

УДК 546.3—19.001

© 1990

## БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ И ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ

А. А. Ремпель, А. И. Гусев

Расчитаны области допустимых значений параметров ближнего порядка для сплавов  $A_{2t-1}B$  и нестехиометрических фаз внедрения  $M_{2t}X_{2t-1}\square$  ( $t=1, 2, 3$  и  $4$ ). Установлена функциональная связь параметров ближнего и дальнего порядка в зависимости от концентрации атомов и типа сверхструктуры.

Ближний порядок в кристаллах с дальним порядком может быть следствием как близкодествующих (ковалентных, ионных и т. д.), так и дальнедействующих (электронов проводимости, фононов, упругих искажений решетки) взаимодействий в решетке. В связи с этим при расчете фазовых равновесий в упорядочивающихся сплавах и растворах внедрения ближний порядок необходимо учитывать не только в неупорядоченной, но и в упорядоченной фазе. Однако даже наиболее известные статистические приближения позволяют учитывать только один тип порядка: например, в методе среднего поля [1] не принимается во внимание ближний порядок, а в методе вариации кластеров [2] не учитывается дальний порядок. С физической точки зрения это неоправданно. Таким образом, именно с одновременным учетом ближнего и дальнего порядка связаны основные трудности статистических расчетов упорядочивающихся систем. Предлагаемый в данной работе анализ ближнего и дальнего порядка в известных и широко распространенных сплавах и фазах внедрения позволяет продвинуться вперед в решении указанной проблемы благодаря установлению функциональной связи ближнего и дальнего порядка, а также области изменения параметров ближнего порядка  $\alpha$  вследствие образования дальнего. Кроме того, приведенные в данной работе области допустимых значений  $\alpha$  в различных координационных сферах (КС) будут полезны при определении ближнего порядка из экспериментов по диффузному рассеянию, при интерпретации спектров ЯМР, ЯГР и т. д.

Рассмотрим упорядочивающийся твердый раствор замещения  $A_yB_{1-y}$ . Для определения универсальной зависимости параметра ближнего порядка  $\alpha$  от параметра дальнего порядка  $\eta$  воспользуемся функцией распределения атомов  $n(\mathbf{r})$  [3]. По своему смыслу функция распределения  $n(\mathbf{r})$  является вероятностью нахождения атома данного сорта, например сорта А в узле  $\mathbf{r}$ , и может быть представлена через концентрацию атомов этого сорта  $y$  и суперпозицию статических плоских волн  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \eta(\mathbf{k}) [\gamma(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \gamma^*(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})], \quad (1)$$

где  $\eta(\mathbf{k})$  — параметр дальнего порядка (число параметров дальнего порядка совпадает с числом звезд волновых векторов, входящих в канал перехода беспорядок—порядок);  $\gamma(\mathbf{k})$  — нормирующий коэффициент, выбираемый таким образом, чтобы в полностью упорядоченном состоянии параметр дальнего порядка был равен 1. Суммирование в (1) ведется по всем неэквивалентным сверхструктурным векторам, входящим в первую зону

Бриллюэна неупорядоченного кристалла. Поскольку узлы решетки с некоторой вероятностью могут быть заняты как атомами сорта А, так и атомами сорта В, то в соответствии с условием нормировки вероятностей  $n(\mathbf{r}) + n_B(\mathbf{r}) = 1$ , где  $n_B(\mathbf{r})$  — функция распределения атомов сорта В.

Вероятность заполнения любого узла  $\mathbf{r}$ , описываемая функцией распределения (1), не зависит от того, какими атомами заполнены остальные, в том числе и соседние, узлы; по этой причине вероятность заполнения узла  $\mathbf{r}'$  атомом А, если узел  $\mathbf{r}$  занят атомом А (т. е. условная вероятность) равна произведению значений функции распределения на этих узлах. Фактически это означает, что функция распределения не описывает близкодействующих корреляций в расположении атомов. Из этого ясно, что выводимая далее формула связи ближнего и дальнего порядка определяет лишь ту часть ближнего порядка, которая непосредственно обусловлена наличием дальнего порядка; далее такой ближний порядок мы будем называть сверхструктурным ближним порядком, в противоположность корреляционному ближнему порядку, который обусловлен только близкодействующими корреляциями в расположении атомов.

Параметр ближнего порядка для  $j$ -й КС можно определить по формуле

$$\alpha_j = 1 - (P_{\text{BA}}^{(j)} / P_{\text{BA}}^{\text{bin}}), \quad (2)$$

где  $P_{\text{BA}}$  — вероятность образования в твердом растворе пар ВА с расстоянием между атомами А и В, равным радиусу  $j$ -й КС;  $P_{\text{BA}}^{\text{bin}} = y(1-y)$  — вероятность образования пар равноименных атомов ВА в твердом растворе  $A_y B_{1-y}$  со статистическим распределением атомов по узлам решетки.

