

# О ПРИРОДЕ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА АНТИФАЗНОГО ДОМЕНА В СОИЗМЕРИМЫХ ДЛИННОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

*О. И. Великохатный<sup>a</sup>, С. В. Еремеев<sup>a,b</sup>, И. И. Наумов<sup>a</sup>, А. И. Потеев<sup>\*b</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия*

<sup>b</sup> *Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова  
634021, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 5 августа 2003 г.

Исходя из расчетов из первых принципов электронной структуры и обобщенной электронной восприимчивости проведено исследование связи между нестинговыми свойствами поверхности Ферми и характером температурной зависимости двух типов соизмеримых длиннопериодических структур на примере сплавов  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Проанализирована наблюдаемая зависимость величины длинного периода  $2M$  от температуры в сплаве  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Показано, что температурная зависимость размера антифазного домена в длиннопериодических соизмеримых структурах определяется особенностями электронной структуры системы и, в частности, геометрией нестинговых участков поверхности Ферми.

PACS: 61.72.Nn, 71.20.Gj, 65.90.+i

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченные сплавы с длиннопериодической структурой представляют собой один из интересных и перспективных классов металлических сплавов. От обычных упорядоченных систем с простой сверхструктурой они отличаются тем, что в сплавах этого класса упорядоченное расположение атомов периодически или квазипериодически нарушается антифазными границами (АФГ). Обычно в упорядоченных сплавах антифазные границы энергетически невыгодны, однако в системах с длиннопериодической структурой антифазные границы являются равновесными элементами структуры. На фазовых диаграммах температура–состав упорядоченные сплавы с длиннопериодической структурой имеют вполне определенные области стабильности [1].

Проведенные исследования механических свойств сплавов данного типа показали [2–4] возможность эффективного совмещения упрочнения от распада пересыщенного твердого раствора с упрочнением от атомного упорядочения, что позво-

ляет создавать необычные дисперсные устойчивые структуры распада. Сплавы на их основе обладают высокими механическими свойствами, стабильными во всем интервале температур, в котором сохраняется упорядоченное состояние матрицы [5, 6].

По своему характеру длиннопериодические структуры могут быть разбиты на две группы — несоизмеримые и соизмеримые. Несоизмеримые образуются, например, в сплавах  $\text{CuAu}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  [7]. Они характеризуются случайным расстоянием  $M$  между антифазными границами (антифазные домены различной длины стохастически распределены вдоль направления  $\langle 001 \rangle$ ). При варьировании состава и температуры средний по хаотическому ансамблю полупериод  $\overline{M}$  меняется непрерывно, принимая в том числе и иррациональные значения.

В наших предыдущих работах [8, 9] выявлены особенности электронной структуры сплавов  $\text{Cu–Au}$ ,  $\text{Cu–Pd}$ ,  $\text{Cu–Pt}$  и дан ответ на вопрос, почему в этих сплавах образуются несоизмеримые длиннопериодические структуры, характеризующиеся иррациональным периодом и размытыми антифазными границами. Разъяснены причины существова-

