

Iowa State University

From the Selected Works of Nikolai A. Zarkevich

June, 2003

Предсказание термодинамики и упорядочения в металлических сплавах из первых принципов

Николай Заркевич



SELECTEDWORKS™

Available at: http://works.bepress.com/nikolai_zarkevich/7/

© Авторское право: **Николай Андреевич Заркевич**, 2003.

**Предсказание термодинамики и упорядочения в металлических сплавах
из первых принципов**

Николай Андреевич Заркевич

Магистр наук, Московский физико-технический институт, 1996

Диссертация

направлена для частичного выполнения требований
на соискание степени доктора философии по физике
в аспирантуру

Университета Иллинойса в Урбане-Шампейн, 2003 г.

Урбана, Иллинойс

Предсказание термодинамики и упорядочения в металлических сплавах из первых принципов

Николай Андреевич Заркевич, доктор философии

Физический факультет
Университета Иллинойса в Урбане-Шампейн, 2003

Научный руководитель: Д.Д. Джонсон

Кластерные разложения по взаимодействиям все чаще используются для много-масштабного моделирования, сочетающего расчёты электронной структуры из первых принципов и методы Монте-Карло для предсказания термодинамических свойств сплавов. Кластерное разложение – это разложение по базису геометрических объектов (кластеров) на решётке и эффективных межатомных взаимодействий. Кластерное разложение может быть математически точным и бесконечным, но практически только в усечённом конечном базисе. Однако до сих пор процедура усечения базиса не была строго определена и не гарантировала надёжный результат. Мы предлагаем метод оптимального усечения базиса геометрических кластеров, который ведёт к надёжным предсказаниям термодинамики. Далее для примера мы проводим количественный расчёт термодинамических свойств ГЦК сплава Ni_3V и показываем хорошее согласие с экспериментом.

Затем мы изучаем ближний и дальний порядок расположения химических элементов в объёме ГПУ сплава Ag_2Al , используя метод Монте-Карло, основанный на кластерном разложении в каноническом ансамбле (с постоянным химическим составом). Наши результаты, включающие структурные и термодинамические свойства сплава Ag_2Al , хорошо согласуются с экспериментально измеренными параметрами ближнего порядка. Мы объясняем противоречие между структурами Ag_2Al , экспериментально определёнными из рентгеновского рассеяния на объёмных кристаллах Ag_2Al и с помощью просвечивающего или трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) высокого разрешения на осадочных вкраплениях ГПУ γ -фазы. Мы также обсуждаем влияние интерфейса $\text{Al}:\text{Ag}_2\text{Al}$, когерентной деформации, и нестехиометрического беспорядка на структуру метастабильных нано-вкраплений ГПУ γ' -фазы в ГЦК матрице алюминия. Мы показываем что γ' -вкрапления нестехиометричны, и предсказываем новую метастабильную фазу AgAl , которая воспроизводит наблюдаемое изображение ТЭМ.

После этого мы строим кластерное разложение в большом каноническом ансамбле для ГПУ сплава Al-Ag , ищем основные состояния и производим Монте-Карло моделирование для определения метастабильной фазовой диаграммы ГПУ Al-Ag . Мы предсказываем новое равновесное основное состояние ГПУ AlAg с нулевой энергией граничных дефектов доменной структуры. Используя термодинамические результаты, мы обсуждаем структуру и состав осадка в сплаве Al-Ag с преобладанием алюминия и объясняем экспериментальные данные ТЭМ.

Будущим поколениям посвящается

Благодарности

При написании этой диссертации автору оказывали ценную помощь профессора Д.Д. Джонсон, Р.М. Мартин, И.К. Робинсон, Д.М. Сеперлей, И.М. Робертсон, М.Д. Аста, А. Финель; руководители аспирантуры физического факультета университета Иллинойса профессор Дж.М. Мошель, Дж.П. Вольф, А.М. Натан; доктора наук Андрей Смирнов, Санджей Кхаре, Аксел ван дэр Вале, Крис Вольвертон; секретари и секретарши факультетов физики и материаловедения и образовательной программы вычислительных наук и информатики; а также налогоплательщики, сделавшие возможной финансовую поддержку.

Особой благодарности заслуживают доктор наук Роберт Хайлэнд за поддержку и критические замечания, позволившие улучшить главу 4; профессор Марк ван Шильфгард, предоставивший компьютерную программу ЛМТО-ПАС (LMTO-ASA) с открытым кодом; Рэй Твестен и Центр микроскопии и микроанализа при Университете Иллинойса в Урбане-Шампейн за предоставление программы для моделирования и теоретического предсказания изображения на рис. 4.9, которое должно получиться с помощью трансмиссионного (просвечивающего) электронного микроскопа (ТЭМ); и профессор Джеймс М. Хоу за предоставление экспериментального изображения ТЭМ, воспроизведённого на рис. 4.10.

Мы выражаем признательность за частичную материальную поддержку: грант от Алюминиевой Корпорации Америки (ALCOA)¹; грант №DEFG02-91ER45439 от Министерства Энергетики (DOE)² при посредничестве Научно-Исследовательской Лаборатории Материалов (MRL)³ имени Ф.Зейца в Университете Иллинойса; грант №DMR-9976550 от Национального Научного Фонда (NSF)⁴ при посредничестве Группы Целенаправленных Научных Исследований⁵ в Вычислительном Центре Материалов (MCC)⁶ Университета Иллинойса в Урбане-Шампейн (UIUC)⁷; и грант SURS от компании IBM⁸ на оборудование Вычислительного Центра Материалов.

¹ Aluminum Corporation of America (ALCOA) - Алюминиевая Корпорация Америки.

² Department of Energy (DOE) - Министерство Энергетики.

³ Materials Research Laboratory (MRL) - Научно-Исследовательская Лаборатория Материалов.

⁴ National Science Foundation (NSF) - Национальный Научный Фонд.

⁵ Focused Research Group - Группа Целенаправленных Научных Исследований.

⁶ Materials Computation Center (MCC) - Вычислительный Центр Материалов.

⁷ University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC) - Университет Иллинойса в Урбане-Шампейн.

⁸ International Business Machines (IBM) – “международные деловые машины” (компания IBM).

Оглавление

1	Введение	1
2	Теоретические методы	10
2.1	Методы расчета электронной структуры	11
2.1.1	Метод ККР	12
2.1.2	Приближение самосогласованных потенциалов	14
2.1.3	Расчёты с полными потенциалами в VASP	15
2.2	Кластерное разложение по взаимодействиям	18
2.2.1	Оккупационные переменные	18
2.2.2	Гамильтониан в виде кластерного разложения	19
2.2.3	Структурная инверсия	19
2.3	Пакет программ Монте-Карло для сплавов	21
3	Надёжные предсказания термодинамики сплавов из первых принципов с помощью усечённых кластерных разложений по взаимодействиям	22
3.1	Мотивация	22
3.2	Усечение кластерного разложения по взаимодействиям	23
3.3	Методология оптимального усечения	26
3.4	Оптимально усечённое кластерное разложение для сплава Ni_3V	27
3.4.1	Расчёт структурных энергий для Ni_3V из первых принципов	27
3.4.2	Выбор кластеров и предсказанная температура T_c	27
3.4.3	Супер-структуры с длинным периодом и противofазные границы	29
3.4.4	Параметры ближнего порядка	30
3.4.5	Энергии ближнего порядка	32
3.5	Оценка точности температуры фазового перехода “порядок-беспорядок”	32
3.5.1	Оценка температуры фазового перехода “порядок-беспорядок”	33
3.5.2	Масштабирование точности кластерного разложения вида $1/\sqrt[2]{N}$	35
3.6	Заключение	36
4	Структура и стабильность ГПУ сплава Ag_2Al в объёме и нано-частицах осадка	39
4.1	Введение	39
4.2	Предшествующие экспериментальные и теоретические результаты	41
4.3	Методы	42
4.3.1	Расчёты структурных энергий Ag_2Al из первых принципов	42
4.3.2	Релевантные структуры Ag_2Al	44
4.3.3	Структурная инверсия при постоянном составе Ag_2Al	47
4.3.4	Канонический метод Монте-Карло при постоянном составе Ag_2Al	48

4.4	Результаты	51
4.4.1	Энергии структур Ag_2Al , вычисленные из первых принципов	51
4.4.2	Эффективный гамильтониан и структурная устойчивость сплава Ag_2Al	54
4.4.3	Монте-Карло моделирование дальнего и ближнего порядка в Ag_2Al	55
4.4.4	Осторожность при использовании гамильтонианов, построенных для воспроизведения только ближнего порядка	57
4.4.5	Нано-частицы осадка ГПУ Ag_2Al	58
4.5	Заключение	62
5	Фазовая диаграмма квазиустойчивого ГПУ сплава Ag-Al: новое устойчивое основное состояние и структура осадка	70
5.1	Введение	70
5.2	Методы	72
5.2.1	Расчёты электронной структуры и энергий ГПУ сплава Ag-Al	72
5.2.2	Структурная инверсия для ГПУ сплава Al-Ag	72
5.2.3	Итерационное построение кластерного разложения	73
5.2.4	Монте-Карло моделирование ГПУ Ag-Al и построение фазовой диаграммы	73
5.3	Результаты	74
5.3.1	ГПУ структуры Ag-Al	74
5.3.2	Кластерное разложение для ГПУ сплава Ag-Al	75
5.3.3	Основные состояния Ag-Al	75
5.3.4	Метастабильная фазовая диаграмма ГПУ Ag-Al	77
5.4	Обсуждение	78
5.4.1	Энергия смешивания твердого раствора и состав осадка	78
5.4.2	Предсказанная фаза AgAl и структура осадка	79
5.5	Заключение	80
6	Заключение	89
Приложение А	Формализм ККР	91
A.1	Вывод формализма ККР в N измерениях	92
A.2	Аналитическое решение одномерной модели ККР	98
Литература		103
Автобиография		117

Таблицы

3.1	Предсказанные (используя кластерные разложения) и экспериментальные значения T_c и $\Delta E_{SRO}(L1_2-D0_{22})$, ошибки предсказания и воспроизведения.	23
3.2	Энергии выбранных ГЦК структур Ni_3V .	31
3.3	Расчётные и экспериментальные параметры ближнего порядка для Ni_3V .	31
3.4	Энергии и температуры фазовых переходов “порядок-беспорядок” биметаллических сплавов.	34
4.1	Энергии низкоэнергичных структур Ag_2Al относительно структуры 1 (“Neumann”), полученные из расчётов электронной структуры методами ЛМТО и VASP, и из построенного методом структурной инверсии эффективного гамильтониана.	50
4.2	Энергии образования ГПУ Ag_2Al структур 1, 5, и 6 относительно разделения фаз Al и Ag в ГЦК сплаве Ag_2Al , вычисленные методами ЛМТО и VASP.	50
4.3	Структурные параметры Ag_2Al структур 1, 5 и 6.	52
4.4	Параметры ближнего порядка ГПУ сплава Ag_2Al из расчётов и эксперимента.	52
4.5	Энергии образования структур Ag_2Al относительно разделённых фаз Al и Ag в метастабильном ГПУ сплаве Al-Ag, вычисленные программой VASP.	52
5.1	Энергии образования полностью релаксированных ГПУ структур относительно метастабильных ГПУ Ag и Al из прямых расчётов и структурной инверсии.	81
5.2	Эффективные кластерные взаимодействия для кластеров, показанных на рис. 5.3.	82
5.3	Структурные параметры ГПУ структур Ag-Al с низкими энергиями.	82

Рисунки

1.1	Иллюстрация состояний равновесия.	2
1.2	Решётки Браве.	3
1.3	Вырождение на треугольной решётке.	4
1.4	ГЦК структуры $L1_2$, $D0_{22}$, $D0_{23}$ с прототипами Cu_3Au , Al_3Ti , и Al_3Zn .	5
2.1	Сходимость энергии VASP по числу k -точек.	16
2.2	Сходимость энергии VASP по энергии усечения базиса плоских волн.	17
2.3	Построение кластерного разложения методом структурной инверсии.	20
3.1	Кластеры на ГЦК решётке, включающие первых и вторых ближайших соседей.	24
3.2	Предсказанная T_c , мера перекрёстной проверки и среднеквадратичное отклонение.	28
3.3	Зависимость энергии упорядочивания от температуры.	35
3.4	Мера перекрёстной проверки как функция $1/\sqrt{N}$.	37
3.5	Предсказанная T_c в зависимости от N (числа структур в структурной инверсии).	38
4.1	Структуры 1 (“Neumann”) и 6 (“Howe”) в ГПУ проекции (0001).	46
4.2	6-атомные элементарные ячейки структур 5, 7, 8 и 9 в ГПУ (0001) проекции.	46
4.3	Смещения атомов в структуре 1 “Neumann”, вычисленные в VASP.	63
4.4	Теплоёмкость, энергия (относительно однородного полностью неупорядоченного состояния) и параметр дальнего порядка сплава Ag_2Al от температуры.	64
4.5	Параметры ближнего порядка сплава Ag_2Al и их зависимость от температуры.	65
4.6	Теоретическая и экспериментальная интенсивность диффузного рассеяния ближнего порядка (в единицах Лауэ) ГПУ сплава Ag_2Al вдоль $\mathbf{k}=[110]^*$	66
4.7	Вклад ближнего порядка в интенсивность диффузного рассеяния (в единицах Лауэ) ГПУ сплава Ag_2Al вдоль вектора $\mathbf{k}=[0001]^*$ при $T=453\text{K}$.	67
4.8	ККР-ПСП энергии образования ГПУ сплава Al-Ag в зависимости от концентрации.	68
4.9	Моделированное изображение ТЭМ упорядоченной гибридной структуры AlAg .	69
4.10	Сравнение экспериментального и моделированного изображений ТЭМ.	69
5.1	Экспериментально определённая фазовая диаграмма Ag-Al .	83
5.2	Фазовая диаграмма “состав-температура” метастабильного ГЦК Ag-Al .	84
5.3	Используемые в структурной инверсии кластеры в ГПУ (0001) проекции.	85
5.4	ГПУ основные состояния и другие структуры в ГПУ (0001) проекции.	86
5.5	Структура 6 как доменная граница в структуре 3.	86
5.6	Энергии образования ГПУ структур, перечисленных в таблице 5.1.	87
5.7	Метастабильная фазовая диаграмма ГПУ Ag-Al .	88
A.1	Энергетические зоны для одномерной модели переходного металла.	102

Сокращения

ПАС	приближение атомных сфер	ASA	atomic sphere approximation
БЗ	Бриллюэна зона	BZ	Brillouin zone
КР	кластерное разложение (по взаимодействиям)	CE	cluster expansion
ПСП	приближение самосогласованных потенциалов	CPA	coherent potential approximation
ТФП	теория функционала плотности	DFT	density-functional theory
ЭКВ	эффективное кластерное взаимодействие	ECI	effective cluster interaction
ГЦК	гранецентрированная кубическая (решётка)	fcc	face-centered cubic (lattice)
ГП	Гинье-Престона (зона)	GP	Guinier-Preston (zone)
ГПУ	гексагональная плотноупакованная (решётка)	hcp	hexagonal close-packed (lattice)
ККР	Корринги, Кона и Ростока (метод)	KKR	Korringa-Kohn-Rostoker (method)
ПЛП	приближение локальной плотности	LDA	local density approximation
ДП	дальний порядок	LRO	long-range order
МК	Монте-Карло	MC	Monte Carlo
МД	молекулярная динамика	MD	molecular dynamics
СИ	структурная инверсия (метод)	SIM	structural inversion method
БП	ближний порядок	SRO	short-range order
ТЭМ (ПЭМ)	(просвечивающая) трансмиссионная электронная микроскопия	TEM	transmission electron microscopy

Глава 1. Введение

Металлы и сплавы - материалы огромной научной и технической важности. Они включают стали, постоянные магниты, высокотемпературные тугоплавкие соединения, каталитические нано-материалы, и усиленные преципитацией сплавы. Металлические сплавы используются в самолетах, поездах, автомобилях, и входят в нашу повседневную жизнь. Предсказания новых материалов с желаемыми свойствами и открытия новых свойств в известных материалах сделают нашу жизнь более удобной.

Знания термодинамических свойств металлических сплавов можно получить как из теории, так и из эксперимента. Развитие теоретических методов может сэкономить годы экспериментальных усилий. Целью данной работы является развитие надежного теоретического метода для предсказания термодинамики сплавов из первых принципов, и применение его к сплавам с озадачивающими или непонятными, но технологически важными свойствами. Мы сосредоточимся на бинарных сплавах Al-Ag и Ni-V, нетривиальные свойства которых изучались экспериментально и теоретически в течение длительного времени. Материал этой диссертации частично опубликован [1,2,3]. Ниже мы определим некоторые термины и понятия.

Сплав – это смесь или твердый раствор двух или более металлов (или металлов и других химических элементов). В сплаве *замещения* атомы одного элемента замещают атомы другого (например, Cu-Ni). В сплаве *внедрения* (например, $\text{Sc}_{(1-x)}\square_x\text{S}$) атомы одного элемента занимают междоузлия между атомами другого; такой интерстициальный сплав может быть рассмотрен как сплав с замещенными межатомными вакансиями $\square$, рассматриваемыми как ещё один тип атомов. Химическое *соединение* – это чистое, макроскопически однородное вещество, состоящее из атомов или ионов двух или более различных химических элементов в определенных пропорциях, которые не могут быть отделены друг от друга физическими средствами (например, Ni_3V или Ag_2Al); обычно свойства соединения отличаются от свойств составляющих его элементов. Свойства материалов связаны с их *структурой*, которая зависит от числа существующих фаз, их пропорции и состава. *Фаза* – это дискретная однородная часть материала, которая отделима от остальных фаз, как лед от воды. Для сплавов ключевым вопросом является идентификация новых устойчивых фаз (интересных с научной точки зрения и технологически важных) и их термодинамические свойства, например, поведение в зависимости от температуры и состава. *Фазовая диаграмма* - это график, показывающий соотношения между различными фазами, сосуществующими в условиях равновесия (например, фазовая диаграмма зависимости состава от температуры при постоянном давлении). Фазовые диаграммы помогают предсказывать или объяснять структуру веществ.

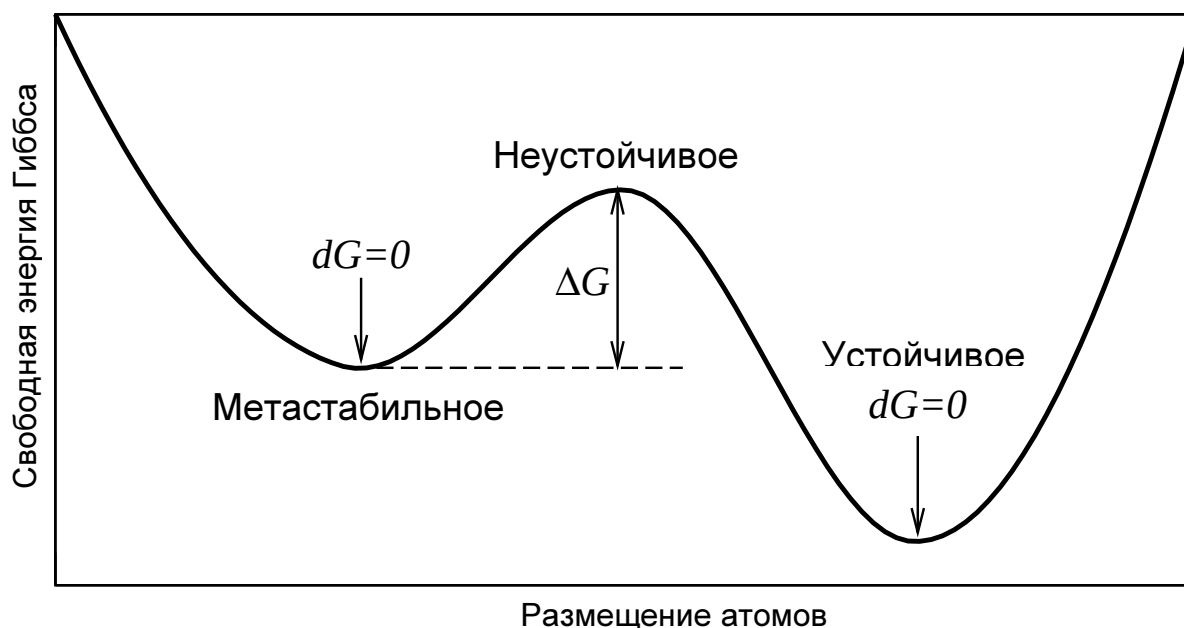


Рис. 1.1: Иллюстрация устойчивого, неустойчивого, и метастабильного равновесия. Свободная энергия Гиббса как функция компоновки атомов в фазах. ΔG – энергия активации.