Пусть при упорядочении твердого раствора образуется сверхструктура, элементарная ячейка которой имеет  $M$  типов неэквивалентных позиций с кратностями  $g_f$  ( $\sum_{f=1}^M g_f = \Phi$  — число узлов в элементарной ячейке сверхструктуры). Рассмотрим  $j$ -е КС, центрами которых являются находящиеся в неэквивалентных позициях узлы элементарной ячейки. При одинаковом координационном числе  $z_j$  каждой неэквивалентной позиции  $f$  будет соответствовать индивидуальный тип окружения, отличающийся соотношением количества атомов разного сорта и их взаимным расположением в  $j$ -й КС. В этом случае вероятность  $P_{\text{BA}}^{(j)}$  образования пары ВА для  $j$ -й КС, центром которой является расположенный в узле  $\mathbf{r}_j$  атом В, занимающий позицию типа  $f$ , будет равна

$$P_{\text{IBA}}^{(j)} = (1/z_j) \sum_{i=1}^{z_j} n_B(\mathbf{r}_f) n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}) = [n_B(\mathbf{r}_f) / z_j] \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}), \quad (3)$$

где  $n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})$  — значения функции распределения атомов сорта А на узлах  $\mathbf{r}_{if}^{(j)}$   $j$ -й КС. Вероятность  $P_{\text{BA}}^{(j)}$  можно найти как результат последовательного суммирования и усреднения по всем узлам  $\mathbf{r}$ , входящим в элементарную ячейку упорядоченной фазы, с учетом кратностей занимаемых ими позиций, т. е.

$$P_{\text{BA}}^{(j)} = \frac{\sum_{f=1}^M g_f n_B(\mathbf{r}_f) \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})}{z_j \sum_{f=1}^M g_f} = \frac{\sum_{f=1}^M g_f [1 - n(\mathbf{r}_f)] \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})}{z_j \sum_{f=1}^M g_f}. \quad (4)$$

С учетом (2) и (4) параметр сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j$   $\{\eta\}$  будет

$$\alpha_j \{\eta\} = 1 - \frac{\sum_{f=1}^M g_f [1 - n(\mathbf{r}_f)] \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})}{y(1-y) z_j \sum_{f=1}^M g_f}. \quad (5)$$

Таблица 1

Сверхструктуры типа  $A_{2t-1}B$  и  $M_{2t}X_{2t-1}$  ( $t=1-4$ ) некоторых сплавов и фаз внедрения