\*E-mail: kanc@spti.tsu.ru, sergey@eremeev.tomsk.ru

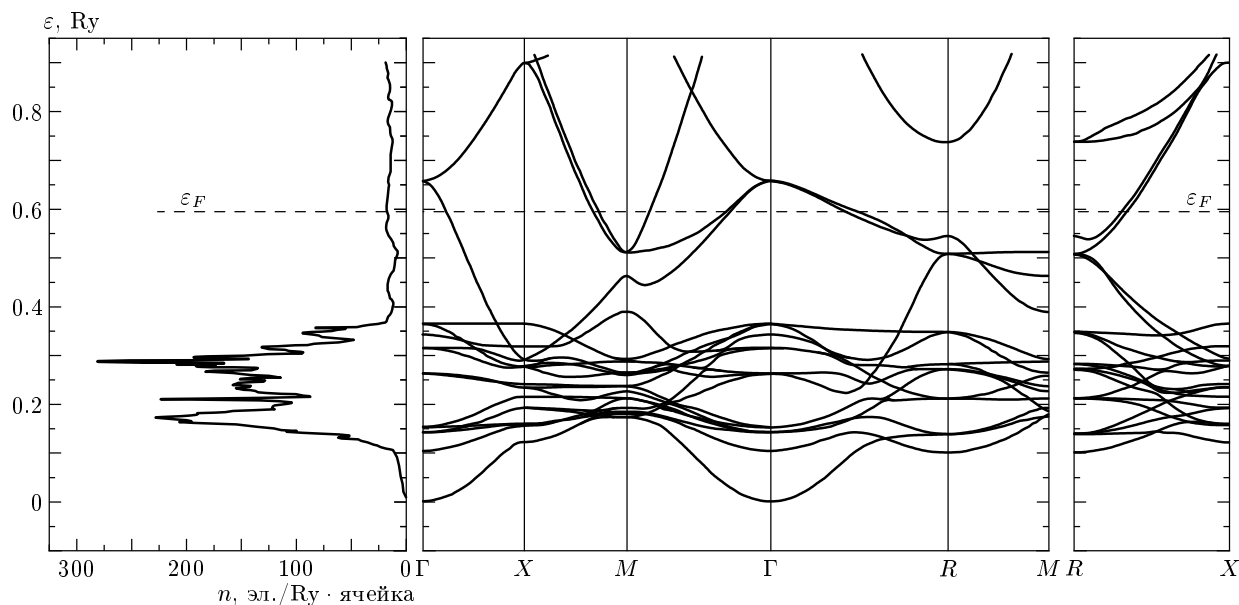


Рис. 1. Электронно-энергетический спектр  $\varepsilon(\mathbf{k})$  и плотность электронных состояний  $n(\varepsilon)$  сплава  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  в структуре  $L1_2$

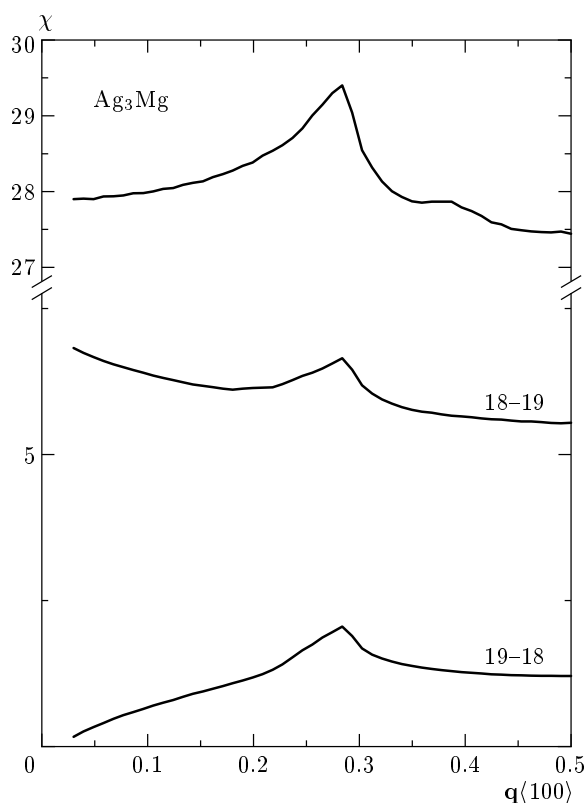


Рис. 2. Электронная восприимчивость  $\chi(\mathbf{q})$  (верхняя кривая) и ее парциальные вклады, вычисленные для  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  в направлении  $\langle 100 \rangle$

ния таких длиннопериодических структур лишь в небольшом интервале температур. Объяснена наблюдаемая зависимость длинного периода от степени дальнего порядка  $\eta$  в сплавах  $\text{Cu-Au}$  [8]. Вскрыты причины образования двумерных длиннопериодических структур в сплавах  $\text{Au}_3\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  [9].

Рассмотрим особенности сплавов с соизмеримыми длиннопериодическими структурами. К ним относятся такие сплавы как  $\text{Ag}_3\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Au}_3\text{Cd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Pt}_3\text{V}$  и др.

При исследовании сплавов  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  с различным содержанием магния было получено, что в некотором интервале концентраций полупериод антифазы оставался постоянным,  $M = 2$ , что соответствует сверхструктуре  $\overline{D0}_{23}$  [10, 11], либо  $\overline{M}$  слегка уменьшается при росте концентрации магния [12]. При этом существенно, что антифазные границы являются четко определенными, а при изменении температуры  $\overline{M}$  практически не изменяется. К подобного типа сплавам также были причислены  $\text{Au}_3\text{Zn}$ ,  $\text{Au}_3\text{Cd}$  и  $\text{Au}_3\text{Mn}$  [13].

