

Первопринципное исследование точечных термических дефектов в В2 NiAl

© А.Ю. Лозовой, П.А. Коржавый*, И.А. Абрикосов*, К.В. Пономарев, Ю.Х. Векилов

Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

*Университет Уппсала,
S-75121 Уппсала, Швеция

(Поступила в окончательном виде 19 марта 1999 г.)

Равновесные концентрации термических дефектов рассчитаны в приближении среднего поля для конфигурационной энтропии. Обсуждаются устойчивые конфигурации точечных дефектов в NiAl.

Благодаря своим уникальным физическим, химическим и механическим свойствам интерметаллическое соединение NiAl находит широкое применение в авиационной, электронике, химическом катализе и других отраслях [1,2]. В течение последних 20 лет было проведено большое число теоретических исследований электронной структуры [3–6], оптических свойств [7–11], природы межатомных взаимодействий [12,13] и энергетики дефектов кристаллической структуры [14–16] этого соединения. Структура термических дефектов в NiAl очень необычна и является предметом экспериментальных и теоретических исследований. До последнего времени считалось, что основным термическим возмущением в NiAl является тройной дефект (две вакансии на никелевой подрешетке плюс антиструктурный дефект: атом Ni на алюминиевой подрешетке) [1,2]. Рассчитанные из первых принципов [14] равновесные концентрации дефектов в NiAl при 1300 К подтверждают эту картину термических возмущений для обогащенного никелем и стехиометрического NiAl. Однако высокая концентрация атомов Al в никелевой подрешетке и практически полное отсутствие атомов Ni в алюминиевой подрешетке при высоких температурах в обогащенном алюминием NiAl, полученные в расчете [14] и обнаруженные экспериментально [17], не согласуются с представлением о термическом возмущении типа тройного дефекта для этой области составов NiAl.

В настоящей работе "из первых принципов" определены равновесные концентрации термических дефектов в NiAl в зависимости от состава сплава на основе NiAl.

1. Методика расчетов

Для расчета энтальпий образования точечных дефектов в настоящей работе были использованы кубические суперячейки на основе структуры В2 с 54 узлами ($3 \times 3 \times 3$), содержащие один дефект на суперячейку. Энергии парного взаимодействия дефектов рассчитывались с использованием суперячеек со 108 узлами ($3 \times 3 \times 6$), содержащих два дефекта на суперячейку.

Проведение первопринципных расчетов для столь больших суперячеек необходимо, чтобы исключить нефизические взаимодействия между дефектами. Рост вы-

числительных затрат, характерный для стандартных зонных методов, $t \sim N^3$, не позволяет проводить расчеты полной энергии для суперячеек со 108 узлами за приемлемое время. Поэтому предпочтительно использование методов расчета электронной структуры и полной энергии, в которых время расчета t растет линейно с увеличением числа узлов в суперячейке N . В настоящей работе использовался метод локально самосогласованной гриновской функции [18,19], имеющей линейный скейлинг времени расчета с числом узлов, в новой формулировке, учитывающей поправку к одноэлектронному потенциалу и полной энергии на электростатическое взаимодействие мультипольных зарядов атомных сфер [20].

Основная причина, по которой в настоящей работе были учтены несферические поправки к потенциалу и энергии Маделунга, заключается в необходимости проведения расчетов полной энергии для сплавов вычитания (в случае замещения, для расчета энергетики дефектов достаточно учета обычных, монопольных вкладов в потенциал и энергию Маделунга). Так, именно, учет мультипольных вкладов позволяет рассчитать энтальпию образования вакансий в чистых металлах [20], в то время как стандартные расчеты в рамках приближения атомной сферы (ПАС) обычно завышают данную величину в $2 \div 2.5$ раза [21]. Ошибка ПАС возникает в результате сферически-симметричного усреднения электронной плотности в атомных сферах. Это приближение хорошо работает для узлов кристаллической решетки, имеющих высокую симметрию локального атомного окружения. Для тех узлов, симметрия локального окружения которых нарушена из-за присутствия дефектов решетки (в особенности вакансий) это приближение становится источником ошибок. В случае NiAl наши предварительные расчеты, проведенные в рамках стандартного ПАС, дали неверный результат для основного состояния обогащенных алюминием сплавов NiAl из-за слишком высокой получающейся энергии образования вакансий. В случае, если приближение атомной сферы дополнено несферическими поправками к потенциалу и энергии Маделунга (для краткости будем именовать данное приближение ПАС+М), основное состояние в NiAl воспроизводится правильно.