формульный состав	Сверхструктура						Неупорядоченная базисная фаза		
	канал перехода беспорядок-порядок (в единицах $2\pi/a$ , $a$ — период базисной фазы)	симметрия решетki	тип структуры	пространственная группа	примеры сверхструктур	симметрия решетki	тип структуры	пространственная группа	
AB	$k_{12} = \{0, 0, 1\}$	Кубическая	$\beta$ -латунь $CuZn, B2(CsCl)$	$Pm\bar{3}m(O_h)$	$CuZn, AgZn, AuZn, CuBe, CuPd$	ОЦК	$A2(W)$	$I m\bar{3}m(O_h)$	
AB	$k_{10}^{(1)} = \{0, 0, 1\}$	Тетрагональная	$CuAu1(L1_0)$	$P4/nmm(D_{4h}^2)$	$CuAu, LiBi, AlTi, ZnPd, FePd, NiPt$	ГЦК	$A1(Cu)$	$Fm\bar{3}m(O_h)$	
$A_3B$	$k_{10}^{(1)}, k_{10}^{(2)} = \{0, 1, 0\},$ $k_{10}^{(3)} = \{1, 0, 0\}$	Кубическая	$Cu_3Au(L1_2)$	$Pm\bar{3}m(O_h)$	$Cu_3Au, Ni_3Fe, Zr_3Al, Pb_3Ca, Cr_3Pt, Sn_3U$	ГЦК	$A1(Cu)$	$Fm\bar{3}m(O_h)$	
$M_2X$	$k_{8}^{(1)} = \{1, 0, 1/2\}, k_{8}^{(3)} = \{0, 1/2, 1\},$ $k_{8}^{(6)} = \{1/2, 1, 0\}$	Тетрагональная	—	$I4_1/amd$	$Ti_2N$	ГЦК	$B1(NaCl)$	$Fm\bar{3}m(O_h)$	
$M_4X_3$	$k_{10}^{(1)}, k_{10}^{(2)}, k_{10}^{(3)}$	Кубическая	—	$Pm\bar{3}m(O_h)$	—	ГЦК	$B1(NaCl)$	$Fm\bar{3}m(O_h)$	
$M_6X_5$	$k_{9}^{(3)} = \{1/2, -1/2, 1/2\},$ $k_{1}^{(1)} = \{2/3, 2/3, 0\}, k_{4}^{(2)} = -k_{4}^{(1)},$ $(k_{3}^{(3)} + b_1^*) = \{-5/6, 1/6, 1/2\},$ $(k_{3}^{(4)} - b_1) = -(k_{3}^{(3)} + b_1)$	Моноклинная	—	$C2/m(C_{2h}^2)$	$Nb_6C_6$	ГЦК	$B1(NaCl)$	$Fm\bar{3}m(O_h)$	
$M_6X_5$	$k_{9}^{(3)}, k_{4}^{(1)}, k_{4}^{(2)},$ $k_{4}^{(7)} = \{2/3, 0, -2/3\}, k_{4}^{(8)} = -k_{4}^{(7)},$ $k_{4}^{(9)} = \{0, 2/3, 2/3\}, k_{4}^{(10)} = -k_{4}^{(9)},$ $k_{3}^{(3)} = \{1/6, -5/6, -1/2\},$ $k_{3}^{(4)} = -k_{3}^{(3)}, k_{3}^{(9)} = \{5/6, 1/2, 1/6\},$ $k_{3}^{(10)} = -k_{3}^{(9)},$ $k_{3}^{(23)} = \{-1/2, -1/6, 5/6\},$ $k_{3}^{(24)} = -k_{3}^{(23)}$	Тригональная	—	$P\bar{3}1(C_{3h}^2)$	$V_6C_6, Nb_6C_6$	ГЦК	$B1(NaCl)$	$Fm\bar{3}m(O_h)$	

Сплавы

Фазы внедрения

Формула (5) позволяет легко найти параметры ближнего порядка  $\alpha_j \{ \eta \}$  в упорядочиваемом твердом растворе произвольного состава, описываемом любым числом параметров дальнего порядка, для сколь угодно удаленных КС при изменении параметров дальнего порядка от 0 до максимального возможного значения  $\eta_{\max}$ , если известна функция распределения  $n(\mathbf{r})$ . Фактически определение параметров  $\alpha_j \{ \eta \}$  с помощью формулы (5) сводится к вычислению среднего по кристаллу числа атомов того или иного сорта и в этом смысле соотношение (5) идентично известной формуле Каули [4].

В качестве примера вычислим параметры ближнего порядка в полностью упорядоченных сплавах типа CuZn (базисная ОЦК структура), CuAu, Cu<sub>3</sub>Au (базисная ГЦК структура) и в нестехиометрических фазах внедрения типа M<sub>2</sub>X, M<sub>4</sub>X<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>X<sub>5</sub>, M<sub>8</sub>X<sub>7</sub> (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X=C, N) с базисной ГЦК структурой (в фазах внедрения раствор замещения образуют атомы внедрения и структурные вакансии □, т. е. незаполненные междоузлия металлической подрешетки). Рассматриваемые полностью упорядоченные сплавы и фазы внедрения имеют общие формулы A<sub>2t-1</sub>B и M<sub>2t</sub>X<sub>2t-1</sub>□, где t=1-4; основные структурные характеристики этих сплавов и фаз внедрения, в том числе сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок—порядок, приведены в табл. 1. Наличие данных о каналах переходов беспорядок—порядок позволяет в соответствии с формулой (1) рассчитать соответствующие функции распределения.

Упорядочение типа АВ (CuZn) в ОЦК решетке описывается функцией распределения

$$n(\mathbf{r}) = y - (\eta_{12}/2) \cos 2\pi z_1. \quad (6)$$

Таблица 1 (продолжение)