Несколько иные результаты были получены при исследовании сплавов  $\text{Al}_3\text{Ti}$  [14–17]. Были обнаружены высоко- и низкотемпературные фазы с длиннопериодическими структурами [14]. При низких температурах наблюдалось несколько относительно простых соразмерных структур, а при высоких был идентифицирован ряд достаточно сложных конфигураций. Так, при  $T = 700^\circ\text{C}$  наблюдалась конфигу-

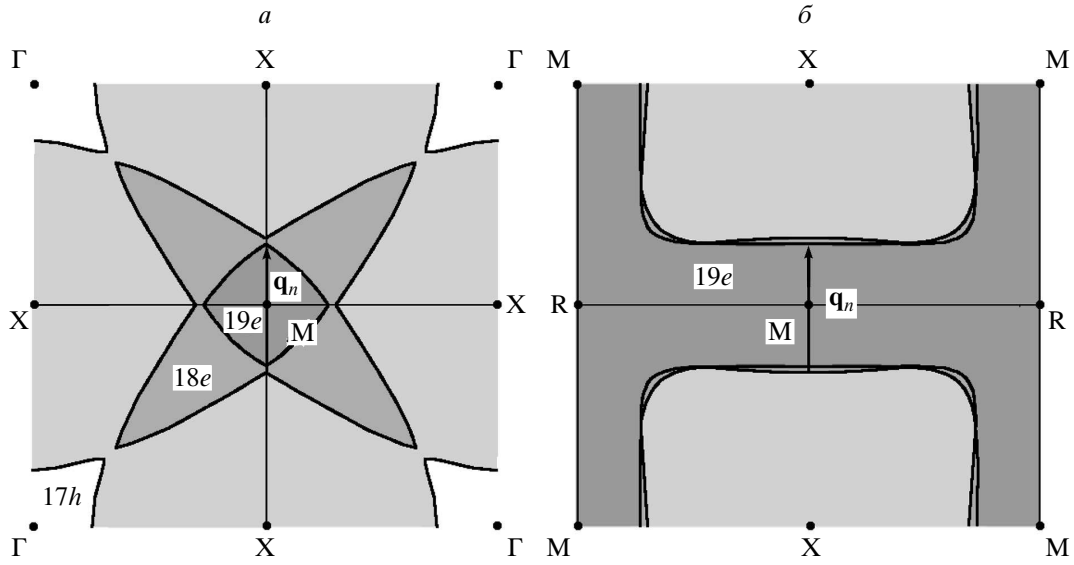


Рис. 3. Фрагменты сечений поверхности Ферми для  $Ag_3Mg$ :  $a$  — в плоскости  $z = 0$ ,  $b$  — в плоскости  $z = 0.5(2\pi)/a$ . Стрелкой показан нестинговый вектор

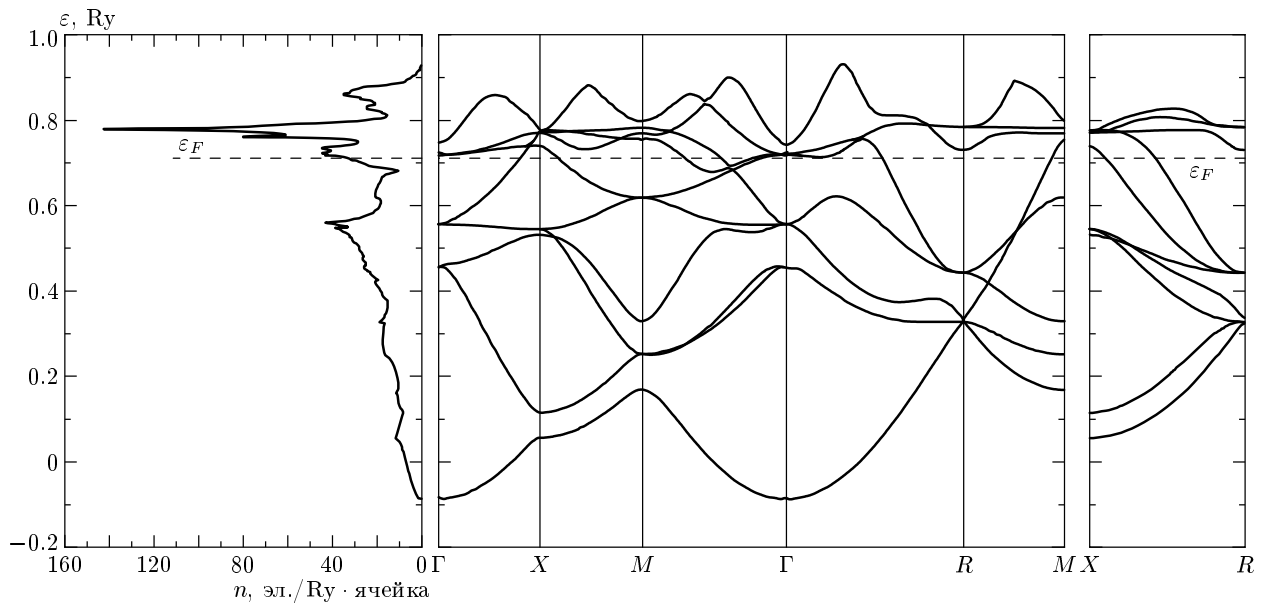


Рис. 4. Электронно-энергетический спектр  $\epsilon(\mathbf{k})$  и плотность электронных состояний  $n(\epsilon)$  сплава  $Al_3Ti$  в структуре  $L1_2$