Далее нам необходимо определить *равновесие*, и затем основные термодинамические понятия. Есть три состояния равновесия: *устойчивое*, *метастабильное* и *неустойчивое* (см. рис. 1.1). Равновесие *устойчиво*, когда система находится в самом низком энергетическом состоянии. Равновесие *метастабильно*, когда необходима конечная дополнительная энергия ΔG , с помощью которой система может преодолеть потенциальный барьер и достичь подлинной стабильности. Равновесие *неустойчиво*, когда дополнительной энергии не требуется для скатывания в положение метастабильности или стабильности.

Свободная энергия Гиббса [4] системы может быть определена как

$$G = E + PV - TS = H - TS, \quad (1.1)$$

где E - внутренняя энергия, V - объем, P - давление, T - абсолютная температура, S - энтропия, и H – *энтальпия* (термодинамическое свойство вещества, указывающее количество энергии, которую можно преобразовать в теплоту). Система находится в равновесии, когда $dG=0$ и система не желает измениться. Основные термодинамические концепции могут быть найдены, например, в ссылках [5,6].

Одной из характеристик сплава является число фаз, которые сосуществуют при данной температуре. При постоянном давлении (обычно одна атмосфера для металлургии), возможное число равновесных фаз p и число компонентов системы c связаны с числом независимых переменных f (степени свободы, такие как температура или состав) правилом фаз Гиббса [4]:

$$f=c-p+1. \quad (1.2)$$

Для двухкомпонентного или бинарного сплава ($c=2$, $f \geq 0$) согласно этому правилу не более $p=3$ фаз могут сосуществовать в устойчивом равновесии; равновесие инвариантно для $p=3$ и $f=0$, одновариантно для $p=2$ и $f=1$, и двухвариантно для $p=1$ и $f=2$.

Твердые металлы и сплавы – в основном кристаллические материалы. Кристалл – однородное твёрдое тело, состоящее из периодически повторяющейся структуры атомов, ионов, или молекул с равными конечными расстояниями между составляющими частями. Кристаллическое тело обычно описывается в терминах решетки Браве [7], которая определяет периодические основные трансляции и повторяющуюся элементарную ячейку кристалла. Решетка *Браве* – это множество точек в d -мерном пространстве, положения которых заданы векторами $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^d n_i \mathbf{a}_i$ (или $\mathbf{R} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3$ в 3-мерном пространстве), где $\mathbf{a}_i$ – линейно независимые вектора трансляции решётки, и n_i – целые числа (см. рис. 1.2). *Элементарная* ячейка – это объем, который, будучи транслируем векторами решетки, заполняет все пространство. *Примитивная* ячейка – самая маленькая возможная элементарная ячейка. Примитивная ячейка не уникальна, т.е. может быть определена по-разному. Примитивная ячейка Вороного (также известная как ячейка *Вигнера-Зейтца*) – это область, образующая множество точек, более близких к одному из элементов множества узлов решётки Браве, чем к любому другому элементу этого множества. *Обратная* решетка – это решетка Браве в обратном k -пространстве, которое состоит из всех векторов $\mathbf{K}$, удовлетворяющих соотношению $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}=1$. Первая зона *Бриллюэна* – ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки.

Кристаллическая структура определена решеткой Браве и базисом позиций атомов (решетка с базисом). Базис из s позиций определён s базисными векторами. Все кристаллические решётки подразделяются на семь различающихся пространственной симметрией кристаллических систем или сингоний [греч. σύνωνία – дословно «похожеугольность», от σύν – «вместе» и ὄνία – «угол»] (триклинная, моноклинная, ромбическая, гексагональная, тетрагональная, тригональная, и кубическая) и два типа

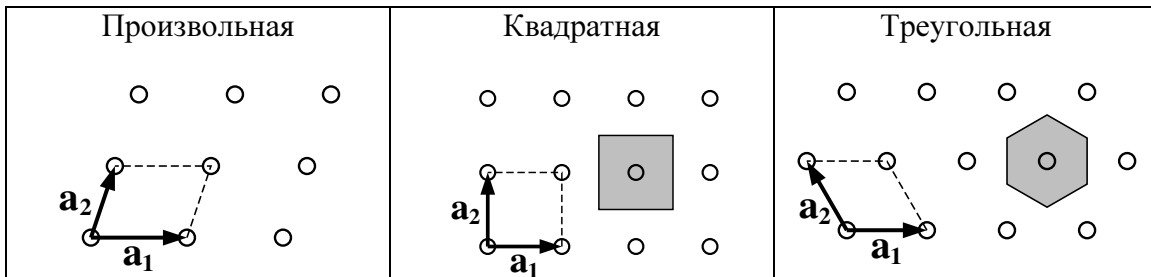


Рис. 1.2: Двумерные решётки Браве: произвольная решётка без дополнительных симметрий (слева), квадратная (в центре), и треугольная (справа). $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ – примитивные вектора трансляции решётки. Элементарная ячейка выделена пунктиром; ячейка Вигнера-Зейтца – затемнённым многоугольником.

решеток (*примитивная* с одним атомом на ячейку, и *сложная* с базисом, состоящим из более чем одной атомной позиции на элементарную ячейку): всего 14 решёток Браве. Мы рассмотрим две плотноупакованные решетки: *гранецентрированную кубическую* (ГЦК) примитивную решетку, и *гексагональную плотноупакованную* (ГПУ) сложную решетку с двумя атомами на примитивную ячейку. В терминах постоянной решетки a , для ГЦК решетки общеприняты примитивные векторы $\mathbf{a}_1 = (y+z) a/2$; $\mathbf{a}_2 = (z+x) a/2$; $\mathbf{a}_3 = (x+y) a/2$. Простая гексагональная решетка Браве получается при размещении плоских двумерных треугольных решеток (с постоянной плоской решетки a) друг над другом с межплоскостным расстоянием c , с примитивными векторами $\mathbf{a}_1 = a \mathbf{x}$; $\mathbf{a}_2 = (x + 3^{1/2} y) a/2$; $\mathbf{a}_3 = c \mathbf{z}$; ГПУ решетка состоит из двух взаимно-проникающих простых гексагональных решеток Браве, смещённых на вектор $\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$. ГЦК и ГПУ решетки состоят из плоских треугольных решёток, уложенных в направлениях (111) и (001), соответственно. На этих решётках часто проявляется вырождение¹, затрудняющее предсказание упорядочения атомов.

Кристаллические структуры классифицируются международными обозначениями *Strukturbericht* (от немец. Struktur - структура и Bericht – отчёт, сообщение), прототипами, символами Пирсона, группами пространственных симметрий, и т.д. Например, структура с обозначением *Strukturbericht* $L1_2$ на Рис. 1.4 имеет прототип Cu_3Au , символ Пирсона $cP4$, пространственную группу $Pm\bar{3}m$, и определена (кубическими) примитивными векторами $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}$, $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{y}$, $\mathbf{a}_3 = a\mathbf{z}$, и 4 базисными векторами $\mathbf{b}_1 = 0$, $\mathbf{b}_2 = (\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$, $\mathbf{b}_3 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3)/2$, $\mathbf{b}_4 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$. Обозначения *Strukturbericht* для описания кристаллической структуры частично систематизированы. Так, структуры с обозначением, начинающимся с символа A , моноатомны и содержат лишь один химический элемент; B – двухкомпонентные составы вида AB с равным числом атомов каждого типа; C – составы вида A_2B с соотношением компонентных концентраций 2:1; D – составы A_mB_n , в частности $D0$ имеют

¹ Например, для бинарного сплава концентрации 50 атомных % с близкими взаимодействиями с предпочтением атомов разных типов в соседних узлах решётки, невозможно однозначно предсказать структуру с наименьшей энергией на плоской треугольной решётке (см. рис. 1.3). Здесь каждый атом окружён шестью соседями, которые должны быть чередующегося типа для уменьшения энергии; тип атома в центре с 3мя соседями каждого из 2х типов остаётся неоднозначным и ведёт к вырождению по энергии.



Рис. 1.3: Упорядочение атомов в 50% бинарном сплаве с близкими взаимодействиями: вырождение на двумерной треугольной решётке (слева), которого нет на квадратной решётке (справа).

соотношение 3:1; *E-K* – более сложные составы; *L* – сплавы; *O* – органические составы; *S* – силикаты, и т.д. К сожалению, эта система обрывается уже на *A15*. Числа были присвоены в приблизительном историческом порядке по мере изучения решёток. Более детальные определения и описания можно найти в ссылках [9,10] и в интернете на сайте <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>.

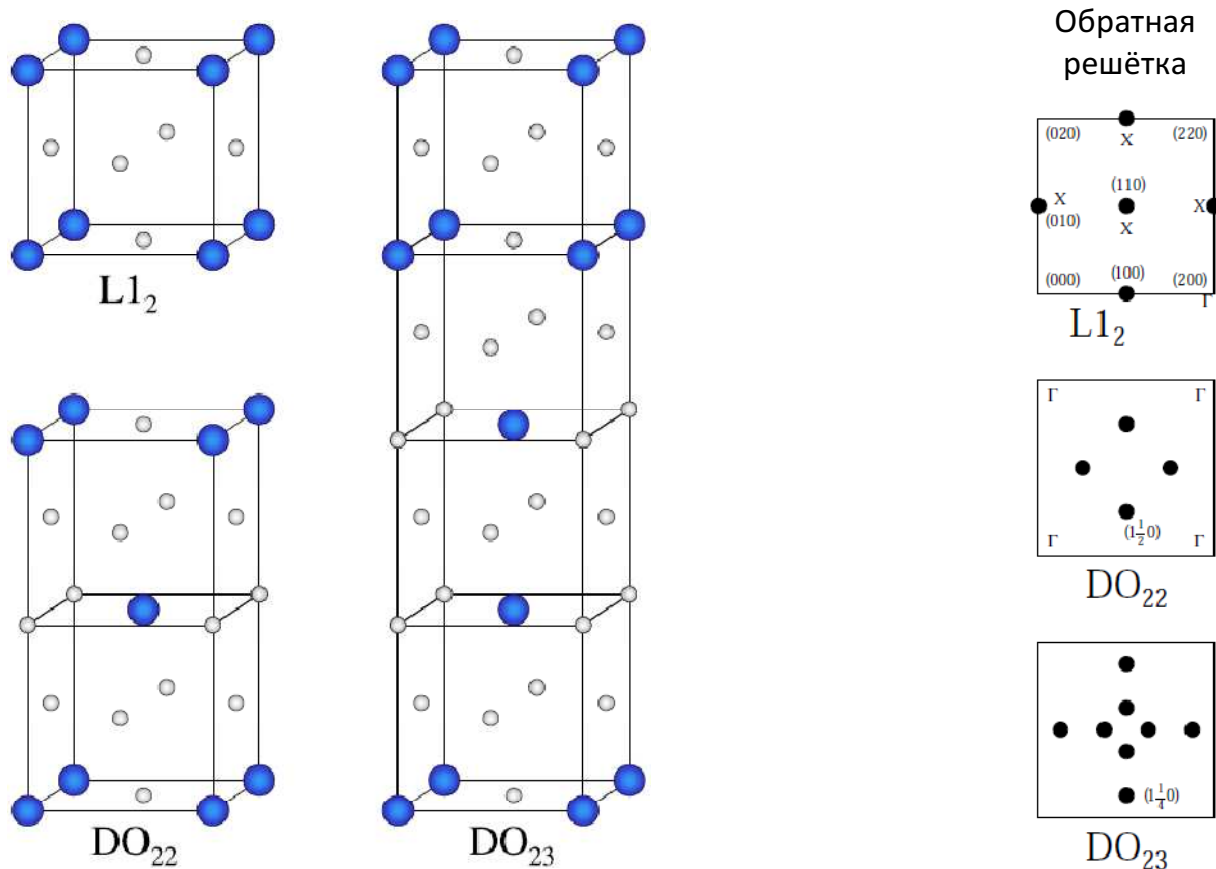


Рис. 1.4: Структуры $L1_2$, DO_{22} , DO_{23} на ГЦК решётке с прототипами Cu_3Au , Al_3Ti , и Al_3Zn , соответственно. Эти структуры производят интенсивные Брэгговские пики рассеяния в точках обратного пространства $k = \langle 1, 1/2m, 0 \rangle$, где $m = \infty, 1, 2$, соответственно, в которых выполнено условие дифракции Брэгга-Вульфа.

Чтобы определить, каким типом атомов заняты узлы решётки, удобно использовать оккупационные переменные (также описанные в разделе 2.2.1): $\xi_i^\alpha=1$ если узел i занят атомом α и $\xi_i^\alpha=0$ в противном случае. Усреднённая термодинамическая величина $\langle \xi^\alpha \rangle = c_\alpha$ есть не что иное как концентрация атомов типа α . Благодаря связи $\sum_{\alpha=1}^M c_\alpha = 1$, означающей, что сумма концентраций всех составляющих равна единице, достаточно задать только $(M-1)$ концентраций для M -компонентного сплава (в частности, для бинарного или двухкомпонентного сплава достаточно одной концентрации c).

Корреляции между оккупациями узлов решётки можно наблюдать экспериментально. Дальний порядок (ДП) в низкотемпературных упорядоченных фазах с разрушенной симметрией, ведущий к появлению наблюдаемых пиков Брэгга [8] в экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей, может быть измерен параметром дальнего порядка $\eta_s^\alpha \sim (\langle \xi_s^\alpha \rangle - c_\alpha)$, определённым на подрешётке s . Парные корреляции ближнего порядка (БП), или параметры БП [11, 12, 13] можно определить [14, 15, 16] так:

$$\alpha_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\langle \xi_i^\alpha \xi_j^\beta \rangle - \langle \xi_i^\alpha \rangle \langle \xi_j^\beta \rangle}{c_\alpha (\delta_{\alpha\beta} - c_\beta)}. \quad (1.3)$$

В высокотемпературной неупорядоченной фазе, параметры БП α_{ij} зависят не от двух координат i и j , а только от разницы координат решёточных узлов i и j , обычно задаваемой набором целых чисел lmn : $\alpha_{ij} = \alpha(\mathbf{R}_{ij} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3) = \alpha_{lmn}$.

Преобразование Фурье параметров ближнего порядка

$$\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{lmn} \alpha_{lmn} e^{2\pi i(lh_1 + mh_2 + nh_3)}, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{k} = (h_1, h_2, h_3) 2\pi/a$$

используется для вычисления вклада БП в интенсивность [16]

$$I_{\text{БП}}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha, \beta=1}^M \left(f_\alpha(E) - f_\beta(E) \right)^2 c_\alpha (\delta_{\alpha\beta} - c_\beta) \alpha^{\alpha\beta}(\mathbf{k}),$$

основного вклада в экспериментально наблюдаемую интенсивность диффузного рассеяния при рентгеноструктурном или рентгенодифракционном анализе кристаллов. Здесь $f_\beta(E)$ – форм-фактор рассеяния на атоме типа β при энергии E ; $\left(f_\alpha(E) - f_\beta(E) \right)^2 c_\alpha (\delta_{\alpha\beta} - c_\beta)$ – единица Лауэ [17]. Из определения (1.3) следует, что $\alpha_{ii} = \alpha_{000} = 0$. Интегрируя уравнение (1.4) по первой зоне Бриллюэна (Б1), получаем нормировку интенсивности

$$\alpha_{000} = \frac{1}{\Omega_{B1}} \int_{B1} \alpha(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} = 1,$$

с помощью которой можно проверить экспериментальные и теоретические результаты. В высокотемпературной неупорядоченной фазе бинарного сплава, где $\langle \xi_i^\alpha \rangle = c_\alpha$, параметр ближнего порядка (1.3) можно интерпретировать [11] используя понятие вероятности.² При $\alpha_{ij}^{AB} > 0$ в соседних узлах ij предпочтение отдаётся атомам разных типов (упорядочение), а при $\alpha_{ij}^{AB} < 0$ предпочитают однотипные соседи (сегрегация).

Дальний и ближний порядок можно определить как из теории, так и из эксперимента; следовательно, теоретические предсказания можно напрямую сравнивать с экспериментальными данными. Ниже мы разовьём теоретические методы много-масштабного моделирования термодинамики сплавов из первых принципов с использованием усечённого кластерного разложения по взаимодействиям, применим эти методы к бинарным сплавам Ni_3V и Ag-Al , сделаем новые теоретические предсказания, сравним теорию с экспериментом, и объясним экспериментальные наблюдения.

² Для бинарного сплава параметр ближнего порядка (1.3) в высокотемпературной неупорядоченной фазе равен $\alpha_{ij}^{AB} = 1 - \langle \xi_i^A \xi_j^B \rangle / c_A c_B$. Здесь $A \neq B$ – два различных типа атомов; $\xi_i^B = 1 - \xi_i^A$; $c_B = 1 - c_A$. Введём обозначения: $P(A_i) = \langle \xi_i^A \rangle$ – вероятность найти атом типа A в узле i ; $P(A_i|B_j)$ – условная вероятность нахождения атома типа A в узле i когда узел j занят атомом типа B ; и $P(A_i \cap B_j) = \langle \xi_i^A \xi_j^B \rangle$ – полная объединенная вероятность одновременного нахождения атома типа A в узле i и атома типа B в узле j : $P(A_i \cap B_j) = P(A_i|B_j)P(B_j) = P(B_j|A_i)P(A_i)$. Тогда $\alpha_{ij}^{AB} = 1 - P(A_i|B_j)/c_A = 1 - P(B_j|A_i)/c_B$. Для однородного полностью неупорядоченного сплава $P(A_i|B_j) = P(A_i) = c_A$ и следовательно $\alpha_{ij}^{AB} = 0$. Если $\alpha_{ij}^{AB} > 0$ то $P(A_i|B_j) > c_A$, то есть соседи различных типов предпочтительны в узлах ij (упорядочение). Аналогично, $\alpha_{ij}^{AB} < 0$ ведёт к соседям одного типа и разделению по составу (сегрегации).

При упорядочивании могут появляться различные дефекты благодаря кинетике и термодинамике. Например, показанные на Рис. 1.4 ГЦК структуры $D0_{22}$ и $D0_{23}$ имеют 3 тетрагональных варианта, упорядоченных вдоль направлений x , y , или z внутри домена. Домены с одинаковой ориентацией могут иметь противofазные границы (ПФГ), которые обсуждаются в разделе 3.4.3; структуры $D0_{22}$ и $D0_{23}$ на Рис. 1.4 можно рассматривать как $L1_2$ с периодически повторяющимися ПФГ. Когда различно ориентированные домены срастаются, они образуют двумерные дефекты такие как границы доменов, которые обсуждаются в разделе 5.3.3 и проиллюстрированы на рис. 5.5 для ГПУ сплава Al-Ag.

Содержание этой диссертации следующее. Глава 2 содержит обзор существующих теоретических методов для изучения электронной структуры и термодинамических свойств сплавов, включающих метод так называемого кластерного разложения по взаимодействиям, который используется для комбинирования методов расчета электронной структуры из первых принципов с Монте-Карло моделированием. Автором был создан пакет программ для Монте-Карло моделирования и изучения термодинамики многокомпонентных сплавов со сложным базисом, который использовался для получения результатов, изложенных в этой диссертации.