формульный состав	канал перехода беспорядок—порядок (в единицах $2\pi/a$ , $a$ —период базисной фазы)	Сверхструктура				Неупорядоченная базисная фаза		
		симметрия решетки	тип структуры	пространственная группа	примеры сверхструктур	симметрия решетки	тип структуры	пространственная группа
M <sub>6</sub> X <sub>5</sub>	$k_6^{(3)}, k_4^{(1)}, k_4^{(2)}, (k_6^{(3)} + b_1), (k_6^{(4)} - b_1), k_6^{(4)} = \{-7/12, -1/12, 3/4\}, k_6^{(28)} = -k_6^{(4)}, k_6^{(13)} = \{-1/12, -7/12, -3/4\}, k_6^{(37)} = -k_6^{(13)}$	Моноклиная	—	C2(C <sub>2</sub> )	V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	ГЦК	B1(NaCl)	Fm3m(O <sub>h</sub> )
M <sub>8</sub> X <sub>7</sub>	$k_{10}^{(1)}, k_{10}^{(2)}, k_{10}^{(3)}, k_6^{(1)} = \{1/2, 1/2, 1/2\}, k_6^{(2)} = \{-1/2, 1/2, 1/2\}, k_6^{(4)} = \{1/2, 1/2, -1/2\}$	Кубическая	—	Fm3m(O <sub>h</sub> )	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	ГЦК	B1(NaCl)	Fm3m(O <sub>h</sub> )

\*  $b_1 = \{-1, 1, 1\}$ .

Упорядочение типа АВ (CuAu) в ГЦК решетке описывается функцией распределения

$$n(\mathbf{r}) = y - (\eta_{10}/2) \cos 2\pi z_I. \quad (7)$$

Функция распределения

$$n(\mathbf{r}) = y - (\eta_{10}/4) (\cos 2\pi x_I + \cos 2\pi y_I + \cos 2\pi z_I) \quad (8)$$

описывает сверхструктуру замещения типа  $A_3B$  ( $Cu_3Au$ ) и сверхструктуру внедрения типа  $M_4X_3$ , имеющие ГЦК базисную решетку.

Сверхструктура внедрения типа  $M_2X$  с ГЦК базисной решеткой описывается функцией распределения

$$n(\mathbf{r}) = y - (\eta_8/2) [\cos \pi (2x_I + z_I) + \sin \pi (2x_I + z_I)]. \quad (9)$$

В формулах (6)–(9)  $x_I, y_I, z_I$  — координаты узлов  $\mathbf{r}$  упорядочивающейся ОЦК или ГЦК решетки.

Функции распределения для сверхструктуры типа  $M_8X_7$  и трех различных сверхструктур типа  $M_6X_5$  очень громоздки и поэтому здесь не приводятся; их можно найти в ранее опубликованных работах [5–7].

С учетом функций распределения  $n(\mathbf{r})$  и координат узлов  $\mathbf{r}$ , образующих ту или иную КС, по формуле (5) были определены параметры ближнего порядка более чем для 100 координационных сфер каждой из обсуждаемых полностью упорядоченных сверхструктур стехиометрического состава, т. е. при  $\eta_{\max} = 1$  и  $y = y_{st} = (2t - 1)/2t$ . Все расчеты были выполнены на ЭВМ по специально разработанной программе; результаты расчета  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max})$  для первых 17 КС приведены в табл. 2.

Расчет показал совпадение параметров ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max})$  для сверхструктур типа АВ (CuAu),  $A_3B$  ( $Cu_3Au$ ) и  $M_4X_3$  (табл. 2). Одинаковый характер ближнего порядка в полностью упорядоченных твердом растворе замещения  $A_3B$  и фазе внедрения  $M_4X_3$  обусловлен идентичным типом упорядочения: действительно, размещение атомов по узлам упорядочивающейся решетки этих сверхструктур описывается одной и той же функцией распределения (8). Совпадение параметров  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max})$  для сверхструктур типа АВ (CuAu) и  $A_3B$  ( $Cu_3Au$ ) с базисной ГЦК решеткой является следствием независимости величины парных межатомных взаимодействий от состава этих сплавов.

Очень интересен факт совпадения параметров ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max})$  для трех полностью упорядоченных фаз внедрения, имеющих одинаковый стехиометрический состав  $M_6X_5$  ( $t=3$ ), но разную кристаллическую структуру: эти сверхструктуры образуются по различным каналам перехода (табл. 1) и относятся к пространственным группам  $C2/m$ ,  $C2$  и  $P3_1$ ; очень сильно различаются описывающие их функции распределения (см., например, [6, 7]). В табл. 2 для этих сверхструктур приведены совпадающие значения  $\alpha_j$  для первых 17 КС. Совпадение ближнего порядка для сверхструктур с различной симметрией указывает на то, что в фазах внедрения  $MX_y$  наряду с сильными центральными межатомными взаимодействиями важную роль играют дальнедействующие нецентральные силы, которые и приводят к разной симметрии упорядоченных фаз типа  $M_6X_5$ . Таким образом, наличия даже предельного ближнего порядка недостаточно для формирования таких упорядоченных структур, что полностью согласуется с выводами [8, 9].