2. Дефекты при нулевой температуре

В данном разделе рассмотрим структуру дефектов в NiAl произвольной стехиометрии в основном состоянии, т.е. при нулевой температуре ($T = 0$) и нулевом давлении ($p = 0$), подробный анализ которой приведен в работе [22]. Рассмотрим однофазный, нестехиометрический NiAl при фиксированной концентрации, $Ni_{1/2-\delta}Al_{1/2+\delta}$, где δ — отклонение от стехиометрии. Распределение компонентов сплава (атомов Al, Ni, и вакансий, $i = \{Al, Ni, V\}$) по двум подрешеткам ($\alpha = \{Al, Ni\}$) в основном состоянии определяется минимумом энтальпии \mathcal{H} всей системы, в которой число атомов, $N_{at} = n_{Al} + n_{Ni}$, фиксировано, в то время как число узлов кристаллической решетки, $N = N_{at} + n_V$, может изменяться. Для определения структуры основного состояния сплава в термодинамическом пределе ($N_{at} \rightarrow \infty$), необходимо сравнивать энтальпии на атом,

$$H = \lim_{N_{at} \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{H}}{N_{at}}, \quad (1)$$

для различных конфигураций сплава. Результаты расчетов полной энергии, проведенных в данной работе, были, таким образом, пересчитаны в стандартные энтальпии образования сплавов по отношению к стандартным состояниям чистых компонентов (ГЦК никель и алюминий)

$$H^0 = E_{Ni_{1/2-\delta}Al_{1/2+\delta}}^{tot} - (1/2 - \delta)E_{Ni}^{tot} - (1/2 + \delta)E_{Al}^{tot}. \quad (2)$$

Все полные энергии (на атом), E^{tot} , соответствуют равновесным объемам, определяемым из условия $p = 0$. Экстенсивные свойства нормируются в данной работе на атом, а не на узел кристаллической решетки, поскольку число узлов решетки в данном случае не фиксировано. Соответственно для характеристики конфигураций сплава используются атомные концентрации: $x_{i\alpha} = n_{i\alpha}/N_{at}$ и $x_i = \sum_{\alpha} x_{i\alpha}$, где $n_{i\alpha}$ — число узлов на подрешетке α , занятых компонентом i . Заметим, что полные атомные концентрации атомов Al или Ni в сплаве не зависят от конкретного распределения атомов и вакансий между двумя подрешетками, т.е. $x_{Al} = 1/2 + \delta$ и $x_{Ni} = 1/2 - \delta$. Использование концентраций, определенных в расчете на узел решетки, $c_{i\alpha} = n_{i\alpha}/N_{\alpha}$, становится более удобным при анализе распределения компонент сплава по подрешеткам при фиксированной концентрации вакансий. Здесь N_{α} — число узлов на подрешетке α , $N_{\alpha} = 1/2N$, которое в данном случае становится фиксированным. Связь атомных и узельных концентраций выглядит как $c_{i\alpha} = 2x_{i\alpha}/(1 + x_V)$.

В общем же случае более естественно использовать атомные концентрации, особенно при рассмотрении сплавов вычитания, в которых концентрация вакансий может достигать 10 атомных процентов. Именно атомные концентрации входят в определение энтальпии обра-

зования дефекта

$$H_d^F = \frac{\partial \mathcal{H}^0}{\partial n_d} = \frac{\partial H^0}{\partial x_d}, \quad (3)$$

где индекс d обозначает конкретный точечный дефект. В наших расчетах были рассмотрены четыре типа собственных точечных дефектов в NiAl: два антиструктурных атома, $d = \{Ni_{Al}, Al_{Ni}\}$, и две вакансии, $d = \{V_{Al}, V_{Ni}\}$. Для конкретных расчетов была использована запись уравнения (5) в конечных разностях

$$H_d^F = \frac{H_d^0 - H_{NiAl}^0}{x_d}, \quad (4)$$

где H_{NiAl}^0 и H_d^0 — стандартные энтальпии образования (на атом) совершенного NiAl, и суперячейки на основе NiAl, содержащей один из четырех собственных точечных дефектов соответственно. Атомная концентрация дефектов, x_d , была равна 1/54 в случае антиструктурных атомов и 1/53 в случае вакансий.