рация  $\langle 211 \rangle$  (данная запись означает последовательность доменов 2-1-1, где под 2 и 1 понимаются домены  $M = 2$  и  $M = 1$ ), что соответствует  $\bar{M} \approx 1.33$ . При  $T = 900^\circ C$  —  $\langle 21 \rangle$  и соответственно  $\bar{M} \approx 1.5$ ;  $T = 1150^\circ C$  —  $\langle 221 \rangle$  и  $\bar{M} \approx 1.68$ ;  $T = 1200^\circ C$  —  $\langle 22221 \rangle$  и  $\bar{M} \approx 1.76$ . Подчеркнем, что ярко проявляется рост  $\bar{M}$  с повышением температуры, в то вре-

мя как низкотемпературная фаза реализуется в виде смеси антифазных доменов  $M = 2$  и  $M = 1$  с явным преобладанием элементов сверхструктуры  $D0_{22}$  ( $M = 1$ ). В сплаве стехиометрического состава отмечалась простейшая длиннопериодическая структура  $D0_{22}$  [15]. При содержании 69–73 ат.% Al наблюдали структуры с  $4/3 \leq \bar{M} \leq 2$ , причем величина  $\bar{M}$  зави-

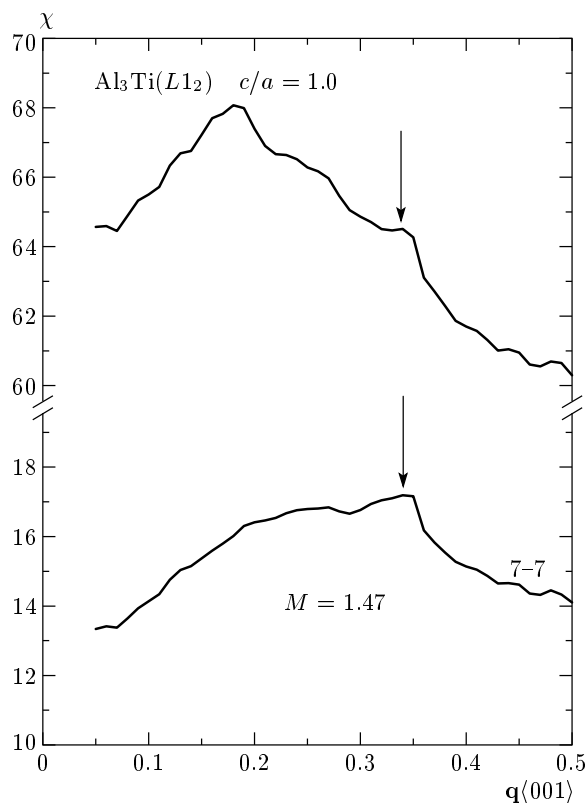


Рис. 5. Электронная восприимчивость  $\chi(\mathbf{q})$  сплава  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , вычисленная в рамках структуры  $L1_2$  в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Нижняя кривая — парциальный вклад от внутризонных электронных переходов 7-7. Стрелкой указан локальный максимум восприимчивости

села от температуры. Зависимость  $\bar{M}$  от состава и температуры отмечалась и в [16, 17]. В [18] исследовались сплавы Pt-V с длиннопериодическими структурами при составах вблизи  $\text{Pt}_3\text{V}$ . В процессе отжига при  $930^\circ\text{C}$  происходило превращение упорядоченной структуры  $\text{D}0_{22}$  (типа  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) в упорядоченную по типу  $L1_2$ , а при  $1036^\circ\text{C}$  — превращение в неупорядоченное состояние. В работе [19] прямо указывается, что высокотемпературная фаза (более  $1000^\circ\text{C}$ ) имеет структуру  $L1_2$ , а низкотемпературная (менее  $900^\circ\text{C}$ ) —  $\text{D}0_{22}$ . Наблюдалось увеличение  $\bar{M}$  при росте температуры.

Таким образом, в качестве наиболее характерных особенностей соизмеримых структур можно назвать следующие:

- низкотемпературная фаза реализуется в виде соразмерной сверхструктуры;
- высокотемпературное состояние представляет собой смесь соразмерных элементов;

— антифазные границы представляют собой четко определенные плоскости, вблизи которых отсутствуют существенные структурные особенности;

— при изменении состава сплава «средний» размер антифазного домена пробегает рациональные значения.

Тем не менее среди соизмеримых длиннопериодических структур выделяются две группы сплавов. К первой можно отнести такие как  $\text{Ag}_3\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Au}_3\text{Cd}$ ,  $\text{Au}_3\text{Zn}$  и  $\text{Au}_3\text{Mn}$ , в которых средний полупериод остается практически постоянным при изменении температуры. И ко второй — сплавы  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Au}_4\text{Zn}$ ,  $\text{Pt}_3\text{V}$ , в которых наблюдается порой весьма существенная зависимость среднего размера домена от температуры.