При проведении термодинамических расчетов фазовых диаграмм важно знать, в каких пределах может изменяться величина  $\alpha_j\{y, \eta\}$  для произвольной координационной сферы в зависимости от состава упорядочивающегося кристалла. Для определения верхней (sup) и нижней (inf) границ изменения  $\alpha_j\{y, \eta\}$  воспользуемся очевидным условием нормировки значений, принимаемых функцией распределения на узлах  $j$ -й КС, на состав упорядочивающегося твердого раствора  $A_yB_{1-y}$

$$\left[ \sum_{f=1}^M g_f \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}) \right] / z_j \sum_{f=1}^M g_f = y. \quad (10)$$

Учтем также то, что при равных друг другу параметрах дальнего порядка  $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta$ , от которых зависит функция распределения  $n(\mathbf{r})$ , все ее значения выражаются в два:  $n_1 = y - y_{st}\eta$  и  $n_2 = y + (1 - y_{st})\eta$  с кратностями  $g_1$  и  $g_2$  ( $y_{st} = g_2/(g_1 + g_2)$ ) — стехиометрический состав упорядоченной фазы). Для рассматриваемых в этой статье сверхструктур типа  $A_{2t-1}B$  и  $M_{2t}X_{2t-1}$  кратности позиций равны  $g_1 = 1$  и  $g_2 = 2t - 1$ , а  $y_{st} = (2t - 1)/2t$ .

Поскольку при равных параметрах дальнего порядка функция распределения на всем множестве узлов упорядочивающейся решетки принимает лишь два значения, то величину  $(1/z_j) \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})$  в формуле (5) можно представить как сумму двух слагаемых

$$(1/z_j) \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}) = m_{1f}^{(j)} n_1 + m_{2f}^{(j)} n_2 = y + (m_{2f}^{(j)} - y_{st}) \eta, \quad (11)$$

где  $m_{1f}^{(j)}$ ,  $m_{2f}^{(j)}$  — относительное число позиций типа 1 и 2 соответственно в  $j$ -й КС, центром которой является узел типа  $f$ .

При равных параметрах  $\eta$  сумма по неэквивалентным позициям  $f$  в формуле (5) сводится к сумме всего лишь по двум позициям с кратностями  $g_1$  и  $g_2$ .

Таблица 2

Параметры ближнего порядка  $a_j$  ( $y_{st}$ ,  $\eta_{max}$ ) для некоторых сверхструктур  $A_{2t-1}B$  и  $M_{2t}X_{2t-1}$  с базисными ОЦК и ГЦК решетками

ОЦК базисная решетка				ГЦК базисная решетка						
координатно-сферная *		координатное число $z_j$	$a_j$ для сверхструктуры АВ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ )	координатно-сферная *		координатное число $z_j$	$a_j$ для сверхструктур			
$j$	( $hkl$ )			$j$	( $hkl$ )		АВ (пр. гр. $P4/m\bar{3}m$ ), А <sub>2</sub> В (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ ), М <sub>2</sub> Х <sub>3</sub> (пр. гр. $I'm\bar{3}m$ )	М <sub>2</sub> Х (пр. гр. $I4_1/amd$ )	М <sub>2</sub> Х <sub>5</sub> (пр. гр. $C2/m, P3_1, C2$ )	М <sub>2</sub> Х <sub>7</sub> (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ )
1	111	8	-1.0	1	110	12	-0.3333 (-1/3)	-0.3333	-0.2 (-1/5)	-0.1429 (-1/7)
2	200	6	1.0	2	200	6	1.0	0.3333	-0.2	-0.1429
3	220	12	1.0	3	211	24	-0.3333	0.3333	0.2	-0.1429
4	311	24	-1.0	4	220	12	1.0	-0.3333	0	1.0
5	222	8	1.0	5	310	24	-0.3333	-0.3333	0	-0.1429
6	400	6	1.0	6	222	8	1.0	-1.0	-0.2	-0.1429
7	331	24	-1.0	7	321	48	-0.3333	0.3333	-0.1	-0.1429
8	420	24	1.0	8	400	6	1.0	1.0	0.2	1.0
9	422	24	1.0	9	330, 411	36	-0.3333	-0.3333	0.1333 (2/15)	-0.1429
10	333, 511	32	-1.0	10	420	24	1.0	0.3333	-0.2	-0.1429
11	440	12	1.0	11	332	24	-0.3333	0.3333	0	-0.1429
12	531	48	-1.0	12	422	24	1.0	-0.3333	0.4	1.0
13	442, 600	30	1.0	13	431, 510	72	-0.3333	-0.3333	-0.0667 (-1/15)	-0.1429
14	620	24	1.0	14	521	48	-0.3333	0.3333	0	-0.1429
15	533	24	-1.0	15	440	12	1.0	1.0	0	1.0
16	622	24	1.0	16	433, 530	48	-0.3333	-0.3333	0	-0.1429
17	444	8	1.0	17	442, 600	30	1.0	0.3333	-0.2	-0.1429

\* В сплавах центром КС является атом сорта В, в нестехиометрических фазах внедрения — вакансия □. Радиус  $j$ -й КС равен  $R_j = (a/2) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , где  $a$  — период базисной решетки.

