  284. О. В. Соболев, *Физ. тверд. тела*, **49**, вып. 6: 1104 (2007).
  285. O. V. Sobol, E. A. Sobol, L. I. Gladkikh, and A. N. Gladkikh, *Functional Materials*, **9**, No. 3: 486 (2002).
  286. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения* (Москва: Мир: 1971).
  287. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2005), т. 3.
  288. А. П. Шпак, О. В. Соболев, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Д. С. Леонов, Я. А. Нечитайло, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **6**, вып. 1: 331 (2008).
  289. E. A. Starke Jr., V. Gerold, and A. G. Guy, *Acta Metall.*, **13**, Iss. 9: 957 (1965).
  290. N. S. Stoloff, *International Materials Reviews*, **34**, No. 4: 153 (1989).
  291. Б. А. Гринберг, М. А. Иванов, *Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение* (Екатеринбург: УрО РАН: 2002).
  292. І. Ю. Проценко, А. М. Чорноус, С. І. Проценко, *Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів* (Суми: Вид-во СумДУ: 2007).
  293. М. А. Кривоглаз, С. П. Репецкий, *Физ. мет. металловед.*, **32**, № 5: 899 (1971).
  294. S. Mantl, W. Petry, K. Schroeder, and C. Vogl, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 9: 5313 (1983).
  295. S. Radelaar, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, No. 9: 1375 (1966).
  296. P. L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys* (Cambridge: Cambridge Univ. Press: 1991).
  297. О. В. Савин, Н. Н. Степанова, Ю. Н. Акшенцев, Б. А. Баум, В. А. Сазонова, Ю. Э. Турхан, *Физ. мет. металловед.*, **88**, № 4: 69 (1999).
  298. О. В. Савин, Н. Н. Степанова, Ю. Н. Акшенцев, Б. А. Баум, Е. Е. Барышев, *Физ. мет. металловед.*, **90**, № 1: 66 (2000).
  299. Б. В. Николаев, Г. В. Тягунов, *Расплавы*, № 4: 22 (1995).
  300. M. Spiegel, *Mathematical Handbook* (New York: McGraw-Hill Book Company: 1990); G. A. F. Seber and C. J. Wild, *Nonlinear Regression* (New York: John Wiley & Sons: 1989).
  301. P. H. William, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* (New York: Cambridge University Press: 1992).
  302. R. Kozubski and M. C. Cadeville, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**, No. 12: 2569 (1988).
  303. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 12: 1699 (2006).
  304. С. П. Репецкий, В. А. Татаренко, И. Г. Вышиваная, И. Н. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 787 (2007).

305. S. M. Bokoch, D. S. Leonov, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, and Yu. A. Kunit-sky, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1677 (2008); S. M. Bokoch, D. S. Leonov, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, and Yu. A. Kunitsky, *phys. status solidi (a)*, **206**, No. 8: 1766 (2009).
306. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Науко-ва думка: 1989).
307. Р. А. Андриевский, Я. С. Уманский, *Фазы внедрения* (Москва: Наука: 1977).
308. A. G. Khachaturyan, *Progr. Mater. Sci.*, **22**, No. 1–2: 1 (1978).
309. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, *Физ. тверд. тела*, **13**, № 2: 381 (1971).
310. С. В. Семеновская, *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Физика*, **210**, № 5: 1056 (1973).
311. S. V. Semenovskaya, *phys. status solidi (b)*, **64**, No. 1: 291 (1974).
312. С. В. Семеновская, Д. М. Умидов, *Кристаллография*, **19**, вып. 4: 705 (1974).
313. D. P. Pope and J. L. Garin, *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, Pt. 1: 14 (1977).
314. R. W. Cahn, P. A. Siemers, J. E. Geiger, and P. Bardhanm, *Acta Metall.*, **35**, Iss. 11: 2737 (1987).
315. F. J. Bremer, M. Beyss, and H. Wenzl, *phys. status solidi (a)*, **110**, Iss. 1: 77 (1988).
316. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлур-гиздат: 1962), т. 1, 2.
317. В. А. Старенченко, Ю. В. Соловьева, С. В. Старенченко, Т. А. Ковалевская, *Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой  $L1_2$*  (Томск: НТЛ: 2006).
318. С. В. Старенченко, Э. В. Козлов, В. А. Старенченко, *Закономерности тер-мического фазового перехода порядок–беспорядок в сплавах со сверхструк-турами  $L1_2$ ,  $L1_2(M)$ ,  $L1_2(MM)$ ,  $D1a$*  (Томск: НТЛ: 2007).
319. С. В. Косицын, И. И. Косицына, *Успехи физ. мет.*, **9**, вып. 2: 195 (2008).
320. A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism* (New York: Oxford University Press Inc.: 2000).
321. T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1985).
322. J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (New York: Oxford Univer-sity Press Inc.: 2009).
323. P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2003).
324. H. J. Pickart, H. A. Alperin, V. J. Minkiewicz, R. Nathans, G. Shirane, and O. Steinsvoll, *Phys. Rev.*, **156**, Iss. 2: 623 (1967).
325. G. Shirane, V. J. Minkiewicz, and R. Nathans, *J. Appl. Phys.*, **39**, Iss. 2: 383 (1968).
326. H. Bjerrum Møller, *Proc. of the Fourth IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering* (International Atomic Energy Agency, Copenhagen, 1968) (Vienna: IAEA: 1968), vol. II, p. 3.
327. G. Shirane, *J. Magn. Magn. Mater.*, **45**, Iss. 1: 33 (1984); H. A. Mook, R. M. Nicklow, E. D. Thompson, and M. K. Wilkinson, *J. Appl. Phys.*, **40**, Iss. 3: 1450 (1969).
328. W. A. Reed and E. Fawcett, *J. Appl. Phys.*, **35**, Iss. 3: 754 (1964); Sh. Wakoh

- 
- and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, No. 8: 1342; Sh. Wakoh, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20**, No. 10: 1894 (1965) (Erratum, *ibid.*, **21**: 412B (1966)); E. I. Zornberg, *Phys. Rev. B*, **1**, Iss. 1: 244 (1970); A. V. Gold, *J. Appl. Phys.*, **39**, Iss. 2: 768 (1969); B. I. Min, A. J. Freeman, and H. J. F. Jansen, *Phys. Rev. B*, **37**, Iss. 12: 6757 (1988); T. Nautial and S. Auluck, *Phys. Rev. B*, **45**, Iss. 24: 13930 (1992).
329. S. M. Bokoch and V. A. Tatarenko, *Успехи физ. мет.*, **11**, № 4: 413 (2010); V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, and Y. B. Park, *Defect and Diffusion Forum*, **280–281**: 29 (2008).
330. Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Acta Mater.*, **53**: No. 15: 4029 (2005); G. P. Purja Pun and Y. Mishin, *Philos. Mag.*, **89**, Iss. 34&36: 3245 (2009); F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**, Iss. 1: 22 (1993); J. Cai and Y. Y. Ye, *Phys. Rev. B*, **54**, Iss. 12: 8398 (1996); S. Yu, Ch.-Yu Wang, T. Yu, and J. Cai, *Physica B: Condens. Matter*, **396**, Iss. 1–2: 138 (2007).
331. F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys* (New York: Elsevier: 1991).
332. Д. К. Белащенко, *Успехи физ. наук*, **169**, № 4: 361 (1999).
333. M. S. Blanter, *phys. status solidi (b)*, **181**, No. 2: 377 (1994).