В настоящей работе мы исследуем различия в температурной зависимости двух типов соизмеримых длиннопериодических структур на примере сплавов  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}$ .

## 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Основной расчетной величиной в нашем подходе является обобщенная восприимчивость невзаимодействующих электронов  $\chi(\mathbf{q})$ ,

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \times \int d^3\mathbf{k} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{f(\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})) [1 - f(\varepsilon_{\lambda'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))]}{\varepsilon_{\lambda'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_\lambda(\mathbf{k})},$$

вычисляемая на основе электронно-энергетического спектра сплава. Если в системе на поверхности Ферми имеются плоские или совпадающие по своей форме участки, разделенные вектором нестинга  $2\mathbf{k}_F$ , то функция  $\chi(\mathbf{q})$  будет иметь некую особенность при этом же векторе. В зависимости от «качества» нестинга, (т.е. степени подобия совмещающихся участков) особенность в электронной восприимчивости представляет излом, ступеньку или даже пик, причем чем ярче особенность в  $\chi(\mathbf{q})$ , тем больший энергетический выигрыш достигается при образовании длиннопериодической структуры.

Расчеты электронно-энергетического спектра проводились «полнопотенциальным» методом ЛМТО в рамках приближения локальной электронной плотности [20]. Обменно-корреляционный потенциал брался согласно работе Барта и Хедина [21], интегрирование по занятым состояниям велось тетраэдронным методом [22], при самосогласованном расчете спектра  $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$  использовалось 165 ( $\text{Ag}_3\text{Mg}$ ) и 126 ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) опорных точек, а при

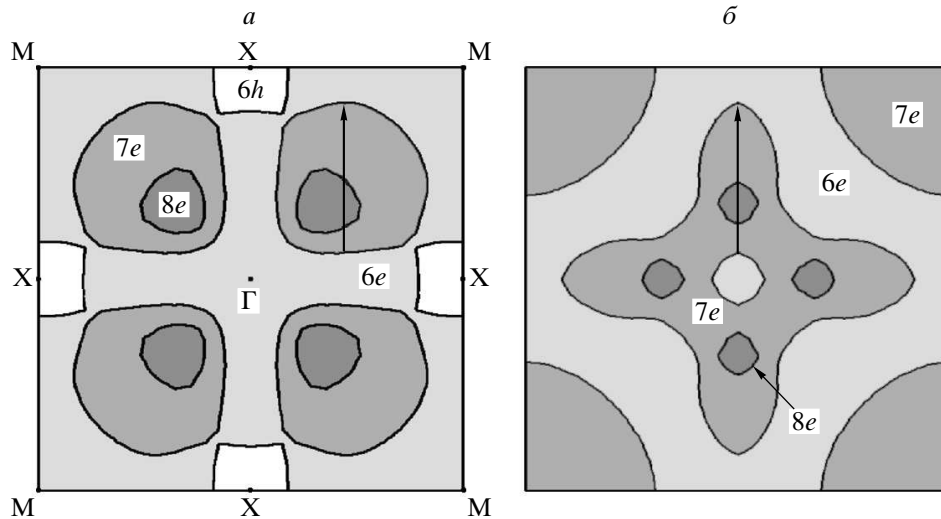


Рис. 6. Фрагменты сечений поверхности Ферми сплава  $Al_3Ti$  в двух взаимно перпендикулярных плоскостях:  $a - z = 0$ ;  $b - y = 0.23(2\pi/a)$ . Стрелкой показан нестинговый вектор

расчете электронной восприимчивости  $\chi(\mathbf{q})$  — 1771 ( $Ag_3Mg$ ) и 4851 ( $Al_3Ti$ ) точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. При вычислении обобщенной восприимчивости невзаимодействующих электронов  $\chi(\mathbf{q})$  учитывались лишь энергетические зоны, пересекающие уровень Ферми и определяющие поведение этой величины. Параметр решетки  $a$  брался равным 7.766 ат. ед. для  $Ag_3Mg$  и 7.264 ат. ед. для  $Al_3Ti$  с  $c/a = 2.23$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