С учетом этого, а также условия нормировки (10), соотношения (11) и значений  $n_1$  и  $n_2$  функции распределения  $n(\mathbf{r})$  формула (5) преобразуется к виду

$$\alpha_j(y, \eta) = -\eta^2 (1 - y_{st}) (m_{21}^{(j)} - y_{st}) / y (1 - y). \quad (12)$$

Выражение (12) устанавливает связь между параметром дальнего порядка  $\eta$  и параметрами ближнего порядка  $\alpha_j$  для любых КС упорядоченных твердых растворов произвольного состава и с различными типами упорядочения в отсутствие корреляций. Ранее [10] подобное соотношение было получено для первой координационной сферы упорядоченного сплава АВ ( $y = y_{st} = 0.5$ ), в котором узлы первого типа окружены только узлами второго типа ( $m_{21}^{(1)} = 1$ ).

Из выражения (12) следует, что параметр сверхструктурного ближнего порядка является квадратичной функцией от параметра дальнего порядка

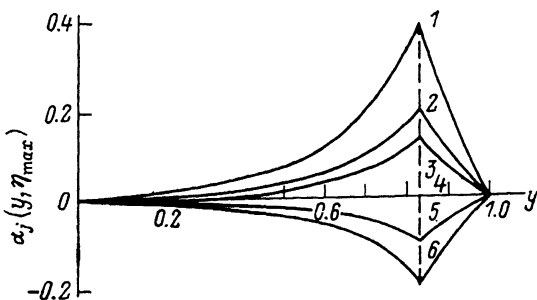


Рис. 1. Зависимость параметра ближнего порядка  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  в первых 12 КС от состава упорядочивающейся фазы внедрения  $MX_y$  при образовании сверхструктуры типа  $M_6X_5$ .

КС: 12 (1), 3 и 8 (2), 9 (3), 4, 5 и 11 (4), 7 (5), 1, 2, 6 и 10 (6).

и равен 0 при  $\eta = 0$  для любой координационной сферы и любого состава. При  $\eta \neq 0$  параметр ближнего порядка может быть отрицательным (если  $m_{21}^{(j)} > y_{st}$ ), равным 0 (если  $m_{21}^{(j)} = y_{st}$ ) или положительным (если  $m_{21}^{(j)} < y_{st}$ ). Из (12) следует также, что предельные значения  $\alpha_j(y, \eta)$  реализуются, когда достигается максимальная степень дальнего порядка. Максимальное значение параметра дальнего порядка  $\eta_{\max}$ , возможное для твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  заданного состава, упорядочивающегося по типу  $A_{2t-1}B$  ( $y_{st} = (2t-1)/2t$ ), равно

$$\eta_{\max}(y) = \begin{cases} y/y_{st} = 2ty/(2t-1), & 0 \leq y \leq y_{st}, \\ (1-y)/(1-y_{st}) = 2t(1-y), & y_{st} \leq y \leq 1. \end{cases} \quad (13)$$

С учетом (12) и (13) и того, что  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max}) = -(m_{21}^{(j)} - y_{st})/y_{st}$ , предельные значения  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  равны

$$\alpha_j(y, \eta_{\max}) = \begin{cases} -\frac{y(1-y_{st})(m_{21}^{(j)} - y_{st})}{y_{st}^2(1-y)} = \alpha_j(y_{st}, \eta_{\max}) \frac{y(1-y_{st})}{y_{st}(1-y)}, & 0 \leq y \leq y_{st}, \\ -\frac{(1-y)(m_{21}^{(j)} - y_{st})}{y(1-y_{st})} = \alpha_j(y_{st}, \eta_{\max}) \frac{y_{st}(1-y)}{y(1-y_{st})}, & y_{st} \leq y \leq 1. \end{cases} \quad (14)$$

Значения  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max})$  для рассматриваемых сверхструктур приведены в табл. 2. Используя их, по формулам (14) можно легко найти предельные значения  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  для любого состава упорядоченных сплава или фазы внедрения. На рис. 1 в качестве примера показаны зависимости предельных значений параметров ближнего порядка для первых 12 КС от состава фазы внедрения  $MX_y$ , упорядоченной по типу  $M_6X_5$ .