В главе 3 предложена новая методология оптимального усечения базиса в кластерном разложении, которая повышает надёжность предсказаний термодинамики. Её использование объяснено на примере ГЦК сплава Ni_3V . Решена проблема противоречия между энергиями ближнего порядка, ранее вычисленными с помощью кластерного разложения, и выведенными на основе экспериментальных данных. Вдобавок, в разделе 3.5 предложено использовать погрешность предсказаний, определённую с помощью перекрёстной проверки, для измерения точности предсказанной температуры фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами; также изучено масштабирование точности предсказаний кластерного разложения с ростом числа характерных структурных энергий, использованных для построения этого кластерного разложения.

В главе 4 изучены структура и устойчивость ГПУ сплава Ag_2Al в объёме и в наночастицах осадка. Найдена температура фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами; подтверждено строение основного состояния; и устранено противоречие между основными состояниями, предложенными на основе экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей на объёмном образце Ag_2Al и просвечивающей или трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на γ -частицах осадка. Нашими результатами являются предсказанные структурные и термодинамические свойства сплава Ag_2Al , находящиеся в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемым ближним порядком. Также обсуждаются влияния границы Al: Ag_2Al , когерентного напряжения и деформации, и нестехиометрического беспорядка на структуру метастабильных γ' наночастиц осадка Ag_2Al в ГЦК матрице Al. Мы показываем, что γ' частицы осадка нестехиометричны, и предлагаем новую структуру, которая воспроизводит экспериментальную картинку ТЭМ и позволяет вариации концентрации Ag в осадке.

В главе 5 обсуждается итеративная пошаговая процедура построения кластерного разложения (предложенная в разделе 5.2.3), пригодная для поиска основных состояний и построения фазовой диаграммы в координатах состав-температура. Строится вся фазовая диаграмма метастабильного ГПУ сплава Al-Ag и предсказывается новое (в то время ещё никем не наблюдаемое)³ равновесное состояние ГПУ AgAl. Также определяются энергии смещения неупорядоченного твёрдого ГПУ раствора, сравниваются с аналогичными энергиями ГЦК сплава, и обсуждаются строение и состав сплавов Al-Ag насыщенных Al.

В заключении, мы подводим итоги.

³ После защиты диссертации это предсказанное состояние было подтверждено экспериментально.

Глава 2. Теоретические методы

Мы используем ряд теоретических методов для предсказания термодинамики и упорядочения из первых принципов. Относительные структурные энергии найдены из расчётов электронной структуры с использованием функционала плотности (ТФП) [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Мы используем нескольких алгоритмов, от метода Корринги [24], Кона и Ростокера [25] (ККР) и его приближения ЛМТО [26, 27, 28, 29] до полного потенциального метода с ультрамягкими псевдопотенциалами в пакете VASP [30, 31, 32, 33]. Вычисления из первых принципов объединены с моделированием Монте-Карло для изучения термодинамики и упорядочения, используя всё ещё развивающийся метод кластерного разложения (КР) по взаимодействиям, который развит нами с целью повышения надёжности предсказаний. Альтернативно, эффекты беспорядка и частичного упорядочения рассчитаны непосредственно используя приближение самосогласованных потенциалов (ПСП) [34, 35, 36, 37, 38, 39] в методе ККР.

2.1 Методы расчета электронной структуры

Методы расчета электронной структуры из первых принципов используются, чтобы найти структурные энергии сплавов. В этих методах электронная структура описывается гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{\mathbf{R}_I} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.1)$$

Три слагаемых справа - это кинетическая энергия электронов, потенциальная энергия притяжения электронов к ионам, и энергия электрон-электронного отталкивания. В этом гамильтониане опущены кинетическая энергия движущихся ионов

$$\sum_{\mathbf{R}_I} \frac{P_I^2}{2M_I}$$

(поскольку масса иона $M_I \gg m_e$, массы электрона), и ион-ионное взаимодействие

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_I} \sum_{\mathbf{R}_J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

Равновесные положения атомов (ионов) указаны векторами $\mathbf{R}_I$; Z_I – положительные заряды ионов в единицах электронного заряда $|e|$; $\mathbf{r}_i$ – положения электронов, и N_e – число всех электронов в системе. Наличие в гамильтониане (2.1) последнего слагаемого, описывающего электрон-электронное взаимодействие, делает трудным решение этой проблемы многих тел.

Теория функционала плотности

Задача определения электронной структуры может быть переформулирована в терминах теории функционала плотности (ТФП) [40], в которой доказано [18], что решение (энергия основного состояния) многочастичной задачи 2.1 может быть представлено в виде функционала плотности $\rho(\mathbf{r})$ заряда электронов основного состояния:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{\mathbf{R}_I} \int \frac{Z_I e \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

Здесь $T[\rho(\mathbf{r})]$ – известная кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа плотности $\rho(\mathbf{r})$; второе слагаемое – энергия электрон-ионного взаимодействия; третье слагаемое – средняя электростатическая потенциальная энергия электронов; и наконец

неразрешимая многочастичная задача квантовой механики спрятана в последнее слагаемое – обменное взаимодействие $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Если знать явную форму функционала обменного взаимодействия E_{xc} , плотность $\rho(\mathbf{r})$ заряда электронов в основном состоянии, которая минимизирует функционал (2.2), можно найти путём самосогласованного решения связанной системы обычных дифференциальных уравнений

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{R}_I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

где $\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2$, и электрон-ионное взаимодействие спрятано в потенциал обменного взаимодействия

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]}. \quad (2.5)$$

Этот результат точен, однако для практического применения метода электронной структуры требуется приближение для обменного взаимодействия.

Приближение локальной плотности

Мы используем общепринятое приближение локальной плотности (ПЛП), используемое в большинстве методов расчёта электронной структуры. В приближении локальной плотности в функционале $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ плотность энергии обменного взаимодействия *неоднородного* распределения электронов в каждой бесконечно малой окрестности $d\mathbf{r}$ заменяется известной [41] плотностью энергии $v_{xc}^{ПЛП}[\rho]$ обменного взаимодействия *однородного* электронного газа той же плотности ρ .

2.1.1. Метод ККР

Один из первых методов расчёта электронной структуры, успешно применявшийся для металлов – это приближение МТ орбиталей атомных сфер в плоском потенциале, предложенное Коррингой [24], Коном и Ростокером [25] (ККР). В первоначальной формулировке эффективные электронные потенциалы считаются сферически симметричными в локальной области вокруг атомов, а эффективные потенциалы меж атомных сфер – постоянными (плоскими). Таким образом, в двух измерениях это выглядит как металлический лист для выпечки сдобы – “muffin tin” (рис. А на стр. 91), отсюда и название МТ приближения. В приложении А дан вывод формализма ККР,

обобщённого для произвольного числа пространственных измерений. Базирующийся на теории многократного рассеяния метод ККР не решает задачу нахождения собственных векторов и собственных значений, но требует обращения матрицы для конструирования одноузельной функции Грина.

Метод операторов рассеяния

В этом приближении удобно решать многочастичное уравнение Шредингера, используя τ -матрицы многократного рассеяния [42]. Оператор рассеяния $\tau_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ определён фундаментальным уравнением многократного рассеяния

$$\tau_{ij} = t_i \delta_{ij} + \sum_{k \neq j} t_i G_{ik}^0 \tau_{kj}, \quad (2.6)$$

где функция Грина для свободного электрона

$$G_{ik}^0(E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\sqrt{E}|R_i - R_j|}}{|R_i - R_j|} \quad \text{для } i \neq j \text{ и } G_{ii}^0 = 0; \quad (2.7)$$

t_i – одноузельная матрица рассеяния. Оператор рассеяния τ_{ij} описывает полное рассеяние электрона по всем возможным путям из точки i в точку j [42]. Фурье-преобразование решения уравнения (2.6) для периодических решёток в обратном пространстве имеет вид

$$\tau(k, E) = (t^{-1}(E) - G^0(k, E))^{-1} \quad (2.8)$$

Точки сингулярности для $\tau_{ij}(k, E)$ в уравнении (2.8), определенные уравнением ККР

$$\det |t^{-1}(E) - G^0(k, E)| = 0 \quad (2.9)$$

определяют структуру зон проводимости металла (в зонной теории твёрдого тела).

Интегрируя по зоне Бриллюэна (BZ), получаем

$$\tau^{ii}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} \tau(k, E) dk \quad (2.10)$$

Здесь Ω_{BZ} – объём зоны Бриллюэна. Интеграл может быть посчитан на однородной сетке k -точек. Диагональные элементы функции Грина одноузельного рассеяния [36]

$$G_{LL'}^{ii}(r, E) = Z_L^i(r, E) \tau_{LL'}^{ii} Z_{L'}^i(r, E) - \delta_{LL'} Z_L^i(r, E) J_L^i(r, E), \quad (2.11)$$

где Z и J - регулярное и нерегулярное решения одноузельного уравнения Шредингера для одного электрона. Контурный интеграл функции Грина (2.11) даёт электронную плотность

$$\rho(r) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \oint G^{ii}(r, E) dE \quad (2.12)$$

2.1.2 Приближение самосогласованных потенциалов

Приближение самосогласованных потенциалов (ПСП) на основе формализма ККР служит для вычисления электронной структуры полностью или частично беспорядочных металлических сплавов из первых принципов. В этом приближении, неупорядоченное состояние можно изучать с помощью матрицы рассеяния для “среднестатистического” узла, занятого “усреднённым” атомом одновременно нескольких видов. Кроме того, ближний порядок в неупорядоченном состоянии может быть найден непосредственно из электронной структуры путем вычисления производной по концентрации от потенциала в большом каноническом ансамбле, используя теорию функционала концентраций [43, 44, 45]. В приближении самосогласованных потенциалов, матрица рассеяния t_i^α одиночного узла i , занятого атомом типа α , заменена ПСП-усреднённой одноузельной матрицей рассеяния t_i^c в уравнении (2.8), и идея точечной примеси использована в (2.6):

$$\tau_{ij}^\alpha = [t_i^c \delta_{ij} + (t_i^\alpha - t_i^c) \delta_{ij}] + \sum_{k \neq j} [t_i^c + (t_i^\alpha - t_i^c)] G_{ik}^0 \tau_{kj} \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) имеет одноузельное решение

$$\tau_{ii}^\alpha = [1 - (t_c^{-1} - t_\alpha^{-1}) \tau_{ii}^c]^{-1} \tau_{ii}^c. \quad (2.14)$$

Приближение самосогласованных потенциалов, использующее метод самосогласованного поля, требует, чтобы одноузельное рассеяние *в среднем* было равно нулю:

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} \tau_{ii}^{\alpha} [t^{\alpha}, \{t^c\}] = \tau_{ii}^c [\{t^c\}] \quad (2.15)$$

Здесь c_{α} - концентрация атомов типа α , M – число всех таких типов. Уравнение ПСП (2.15) можно итерационно решить и найти неизвестные $\{t^c\}$ [37, 38]. После нахождения τ_{ii}^{α} из (2.13), зависящая от узла решётки плотность заряда ρ_i^{α} определяется из (2.12) и полная энергия вычисляется из (2.2). Дальнейшие детали можно найти в литературе [37, 38, 46].

Возможные применения ПСП покрывают ряд систем, важных с технологической и/или научной точки зрения.¹ Мы используем ПСП для изучения нестехиометрического беспорядка в ГПУ осадке Ag_2Al [1] в разделе 4. ПСП также использовалось для расчёта энергий смешения в ГЦК сплавах Al-Ag [55, 56] и для определения относительных энергий частично неупорядоченных структур $D0_{22}$ и $L1_2$ сплава Ni_3V [57].

¹ Например, трактовка беспорядка важна в теории сверхпроводимости. Основополагающие работы Абрикосова и Горькова [47, 48, 49] и Андерсена [50] объясняют загадку, почему беспорядок не ведёт к конечному сопротивлению. Недавние успехи в создании законченного метода самосогласованного поля для неупорядоченных сверхпроводников были достигнуты путём комбинирования приближения Хартри-Фока-Горькова [51, 51, 53] и приближения самосогласованных потенциалов [54].

Дополнительные приближения

Производительность метода ККР может быть увеличена путём использования ведущего к потере точности приближения линеаризованных орбит ЛМТО [26, 27, 28, 29], в котором можно использовать МТ поправки [58] и комбинированные поправки [59]. Также в ЛМТО и ККР используется приближение атомных сфер (ПАС) [60].

2.1.2 Расчёты с полными потенциалами в VASP

Расчёты электронной структуры с использованием полных потенциалов выполнены в пакете программ VASP [30, 31, 32, 33]. Этот пакет использует ультрамягкие псевдопотенциалы, предложенные Вандербильтом [61] и запрограммированные Крессе и Хафнером [62]. VASP – это пакет для моделирования квантово-механической молекулярной динамики (МД) из первых принципов или *ab initio* (лат. *от начала*), используя псевдо-потенциалы или метод проекторов и дополнительных волн (PAW) и базис плоских волн. Программа VASP использует приближение локальной плотности [19, 20] с вариационной свободной энергией, и находит точное решение мгновенного электронного основного состояния для каждого шага МД. VASP использует следующие алгоритмы диагонализации матриц: метод сопряжённых градиентов [63, 64], блок Дэвидсон [65, 66], или остаточной минимизации (прямое обращение в итерационном подпространстве) [67]; алгоритм Бройден/Пулэй [67, 68, 69] используется для смешивания плотности заряда. Эти подходы избегают возможные проблемы, возникающие в методе Кар-Парринелло [70], в основе которого одновременное интегрирование электронных и ионных уравнений движения. Взаимодействие между электронами и ионами описывается ультрамягкими псевдопотенциалами Вандербильта [61] или метод проекторов и дополнительных волн (PAW). Ультрамягкие псевдопотенциалы (и метод PAW) позволяют значительно сократить число плоских волн в расчёте на атом для переходных металлов и химических элементов первой группы (щелочных металлов и водорода). Программа VASP позволяет посчитать силы и полный тензор напряжений, которые можно использовать для релаксации атомов в их мгновенное основное состояние. Полное описание программы VASP можно найти на сайте <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.

В программе VASP релаксация атомных структур проводится до тех пор, пока все посчитанные силы, действующие на атомы, не становятся меньше 30 мэВ/Å (мили-электрон-вольт на ангстрем), и компоненты тензора напряжений не превышают 1 килобар (1 кбар = 0.1 ГПа). Для интегрирования по зоне Бриллюэна в (обратном) k -пространстве используется метод специальных точек с однородной плотностью сетки. Мы тщательно проверили сходимость вычисленных относительных энергий по отношению к плотности k -точек (рис. 2.1) и энергии усечения базиса плоских волн (рис. 2.2).

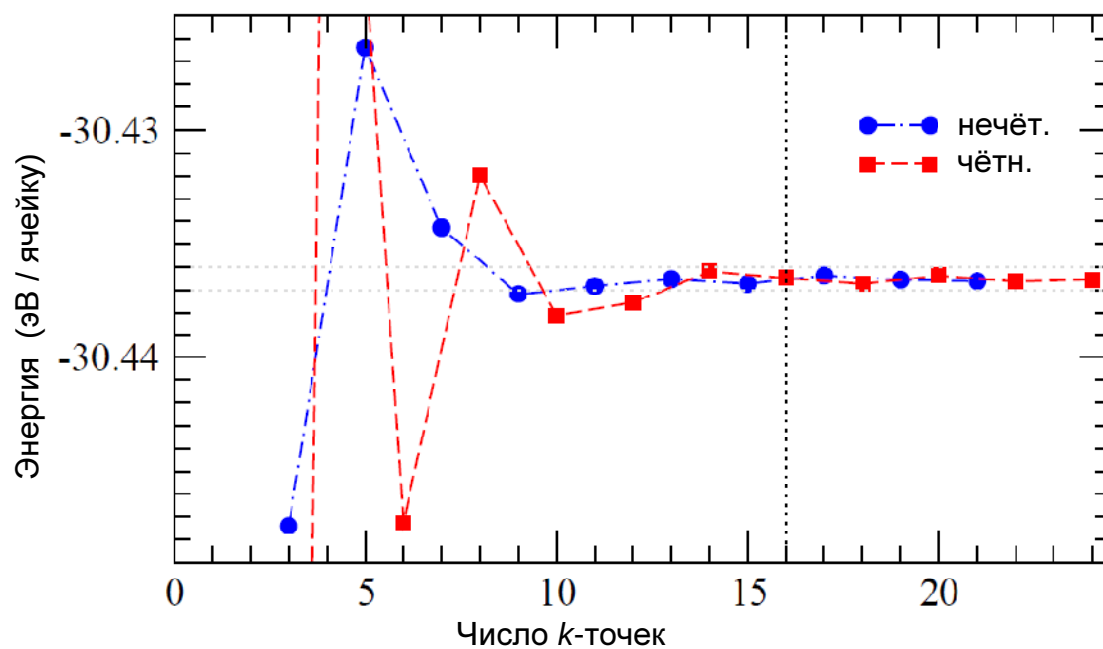


Рис. 2.1: Сходимость энергии, вычисленной в программе VASP, по отношению к числу k -точек в зоне Бриллюэна (это число определяет плотность сетки k -точек) для ГЦК структуры $L1_2$ сплава Ni_3V .

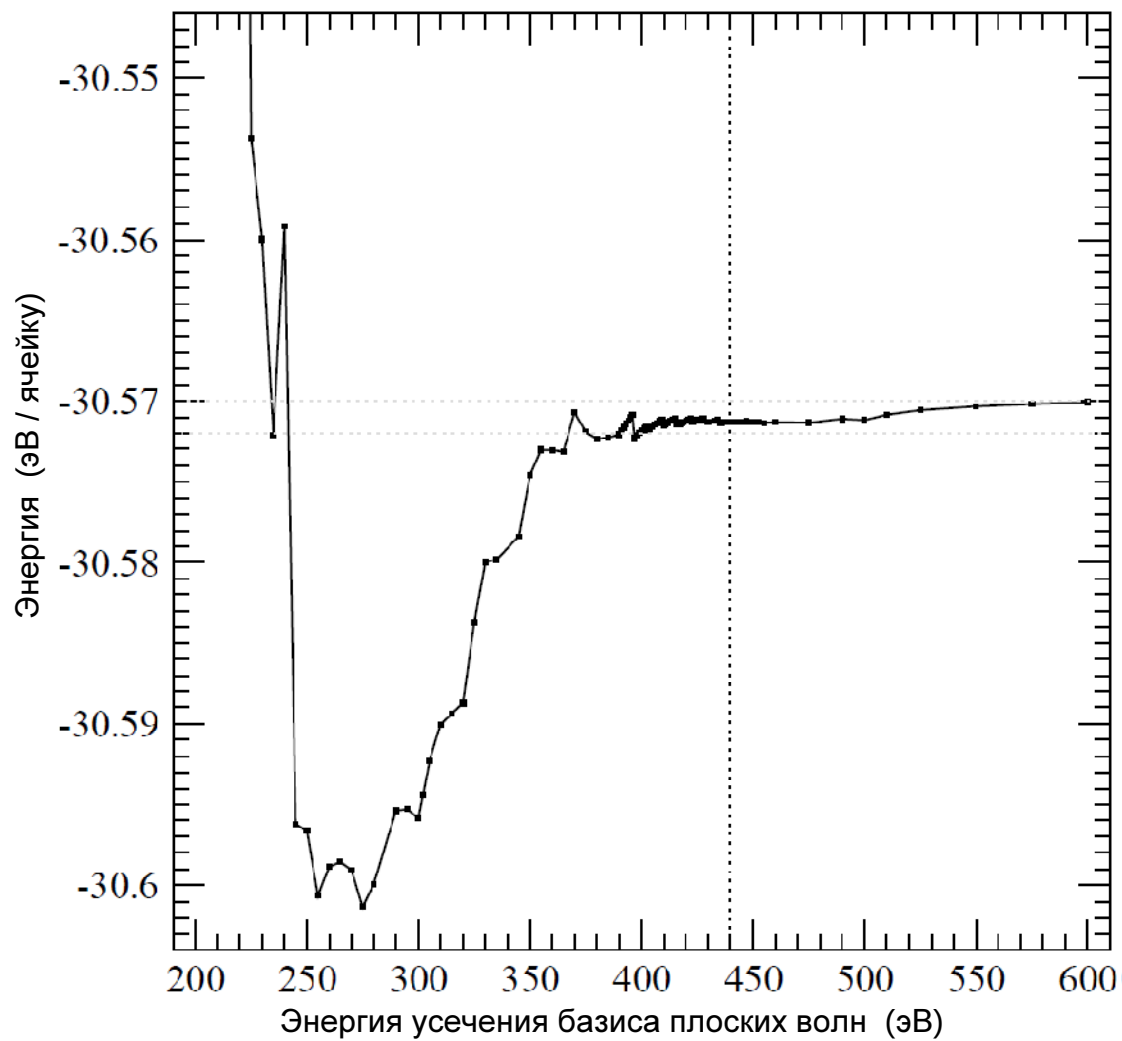


Рис. 2.2: Сходимость энергии VASP по отношению к энергии усечения базиса плоских волн (ENCUT) для ГЦК структуры $L1_2$ сплава Ni_3V , содержащей 4 атома на элементарную ячейку.