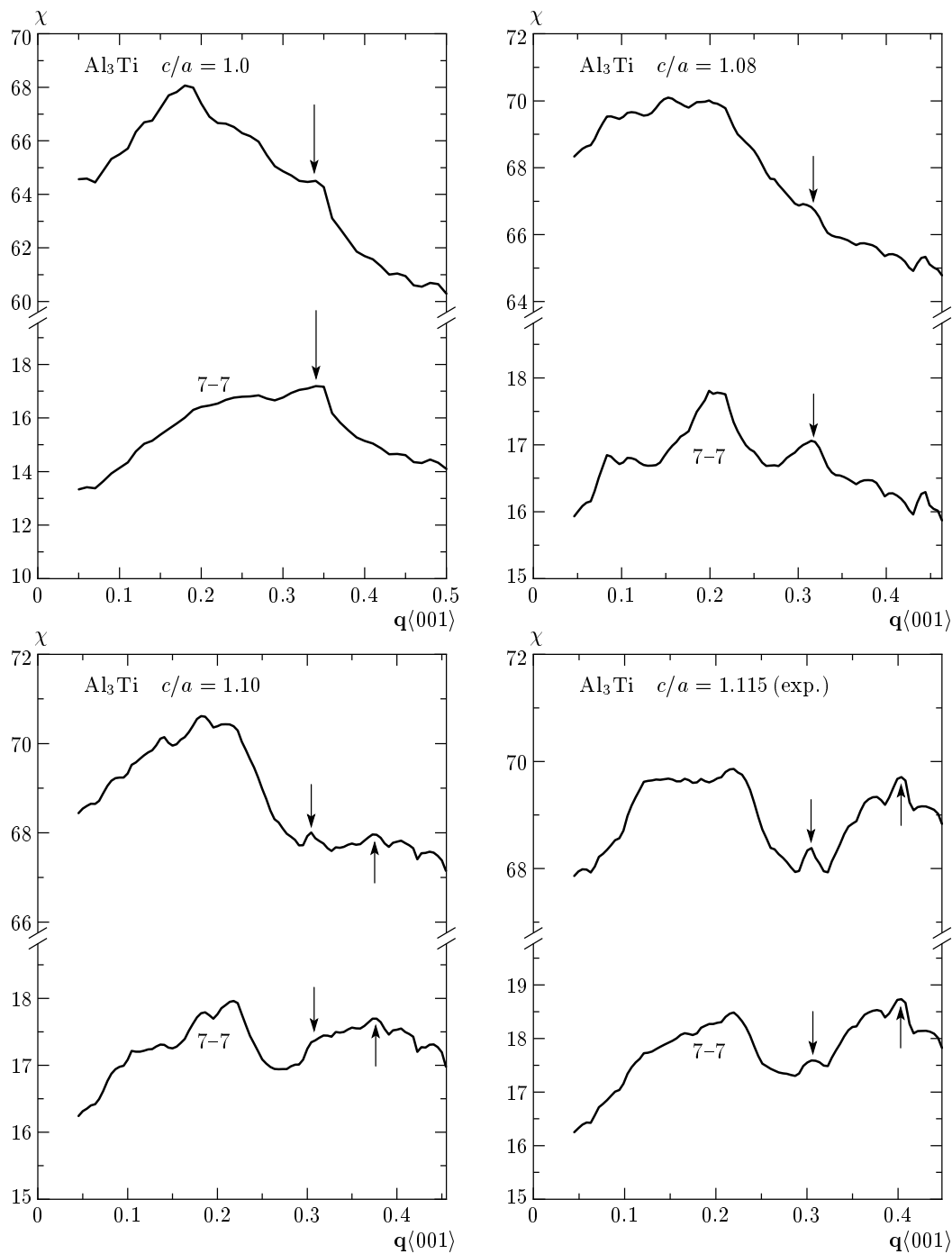
На рис. 1 показан электронно-энергетический спектр  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , вычисленный для гипотетического упорядоченного по типу  $L1_2$  сплава  $Ag_3Mg$ . Характерной особенностью его, как впрочем, и всех сплавов на основе благородных металлов, является яркая  $d$ -полоса  $Ag$ , локализованная ниже уровня Ферми таким образом, что геометрию поверхности Ферми определяют 17-я, 18-я и 19-я зоны, являющиеся практически полностью  $s$ - и  $p$ -состояниями  $Ag$  и  $Mg$ .

На рис. 2 показана восприимчивость  $\chi(\mathbf{q})$ , рассчитанная вдоль направления  $\Gamma$ - $X$  зоны Бриллюэна, упорядоченного по типу  $L1_2$  сплава  $Ag_3Mg$ . Она имеет острый максимум при волновом векторе  $\mathbf{q}_n = 2\pi/a [0.284, 0, 0]$ , указывая на неустойчивость гипотетической  $L1_2$ -фазы к возникновению длиннопериодической структуры с полупериодом  $\bar{M} = 1.76$ . Это соответствует экспериментальным

фактам. Действительно, система  $Ag_3Mg$  в структуре  $L1_2$  никогда не наблюдалась: из разупорядоченного состояния она сразу переходит в длиннопериодическое, характеризующееся смесью доменов, упорядоченных по типу  $D0_{22}$  ( $M = 1$ ) и  $D0_{23}$  ( $M = 2$ ). При этом элементы сверхструктуры  $D0_{23}$  встречаются чаще, так что усредненный полупериод антифазного домена  $\bar{M}$  равняется 1.75 [10]; указанное выше расчетное значение (1.76) находится с ним в прекрасном согласии.