Формула (14) весьма полезна при анализе экспериментальных данных по исследованию ближнего порядка в упорядоченных фазах методом диффузного рассеяния, так как определяет физические пределы варьирова-

ния параметров функции, аппроксимирующей интенсивность диффузного рассеяния. В связи с этим следует упомянуть работу [11], в которой методом диффузного рассеяния нейтронов был исследован упорядоченный по типу  $M_6X_5$  карбид  $NbC_{0.80}$ . В результате формальной аппроксимации эксперимен-

Таблица 3

Нижняя (inf) и верхняя (sup) границы параметра ближнего порядка  $\alpha$

	$0 \leq y \leq y_{st}$		$y_{st} \leq y \leq 1$	
	inf ( $\alpha$ )	sup ( $\alpha$ )	inf ( $\alpha$ )	sup ( $\alpha$ )
$y_{st} \geq 1/2$	$-\frac{y(1-y_{st})^2}{y_{st}^2(1-y)}$	$\frac{y(1-y_{st})}{y_{st}(1-y)}$	$-\frac{1-y}{y}$	$\frac{(1-y)y_{st}}{(1-y_{st})y}$
$y_{st} \leq 1/2$	$-\frac{y}{1-y}$	$\frac{y(1-y_{st})}{y_{st}(1-y)}$	$-\frac{(1-y)y_{st}^2}{(1-y_{st})^2y}$	$\frac{(1-y)y_{st}}{(1-y_{st})y}$

тальных данных для упорядоченного карбида  $NbC_{0.80}$  были получены следующие параметры ближнего порядка, выходящие за физически допустимые пределы:  $\alpha_5 = -0.194$ ,  $\alpha_6 = 0.228$ ,  $\alpha_8 = 0.254$  (при любом значении  $\eta$ , упорядочении по типу  $M_6X_5$  и любом составе упорядоченной фазы  $\alpha_5(\eta) \equiv 0$ , так как для сверхструктур типа  $M_6X_5$  величина  $m_{21}^5 \equiv y_{st}$ ; в 6-й и 8-й КС упорядоченного по типу  $M_6X_5$  карбида  $NbC_{0.80}$  соответствующие параметры ближнего порядка могут изменяться лишь в пределах  $-0.16 \leq \alpha_6(\eta) < 0$  и

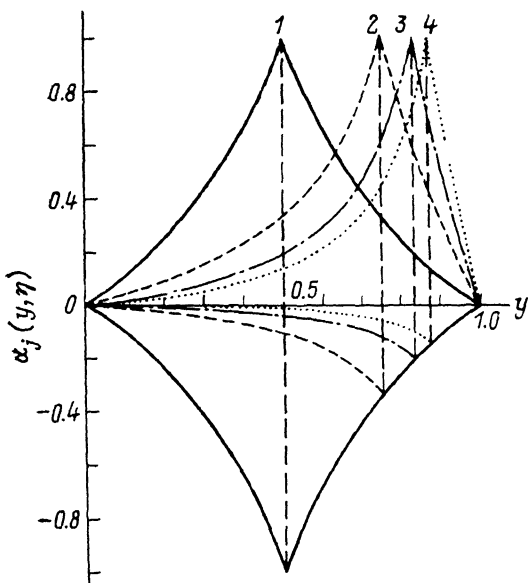


Рис. 2. Области допустимых значений  $\alpha_j(y, \eta)$  для различных  $y_{st}$  1/2 (1), 3/4 (2), 5/6 (3), 7/8 (4).

$0.16 \geq \alpha_8(\eta) > 0$ ). Для неупорядоченного карбида  $NbC_{0.80}$  авторы работы [11] также получили ряд физически недопустимых значений  $\alpha_j$  (например,  $\alpha_2 = -0.507!$ ).

Величина  $m_{21}^{(j)}$  (относительная доля узлов, занимающих позиции типа 2 в  $j$ -й КС, центром которой является узел, находящийся в позиции типа 1) для разных  $j$  может принимать лишь те значения, которые разрешены условием нормировки (10). После замены суммы  $\sum_{i=1}^{z_j} n(r_{ij}^{(j)})$  в (10) на выраже-

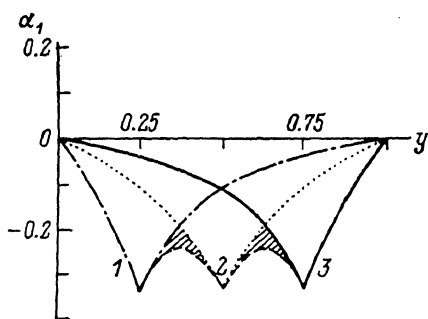


Рис. 3. Общая область допустимых значений параметра ближнего порядка в первой координационной сфере  $\alpha_1$  для ГЦК структуры (граница области — внешний контур рисунка) и области допустимых значений  $\alpha_1(y, \eta_{max})$  для упорядоченных сплавов с базисной ГЦК решеткой.