Стандартные энтальпии образования стехиометрического В2 NiAl и четырех нестехиометрических сплавов, содержащих по одному из четырех собственных точечных дефектов на суперячейку, представлены на рис. 1, где также приводятся экспериментальные энтальпии образования сплавов NiAl, полученные Хенигом и Лукасом [23]. В предположении невзаимодействующих дефектов энтальпия образования сплава должна линейно зависеть от атомных концентраций дефектов. Линейные зависимости энтальпий образования сплавов NiAl для случаев, когда отклонение от стехиометрии обусловлено одним из четырех собственных точечных дефектов, показаны на рис. 1 прямыми линиями. С каждой стороны от точного стехиометрического состава они образуют две ветви сплавов: одна соответствует сплавам замещения,

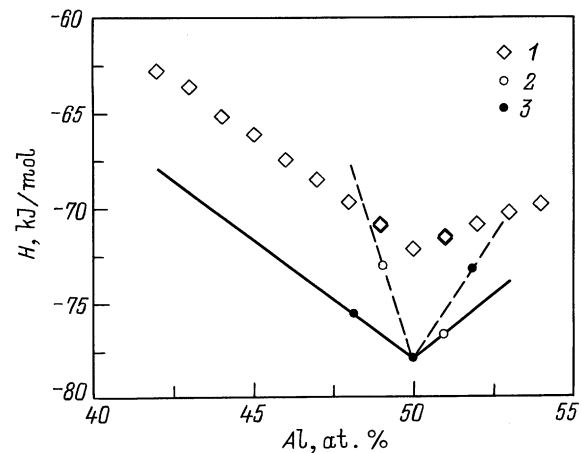


Рис. 1. Стандартная энтальпия образования NiAl в зависимости от состава сплава. 1 — экспериментальные данные [23], 2, 3 — рассчитанные энтальпии, 2 — сплавы вычитания, 3 — сплавы замещения. Сплошные линии — энтальпия образования сплавов NiAl в основном состоянии, штриховые — энтальпии нестабильных сплавов.

Таблица 1. Энтальпии образования одиночных дефектов, комплексов дефектов сохраняющих концентрацию и межветвевых возбуждений в NiAl

Наименование	Обозначение или квазихимическая реакция	H_d^F , eV
Собственные точечные дефекты		
Ni на Al	Ni_{Al}	1.30
Вакансия на Al	V_{Al}	2.69
Al на Ni	Al_{Ni}	2.64
Вакансия на Ni	V_{Ni}	0.70
Комплексные дефекты, сохраняющие концентрацию		
Тройной (T)	$0 \rightarrow 2V_{Ni} + Ni_{Al}$	2.70
Дивакансия (D)	$0 \rightarrow V_{Al} + V_{Ni}$	3.39
Обменный (E)	$0 \rightarrow Ni_{Al} + Al_{Ni}$	3.94
Тройной Al (TA)	$0 \rightarrow 2V_{Al} + Al_{Ni}$	8.02
Межветвевые возбуждения		
Межветвевое Ni (IN)	$Ni_{Al} \rightarrow 2V_{Al}$	4.08
Межветвевое Al (IN)	$2V_{Ni} \rightarrow Al_{Ni}$	1.24

Таблица 2. Энергии связи всех возможных дефектов в NiAl

Пара дефектов	Расстояние	H_{2d}^F , eV
$Ni_{Al} + Al_{Ni}$ $V_{Al} + Al_{Ni}$ $Ni_{Al} + V_{Ni}$ $V_{Al} + V_{Ni}$	$a\sqrt{3}/2$	-0.55 -0.62 0.05 -0.02
$Ni_{Al} + Ni_{Al}$ $Ni_{Al} + V_{Al}$ $V_{Al} + V_{Al}$	a	0.16 0.14 0.05
$Al_{Ni} + Al_{Ni}$ $Al_{Ni} + V_{Ni}$ $V_{Ni} + V_{Ni}$	a	0.12 0.07 0.14

Примечание. Положительный знак энергии связи соответствует отталкиванию дефектов.

содержащим антиструктурные дефекты, а другая — сплавам вычитания, содержащим структурные вакансии.

Результаты расчетов, представленные на рис. 1, показывают, что нижняя ветвь энтальпии образования обогащенных никелем сплавов NiAl соответствует сплавам замещения, в то время как в случае избытка алюминия ветвь, соответствующая сплавам вычитания, содержащим структурные вакансии, имеет более низкую энтальпию образования. Как можно видеть, рассчитанная энтальпия образования стабильных (имеющих более низкую энтальпию образования) нестехиометрических сплавов NiAl и экспериментальная энтальпия образования имеют близкие наклоны концентрационных зависимостей, в то время как наклон ветвей энтальпий образования, соответствующих нестабильным сплавам, отличается от эксперимента существенно.

В табл. 1 приведены рассчитанные энтальпии образования одиночных дефектов, а также энтальпии образования сохраняющих концентрацию комплексных дефектов.