2.2 Кластерное разложение

Расчёты электронной структуры из первых принципов можно комбинировать со статистическими методами для предсказания термодинамических величин, таких как энергии образования и энтропии устойчивых и метастабильных упорядоченных и неупорядоченных фаз, равновесных параметров кристаллической решётки, модулей упругости, степеней упорядоченности, и фазовых переходов.

В традиционной статистической физике [5] термодинамические свойства материалов могут быть описаны как функция температуры, давления и состава с помощью уравнения, выведенного Гиббсом [4] в 1875 году. В 1924 году модель Изинга [71, 72] была сформулирована для описания ферромагнетизма; позже она же применялась для описания упорядочения в кристаллах. В 1951 году был предложен метод кластерных вариаций [73] как приближение для описания коллективных явлений в периодических системах. В 1984 году было разработано обобщённое описание многокомпонентных систем с помощью конфигурационных кластерных функций [74], и началась современная история метода кластерного разложения по взаимодействиям.

Ниже мы используем кластерные разложения, созданные с помощью метода структурной инверсии, для того чтобы комбинировать расчёты электронной структуры из первых принципов с моделированием Монте-Карло на постоянной решётке, или иными словами для многомасштабного моделирования термодинамики и упорядочения сплавов.

2.2.1 Оккупационные переменные

Любая конфигурация атомов в сплаве может быть описана набором или множеством оккупационных переменных $\{\xi_p^\alpha\}$, где $\xi_p^\alpha=1$ (0) если узел p решётки (не) занят атомом типа α . Для M -компонентного сплава достаточно знать только $M-1$ оккупационных переменных благодаря нормировке

$$\sum_{\alpha=1}^M \xi_p^\alpha = 1,$$

которая гарантирует, что каждый узел p занят каким-нибудь атомом (вакансии также могут рассматриваться как тип атомов, если таковые присутствуют). “Спиновые” переменные σ_p могут использоваться для той же цели. Для бинарных сплавов $\sigma_p=(2\xi_p-1)$; это преобразование от оккупационных к “спиновым” переменным неортогонально.

Полный ортогональный базис кластерных функций можно построить, используя первые M полиномов Чебышева для описания точечных переменных, как это сделано в ссылке [74]. Работа в неортогональном базисе кластерных функций требует рассмотрения всех подкластеров (подмножеств) каждого кластера (множества точек).

2.2.2 Гамильтониан в виде кластерного разложения по взаимодействиям

Эффективный гамильтониан сплава можно записать в виде кластерного разложения [74] по усечённому множеству взаимодействий:

$$H = V_0 + \sum_{n,f,d} V_f^{(n)} \Phi_{fd}^{(n)}. \quad (2.16)$$

Здесь $V_f^{(n)}$ – n -точечные эффективные кластерные взаимодействия (ЭКВ) между n телами (атомами); $\Phi_{fd}^{(n)}$ – n -точечные корреляционные функции между n узлами, определённые на кластере типа (f,d) размера n . Суммирование осуществляется по всем типам кластеров, как различающимся симметрией (n,f) , так и эквивалентным $(d = 1, \dots, D_f^{(n)})$. Таким образом, сумма включает $D_f^{(n)}$ вырождений n -точечных кластеров различных видов симметрии f . Корреляционные функции можно записать в терминах оккупационных переменных:

$$\Phi_{fd}^{(n)} = \frac{1}{N_{fd}^{(n)}} \sum_{\{p\}_{fd}^{(n)}} \xi_{p_1} \xi_{p_2} \dots \xi_{p_n}, \quad (2.17)$$

где сумма идёт по всем однотипным кластерам и $N_{fd}^{(n)}$ – число всех таких кластеров.

2.2.3 Структурная инверсия

Для любого упорядоченного расположения атомов $\sigma = \{\xi_p\}$ энергия

$$E^\sigma = V_0 + \sum_{n,f} V_f^{(n)} D_f^{(n)} \langle \Phi_f^{(n)} \rangle^\sigma \quad (2.18)$$

Здесь числа вырождений $D_f^{(n)}$ и конфигурационные средние значения корреляционных функций $\langle \Phi_{fd}^{(n)} \rangle^\sigma$ и

$$\langle \Phi_f^{(n)} \rangle^\sigma = \frac{1}{D_f^{(n)}} \sum_{d=1}^{D_f^{(n)}} \langle \Phi_{fd}^{(n)} \rangle^\sigma$$

всего лишь константы, определённые геометрией. Если даны эффективные кластерные взаимодействия, из линейного уравнения (2.18) можно предсказать энергии структур. Обратно, выбрав конечное множество кластеров и имея набор известных структурных энергий $\{E^\sigma\}$, можно решить систему линейных уравнений (2.18) и найти ЭКВ, как показано на рис. 2.3. Заметим, что до написания этой диссертации выбор атомных структур и кластеров, используемых в структурной инверсии, оставался произвольным. Оптимальный выбор кластеров при построении усечённого конечного кластерного разложения будет описан в главе 3. Итеративный метод построения кластерного разложения с использованием всех значимых структур с низкими энергиями будет предложен в разделе 5.2.3.

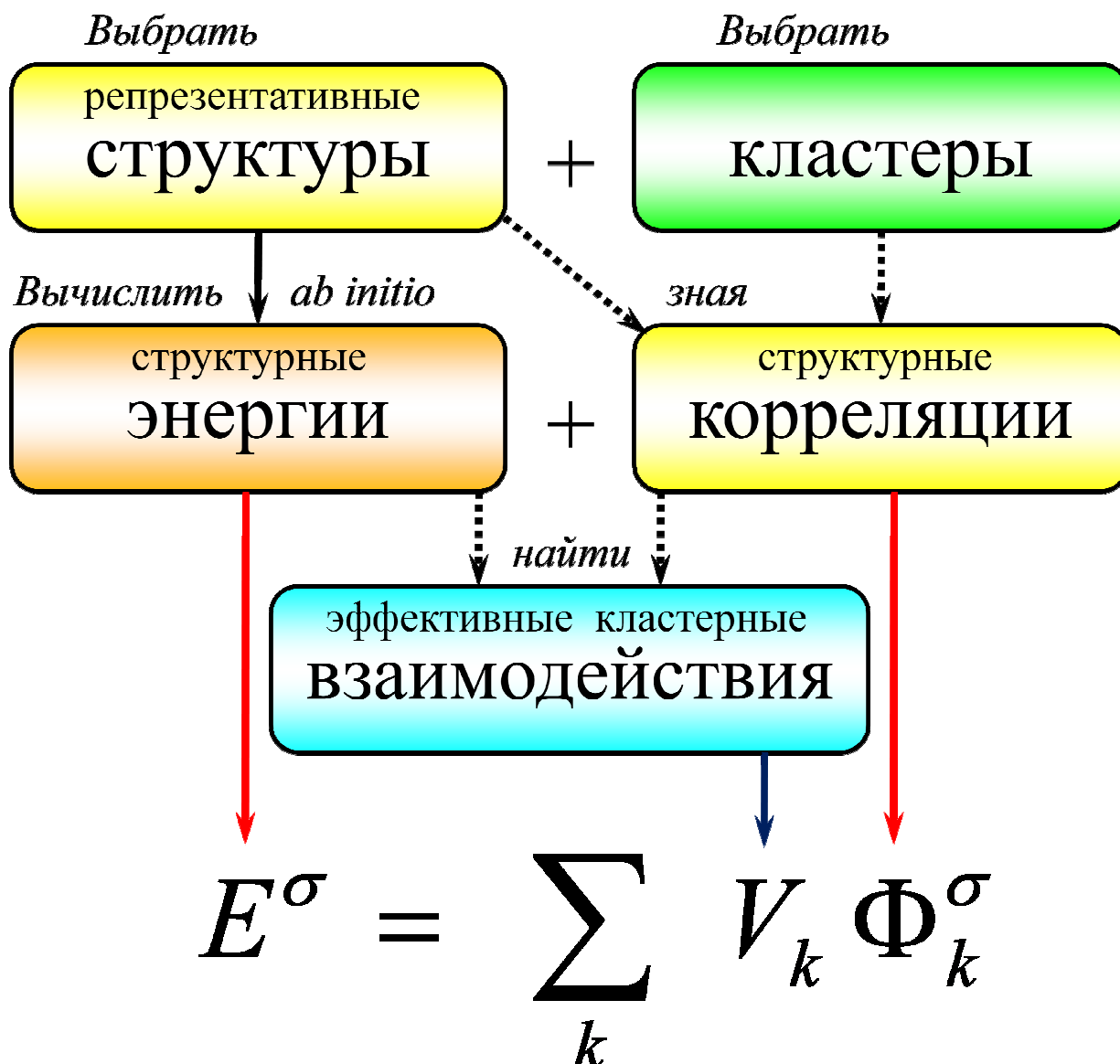


Рис. 2.3: Построение кластерного разложения методом структурной инверсии. Здесь $k=(n,f,d)$ обозначает тип кластера. Суммирование производится по всем типам кластеров, включая пустой кластер $k=0$.

Структурную инверсию можно осуществить как при постоянном составе, получая зависящие от состава эффективные кластерные взаимодействия (как будет сделано в главах 3.4 и 4), так и для всего интервала композиций, получая не зависящие от состава ЭКВ в большом каноническом ансамбле (как будет сделано в главе 5). Обзоры метода структурной инверсии можно найти в ссылках [75, 76, 77].

2.3 Пакет программ Монте-Карло для сплавов

Конфигурационные энергии из кластерного разложения (2.18) могут быть использованы для предсказания термодинамики и упорядочивания сплавов классическим методом Монте-Карло на решётке. Мы разработали пакет программ для осуществления структурной инверсии и численного моделирования Монте-Карло. Использование оккупационных переменных даёт возможность изучать сложные многокомпонентные сплавы на решётке с базисом путём простого изменения числа компонентов M сплава. Вдобавок, наш пакет позволяет считать ближний и дальний порядок. Более того, изменение граничных условий позволяет изучать не только объёмные сплавы, но и осадочные частицы.

Запрограммированный нами алгоритм Метрополиса [78] позволяет расчеты сложных многокомпонентных сплавов с базисом эффективными многоточечными кластерными взаимодействиями любого типа. Этот алгоритм работает как с каноническим (при постоянном составе), так и с большим каноническим ансамблем (при постоянном хим. потенциале μ или постоянной температуре T). При Монте-Карло моделировании в большом каноническом ансамбле узлы решётки в моделируемой ячейке выбираются последовательно (также могут выбираться случайно) и делаются попытки изменить тип атома в каждом узле. В каноническом Монте-Карло моделировании, чтобы сохранить состав постоянным, делаются только попытки взаимной замены пар атомов. При каждом шаге Монте-Карло первый узел пары выбирается последовательно (перебираются все узлы в моделируемой ячейке), а второй – случайно; если два атома этой пары узлов оказываются разных типов, делается попытка поменять их местами. Приводящее к уменьшению энергии системы изменение принимается всегда; в противном случае изменение принимается с вероятностью $\exp(-\Delta E/k_B T)$, где ΔE – изменение (увеличение) энергии, T – температура, k_B – постоянная Больцмана. Шаг Монте-Карло автоматически подстраивается: уменьшается вблизи фазовых переходов и при низкой T . Для моделирования объёмных материалов используются стандартные 3-мерные периодические граничные условия. Особенности Монте-Карло моделирования для конкретных систем описаны в последующих главах.

Глава 3. Надёжные предсказания термодинамики сплавов из первых принципов с помощью усечённых кластерных разложений по взаимодействиям

В сплавах, для комбинирования расчётов электронной структуры из первых принципов с методами Монте-Карло с целью предсказания термодинамических свойств, всё чаще используются кластерные разложения (КР) по взаимодействиям. КР – это разложение по базису геометрических объектов (кластеров) и эффективных кластерных взаимодействий (ЭКВ). КР может быть точным и бесконечным, но практически только в усечённом виде. Однако до сих пор процедура усечения или обрезания не была хорошо определена и не гарантировала надёжность результатов. Мы предлагаем методологию оптимального усечения базиса КР, которая обеспечивает надёжность термодинамических предсказаний. Важность нашей методологии будет показана на примере ГЦК сплава Ni_3V (предыдущие попытки описать который с помощью КР были неудачными) и подтверждена согласием предсказаний с целым рядом экспериментально измеренных величин.

3.1. Мотивация

Кластерные разложения (КР) по взаимодействиям все шире используются как ценный инструмент для предсказания и интерпретации термодинамики и упорядочивания в широком классе материалов. Применения включают такие важные проблемы как осаждение [1, 2, 79, 80], границы растворимости [81], диффузия ионов [82], поверхностный сплав [83], структура поверхности [84], упорядочивание вакансий [85], фазовая устойчивость [2, 86]. Как средство для многомасштабных вычислений, основанных на энергиях электронной структуры из первых принципов, КР является разложением по базису n -точечных кластеров (где точками являются n узлов решётки Браве) и эффективным кластерным взаимодействия (ЭКВ), которые определяют конфигурационные энергии. В бесконечном (не усечённом) базисе КР является точным, но непрактичным [74,87]. Хотя имеется много успехов, обрезанное КР иногда оказывается неудачным [88].

Заслуживает внимания гранецентрированный кубический (ГЦК) сплав Ni_3V с температурой фазового перехода $T_c=1318\text{K}$ из неупорядоченной фазы A1 в упорядоченную фазу со структурой основного состояния $D0_{22}$ [89]. В предыдущих попытках применить КР к этому сплаву ошибки в ряде термодинамических свойств достигали от 40% до 1000%, что привело к поиску потерянной физики для объяснения этих несуразностей [90, 91]. Мы показываем, что предыдущая неудача была вызвана неправильным усечением базиса кластеров и включением шума в найденные методом наименьших квадратов ЭКВ – ещё раз подчёркивая необходимость тщательного применения базисных методов. Мы предлагаем методологию оптимального усечения

базиса, которая не допускает включение шума в ЭКВ путём слишком “точной” подгонки, и приводит к надёжным предсказаниям термодинамики. Мы детально рассматриваем её применение на примере ГЦК сплава Ni_3V , и поясняем, как эта методология позволит делать надёжные предсказания для более сложных систем. В заключение, в сводной таблице 3.1 мы сравниваем свои и предыдущие [88] результаты кластерного разложения с экспериментальными значениями T_c , энергии противофазной границы в (001) направлении [92], и извлеченной из экспериментально измеренного ближнего порядка (БП) разницей энергий $\Delta E_{\text{БП}}(L1_2-D0_{22})$ между структурами $D0_{22}$ и $L1_2$ [92, 93]. Новая стратегия построения кластерного разложения приводит к замечательному согласию с целым рядом найденных экспериментально термодинамических величин.

3.2 Усечение кластерных разложений

Гамильтониан в виде кластерного разложения

Любая конфигурация атомов сплава в кристаллической решётке может быть описана набором оккупационных переменных $\{\xi_p^\alpha\}$, где $\xi_p^\alpha=1(0)$ если решёточный узел p (не) занят атомом типа α . Концентрация c элемента α в сплаве – это термодинамическое среднее от $\{\xi_p^\alpha\}$ по всем узлам, причём $0 \leq c \leq 1$. Эффективный гамильтониан сплава в виде кластерного разложения можно сконструировать, используя n -точечные ЭКВ $V_f^{(n)}$ [74]:

$$H = V^{(0)} + \sum_{n,f,d} V_f^{(n)} \bar{\Phi}_{fd}^{(n)}. \quad (3.1)$$

Таблица 3.1: Предсказанные (используя кластерные разложения CE_2 и CE_3) и экспериментальные [92] значения температуры фазового перехода T_c [Кельвины (K) и миллиэлектронвольты (meV=мэВ)], найденная из ближнего порядка (SRO) разница энергий $\Delta E_{\text{SRO}}(L1_2-D0_{22})$, вычисленная с помощью перекрёстной проверки предсказаний (CV) ошибка предсказания, и найденная методом наименьших квадратов (LS) ошибка воспроизведения [мэВ/атом]. Также показаны результаты предыдущего КР (old CE) [88].

	CE_2	CE_3	Expt.	old CE [88]
$\Delta E_{\text{SRO}}^{L1_2-D0_{22}}$	22	17	12 ± 5	101
T_c (meV)	115	118	113.5	164
T_c (K)	1335	1370	1318	1900
CV (meV)	15.5	15.2		
LS (meV)	13.1	11.9		3

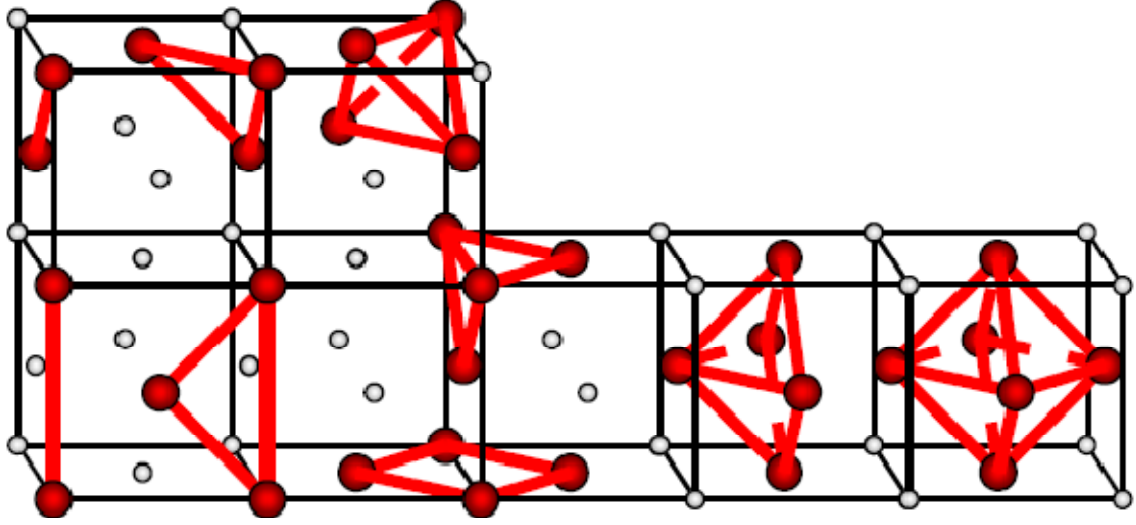


Рис. 3.1: Кластеры на ГЦК решётке, включающие первых (верхний ряд) и вторых (нижний) ближайших соседей. Наибольший включающий только первых соседей кластер – это тетраэдр (4 точки); вторых соседей – октаэдр (6 точек). Эти кластеры использовались в тетраэдрально-октаэдральном приближении.