Сплавы:  $AB_2$  (1),  $AB$  (2),  $A_2B$  (3). Заштрихована дополнительная область, обусловленная близкодействующими корреляциями.



ние (11) и последующих преобразований получим непосредственное условие нормировки величин  $m_{21}^{(j)}$  в виде

$$(1 - y_{st}) m_{21}^{(j)} + y_{st} m_{22}^{(j)} = y_{st}. \quad (15)$$

Анализ условия (15) показывает, что для  $y_{st} \geq 1/2$  относительная доля  $m_{21}^{(j)}$  может изменяться от 0 до 1, а для  $y_{st} \leq 1/2$  величина  $m_{21}^{(j)}$  изменяется от 0 до  $y_{st}/(1-y_{st})$ . С учетом этих предельных значений  $m_{21}^{(j)}$  после их подстановки в (14) получим нижнюю (inf) и верхнюю (sup) границы параметра ближнего порядка для любой КС в зависимости от состава упорядочивающегося твердого раствора и типа упорядочения. Формулы, определяющие inf ( $\alpha$ ) и sup ( $\alpha$ ), приведены в табл. 3. На рис. 2 показаны области допустимых значений  $\alpha_j(y, \eta)$  для рассматриваемых сверхструктур с  $y_{st} = 1/2, 3/4, 5/6$  и  $7/8$  ( $t=1-3$  и  $4$  соответственно); границы областей вычислены с помощью выражений для inf ( $\alpha$ ) и sup ( $\alpha$ ), приведенных в табл. 3. Заметим, что изображенные на рис. 2 области  $\alpha_j(y, \eta)$  являются наибольшими из всех возможных, т. е. включают в себя области допустимых значений  $\alpha_j(y, \eta)$  для любых базисных структур. При рассмотрении конкретных базисных структур, на основе которых происходит упорядочение, их области  $\alpha_j(y, \eta)$  могут оказаться более узкими, чем предельные. Например, в случае упорядоченной фазы АВ (тип CuZn,  $y_{st}=0.5$ ,  $t=1$ ) область допустимых значений  $\alpha_1(y, \eta)$  для первой КС базисной ОЦК структуры совпадает с областью 1 (рис. 2). Однако, если упорядоченная фаза АВ (тип CuAu) образуется на основе базисной ГЦК структуры, то область допустимых отрицательных значений  $\alpha_1(y, \eta)$  для первой КС оказывается несколько меньше, чем предельная область 1 (рис. 2). Это связано с перекрыванием первых КС различных узлов ГЦК структуры, чего не наблюдается для ОЦК структуры (действительно, любой из двенадцати узлов первой КС ГЦК структуры является центром первой же КС для четырех ближайших из остальных одиннадцати узлов; для ОЦК структуры такое перекрывание КС по узлам решетки отсутствует). Это обстоятельство было учтено в [8, 9] при определении общей (корреляционной и сверхструктурной) области допустимых значений  $\alpha_1$  для первой КС ГЦК структуры. Такая область, включающая все возможные значения  $\alpha_1$ , в том числе реализующиеся и благодаря близкодействующим корреляциям, показана на рис. 3 (границей общей области является внешний контур рисунка). Как видно из рис. 3, для ГЦК структуры минимальное допустимое значение  $\alpha_1 = -1/3$  достигается при  $y=1/4, 1/2$  и  $3/4$ .

#### Список литературы

- [1] Bragg W. L., Williams E. J. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1934. V. 145. N 855. P. 699—730.
- [2] Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. N 6. P. 988—1003.
- [3] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [4] Cowley J. M. // Phys. Rev. 1950. V. 77. N 5. P. 669—675.
- [5] Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 1032—1034.
- [6] Gusev A. I., Rempel A. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 31. P. 5011—5025.
- [7] Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
- [8] Ремпель А. А., Гусев А. И. // ФММ. 1985. Т. 60. № 5. С. 847—854.
- [9] Rempel A. A., Gusev A. I. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 130. N 2. P. 413—420.
- [10] Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
- [11] Хватинская Д. Я., Каримов И., Пресман В. С. // ДАН УзбССР. 1988. № 1. С. 23—25.