Энергии связи всех возможных пар точечных дефектов в NiAl рассчитывались в данной работе с использованием суперячеек со 108 узлами, в которых два дефекта сначала были удалены на максимально далекое расстояние, а затем сближены на кратчайшее расстояние. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Положительный знак энергии связи соответствует отталкиванию между дефектами.

3. Дефекты при конечной температуре

В данном разделе проводится статистическое рассмотрение термических дефектов в NiAl. Дается описание метода и приводятся результаты численной минимизации свободной энергии Гиббса, анализируется структура дефектов в NiAl при 1300 К. Все рассмотрения проводятся для невзаимодействующих дефектов, возможное влияние взаимодействий дефектов обсуждается в конце раздела.

3.1. Метод численного моделирования. В настоящей работе использовался следующий метод расчета равновесных концентраций в бинарном соединении B2 NiAl при конечной температуре. Распределение атомов разных сортов и вакансий по двум подрешеткам нестехиометрического сплава $Ni_{1/2-\delta}Al_{1/2+\delta}$ может быть однозначно описано с помощью четырех параметров.

1. Отклонение от стехиометрии, δ .
 2. Концентрация вакансий (на узел), $c_V = (c_{V_{Ni}} + c_{V_{Al}})/2$.
 3. Параметр дальнего порядка для Ni, $\eta_{Ni} = c_{Ni_{Ni}} - c_{Ni_{Al}}$.
 4. Параметр дальнего порядка для Al, $\eta_{Al} = c_{Al_{Al}} - c_{Al_{Ni}}$.
- Концентрации компонент сплава (на узел) могут быть выражены через эти четыре параметра следующим образом:

$$\begin{aligned} c_{Al_{Al}} &= (1/2 + \delta)(1 - c_V) + \eta_{Al}/2, \\ c_{Al_{Ni}} &= (1/2 + \delta)(1 - c_V) - \eta_{Al}/2, \\ c_{Ni_{Ni}} &= (1/2 - \delta)(1 - c_V) + \eta_{Ni}/2, \\ c_{Ni_{Al}} &= (1/2 - \delta)(1 - c_V) - \eta_{Ni}/2, \\ c_{V_{Al}} &= c_V - (\eta_{Al} - \eta_{Ni})/2, \\ c_{V_{Ni}} &= c_V + (\eta_{Al} - \eta_{Ni})/2. \end{aligned}$$

Для сплава, состав которого задается параметром δ , необходимо найти глобальный минимум свободной энергии Гиббса, $G^0 = H^0 - TS$, где стандартная энтальпия образования, согласно уравнениям (3) и (4), линейно зависит от атомных концентраций дефектов

$$H^0 = H_{NiAl}^0 + \sum_d H_d^F x_d. \quad (5)$$

Для конфигурационной энтропии (на атом) в данной работе используется приближение среднего поля

$$\begin{aligned} S &= \frac{-1}{2(1 - c_V)} \sum_{\alpha} \sum_i c_{i\alpha} \ln c_{i\alpha} \\ &= (1 + x_V) \ln \left(\frac{1 + x_V}{2} \right) - \sum_{\alpha} \sum_i x_{i\alpha} \ln x_{i\alpha}. \quad (6) \end{aligned}$$

Расчет равновесных концентраций дефектов проводится следующим образом: при фиксированной величине δ делается начальное приближение для концентрации вакансий c_V , затем находится равновесное распределение вакансий и атомных сортов между двумя подрешетками путем оптимизации значений параметров дальнего порядка η_{Ni} и η_{Al} . Для оптимизации значений параметров дальнего порядка проводится первопринципный расчет полной энергии частично упорядоченного сплава при различных значениях η_{Ni} и η_{Al} , и находится минимум полной энергии. (Задача о распределении примеси третьего компонента, в нашем случае — вакансии, по подрешеткам бинарного упорядочивающегося сплава подробно исследована Рубаном и Скривером [24]). Процедура повторяется при различных значениях c_V и, таким образом, находится глобальный минимум свободной энергии Гиббса. Следует заметить, что при фиксированной концентрации сплава, находящегося в пределах однофазной области, нет необходимости использовать большой канонический ансамбль для нахождения равновесной концентрации дефектов (ср., однако, с подходом, использованным в работе [14]).