Здесь сумма по всем типам кластеров, как различающихся симметрией (n, f) , так и эквивалентных $(d=1, \dots, D_f^{(n)})$ с числом вырождений $D_f^{(n)}$. Корреляционные функции

$$\bar{\Phi}_{fd}^{(n)} = \langle \xi_{p'} \xi_{p''} \dots \xi_{p^{(n)}} \rangle \quad (3.2)$$

заданы средними по ансамблю для фиксированных множеств точек $\{p\}_{fd}^{(n)}$, определяющих кластер размера n и типа (f, d) ; примеры показаны на рис. 3.1. Если известны ЭКВ, то в принципе можно посчитать энергию любой конфигурации атомов. В неупорядоченной фазе выше фазового перехода 2-точечные корреляции связаны с ближним порядком.

Формально бесконечное и точное кластерное разложение

Формально, эффективный гамильтониан сплава является функционалом термодинамических атомных оккупационных (или спино-подобных) переменных определённых на (идеализированной) эффективной решётке; его значение – это конфигурационная (или структурная) энергия сплава. Кластерное разложение – это базисное разложение этого функционала по кластерным функциям и эффективным кластерным взаимодействиям. В принципе, КР содержит бесконечное число слагаемых и точно, но малоприспособно для практического использования, если его не усечь до конечного размера [74, 87].

Усечение кластерного взаимодействия

Усечение кластерного взаимодействия возможно в случае быстрой сходимости ЭКВ $V_f^{(n)}$ по отношению к увеличению пространственного межатомного расстояния r (определённого например радиусом гирации или радиусом описанной сферы) и числа узлов n в кластере f . Если $V_f^{(n)}(r > r_0) \equiv 0$, то базис КР, включающий все кластеры размером до радиуса r_0 включительно, является локально полным и КР является точным. Если $V_f^{(n)}(r > r_0) \approx 0$, то аналогичное усечённое КР является приближённым и содержит ошибку.¹ Эта ошибка минимальна, если n -точечные кластеры меньшего размера включены перед большими кластерами, то есть если n_0 -точечный кластер включён в КР, то все n_0 -точечные кластеры меньших размеров также включены (вместе со всеми подкластерами).² Также n -точечными кластерами с $n > n_0$ можно пренебречь, поскольку их вклад в термодинамику подавлен фактором $\Phi^{(n)} \sim c^n$ для некоррелированных n узлов, то есть $V^{(n)}\Phi^{(n)} \rightarrow 0$ в уравнении 3.1. Величины ЭКВ $V^{(n)}$ обычно уменьшаются с ростом n . Однако в некоторых системах ЭКВ сходятся небыстро: например, в Li_xNiO_2 контролирующие порядок вакансий Li и ионную проводимость искажения Яна-Теллера описываются лишь дальнедействующими взаимодействиями [94].

ЭКВ для усечённого КР получают методом структурной инверсии [75, 77]. Сначала вычисляются N энергий для конечного набора N упорядоченных структур (с малым числом атомов в ячейке). Затем выбираются M кластеров для использования в уравнении 3.1 и вычисляются корреляции Φ для этих структур. Линейную систему N уравнений (3.1) с M неизвестными ЭКВ можно решить методом наименьших квадратов (если все M кластеров ($M < N$) присутствуют в N структурах и система линейных уравнений не вырождена, то есть хорошо определена). Заметим, что ошибки в исходных энергиях неизбежно оказываются включёнными в КР. Структурную инверсию можно провести как при постоянном составе (получая зависящие от состава канонические ЭКВ), так и для всех композиций (получая независящие от состава ЭКВ в большом каноническом ансамбле); эти наборы ЭКВ связаны известными соотношениями [95, 96].

¹ С математической точки зрения, каждое конкретное КР можно представить как точку (с координатами, заданными ЭКВ) в бесконечномерном пространстве, определённом бесконечным базисным набором кластеров. Усечение (удержание лишь конечного числа кластеров и взаимодействий с величинами, подобранными методом наименьших квадратов, для компенсации удалённых или сделанных нулями взаимодействий) можно представить как проекцию на конечномерную гиперповерхность (подпространство), определённую конечным набором удержанных базисных векторов; расстояние между точкой и её проекцией – это ошибка усечения.

² Например, тетраэдрально-октаэдральное приближение для ГЦК решёток удовлетворяет этим правилам усечения и имеет локально-полный базис; оно применялось для того, чтобы сделать свободную энергию вариационной в методе кластерных вариаций [74].

3.3 Методология оптимального усечения кластерного разложения

При структурной инверсии наборы структур и кластеров, используемых для получения взаимодействий, заранее не определены. Мы предлагаем методологию, определяющую оптимальный выбор кластеров для каждого данного множества структур. Эта методология даёт ЭКВ, с помощью которых возможны надёжные термодинамические предсказания. Чтобы предотвратить слишком тщательную подгонку, приводящую к включению шума во взаимодействия, мы используем недавно предложенную [97] меру перекрёстной проверки (CV, от англ. cross-validation) вместо традиционного среднеквадратичного отклонения из метода наименьших квадратов (LS, от англ. least-squares). Вкратце, имея N структурных энергий $\{E_i\}$ для структурной инверсии (описанной в разделе 2.2.3), мы предлагаем следующие легко программируемые правила *ad vitam aut culpam* (лат. *на всю жизнь или до того, как провиниться*):

1. Если включен n -точечный кластер, то следует также включить все n -точечные кластеры меньшего размера.
2. Если включен кластер, то следует включить все его под-кластеры (подмножества).
3. Чтобы получить оптимальное КР, следует минимизировать меру CV:

$$CV^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_i - \hat{E}_{(i)})^2. \quad (3.3)$$

Здесь целыми числами $i=1, \dots, N$ пронумерованы упорядоченные структуры, N энергий которых использованы при структурной инверсии (см. раздел 2.2.3). Структурные энергии в уравнении 3.3 имеют следующие обозначения: E_i – это входные энергии из расчётов ТФП; $E_{(i)}$ получены методом наименьших квадратов при подгонке всех N энергий ТФП; $\hat{E}_{(i)}$ предсказаны методом наименьших квадратов при подгонке лишь $(N-1)$ энергий ТФР, исключая E_i . Мера перекрёстной проверки CV [97, 98, 99, 100, 101] отличается от среднеквадратичного отклонения LS использованием величины $\hat{E}_{(i)}$ (полученной из структурной инверсии для множества $(N-1)$ энергий ТФП без E_i) вместо $E_{(i)}$ в традиционном методе наименьших квадратов LS.³

³ Структурную инверсию (проиллюстрированную на рис. 2.3), заключающуюся в решении переопределённой системы из N линейных уравнений (2.18) с известными параметрами Φ , также можно рассматривать как подгонку методом наименьших квадратов взаимодействий V к набору N известных энергий $\{E_1, \dots, E_N\}$. Имея взаимодействия V и корреляции Φ для структуры i , из уравнения 2.18 можно воспроизвести её энергию $E_{(i)}$. В общем случае, $E_{(i)}$ отличается от начального входного значения E_i , и погрешность метода наименьших квадратов LS оценивает именно эту разницу: это погрешность воспроизведения. С другой стороны, можно исключить структуру i из системы линейных уравнений (2.18) и получить другой набор взаимодействий V , используя в методе наименьших квадратов набор из $(N-1)$ известных энергий $\{E_1, E_2, \dots, E_{i-1}, E_{i+1}, \dots, E_N\}$; затем с помощью этих взаимодействий и известных корреляционных функций Φ для структуры i предсказать её энергию $\hat{E}_{(i)}$ из уравнения (2.18). Разность предсказанной $\hat{E}_{(i)}$ и известной E_i оценивает предсказательную способность КР и используется для вычисления меры перекрёстной проверки CV в формуле (3.3). Если система из $(N-1)$ линейных уравнений (2.18) с удалённой структурой i недоопределена, то величина $\hat{E}_{(i)}$ не определена и может быть какой угодно, тогда $(\hat{E}_{(i)} - E_i)^2 = \infty$, и мера CV бесконечно велика.

В то время как среднеквадратичное отклонение LS измеряет ошибку воспроизведения известных величин, использованных при подгонке, мера перекрёстной проверки CV оценивает неопределённость предсказанных величин: включение как слишком малого, так и слишком большого числа подгоночных параметров (попытка воспроизведения шума) ведёт к неточным предсказаниям. Чтобы избежать этих ловушек, мы предполагаем, что оптимальное КР сконструировано если оно удовлетворяет вышеперечисленным правилам и кроме того правильно воспроизводит энергии основного состояния и неупорядоченного состояния с разумными ошибками предсказания (CV) и воспроизведения (LS). Правило 1 (требующее включения меньших n -точечных кластеров перед большими) теперь позволяет легко определить все кластеры в должным образом усечённом базисе КР: число n -точечных кластеров (или размер наибольшего n -точечного кластера) для каждого $n \leq n_0$ однозначно определяет все кластеры.

3.4 Оптимально усечённое кластерное разложение для сплава Ni_3V

3.4.1 Расчёт структурных энергий Ni_3V из первых принципов

Следуя вышеизложенной методологии, мы используем 45 структурных энергий, аккуратно посчитанных в приближении локального функционала плотности (ТФП), для построения канонического КР для сплава Ni_3V . Энергии ТФП выборочно показаны в таблице 3.2. Наше значение $\Delta E_{\text{ТФП}}(L1_2-D0_{22}) = E_{\text{ТФП}}(L1_2) - E_{\text{ТФП}}(D0_{22}) = 101$ мэВ/атом при $T=0\text{K}$ подтверждает предыдущие расчёты [102, 103, 104].

Для расчёта энергий ТФП полностью релаксированных (от лат. *relaxatio* – ослабление) структур использовался VASP [30, 31, 32, 33] с ультрамягкими псевдопотенциалами Вандербильта [61], предоставленными Крессе и Хафнером [62]. Структуры были отрелаксированы так, что все действующие на атомы силы не превышали 30 мэВ/Å, а давление и все компоненты тензора напряжений не превышали 1 килобар. Для интегрирования по зоне Бриллюэна в k -пространстве использовался метод специальных точек, образующих однородную сетку с $N_k \times N_{\text{атомов}} = 16384$ для всех структур, где N_k – полное число k -точек в зоне Бриллюэна, и $N_{\text{атомов}}$ – число атомов в элементарной ячейке. Сходимость энергий VASP по отношению к числу k -точек показана на рис. 2.1. Максимальная энергия базиса плоских волн – 440 эВ (см. рис. 2.2). Такой выбор обеспечивает точность вычисленных относительных энергий порядка 1 мэВ/атом.

3.4.2 Выбор кластеров и предсказанная температура T_c

Чтобы проанализировать важность процедуры усечения, сначала ограничим базис КР одними парными взаимодействиями. Тогда мера CV оказывается минимальна для двух парных взаимодействий (ближайшие и следующие соседи), см. рис. 3.2.

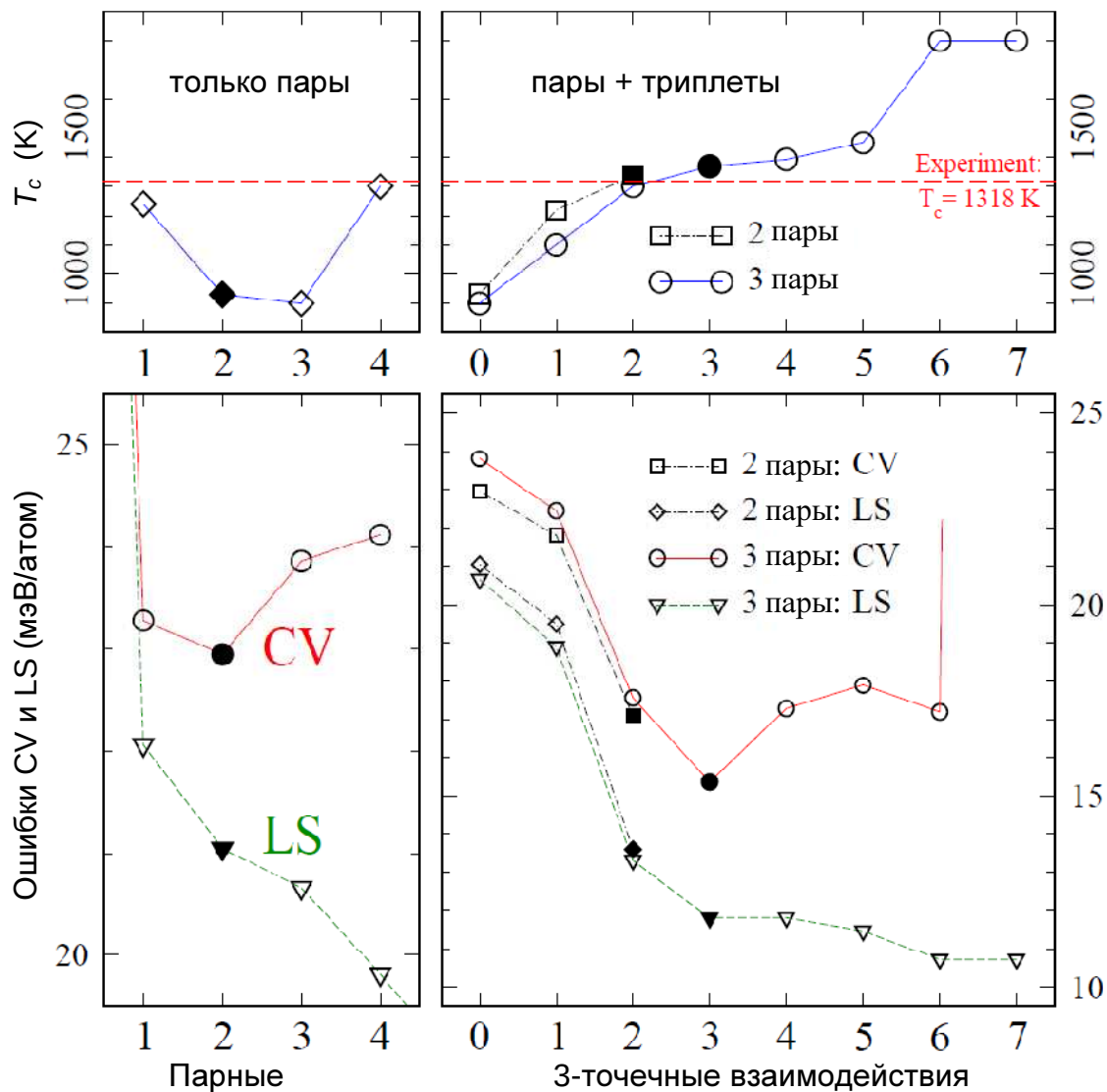


Рис. 3.2: Вверху – предсказанная температура T_c (K); экспериментальная $T_c=1318$ K показана горизонтальной красной пунктирной линией. Внизу – мера перекрёстной проверки (CV) и среднеквадратичное отклонение (LS), мБ/атом, для набора 45 структурных энергий сплава Ni_3V . Результаты показаны для кластерных разложений (КР) только с парами (слева), и для 2 и 3 парных с несколькими 3-точечными взаимодействиями (справа). Минимальные ошибки предсказания CV и воспроизведения LS показаны закрашенными символами.

В этом радиусе есть несколько много-точечных кластеров различной симметрии, а именно два 3-точечных, три 4-точечных (см. рис. 3.1), одна 5-точечная пирамида, и один 6-точечный восьмигранник (октаэдр). КР с 2мя парными и 2мя 3-точечными (триплетными) взаимодействиями (обозначенное KP_2) с минимальным $CV=15.5$ мэВ в этом радиусе даёт $T_c=1335K$, близко к экспериментальному значению $1318K$. Включение компактных 4-точечных взаимодействий, делающих КР локально полным, незначительно меняет T_c . Как и ожидалось для канонического КР при концентрации $c=1/4$, компактные 4-точечные кластеры мало влияют на упорядочивание, поскольку $c^4 \approx 0.004 \ll 1$ и $V^{(4)}\Phi^{(4)} \rightarrow 0$. Однако, для КР с 4-точечным кластером мера CV становится формально бесконечной для нашего набора из 45 структур Ni_3V , поскольку только в одной структуре (с $E_{ТФП}=147.8$ мэВ/атом) этот компактный 4-точечный тетраэдр даёт вклад в энергию. Поскольку самый маленький 4-точечный кластер нужно включить до 4-точечных кластеров большего размера и всех кластеров с большим числом точек, оптимальное КР для нашего набора из 45 структур Ni_3V должно содержать только парные и 3-точечные взаимодействия. И действительно, оптимальное КР (KP_3 на рис. 3.2) содержит 3 пары и 3 триплета и даёт $T_c=1370K$, что снова близко экспериментальному значению $1318K$ и в пределах ошибки предсказаний $CV=15.2$ мэВ. Новая методология ведёт к успешным предсказаниям термодинамики для правильного усечения (см. таблицу 3.1).

3.4.3 Супер-структуры с длинным периодом и противофазные границы

Интересно, что ГЦК сплав Ni_3V обладает рядом метастабильных длинно-периодичных супер-структур (LPS) вида $\langle 0\frac{1}{2m}1 \rangle$, где $m \geq 1$, которые мы нашли из кластерного разложения (КР) и подтвердили прямыми расчётами электронной структуры. Основное состояние $D0_{22}$ получается при $m=1$, $D0_{23}$ – при $m=2$; распространённая структура $L1_2$ соответствует $m=\infty$ и оказывается малоустойчивой для Ni_3V , см. таблицу 3.2. Относительные энергии структур $D0_{22}$ и $D0_{23}$ [которую можно рассматривать как $D0_{22}$ с противофазными границами (ПФГ) в направлении (001)] дают оценку энергии (001) ПФГ: $E(ПФГ) = 4[E(D0_{23}) - E(D0_{22})]$. Наше предсказанное из КР значение $E_{КР}(ПФГ)=101.2$ (98.0) мэВ для KP_3 (KP_2) согласуется с посчитанным в ТФП из первых принципов значением $E_{ТФП}(ПФГ)=4[E_{ТФП}(D0_{23}) - E_{ТФП}(D0_{22})]=101.6$ мэВ, которое слабо согласуется с приблизительным значением из эксперимента $E_{\text{expt}} \approx 52 \pm 20$ мэВ [92]. При ограниченном радиусе взаимодействий, включенных в усечённый базис КР, $\Delta E_{КР}(L1_2 - D0_{22}) \equiv [E_{КР}(L1_2) - E_{КР}(D0_{22})] = 2[E_{КР}(D0_{23}) - E_{КР}(D0_{22})]$, что можно проверить по таблице 3.2. Таким образом в усечённом КР структуру $L1_2$ также можно рассматривать как (001) ПФГ в $D0_{22}$. Некоторые другие структуры с длинным периодом, например с $E_{ТФП}=33.7$ мэВ/атом и $E_{ТФП}(D0_{23})=25.4$ мэВ/атом в таблице 3.2 также имеют неразличимые энергии в усечённом КР.

Это наблюдение очень важно для Ni_3V , поскольку указывает на главную причину предшествующих неудач. Из таблицы 3.2 видно что $\Delta E_{\text{КР}}(L1_2-D0_{22})$ и $\Delta E_{\text{ТФП}}(L1_2-D0_{22})$ не равны! Это подразумевает сильную конфигурационную зависимость энергии частично упорядоченной структуры $L1_2$ от дальнего порядка. Действительно, в приближении самосогласованных потенциалов (ПСП) было показано [57], что как минимум 6-точечное эффективное кластерное взаимодействие (ЭКВ) необходимо для описания зависимости энергии $L1_2$ от дальнего порядка. Поскольку структура $L1_2$ малостабильна по отношению к $D0_{22}$, усечённое КР будет ограничено в воспроизведении дальнего порядка до тех пор, пока все кластеры, отличающие $L1_2$ от $D0_{22}$ и похожих длинно-периодичных структур, не будут включены в КР. В работах [88, 89, 90] значение $\Delta E_{\text{КР}}(L1_2-D0_{22})=101$ мэВ при $T=0\text{K}$ было сделано правильным ценой неточных энергий ближнего порядка, получающихся при включении произвольных 3- и 4-точечных кластеров в нарушение правила 1. Наше усечённое КР правильно описывает термодинамику низкотемпературной фазы около основного состояния и ближний порядок в высокотемпературной фазе (см. ниже), но может не воспроизводить некоторые полностью упорядоченные структуры с высокой энергией, такие как $L1_2$, которые не важны для термодинамики основной фазы, как следует из таблицы 3.2. Конечно, вычисление большего числа структурных энергий ТФП и расширение базиса до включения ключевых n -точечных кластеров улучшает КР.