Анализ парциальных вкладов в полную восприимчивость  $\chi(\mathbf{q})$  показал, что максимум восприимчивости возникает благодаря межзонным электронным переходам 18–19 и 19–18 (рис. 2). В конечном счете, этот максимум обусловлен геометрическими особенностями поверхности Ферми, показанными на рис. 3. В окрестности точки  $M$  зоны Бриллюэна расположены два весьма обширных электронных участка 18-го и 19-го листов поверхности Ферми, практически совпадающих по своей форме и разделенных упомянутым выше вектором  $\mathbf{q}_n = 2\pi/a [0.284, 0, 0]$ . Столь высокая степень подобия и приводит к яркому максимуму в  $\chi(\mathbf{q})$ . Таким образом, можно предполагать, что указанные особенности геометрии поверхности Ферми и, в конечном счете, электронной структуры, заложенные в гипотетической фазе  $Ag_3Mg$ , упорядоченной по типу  $L1_2$ , способствуют возникновению экспериментально наблюдаемой смеси доменов со сверхструктурами  $D0_{22}$  и  $D0_{23}$ .

На рис. 4 показан электронно-энергетический спектр  $\varepsilon(\mathbf{k})$  сплава  $Al_3Ti$  в структуре  $L1_2$ . Вос-



**Рис. 7.** Электронная восприимчивость  $\chi(\mathbf{q})$  сплава  $\text{Al}_3\text{Ti}$  в кубической  $L1_2$ -структуре при различных степенях тетрагональности (верхние кривые). Нижние кривые — парциальные вклады от внутризонных переходов 7-7. Стрелками указаны локальные максимумы восприимчивости

приимчивость  $\chi(\mathbf{q})$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  зоны Бриллюэна, рассчитанная на основе электронно-энергетического спектра сплава  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , показана на рис. 5. Представляет интерес локальный макси-

мум восприимчивости при  $q_n = 0.35$ , характеризующий неустойчивость данной системы относительно формирования длинного периода с  $\overline{M} = 1.47$ . Анализ парциальных вкладов в полную восприим-

чивость  $\chi(\mathbf{q})$  показал, что за формирование указанного локального максимума восприимчивости всецело отвечает вклад от внутризонных переходов 7–7, показанный на рис. 5. Видно, что при  $\mathbf{q}_n = 0.35$  данный вклад имеет ярко выраженный максимум, что указывает на существование на поверхности Ферми совмещающихся участков, разделенных вектором  $\mathbf{q}_n = 0.35(2\pi/a)\langle 001 \rangle$  (рис. 6).

Необходимо отметить, что наблюдаемая низкотемпературная структура  $D0_{22}$  имеет довольно высокую степень тетрагональности  $c/a = 2.23$  [23], следовательно, было бы логично провести расчет электронного спектра и восприимчивости для структуры  $L1_2$  с таким же тетрагональным искажением, как и в структуре  $D0_{22}$ , т. е.  $c/a = 1.115$ . Здесь следует обратить внимание на следующее обстоятельство: из общих соображений можно предположить, что чем больше величина длинного периода, тем меньше должна быть степень тетрагональности базовых ячеек, из которых состоит данная структура, и в пределе бесконечного длинного периода данная длиннопериодическая структура превращается в обычную кубическую  $L1_2$ -структуру. Максимальная же степень тетрагональности должна присутствовать у простейшей длиннопериодической структуры, реализующейся в  $Al_3Ti$ , т. е.  $D0_{22}$ . Таким образом, для полноты картины необходимо исследовать и структуры с промежуточными степенями тетрагонального искажения.

Проведен анализ зависимости  $\chi(\mathbf{q})$  от изменения параметра  $c/a$ , в диапазоне 1–1.115. Особенность, наблюдающаяся в кубической  $L1_2$ -структуре при  $\mathbf{q}_n = 0.35(2\pi/a)\langle 001 \rangle$ , при росте  $c/a$  смещается вправо и постепенно деградирует (см. рис. 7). Однако при  $c/a = 1.10$  появляется новая особенность при  $\mathbf{q}_n = 0.42(2\pi/a)$ , которая при дальнейшем увеличении тетрагональности не только смещается вправо, но и довольно резко усиливается. Для экспериментальной степени тетрагональности данная особенность соответствует вектору  $\mathbf{q}_n = 0.46(2\pi/a)$ , что отвечает длинному полупериоду  $\bar{M} = 1.1$ . Для всех указанных выше векторов существуют соответствующие совмещающиеся участки поверхности Ферми.