3.2. Термические дефекты. Рассчитанные в данной работе равновесные атомные концентрации дефектов, x_d , в NiAl при 1300 К показаны на рис. 2 в зависимости от стехиометрии сплава, задаваемой параметром δ . Основными дефектами в сплавах NiAl с избытком никеля являются атомы Ni в алюминиевой

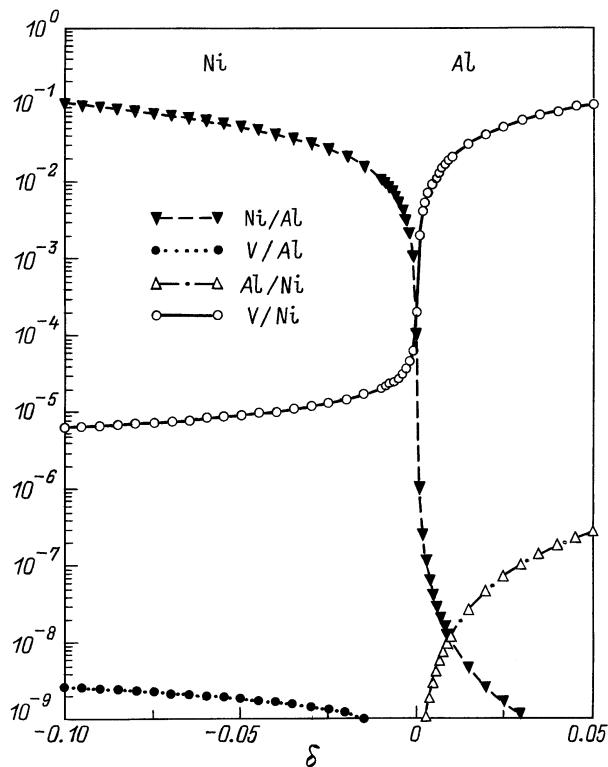


Рис. 2. Равновесные концентрации дефектов в NiAl при 1300 К в зависимости от отклонения от стехиометрии δ ($\delta > 0$ — обогащение алюминием).

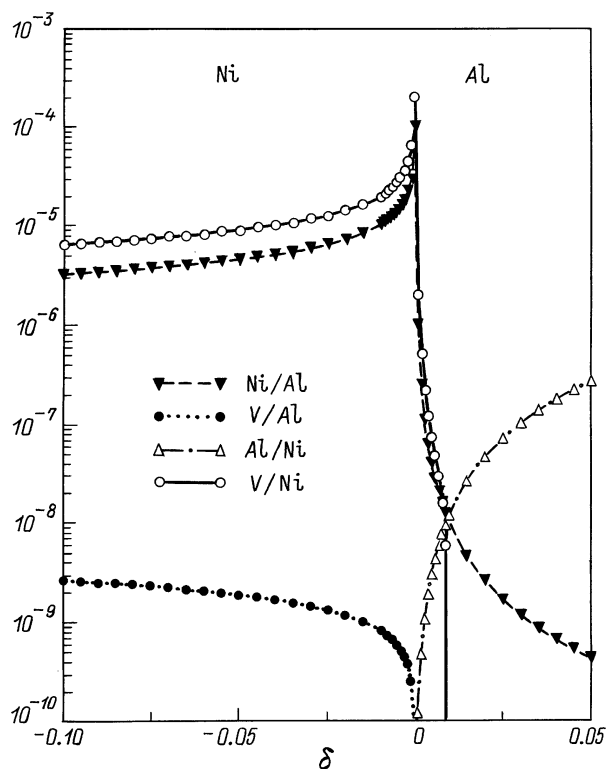


Рис. 3. Равновесные концентрации термических дефектов в NiAl при 1300 К в зависимости от отклонения от стехиометрии δ .

подрешетке, а в сплавах с избытком алюминия наиболее распространенным типом дефекта является вакансия в никелевой подрешетке. Большая часть этих дефектов является структурными дефектами, концентрация которых определяется отклонением от точной стехиометрии. В этой связи было интересно отделить термические дефекты, которые появляются при конечной температуре, от структурных дефектов, присутствующих в основном состоянии

$$x_d^t = x_d - x_d^0, \quad (7)$$

где x_d^t — концентрация термических дефектов. Атомные концентрации термических дефектов в NiAl при 1300 К показаны на рис. 3. Чтобы понять получающуюся структуру термических дефектов, необходимо учитывать, что в упорядоченном соединении фиксированного состава термические возбуждения возможны только в виде комплексных дефектов, сохраняющих концентрацию, так что

$$x_{NiAl}^t + x_{AlNi}^t - 2(x_{VAl}^t + x_{VNi}^t) = 0. \quad (8)$$

Частными случаями таких термических возбуждений являются сохраняющие концентрацию комплексные дефекты, а также межветвевые возбуждения, перечисленные в табл. 1. Было общепринято считать, что основным термическим возбуждением в NiAl является тройной дефект. Действительно, наши расчеты показывают, что наиболее распространенными термическими дефектами

в стехиометрическом и обогащенном никелем NiAl являются вакансии на никелевой подрешетке и атомы Ni на алюминиевой подрешетке, которые составляют тройной дефект.