3.4.4 Параметры ближнего порядка

Параметры ближнего порядка (БП) в прямом пространстве α_{lmn} , полученные из расчётов из первых принципов и из экспериментов [92, 93, 105, 106, 107], сравниваются в таблице 3.3. Параметры БП в прямом пространстве α_{lmn} были вычислены методом Монте-Карло используя наше КР при $T=1.04 T_c$, температуре относительно T_c как в эксперименте. Прямые экспериментальные данные диффузного рассеяния подвергаются значительной обработке для извлечения “экспериментальных” параметров БП α_{lmn} [92, 93, 105, 106]. Измеренные интенсивности диффузного рассеяния содержат вклады не только БП $\alpha(k)$, но и статического смещения атомов и их тепловых колебаний (эффект Дебая-Валлера). После вычитания этих дополнительных вкладов и шума, конечный (усечённый в прямом пространстве) набор параметров α_{lmn} получается из метода наименьших квадратов, применённого к обработанным данным. Надлежащий путь сравнения ближнего порядка из расчёта и экспериментальных данных описан в работе [1].

Таблица 3.2: Структурные энергии E_{DFT} (мэВ/атом) из VASP для выбранных ГЦК структур Ni_3V относительно основного состояния $D0_{22}$, вместе с энергиями и погрешностями кластерных разложений (КР), полученных с использованием 2 пар и 2 триплетов (E_2) и 3 пар и 3 триплетов (E_3). $E^{Disorder}$ – это энергия полностью неупорядоченного состояния относительно полностью упорядоченного основного состояния $D0_{22}$. E^{APB} – энергия противofазной границы (001), $E(ПФГ)$. Столбец “Structure” – названия структур.

Structure	E_{DFT}	E_2	δE_2	E_3	δE_3
$D0_{22}$ ($1\frac{1}{2}0$)	0.0	7.1	7.1	10.5	10.5
$D0_{23}$ ($1\frac{1}{4}0$)	25.4	31.6	6.2	35.8	10.4
	33.7	31.6	-2.1	35.8	2.1
$L1_2$ (100)	101.2	56.1	-45.1	61.1	-40.1
	147.8	170.6	22.8	154.7	6.9
SQS_{16}	155.4	135.8	-19.7	152.0	-3.5
$E^{Disorder}$		109.8		115.1	
E^{APB}	50.8	49.0	-1.8	50.6	-0.2
$\Delta E^{L1_2-D0_{22}}$	101.2	49.0	-52.2	50.6	-50.6

Таблица 3.3: Параметры ближнего порядка α_{lmn} в прямом пространстве для Ni_3V , вычисленные при $T=1.04T_c^{calc}$ используя KP_2 (CE_2) при 1392K и KP_3 (CE_3) при 1427K, сравниваются с экспериментальными значениями, измеренными при 1373K= $1.04T_c$ и 1473K= $1.12T_c$ [105] (столбец “Experiment [105]”) и при 1373K [106] (столбец “Expt.[106]”).

α	CE_2	CE_3	Experiment [105]		Expt.[106]
lmn	1392 K	1427 K	1373 K	1473 K	1373 K
000	1	1			0.973
011	-0.19	-0.186	-0.18	-0.12	-0.131(2)
002	+0.10	+0.104	+0.11	+0.055	+0.117(2)
112	+0.10	+0.087	+0.04	+0.035	-0.040(2)
022	-0.04	-0.036	-0.01	-0.015	-0.010(2)
013	-0.05	-0.049	-0.035	-0.03	-0.035(1)
222	-0.11	-0.084	-0.05	-0.05	-0.0405(5)
123	+0.011	+0.008	-0.01	0	+0.085(5)
004	+0.075	+0.061	+0.03	+0.015	+0.043(2)
114	-0.005	+0.000	+0.01	0	+0.004(1)
033	+0.01	+0.011	-0.01	0	0.000(1)
024	+0.022	+0.015	+0.01	+0.01	
233	+0.027	+0.019	+0.015	+0.005	
244	-0.007	-0.005	-0.01	-0.005	
115	-0.02	-0.016			
134	-0.021	-0.015			

Погрешности эксперимента [105] составляли 0.02 для α_{011} , 0.01-0.015 для $lmn=002-004$, и 0.005 для $lmn=114-224$ при 1373K= $1.04 T_c$; также 0.01 для α_{011} , 0.015 для α_{002} , 0.005 для $lmn=112-222$, 0.002 для $lmn=123-224$ при 1473K= $1.12 T_c$; α_{lmn} предполагались нулевыми за пределами $lmn=224$. В эксперименте [106] α_{lmn} предполагались нулевыми за пределами $lmn=033$, ошибки показаны в скобках. Идеальное $\alpha_{000}=1$.

3.4.5 Энергии ближнего порядка

Энергия, получаемая из ближнего порядка (SRO)

$$\Delta E_{SRO}^{L_{12}-DO_{22}} \approx k_B T \frac{(\alpha^{-1}(100) - \alpha^{-1}(1\frac{1}{2}0))}{16c(1-c)} \quad (3.4)$$

может быть оценена напрямую из $\alpha(k)$ в k -точках $\{1\frac{1}{2}0\}$ и $\{100\}$, как сделано в эксперименте [92] в предположении только парных взаимодействий и с использованием формулы Кривоглаза [108, 109] для интенсивности ближнего порядка $\alpha(k)$. Из предсказанных нами $\alpha(k)$ получается 22 мэВ для КР₂ и 17 мэВ для КР₃ при T=1392K (см. таблицу 3.1). При погрешности КР равной CV=15 мэВ, предсказанные величины согласуются с ~10 мэВ из эксперимента [92] и приближения самосогласованных потенциалов [57]. Наши результаты подтверждают приведённые в ПСП объяснения энергий ближнего порядка для Ni₃V и различия между результатами ТФП при T=0K и экспериментальных измерений: эти различия являются следствием вышеупомянутой сильной зависимости энергии $E(L_{12})$ от дальнего порядка [57]. Это ещё раз подтверждает, что из оптимально усечённого КР получаются надёжные термодинамические величины.

3.5 Оценка точности предсказания температуры фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами

Обсудим предсказание температуры фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами и его точность. Заметим, что для бинарных плотно-упакованных металлических сплавов температура T_c (точнее, $k_B T_c$, где k_B – постоянная Больцмана) такого фазового перехода оказывается порядка разности энергий δE_o полностью упорядоченного основного состояния (при $T=0K$) и полностью неупорядоченного состояния (формально при $T=\infty$). Мы предлагаем оценивать погрешность предсказанной T_c используя погрешность в δE_o . Эту погрешность можно оценить с помощью перекрёстной проверки (CV) оптимального кластерного разложения (КР), построенного из набора ТФП энергий методом структурной инверсии и используемого для предсказания δE_o и T_c . Мы покажем, что эта погрешность уменьшается как $1/\sqrt[3]{N}$ с ростом числа N случайно выбранных неповторяющихся взаимно-независимых структур, использованных в методе структурной инверсии.

В качестве примера рассмотрим Ni₃V. Построим оптимальные кластерные разложения, используя наборы N структурных энергий с переменным числом N . Покажем, что вычисленное методом Монте-Карло T_c сходится к экспериментальному значению для больших N .

3.5.1 Оценка температуры фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами

Две фазы могут сосуществовать в термодинамическом равновесии при температуре T , если равны их свободные энергии

$$F(T) = E(T) - T S(T). \quad (3.5)$$

Здесь E – энергия и S – энтропия. Поскольку две фазы могут быть в равновесии только в точке фазового перехода, $\Delta E(T_c) - T_c \Delta S(T_c) = 0$, где $\Delta E(T)$ и $\Delta S(T)$ – это разницы энергий и энтропий двух фаз при одной температуре T . Таким образом, температура фазового перехода

$$T_c = \Delta E(T_c) / \Delta S(T_c). \quad (3.6)$$

Это уравнение точно, но требует знания температуры T_c и разностей энергий и энтропий при T_c в дроби в правой части для вычисления T_c . Можно получить самосогласованное решение этого уравнения медленным итерационным методом. Или можно получить T_c из (тоже медленного) метода Монте-Карло.

Чтобы получить быструю приблизительную оценку температуры T_c фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами в каноническом ансамбле (при постоянном составе), предположим, что T_c пропорционально энергии упорядочивания

$$k_B T_c \sim \delta E_o \equiv (E_{dis} - E_{ord}), \quad (3.6)$$

то есть разности энергий полностью неупорядоченной (формально при $T=\infty$) и полностью упорядоченной (при $T=0K$) фаз. Подчеркнём, что в $\Delta E(T_c)$ есть вклады и от ближнего и от неидеального дальнего порядка при T_c , в то время как в δE_o всё полностью идеально и никакого частичного беспорядка нет (см. рис. 3.3). Заметим, что для многих плотноупакованных металлических сплавов $k_B T_c \approx \delta E_o$, то есть T_c оказывается того же порядка и даже приблизительно равной δE_o выраженной в тех же единицах (см. таблицу 3.4). В таблице 3.4 для бинарных ГЦК сплавов $k_B T_c / \delta E_o = 1$ в пределах погрешности КР. Аналогичное равенство выполняется и для ГПУ сплавов, например для Ag_2Al $k_B T_c / \delta E_o = 1.02$ (см. рис. 3.3).

Энергию E_{ord} полностью упорядоченного основного состояния при $T=0K$ можно получить прямо из расчётов электронной структуры. Однако путь получения достоверной энергии E_{dis} полностью неупорядоченной фазы при $T=\infty$ не столь прям. E_{dis} можно вычислить в приближении самосогласованных потенциалов (ПСП), или приблизительно приравнять к вычисленной энергии (на самом деле тщательно упорядоченной) “специальной псевдо-случайной структуры” (SQS, от англ. “special quasi-random structure”), или предсказать используя кластерное разложение.

Таблица 3.4: Энергии (мэВ/атом) и температуры (мэВ и К; 1 миллиэлектронвольт = 11.6045 кельвин) фазовых переходов между упорядоченной и неупорядоченной фазами для нескольких плотно-упакованных ГЦК металлических бинарных сплавов или систем (System). E_{ord} – энергия основного состояния (g.s.) заданной стехиометрии (от греч. στοιχειον - элемент и метρεiv - измерять) или состава (stoich.). Сокращение “p.s.” означает разделение фаз. Структуры с обозначением *Strukturbericht* в квадратных скобках – предполагаемые основные состояния (структуры в круглых скобках метастабильны). E_{sq} – энергия специальной псевдо-случайной структуры. E_{dis}^{CE} – энтальпия смешивания однородного неупорядоченного сплава, предсказанная с помощью кластерного разложения (CE). $\delta E_o = (E_{dis}^{CE} - E_{ord}^{CE})$ – это всегда положительная энергия упорядочивания, и T_c^{CE} – это температура фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами, предсказанные с помощью кластерного разложения (CE). T_c^{exp} – экспериментальная температура фазового перехода из ссылок [89, 110].

System	stoich.	g.s.	E_{ord}	E_{sq}	E_{dis}^{CE}	δE_o	T_c^{CE} (meV, K)	T_c^{exp}	$kT_c/\delta E_o$
Ag-Al	Ag ₃ Al	(DO ₂₂)	-122		-76.6	46	45	520K	0.98 ^a
	Ag ₂ Al	(MoPt ₂)	-119		-78.2	41	37	430K	0.91
Ag-Au	AgAu	[L1 ₀]				12.2	14.0	165K	1.13 ^b
		[L1 ₀]	-59.7		-43.0	16.7			^c
Cu-Au	CuAu	L1 ₀	-48.2	-1.2		47.0	48.3	560K	658K
	Cu ₃ Au	[L1 ₂]	-37.3	+5.5		42.8		660K	≈ 500K
Ni-Au	NiAu	p.s.	0.0	+97	+118	118	120	1400K	1083K
Ni ₃ V	Ni ₃ V	DO ₂₂	-322	-167	-207	115	118	1370K	1318K

^a Метастабильный ГЦК сплав Ag-Al из ссылок [55,56,111].

^b Расчёт на основе эффективных парных потенциалов, определённых обратным методом Монте-Карло [112] (анализ экспериментального ближнего порядка в Ag-Au с 47.7 атомных % Ag).

^c Кластерное разложение для Ag-Al из ссылки [113].

^d Cu-Au из [113, 114]. Здесь $\delta E_o = (E_{sq} - E_{ord})$. Вычисленная T_c^{CE} из таблицы 2 в [114] содержит вклад вибраций решётки. Приближённая энергия SQS для CuAu $E_{sq} = -1.15$ мэВ/атом является средней от $E(SQS8_a) = +12.9$ и $E(SQS8_b) = -15.2$ мэВ/атом. В эксперименте, CuAu переходит в фазу CuAu-II при 683K и затем в L1₀ CuAu-1 при 658K.

^e Экспериментальная $T_c^{exp} \approx 500K = 43$ мэВ хорошо согласуется с $\delta E_o = 42.8$ мэВ/атом из [113], где описан фазовый переход ГЦК $\rightarrow \beta 2 + A1$, то есть в приближении локальной плотности (ПЛП) супер-решётки (100) с преобладающим содержанием золота оказываются более стабильными; также см. таблицу 2 в [114].

^f Ni-Au из [115]. Приблизительное значение $T_c^{CE} \approx 1400K$ найдено из рис. 5 в [115]. Заметим, что $E_{dis}^{CE} = +126.6$ мэВ/атом в работе [91].

^g Кластерное разложение при постоянном составе для Ni₃V из этой главы; также см. ссылку [3].

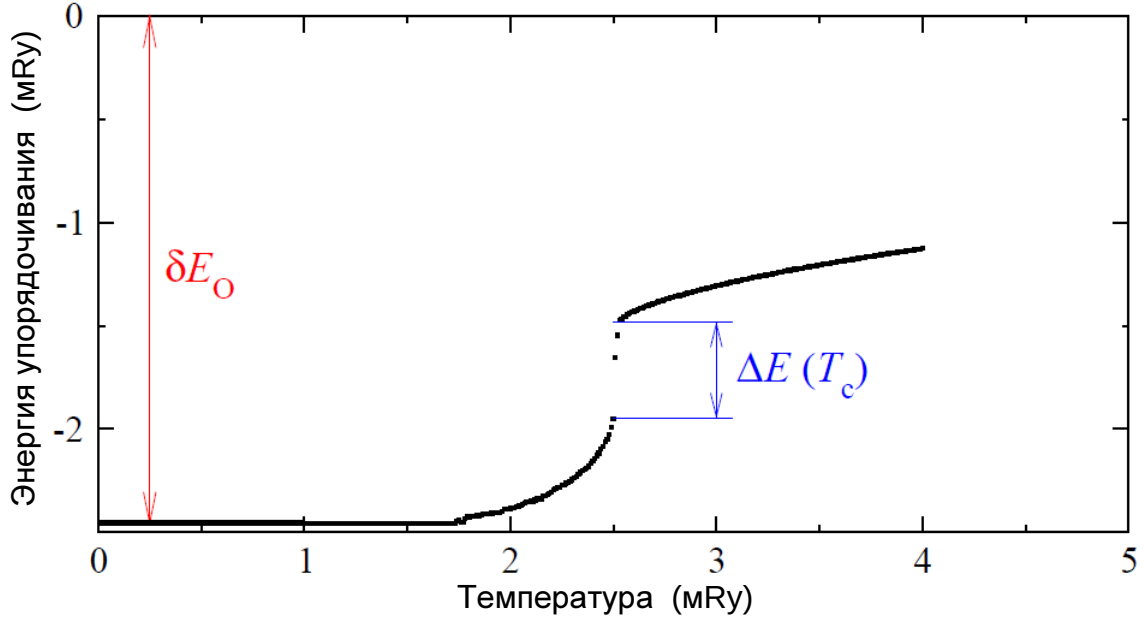


Рис. 3.3: Зависимость энергии (мили-ридберг/атом) относительно однородного неупорядоченного состояния от температуры ($1 \text{ mRy} \approx 158\text{K}$), полученная из кластерного разложения для ГПУ сплава Ag_2Al (глава 4). Здесь $\delta E_o = 2.46 \text{ mRy/атом}$ и вычисленная $T_c = 2.51 \text{ mRy} = 396\text{K}$, следовательно $k_B T_c / \delta E_o = 1.02$.

Ридберг (Ry) – внесистемная единица энергии, названа в честь шведа И. Р. Ридберга (J. Rydberg, 1854-1919). $1\text{Ry} = 13,60 \text{ эВ} = 2,1796 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}$, энергия ионизации атома водорода из основного состояния.

Любое КР неизбежно содержит систематические ошибки структурных энергий, вычисленных из первых принципов. Точное КР идеально воспроизводит эти входные энергии. Усечённое КР является приближённым; погрешность в энергиях КР (определённую как разность между найденной из первых принципов входной, и предсказанной в КР выходной энергиями одной и той же структуры) можно оценить с помощью перекрёстной проверки CV. В частности, CV оценивает погрешность предсказанной $\delta E_o \equiv (E_{dis} - E_{ord})$. Температуру T_c можно вычислить методом Монте-Карло используя кластерное разложение, полученное структурной инверсией из набора N энергий; в этом случае, несмотря на отсутствие тождественного равенства между δE_o и T_c , мера CV может служить оценкой погрешности вычисленной T_c .

3.5.2 Масштабирование точности кластерного разложения вида $1/\sqrt{N}$

Принято считать, что вычисление большего числа структурных энергий и включение их в множество N энергий, используемое для структурной инверсии, ведёт к более точному КР. Мы покажем, что точность оптимального КР, ведущего к надёжным термодинамическим предсказаниям, масштабируется как $N^{-1/2}$ (что типично для термодинамических систем) для среднего отклонения предсказаний, оцененного перекрёстной проверкой.

Используя до $N=55$ структурных энергий сплава Ni_3V в методе структурной инверсии, построим оптимальные усечённые кластерные разложения для различных N . Для каждого набора N структурных энергий, найдём меру перекрёстной проверки CV и энергию δE_o и вычислим T_c с помощью Монте-Карло. Масштабирование $CV \sim 1/\sqrt{N}$ показано на рис. 3.4. Это масштабирование не обязательно следует из определения CV в уравнении 3.3. Тот факт, что $CV \sim 1/\sqrt{N}$ подразумевает, что сумма квадратов отклонений в уравнении 3.3 примерно постоянна. Сходимость предсказанной T_c к экспериментальному значению $T_c=1318\text{K}$ с возрастанием N показана на рис. 3.5.

3.6 Заключение

В заключение, метод кластерных разложений по взаимодействиям является ценным инструментом для предсказания и интерпретации термодинамического поведения широкого класса материалов из первых принципов. Для решения ключевых проблем сходимости и надёжности в предсказании термодинамики, мы предложили новую методологию оптимального выбора конечного базисного набора кластеров. Методология изложена в виде набора правил, которые легко запрограммировать в численных алгоритмах. Важность нового подхода продемонстрирована на примере ГЦК сплава Ni_3V : показано превосходное согласие с экспериментальными значениями температуры фазового перехода между полностью упорядоченной и полностью неупорядоченной фазами, энергии противофазной границы, энергий и параметров ближнего порядка. Эти значения не удавалось предсказать с достаточной точностью в предшествующих приложениях КР [88, 90, 91], что можно увидеть в таблице 3.1. Новая стратегия построения кластерного разложения позволит делать более надёжные предсказания термодинамики в более сложных системах.