Полученные результаты можно представить в виде зависимости средней длины полупериода  $\bar{M}$  от параметра тетрагональности  $c/a$  базовой ячейки  $L1_2$ . При экспериментально наблюдаемой тетрагональности  $\bar{M} = 1.1$ , что очень близко к истинной низкотемпературной структуре  $D0_{22}$  ( $M = 1$ ). При уменьшении тетрагональности наблюдается рост величины антифазного домена и в кубической структуре  $\bar{M} \approx 1.5$ . Здесь  $(c/a)^{-1}$  играет роль своеобраз-

ной температуры. Чем меньше тетрагональность, тем выше температура и тем больше длинный период длиннопериодической структуры. Эти результаты можно качественно сопоставить с наблюдаемой экспериментальной зависимостью  $\bar{M}$  от температуры [14].

Таким образом, температурная зависимость размера антифазного домена в соизмеримых длиннопериодических структурах определяется особенностями электронной структуры системы и, в частности, геометрией нестинговых участков поверхности Ферми. В сплаве  $Ag_3Mg$  степень совмещения уплоченных листов поверхности Ферми высокая и у  $\chi(\mathbf{q})$  формируется достаточно острый максимум. В  $Al_3Ti$  качество нестинга ниже и особенность в восприимчивости не имеет яркого пика. При уменьшении температуры (увеличении степени тетрагональности) происходит изменение формы поверхности Ферми и величины нестингового вектора. В  $Ag_3Mg$  же изменения нестинга не происходит и стабильность длиннопериодических структур сохраняется вплоть до низких температур. Данное отличие объясняет, на наш взгляд, и различную стабильность соизмеримых длиннопериодических структур при изменении температуры.

Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) и Министерства образования РФ в рамках программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант V1-P-16-09).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Потекаев, И. И. Наумов, В. В. Кулагина, В. Н. Удодов, О. И. Великохатный, С. В. Еремеев, *Естественные длиннопериодические наноструктуры*, НТЛ, Томск (2002).
2. О. Д. Шашков, Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина и др., *ФММ* **28**, 1029 (1969).
3. Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков, Э. С. Яковлева, *ФММ* **29**, 1221 (1970).
4. Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков, Э. С. Яковлева, *ФММ* **33**, 1195 (1972).
5. Л. Н. Буйнова, В. И. Сюткина, О. Д. Шашков, Э. С. Яковлева, *ФММ* **34**, 561 (1972).
6. В. И. Сюткина, Э. С. Яковлева, *ФТТ* **6**, 2688 (1966).
7. M. J. Marcinkowski and L. Zwell, *Acta Metall.* **11**, 373 (1963).

8. О. И. Великохатный, С. В. Еремеев, И. И. Наумов, А. И. Потекаев, *ЖЭТФ* **117**, 548 (2000).
9. О. И. Великохатный, С. В. Еремеев, И. И. Наумов, А. И. Потекаев, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 548 (1999).
10. M. Guymont and D. Gratias, *Acta Cryst. A* **35**, 181 (1979).
11. A. Gangulee and B. Bever, *Trans. Metall. Soc. AIME* **242i**, 278 (1968).
12. K. Hanhi, J. Maki, and P. Paalassalo, *Acta Metall.* **19**, 15 (1971).
13. А. И. Потекаев, *Изв. ВУЗов, физика* № 6, 3 (1995).
14. A. Loiseau, G. van Tendeloo, R. Portier et al., *J. de Phys.* **46**, 595 (1985).
15. A. Loiseau, *J. Electron Microsc.* **35**, Suppl. № 1, 843 (1986).
16. R. Milida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 1815 (1986).
17. A. Loiseau, J. Planes, and F. Ducastelle, *Alloy Phase Stabil.: Proc. NATO Adv. Study Inst.*, Maleme, June 13–17, 1987, Dordrech, (1989), p. 101.
18. J. Planes, A. Loiseau, F. Ducastelle, and G. van Tendeloo, *Electron Microsc. and Anal., 1987: Proc. Inst. Phys. Electron Microsc. and Anal. Group (EMAG 87) Conf.*, Manchester, 8–9 Sep., 1987, Bristol, Philadelphia (1987), p. 261.
19. D. Schryvers and S. Amelinckx, *Mater. Res. Bull.* **20**, 367 (1983).
20. S. Savrasov and D. Savrasov, *Phys. Rev. B* **46**, 12181 (1992).
21. U. Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
22. J. Rath and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **11**, 2109 (1975).
23. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, New York (1958).