Однако в сплавах с избытком алюминия концентрация термических атомов Ni в алюминиевой подрешетке становится неожиданно малой, но появляются атомы Al в никелевой подрешетке в относительно большом количестве. Еще более интересно ведет себя концентрация вакансий в никелевой подрешетке, которая сначала быстро уменьшается с ростом отклонения от стехиометрии, а затем, когда параметр δ превосходит значение 0.01, концентрация термических вакансий в никелевой подрешетке становится отрицательной. Это означает, что концентрация никелевых вакансий в сплавах NiAl, обогащенных алюминием, уменьшается с температурой. Такое поведение структуры термических дефектов в обогащенных алюминием сплавах NiAl может быть связано только с межветвевым Al возбуждением, которое состоит из исчезновения двух никелевых вакансий и образовании одного антиструктурного атома Al взамен (см. табл. 1).

Покажем статистически, что тройной дефект является первичным термическим возбуждением в сплавах обогащенных никелем, и стехиометрическом NiAl, в то время как межветвевое Al-возбуждение является первичным термическим возбуждением в сплавах NiAl, обогащенных алюминием. С этой целью на рис. 4 показаны рассчитанные отношения концентраций термических дефектов

$$R_T = \frac{1}{2} \frac{x'_{V_{Ni}}}{x'_{NiAl}}, \quad R_{IA} = -\frac{1}{2} \frac{x'_{V_{Ni}}}{x'_{Al_{Ni}}}. \quad (9)$$

Отношение R_T должно быть близко к единице для первичных термических возбуждений типа тройного дефекта, тогда как R_{IA} должно быть близко к единице для первичных термических возбуждений типа межветвевое Al-возбуждения. Мы находим, таким образом, что в спла-

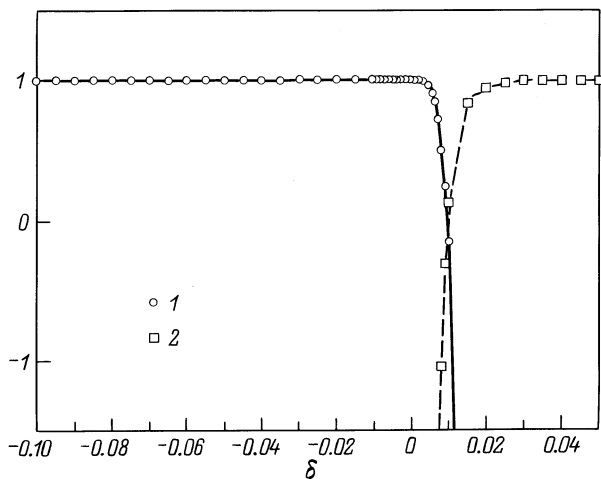


Рис. 4. Отношения концентраций термических дефектов (см. текст). 1 — тройные дефекты, 2 — межветвевые Al-возбуждения.

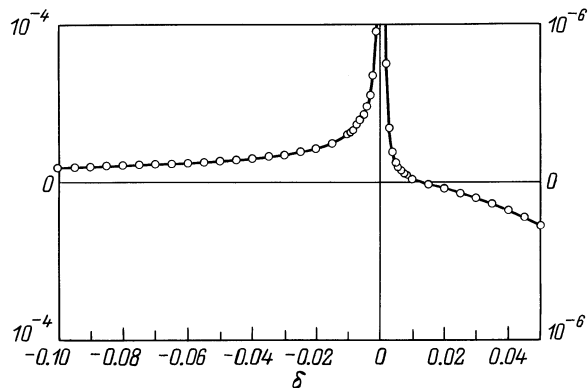


Рис. 5. Полная концентрация термических дефектов в NiAl при 1300 К.

вах NiAl при 1300 К термические возбуждения имеют тип тройного дефекта для $\delta < 0.01$ и тип межветвевое Al-возбуждения для $\delta > 0.01$. На границе между этими двумя концентрационными областями тепловые возбуждения имеют тип обменного дефекта (см. табл. 1).

Таким образом, наличие атомов Al в никелевой подрешетке в обогащенных алюминием сплавах NiAl при конечной температуре является результатом термических межветвевых Al-возбуждений. Согласно нашим результатам, концентрация антиструктурных атомов Al может достигать 10^{-6} в богатых Al сплавах при 1300 К, тогда как их концентрация должна быть гораздо больше, согласно результатам работы [14]. Тем не менее результаты обоих первопринципных расчетов находятся в качественном согласии с тем, что межветвевые Al-возбуждения являются доминирующими термическими дефектами в обогащенном алюминием NiAl.