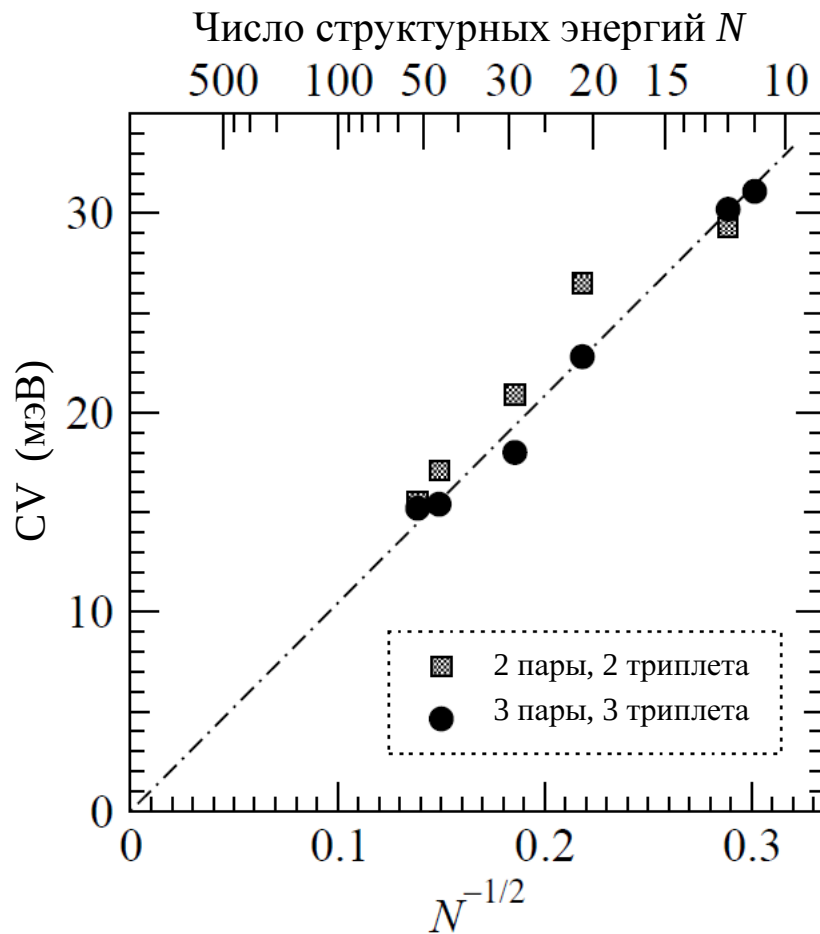


Рис. 3.4: Мера перекрёстной проверки CV (мэВ) как функция $1/\sqrt{N}$. Здесь N – число репрезентативных неповторяющихся взаимно-независимых структур, использованных в методе структурной инверсии для построения оптимального кластерного разложения для сплава Ni_3V .

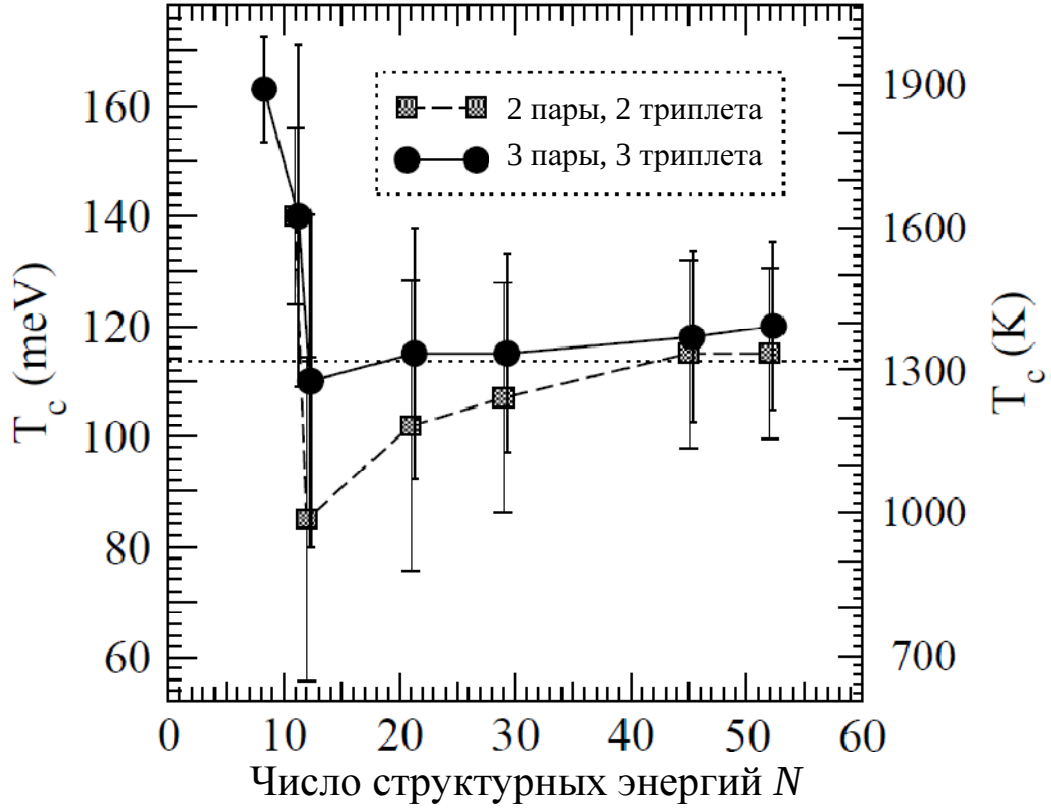


Рис. 3.5: Температура T_c фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами, предсказанная с помощью кластерных разложений KP_2 (2 пары и 2 триплета) и KP_3 (3 пары и 3 триплета) в зависимости от числа N структур, использованных в методе структурной инверсии. Погрешности определены мерой перекрёстной проверки CV. Экспериментальная $T_c=1318K$ показана горизонтальной пунктирной линией.

Глава 4. Структура и стабильность ГПУ сплава Ag_2Al в объёме и нано-частицах осадка.

Изучается ближний и дальний порядок расположения химических элементов в сплаве Ag_2Al с гексагональной плотно-упакованной (ГПУ) решёткой методом Монте Карло, используя Гамильтониан в виде кластерного разложения по взаимодействиям, построенный из набора структурных энергий формирования, полученных из *ab initio* расчётов электронной структуры. Найдено, что структура основного состояния объёмного сплава Ag_2Al совпадает с предложенной на основе рентгеновских экспериментальных данных, но есть несколько конкурирующих метастабильных ГПУ структур с низкой энергией. Наши результаты содержат структурные и термодинамические свойства Ag_2Al и хорошо согласуются с экспериментально определённым ближним порядком (после обработки данных по экспериментальному протоколу). Объяснено несоответствие между структурами сплава Ag_2Al , предложенными на основании рентгеновского рассеяния на объёмном образце Ag_2Al и на основании просвечивающей или трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) с высоким разрешением на частицах осадка в ГПУ γ фазе. Также обсуждается влияние интерфейса $\text{Al}:\text{Ag}_2\text{Al}$, когерентной деформации, и нестехиометрического беспорядка на структуру метастабильных нано-частиц осадка Ag_2Al в ГПУ γ' фазе, вкраплённых в ГЦК матрицу Al . Показано, что осадочные вкрапления в γ' фазе нестехиометричны, и предсказана новая метастабильная ГПУ структура AgAl , которая воспроизводит наблюдаемое изображение ТЭМ и допускает распределение концентраций серебра среди осадочных вкраплений.

4.1 Введение

Алюминиевые сплавы и дюралюмины – ценные лёгкие материалы промышленного значения и технологической важности, особенно после усиления преципитацией (осаждением в твёрдой фазе, от лат. *praecipitatio* - стремительное падение вниз). Рассмотрим систему Al-Ag , представляющую как научный, так и практический интерес. С технологической точки зрения, несколько алюминиевых сплавов содержат серебро, увеличивающее прочность сплава и способствующее улучшению контроля микроструктуры в реакциях осаждения (например, в Ω -фазе сплава Al-Li-Mg-Cu-Ag). С научной точки зрения, сплавы Al-Ag представляют интерес как представители простых систем с фазовым переходом, сопровождающимся изменением кристаллической структуры, а именно ГЦК $\rightarrow$ ГПУ, и проявляющих как упорядочивание, так и несмешиваемость. Сплавы Al-Ag с высоким содержанием Al могут быть подвержены тепловой обработке, способствующей появлению метастабильных γ' и равновесных γ -вкраплений, обе фазы которых считались стехиометричными, имеющими состав Ag_2Al [116]. В диапазоне составов 23-42 атомных % Al ,

обогащённые серебром сплавы Ag-Al имеют равновесную фазу с ГПУ кристаллической решёткой, называемую δ или ζ -фазой. Сплавы Al-Ag являются прототипами для изучения преципитации – осадка в твердофазном растворе [116, 117, 118], поскольку Ag незначительно изменяет постоянную решётки кристалла Al [119], следовательно, химические эффекты должны доминировать в энергиях границ Al:Ag₂Al. Вдобавок, сплав Al-Ag тщательно изучался в течение длительного времени с помощью рентгеновского рассеяния на объёмных образцах сплавов, обогащённых серебром [120, 121, 122, 123], и с доминирующим содержанием Al и осадком [117, 118].

Начальной мотивацией наших исследований было кажущееся противоречие между химическими структурами ГПУ Ag₂Al, предложенными на основании данных рентгеновского рассеяния [120, 121, 122] на объёмных образцах неупорядоченного ГПУ сплава Ag-Al, и просвечивающей или трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) с атомарным разрешением [116], полученных при изучении осадочных вкраплений сплюснутой тарелкообразной формы в метастабильной ГПУ γ' фазе в сплаве Al-Ag. Помня об этом противоречии, мы хотим утвердить термодинамическую структуру основного состояния объёмного сплава Ag₂Al, найти конкурирующие структуры с низкими энергиями, вычислить зависящий от температуры ближний и дальний порядок в равновесной фазе для сравнения с экспериментом, и объяснить различие структур, предложенных для ГПУ Ag₂Al на основании данных рентгеновского рассеяния [120] и ТЭМ [116].

Краткое описание предшествующих экспериментов можно найти в разделе 4.2. В разделе 4.3 описаны метода расчёта электронной структуры *ab initio* и их использование для моделирования Монте-Карло на решётке. Используя эти методы в разделе 4.4, мы покажем, что правильная структура основного состояния ГПУ Ag₂Al была предложена в работе [120]. Мы обсудим структурные энергии и результаты Монте-Карло моделирования ближнего и дальнего порядка в объёмном образце ГПУ Ag₂Al и сравниваем их с экспериментом. Затем уделим внимание эффектам интерфейса Al:Ag₂Al, когерентность, состав, и беспорядок, имеющие отношение к сплавам Al-Ag с высоким содержанием Al. Мы покажем что частицы осадка в γ' фазе нестехиометричны, и предложим новую структуру, которая воспроизводит наблюдаемое изображение ТЭМ (включая модуляцию состава вдоль оси *c* и локальное химическое окружение) и допускает распределение концентраций Ag в осадке, недавно обнаруженное экспериментально [117].

4.2 Предшествующие экспериментальные и теоретические результаты

Эксперименты по рентгеновскому рассеянию [120] проводились на приготовленном из расплава монокристалле Ag-Al с концентрацией 33.2 ± 0.3 атомных % Al. Образец прокаливали 1 день при температуре 923K, 5 часов охлаждали до 453K, выдерживали 10 дней при 453 ± 5 K, и затем охладили на воздухе до комнатной температуры. Наблюдалась отчётливая тенденция формирования ближнего порядка в ГПУ плоскостях, и небольшая модуляция состава дальнего порядка в чередующихся плоскостях, с приблизительным составом каждого слоя 67 атомных % Ag. В качестве основного состояния предложена структура 1 на рис. 4.1.

Порядок химических элементов в нестехиометричном монокристалле Ag-Al с концентрацией 36.7 атомных % Al недавно исследовался с помощью диффузного рентгеновского рассеяния [122]. Выращенный по методу Бриджмена образец гомогенизировали 1 день при 873K, кинули в ледяную воду, и выдержали в ГПУ δ -фазе 185 часов при 366K. Ближний порядок атомов показал тенденцию к формированию упорядоченной структуры, где в каждой базисной плоскости каждый атом Al окружён 6 атомами Ag, как в структуре 1 на рис. 4.1.

В работе [116] ТЭМ образцы были приготовлены из полученного из расплава слитка, который гомогенизировали 40 часов при 808K, и подвергли горячему и холодному прокату до финальной толщины 180 μ m; вырезанные из 180 μ m листов диски Al-Ag с концентрацией 4.2 атомных % Ag были выдержаны 30 минут при 823K, брошены в холодную воду, выдержаны 30 минут при 623K, и снова брошены в холодную воду для формирования частично когерентных полос фазы γ' в ГЦК Al. Данные ТЭМ указали что отдельные частицы γ' осадка имеют различные степени дальнего порядка вдоль оси c, от высоко упорядоченного распределения атомов Ag и Al в чередующихся плоскостях до неупорядоченного распределения; некоторые частицы γ' осадка обнаружили признаки ближнего порядка внутри базисных плоскостей. Для последовательного согласия со своими данными и анализом состава осадка (Ag_2Al), в работе [116] была предложена структура с чередующимися слоями состава 100 атомных % Ag одной плоскости, и 33 ат. % следующей (структура 6 на рис. 4.1). Как показано на рис. 4.6, разница между структурами 1 и 6 сводится к перестановке двух атомов (Ag и Al) в соседних плоскостях A и B в ГПУ упаковке ABAB. Хотя эти 2 структуры имеют похожие размер (6 атомов) и форму элементарной ячейки, перестановка атомов приводит к важным различиям структуры и энергии.

Фазовая диаграмма метастабильного сплава Al-Ag (рис. 5.2) была вычислена Аста и Джонсоном [56], используя похожий подход. Их результаты согласуются с экспериментально определённой зоной несмешиваемости при больших концентрациях Al, и объясняют трудноуловимую разницу между зонами Гинье-Престона 1 и II [56]. Вдобавок, их работа показала, что твёрдый раствор с большой концентрацией Al предпочитает разделение фаз и выпадение осадка, благодаря очень несимметричной форме зависимости

энергии образования от состава. Ближе к нашей работе, температура 450K фазового перехода между неупорядоченной и упорядоченной фазами [56, 111] в (метастабильном) сплаве Ag_2Al с ГЦК структурой с прототипом MoPt_2 согласуется с нашими результатами для равновесного ГПУ сплава Ag_2Al (см. раздел 4.4). В действительности, энергия ГЦК структуры MoPt_2 на 2.9 мРy/атом выше её ГПУ эквивалента (структуры 5 на рис. 4.2). Поэтому требуется поиск основного состояния ГПУ Ag_2Al из первых принципов.

4.3 Методы

Чтобы определить подлинную структуру основного состояния, нужно рассмотреть все возможные конкурирующие ГПУ структуры состава Ag_2Al . В принципе, если бы все эти структуры были известны, то расчёты электронной структуры могли бы найти энергию каждой из них и определить основное состояние с минимальной энергией. Однако, редко бывают известны все конкурирующие структуры. Поэтому нам придётся установить возможных кандидатов, включая структуры 1 и 6 на рис. 4.6, найти их относительные энергии, построить эффективный гамильтониан сплава, и оценить (настолько точно насколько возможно) энергии всех остальных структурных конфигураций. Имея построенный гамильтониан, термодинамическое поведение химического упорядочивания в объёмной фазе Ag_2Al можно найти методом Монте-Карло. Результаты термодинамического моделирования при конечной температуре можно напрямую сравнить с данными рентгена или ТЭМ, поскольку выдержанные при конечной температуре образцы не могут быть полностью упорядоченными.

4.3.1 Расчёты структурных энергий Ag_2Al методами электронной структуры из первых принципов

Чтобы найти основное состояние и другие конкурирующие структуры, вычисляются разности структурных энергий с помощью *ab initio* расчётов электронной структуры. Эти расчёты основаны на теории электронной функциональной плотности (ТФП) в приближении локальной плотности (ПЛП). Ясное и краткое описание методологии можно найти в разделе 2.1 и в статье [124], где также рассматривается объёмная структура Ag_2Al . Как описано ниже, мы используем 3 различных метода электронной структуры: приближение линеаризованных орбит (ЛМТО) при рассмотрении атомных сфер в плоском потенциале [27, 28]; метод многократного рассеивания Корринги, Кона и Ростокера (ККР) [24, 25]; и метод плоских волн в полном потенциале в пакете VASP [30, 31, 32, 33].

Непосредственно в вычисления VASP беспорядок состава (то есть, усреднение по конфигурациям) включить нельзя. Поэтому мы используем основанный на функциях Грина метод ККР, который можно объединить с приближением самосогласованных потенциалов (ПСП) [37, 38, 39] для рассмотрения эффектов беспорядка (вызванного

изменением состава [37, 38, 39] или температурой [57]), уместного при определении структуры конкурирующих фаз в частицах осадка. Метод ЛМТО быстрее метода ККР (благодаря линеаризации зависимости структурной матрицы ККР от энергии) и поэтому особенно полезен для сужения поиска. Кроме того, метод ККР использовался в работе [124], и мы можем исследовать, почему они получили неправильное основное состояние.

Использованные нами программы ККР и ЛМТО основаны на приближении атомных сфер (ПАС) в потенциале. Поскольку постоянные решетки серебра и алюминия очень похожи, мы выбрали равные радиусы атомных сфер в сплаве Al-Ag (надёжность этого приближения подтверждена сравнением с ЛМТО с полным потенциалом при всех составах [56]). И для ККР и для ЛМТО включены МТ поправки [58] к энергии, благодаря чему найдено промежуточное электронное давление, и может быть приблизительно оценено отношение c/a в ГПУ решётке. (Следуя общепринятой практике, в ЛМТО также включены “объединенные” поправки [58] к ПАС. Для исправления ошибки корреляции зарядов в стандартной электростатической энергии Маделунга в ПСП использовано экранирование [39]). Орбитали s , p , d , и f включены в базисный набор волновых функций (который типичен и соответствует этому сплаву [56]). Используется локальный потенциал обменного взаимодействия и электронной корреляции Барта-Хедина [125]. Также используется скалярное релятивистское волновое уравнение, чтобы принять во внимание все вклады кроме спин-орбитальных. Все результаты ККР и ЛМТО получены в минимуме энергии относительно объема и формы (например, c/a) ячейки.

В целом, методы ЛМТО и ККР (без внутренних атомных релаксаций) ведут к разумному порядку структурных энергий. Однако из-за малых разностей энергий, найденных для различных структур в системе Ag_2Al , относительные структурные энергии ЛМТО (или ККР) недостаточно точны для количественного описания термодинамики.

Поэтому используется VASP [30, 31, 32, 33] с ультрамягкими псевдопотенциалами Вандербиля [61], запрограммированными Крессе и Хафнером [62], который, в дополнение к принятию во внимание полно-потенциальных эффектов, вычисляет атомные силы и позволяет внутренние релаксации любой структуры. Используемую обменную и корреляционную энергию в приближении локальной плотности нашли Сеперлей и Алдер [41] и параметризовали Пердью и Зунгер [126]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна используется метод специальных k -точек [127]. Мы тщательно проверили сходимость интегралов в k -пространстве для сеток размером до $24 \times 24 \times 24$ (в полной зоне Бриллюэна) для 6 атомов на ячейку и $24 \times 24 \times 12$ для 12 атомов на ячейку. Проверив сходимость результатов для значений энергии обрезания базиса плоских волн до 275 эВ, мы выбрали значение 200 эВ. Результаты VASP получены полной минимизацией всех сил и энергии относительно изменений объема, формы, и позиций атомов; при изучении эффектов когерентности были наложены соответствующие ограничения.