Полная концентрация точечных термических дефектов может быть определена как разность суммарной концентрации всех типов точечных дефектов (структурных и термических) и полной концентрации структурных дефектов в основном состоянии. Эта разность показана на рис. 5. Полное число термических дефектов в обогащенных никелем сплавах NiAl почти постоянно и гораздо меньше числа структурных дефектов, $O(\delta)$. Вблизи стехиометрического состава полная концентрация термических дефектов становится относительно высокой ($3 \cdot 10^{-4}$ при $\delta = 0$). Эта аномалия связана с отсутствием структурных дефектов в основном состоянии стехиометрического NiAl, и, таким образом, большая концентрация термических дефектов возникает при высоких температурах благодаря вкладу от конфигурационной энтропии (уравнение (6)).

Наиболее интересная аномалия получается для богатых алюминием сплавов NiAl, в которых полное число точечных дефектов уменьшается с температурой, благодаря тому, что основное термическое возбуждение в этой области (межветвевое Al-возбуждение) состоит из исчезновения двух вакансий и создании только одного антиструктурного дефекта. Такой тип термического

возбуждения обусловлен нелинейным характером энтропийного вклада. Удаление двух вакансий, концентрация которых в основном состоянии уже достаточно велика, лишь незначительно уменьшает конфигурационную энтропию (и даже может увеличивать ее в случае, если вакансии образуют упорядоченную структуру в основном состоянии), в то время как образование антиструктурного дефекта (атома Al на никелевой подрешетке) сильно увеличивает энтропию. В результате полное число точечных дефектов уменьшается с температурой, но конфигурационная энтропия — возрастает благодаря увеличению разнообразия структуры дефектов (диверсификации). Таким образом, если в обогащенных алюминием сплавах NiAl при нулевой температуре отклонение от стехиометрии было обусловлено только структурными вакансиями, при конечных температурах образуется определенное число антиструктурных атомов алюминия в результате межветвевых Al-возбуждений.

3.3. Комплексы термических дефектов. Рассмотрим теперь возможное влияние взаимодействий дефектов на структуру первичных и вторичных термических дефектов в NiAl. Прежде всего, результаты первопринципных расчетов энергий взаимодействия дефектов в NiAl, полученные в данной работе (см. табл. 2), поддерживают имеющуюся точку зрения [1] о том, что составляющие тройного дефекта (две вакансии и один антиструктурный дефект) существуют независимо в NiAl, не образуя связанного комплекса.

Взаимодействия точечных дефектов, разделенных кратчайшим межатомным расстоянием, $a\sqrt{3}/2$, являются большими и притягивающими в двух следующих случаях. Расчет показывает, что существует сильное притяжение между составляющими обменного дефекта, следовательно, обменная пара $Ni_{Al} + Al_{Ni}$ должна существовать как связанный комплекс. Понижение энтальпии образования обменного дефекта за счет взаимодействия его составных частей все же недостаточно, чтобы обменный дефект сделался основным термическим возбуждением в богатых алюминием сплавах NiAl. Одноруженное взаимодействие однако может привести к образованию отдельной зоны между стехиометрическим NiAl и концентрированным NiAl с избытком алюминия, в которой обменный дефект будет доминирующим термическим возбуждением.

Сильное притягивающее взаимодействие обнаружено также для пары $Al_{Ni} + V_{Al}$. Однако, как показывает рис. 2, эти два дефекта никогда не сосуществуют в равновесном состоянии в NiAl любой концентрации. Энтальпия образования подобной пары дефектов настолько велика, что влияние сильного взаимодействия дефектов в паре на конечную структуру равновесных концентраций термических дефектов несущественно. Однако притяжение между атомом Al в никелевой подрешетке и алюминиевой вакансии может иметь значение для понимания кинетических процессов в NiAl, таких как диффузия.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Равновесные концентрации термических дефектов рассчитаны путем минимизации свободной энергии Гиббса в приближении среднего поля для конфигурационной энтропии. Показано, что первичными термическими дефектами в стехиометрическом NiAl и в сплавах NiAl с избытком никеля являются тройные дефекты, а в сплавах богатых алюминием — межветвевые Al-возбуждения. Поскольку межветвевое Al-возбуждение состоит в удалении двух вакансий из никелевой подрешетки и создании взамен только одного антиструктурного атома Al в никелевой подрешетке, число вакансий, равно как и полное число точечных дефектов, должно уменьшаться с температурой в богатых алюминием сплавах NiAl.

Рассчитанные энергии взаимодействия дефектов позволяют сделать вывод, что все три составляющие тройного дефекта существуют независимо в NiAl, не образуя связанный комплекс. Напротив, сильное взаимодействие обнаружено для следующих пар дефектов в NiAl: атом Ni в алюминиевой подрешетке — атом Al в никелевой подрешетке, а также вакансия в Al-подрешетке — атом Al в никелевой подрешетке. Следовательно, обменные дефекты в NiAl должны образовывать связанные комплексы, которые могут быть доминирующими термическими возбуждениями в конечной концентрационной области между стехиометрическим NiAl и концентрированным NiAl с избытком алюминия. Хотя анализ, проведенный в данной работе, показывает, что взаимодействия дефектов имеют лишь второстепенное влияние на равновесную структуру дефектов, они могут быть важны для понимания кинетических процессов и метастабильных группировок дефектов в NiAl.

Настоящая работа была частично поддержана Программой министерства образования РФ "Поверхностные атомные структуры" (№ 3.13.99), грантом "Исследование из первых принципов равнораспределения примесей и их зарядового состояния по подрешеткам в полупроводниках" и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-02-16419).

Список литературы

- [1] D.B. Miracle. Acta Metall. Mater. **41**, 1, 649 (1993).
- [2] R.D. Noebe, R.R. Bowman, M.V. Nathal. Int. Mater. Rev. **38**, 4, 193 (1993).
- [3] D. Hackenbracht, J. Kübler. J. Phys. F: Metal Phys. **10**, 3, 427 (1980).
- [4] J.M. Koch, C. Koenig. Phil. Mag. **B54**, 3, 177 (1986); J.M. Koch, C. Koenig. Phil. Mag. **B55**, 3, 359 (1987); J.M. Koch, C. Koenig. Phil. Mag. **B57**, 4, 557 (1988).
- [5] J. Zou, C.L. Fu. Phys. Rev. **B51**, 4, 2115 (1995).
- [6] C.A. Botton, G.Y. Guo, W.M. Temmerman, C.J. Humphreys. Phys. Rev. **B54**, 3, 1682 (1996).
- [7] D.J. Peterman, R. Rosei, D.W. Lynch, V.L. Moruzzi. Phys. Rev. **B21**, 12, 5505 (1980).
- [8] V.E. Egorushkin, A.I. Kul'mentyev, P.E. Rubin. Solid State Commun. **57**, 10, 821 (1986).

- [9] D. Knab, C. Koenig. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 2, 465 (1990).
- [10] K.J. Kim, B.N. Harmon, D.W. Lynch. *Phys. Rev.* **B43**, 3, 1948 (1991).
- [11] O.V. Faberovich, S.V. Vlasov, K.I. Portnoi, A.Yu. Lozovoi. *Physica* **B182**, 3, 267 (1992).
- [12] T. Hong, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B43**, 8, 6446 (1991).
- [13] Z.W. Lu, S.-H. Wei, A. Zunger. *Acta Metall. Mater.* **40**, 9, 2155 (1992).
- [14] C.L. Fu, Y.-Y. Ye, M.H. Yoo, K.M. Ho. *Phys. Rev.* **B48**, 9, 6712 (1993).
- [15] C.L. Fu. *Phys. Rev.* **B52**, 5, 3151 (1995).
- [16] N.I. Medvedeva, O.N. Mryasov, Yu.N. Gornostyrev, D.L. Novikov, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B54**, 19, 13 506 (1996).
- [17] M. Kogachi, Y. Takeda, T. Tanahashi. *Intermetallics* **3**, 2, 129 (1995).
- [18] I.A. Abrikosov, A.M.N. Niklasson, S.I. Simak, B. Johansson, A.V. Ruban, H.L. Skriver. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 22, 4203 (1996).
- [19] I.A. Abrikosov, S.I. Simak, B. Johansson, A.V. Ruban, H.L. Skriver. *Phys. Rev.* **B56**, 15, 9319 (1997).
- [20] P.A. Korzhavii, I.A. Abrikosov, B. Johansson, A.V. Ruban, H.L. Skriver, in press.
- [21] T. Beuerle, R. Pawellek, C. Elsässer, M. Fähnle. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 12, 1957 (1991).
- [22] П.А. Коржавый, И.А. Абрикосов, А.Ю. Лозовой, К.В. Пономарев, Ю.Х. Векилов. *Материаловедение* **12**, 32 (1998).
- [23] E.-T. Henig, H.L. Lukas. *Z. Metallkunde.* **66**, 2, 98 (1975).
- [24] A.V. Ruban, H.L. Skriver. *Phys. Rev.* **B55**, 2, 856 (1997).