Как показывают наши результаты, эффекты полных потенциалов (главным образом из-за низко-валентных, похожих на свободные электроны в Al) и внутренних релаксаций невелики и не важны для качественного, но важны для количественного описания деталей

и идентификации основного состояния. Более точные результаты VASP с полными потенциалами используются для построения эффективного гамильтониана сплава, как описано ниже.

4.3.2 Релевантные структуры Ag_2Al

При изучении электронной структуры и термодинамики часто отсутствует предварительное априорное знание важных или конкурирующих структур. Хорошо известно что, выбор структур для исследования с использованием расчётов электронной структуры должен быть разумным и на основе физики. В качестве отправной точки наших исследований мы используем небольшой, не исчерпывающий, набор возможных основных состояний бинарных ГПУ структур с соотношением концентраций 2:1 найденный в работе [128] путём использования простого гамильтониана с двумя ближайшими соседями в алгоритме линейного поиска. Мы используем структуры, помеченные номерами 24, 25, 27 и 28 на их рис. 2 [128], которые соответствуют структурам 1 ("Neumann"), 6 ("Howe"), 5 ("MoPt₂") и 9 на наших рис. 4.1 и 4.2. Мы дополняем их другими структурами с низкой энергией, такими как похожие на "Neumann" структуры 2–4 (описаны ниже) и 7–8 на рис. 4.2. Все наши начальные структуры имеют 6 атомов на примитивную ячейку, кроме структуры 4 с 12 атомами/ячейку.

Используя этот набор структур, мы строим эффективный гамильтониан сплава, и затем используем Монте-Карло моделирование для поиска других возможных структур с более низкой энергией и для исследования диффузного рассеяния.

На рис. 4.1 показаны элементарные ячейки структур 1 и 6, отличающиеся перестановкой пары атомов. 6 узлов их гексагональной ячейки пронумерованы на рис. 4.1(a). Вектора трансляций $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ направлены вдоль сторон ячейки; $\mathbf{a}_3 = c\mathbf{z} = c |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| / |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$. На рис. 4.1(b) показаны 6-атомные элементарные ячейки структур 1 и 6 в ГПУ (0001) проекции. Закрашенные (пустые) круги изображают атомы Ag (Al). Большие (маленькие) круги – это атомы в плоскостях A (B) в ГПУ укладке ABAB с периодичностью $1c$ вдоль оси $\mathbf{z}$. 6-атомные элементарные ячейки структур 5 ("MoPt₂"), 9, 7, и 8 в ГПУ (0001) проекции показаны на рис. 4.2. Здесь атомы обозначены так же, как и на рис. 4.1; $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$; вектор $\mathbf{a}_3 = c\mathbf{z}$ направлен вдоль $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$. Структура 5 является ГПУ аналогом ГЦК структуры с прототипом MoPt₂. Структуры 6 и 7 имеют чередующиеся концентрации серебра 1/3 и 1 в смежных ГПУ плоскостях A и B, так что атомы Ag в плоскостях A и B неэквивалентны. Структуры 1–5, 8 и 9 имеют одинаковые концентрации серебра 2/3 в каждой ГПУ плоскости (0001). Структуры 1–4 ("Neumann" и на неё похожие) состоят из идентичных гексагональных плоскостей состава Ag_2Al , в каждой из которых каждый атом Al окружён 6 атомами Ag (ближайшими соседями в базисной плоскости), как показано на рис. 4 в [120]; они отличаются лишь укладкой ГПУ плоскостей в направлении [0001]; их можно описать гексагональной ячейкой (которая не является примитивной для структур 2 и 3) с периодичностью соответственно 1, 3, 3, и 2 вдоль оси c ($\mathbf{z}$); их узлы пронумерованы на

рис. 4.1(a). В каждый ГПУ плоскости один из узлов 1, 2, 3 (4, 5, 6) занят Al, два других – Ag. При штабелировании ГПУ плоскостей друг над другом, атомы Al в структурах 1, 2, 3, и 4 занимают соответственно узлы 2-4-2, 1-4-3-5-2-6-1, 1-4-2-5-3-6-1, и 2-4-1-5-2, см. рис. 4.1(a). Структуры 2 и 3 имеют 6-атомные элементарные ячейки с атомами расположенными как в структуре 1, но с векторами трансляций $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, и $\mathbf{T}_2=\mathbf{a}_1/3+2\mathbf{a}_2/3+\mathbf{a}_3$ или $\mathbf{T}_3=2\mathbf{a}_1/3+\mathbf{a}_2/3+\mathbf{a}_3$ соответственно (см. рис. 4.1). Структура 4 имеет 12-атомную элементарную ячейку с периодом $2c$ вдоль $\mathbf{z}$; её атомы в нижних плоскостях расположены как в структуре 1 (рис. 4.1), а верхние плоскости получаются сдвигом нижних на вектор $\mathbf{T}_3$.

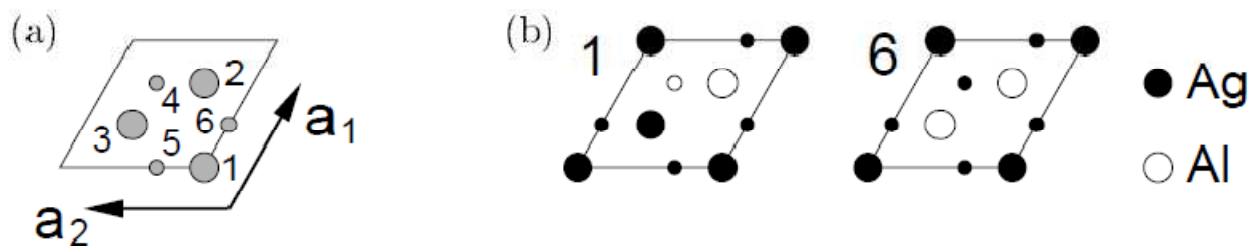


Рис. 4.1: Структуры 1 ("Neumann") и 6 ("Howe") в ГПУ проекции (0001). (a) Слева пронумерованы 6 узлов гексагональной ячейки. Вектора трансляций $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ направлены по сторонам ячейки; $\mathbf{a}_3 = c\mathbf{z} = c \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}$. (b) Справа показаны 6-атомные элементарные ячейки структур 1 и 6 в ГПУ (0001) проекции. Закрашенные (пустые) круги изображают атомы Ag (Al). Большие (маленькие) круги изображают атомы в плоскостях A (B) в ГПУ укладке ABAB с периодичностью $1c$ вдоль оси z .

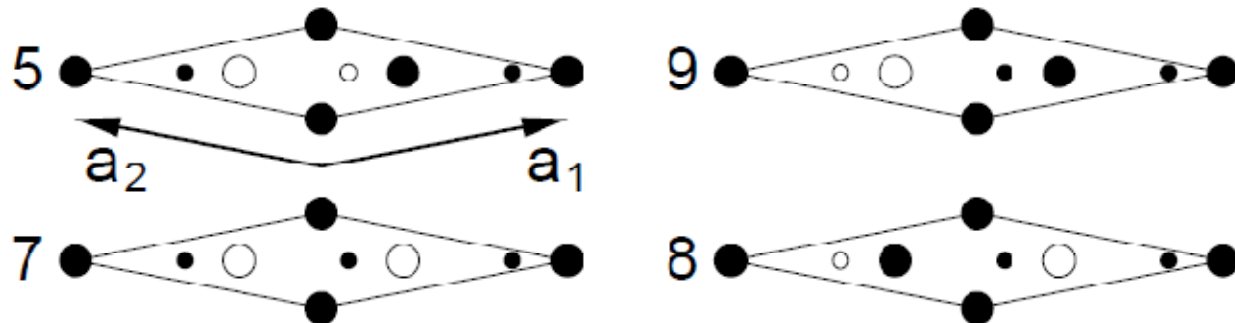


Рис. 4.2: 6-атомные элементарные ячейки структур 5 ("MoPt₂"), 9, 7, и 8 в ГПУ (0001) проекции. Атомы обозначены как на рис. 4.1. $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$; вектор $\mathbf{a}_3 = c\mathbf{z}$ направлен вдоль $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$.

4.3.3 Структурная инверсия для сплава Ag_2Al при постоянном составе

Как обсуждалось в разделе 2.2, любую конфигурацию атомов (неупорядоченную, частично или полностью упорядоченную) в кристалле Al-Ag можно описать набором оккупационных переменных $\{\xi_i\}$, где $\xi_i = 1(0)$ если узел i (не) занят атомом Al. Тогда эффективный гамильтониан сплава можно сконструировать с помощью кластерного разложения [74] по усечённому набору взаимодействий:

$$H = V_0 + \sum_i V_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \quad (4.1)$$

где V_0 – определённая выбором нулевой энергии константа; V_i – химический потенциал в узле i ; V_{ij} – эффективное парное взаимодействие между узлами i и j . Также возможны кластерные взаимодействия более высоких порядков (вклады многоточечных взаимодействий обозначены многоточием ...), включающие триплеты, квадруплеты, и т.д. Метод структурной инверсии (SIM) [75, 76, 77], известный также как метод Коннолли-Уильямса [129], применяется или при постоянном составе (при исследовании локальной устойчивости), или для всех композиций (для изучения глобальной стабильности).

Эффективные кластерные взаимодействия V , являющиеся коэффициентами в гамильтониане, могут быть найдены подгонкой под набор энергий, полученных из расчётов электронной структуры. Для рассмотрения термодинамической стабильности при постоянном составе с концентрацией алюминия $c_{\text{Al}}=c=1/3$ потребуются только относительные (не абсолютные) энергии структур стехиометрии Ag_2Al . Поэтому энергию структуры 1 “Neumann” можно считать равной нулю и отсчитывать все остальные энергии относительно этой. (В общем случае, любая разность энергий, такая как энергия образования, годится для сравнения результатов различных методов с несовпадающей нулевой энергией, например ЛМТО с учётом всех электронов и VASP с псевдопотенциалами). В каноническом ансамбле (при постоянном составе) константа V_0 и слагаемые с хим. потенциалами $V_i \xi_i$ не вносят вклад в относительные энергии, поэтому могут быть опущены. Остаётся найти парные (включая их радиус действия) и многоточечные взаимодействия используя подгонку методом наименьших квадратов. В некоторых системах и при некоторых постоянных концентрациях многоточечные взаимодействия могут оказаться невостребованными [95, 96]; например, в бинарном ГЦК сплаве концентрации $c=1/2$ 3-точечные и все $(2n+1)$ -точечные взаимодействия (нечётные мультиплеты) дают нулевой вклад, потому что усреднение по всем тройным произведениям оккупационных переменных $(\xi_i \xi_j \xi_k)$ тождественно равно нулю благодаря симметрии. В разделе 4.4 будет показано, что только эффективные парные взаимодействия ограниченного радиуса до третьих ближайших соседей включительно необходимы в (4.1) для воспроизведения энергий состояний с низкими энергиями, и что включение парных взаимодействий с третьими ближайшими соседями в целом необходимо для описания термодинамического химического упорядочения. Упомянем для полноты изложения о требуемой тщательности и осторожности при выборе радиуса усечения парных взаимодействий и исключении

мультиплетов (проблема неоднозначности выбора); хотя часто наблюдается быстрая численная сходимость кластерного разложения [76, 95, 96]. Тем не менее, относительные энергии всех низкоэнергетических упорядоченных структур с дальним порядком должны воспроизводиться с достаточной точностью.

При конечной температуре производится термальное усреднение, обозначаемое $\langle \dots \rangle$, для получения значений таких величин как энергия $E = \langle H \rangle$, узловая концентрация $c_i = \langle \xi_i \rangle$, и параметры ближнего порядка:

$$\alpha_{ij} = \frac{\langle \xi_i \xi_j \rangle - \langle \xi_i \rangle \langle \xi_j \rangle}{c(1 - c)}, \quad (4.2)$$

являющиеся парными корреляциями, извлекаемыми из экспериментальных данных по диффузному рассеянию. Для каждой отдельной супер-структуры есть соответствующий параметр дальнего порядка η . Определим параметр η для дальнего порядка в структуре 1 (рис. 4.1). Благодаря инверсионной симметрии узлы 2 и 4, 3 и 5, 1 и 6 попарно эквивалентны; а узлы 1 и 3, 5 и 6 эквивалентны по зеркальной симметрии (очевидной на рис. 4.3). Таким образом, все занятые серебром узлы (1, 3, 5, 6) эквивалентны, и оба занятых алюминием узла (2, 4) эквивалентны в структуре 1. В этой же частично упорядоченной структуре средняя концентрация c_1 в узлах (1, 3, 5, 6) одинакова и связана со средней концентрацией c_2 в узлах (2, 4) соотношением $cc_1 + (1-c)c_2 = c$, которое фиксирует полную концентрацию $c = 1/3$. Таким образом, единый параметр дальнего порядка $\eta = 1 - c_1/c$ описывает неупорядоченную ($\eta = 0$), частично упорядоченную ($0 < \eta < 1$), и полностью упорядоченную фазы структуры 1. Мы используем канонический метод Монте-Карло для получения термальных средних при постоянном составе.

4.3.4 Канонический метод Монте-Карло при постоянном составе Ag_2Al

Метод Монте-Карло на решётке недавно использовался для исследования обобщённой фазовой диаграммы $c-T$ для моделей с парными взаимодействиями, включающими только первых и вторых ближайших соседей [130]. С гамильтонианом (4.1), построенным по результатам расчётов электронной структуры, можно исследовать термодинамику, используя для данной системы канонический метод Монте-Карло на ГПУ решетке для точных предсказаний и сравнения с экспериментом. Поскольку гамильтониан эффективно включает статические внутренние атомные релаксации, присутствующие в результатах ТФП, они неявно включены в моделирование на "идеальной" ГПУ решетке. Как ожидалось, и было проверено для Ag_2Al расчётами VASP, относительные координаты атомов мало меняются при малых изменениях объема, например, из-за теплового расширения. Тем не менее, мы игнорируем температурную зависимость релаксаций определённых узлов из-за асимметрии (если таковая имеется) локальных атомных потенциалов.

Наша реализация алгоритма Метрополиса [78] позволяет рассматривать сложные многокомпонентные сплавы с многоточечными взаимодействиями любого вида. Однако,

как будет показано в разделе 4.4, для Ag_2Al достаточно включить только парные взаимодействия с первыми, вторыми, и (что важно) третьими ближайшими соседями. Мы накладываем стандартные трёхмерные периодические граничные условия для расчетов в объёме и специальное граничное условие для расчета частиц осадка, как описано в разделе 4.4.5. Для сохранения состава постоянным, делаются попытки только парных перестановок атомов. На каждом шаге Монте-Карло, первый атом в паре выбирается последовательно, пока все атомы в ячейке моделирования не будут испробованы, второй атом выбирается случайно. Перестановка атомов понижающая энергию системы принимается всегда; в противном случае она принимается с вероятностью $\exp(-\Delta E/T)$, где ΔE – изменение энергии, или игнорируется, если оба атома одного типа. Наша ячейка моделирования Ag_2Al включает в себя $12 \times 12 \times 12$ элементарных ГПУ ячеек с 2 атомами в каждой, то есть 3456 атомов. Температурный шаг 0.01 mRu. При каждой температуре T система приводится в равновесие в течение первых 200-500 шагов Монте-Карло (уравновешивание удлиняется при низких температурах T), после чего осуществляется усреднение по 5000 точкам с числом шагов Монте-Карло между каждыми двумя последовательными точками от 10 до 25 (больше при меньших T). Мы проверили, что результаты не изменяются при дальнейшем увеличении продолжительности уравновешивания или усреднения, при уменьшении температурного шага, или при увеличении ячейки моделирования в 2 или в 4 раза в каждом направлении (до 27648 или 221184 атомов) с соответствующим увеличением продолжительности уравновешивания или усреднения.

Таблица 4.1: Энергии (мRy/атом) низкоэнергичных структур Ag_2Al относительно структуры 1 ("Neumann"), полученные из расчётов электронной структуры методами LMTO, VASP, и из построенного методом структурной инверсии (SIM) эффективного гамильтониана.

Str.	LMTO	VASP	H_{SIM}
1	0.0	0.0	0.0
2	-0.37	0.27	0.27
3	-0.40	0.27	0.27
4	0.23	0.40	0.27
5	-0.01	0.67	0.69
6	1.1	1.33	1.17
7	2.2	2.19	2.31
8	3.8	3.22	3.22
9	4.1	2.94	2.98
10	3.6	2.95	4.85
11		3.39	4.71
12		12.6	8.23

Структуры 10-12 не использовались при построении гамильтониана.
Здесь показаны *относительные* энергии; нулевые энергии в методах LMTO и VASP различны.

Таблица 4.2: Энергии образования ГПУ Ag_2Al структур 1, 5, и 6 относительно разделения фаз Al и Ag в ГЦК сплаве Ag_2Al , вычисленные методами LMTO и VASP.

Структура	LMTO	VASP
1 ("Neumann")	-7.2	-8.9
5	-7.2	-8.2
6 ("Howe")	-6.1	-7.6
ГЦК MoPt_2	-6.6	-5.3
ГПУ раздел.фаз	1.21	1.14

Структура 5 (рис. 4.2) является ГПУ аналогом ГЦК MoPt_2 структуры.
"ГПУ раздел.фаз" означает разделение фаз Ag и Al в ГПУ сплаве Ag_2Al .

4.4 Результаты

4.4.1 Энергии структур Ag_2Al , вычисленные из первых принципов

Согласно описанной в разделе 4.3.3 процедуре, выбраны определенные структуры; их энергии относительно самой низкой энергии структуры 1 ("Neumann") вычислены программами ЛМТО и VASP и показаны в таблице 4.1. При столь малых различиях энергий структур с низкими энергиями в Ag_2Al (менее 0.7 мРу для структур 1–5), внутренние атомные релаксации и полно-потенциальные эффекты оказываются существенными при определении основного состояния и относительного порядка конкурирующих структур. Стоит подчеркнуть нашу способность различить и использовать такие разницы энергий из вычислений электронной структуры, получить высокоточные количественные результаты и сравнить их с экспериментом.

В методах VASP, ЛМТО, и ККР-ПАС, структура 6 ("Howe") более чем на 1 мРу/атом выше по энергии чем структура 1 ("Neumann"). В предыдущих вычислениях методом ККР в работе [124] использовался потенциал "muffin-tin" (MT) – сферически симметричный потенциал вокруг атомов с плоским межатомным потенциалом (не приближение атомных сфер ПАС) – и структура 6 ("Howe") оказалась ниже по энергии, благодаря технической ошибке. Когда величина и радиальная протяжённость зарядовой плотности элементов сплава сильно отличаются, как в случае Ag и Al, при использовании потенциала MT (с постоянной межатомной электронной плотностью) получается большая кулоновская ошибка, детально описанная в работе Джонсона и Асты [55]. Сферический потенциал и электронная плотность приближения атомных сфер ПАС лучше воспроизводят энергию электростатического взаимодействия. (Поправка MT к ПАС компенсирует эффект отсутствующих межатомных электронов). Также, хотя ГЦК решётки чистых элементов Ag и Al имеют почти одинаковую постоянную решетки, их модули упругости отличаются примерно на 40%, и структурная релаксация может быть небольшой, но значимой. Вследствие этого, структурные параметры (в особенности c/a) очень чувствительны к форме потенциала. В результате найденные методом MT-ККР [124] отношения c/a для структур 1 и 6 сильно отличаются от экспериментальных.

Метод ЛМТО-ПАС не находит основным состоянием структуру 1 ("Neumann"), хотя менее 0.5 мРу разделяют структуру 1, ей подобные структуры 2, 3, 4, и (похожую на MoPt_2) 5, см. таблицу 4.1. В вычислениях VASP с полным потенциалом внутренние релаксации атомов в структурах 2, 3, и 5 малы по сравнению с другими структурами, и структура 1 становится самой низкой по энергии. Она же остается основным состоянием в моделировании Монте-Карло.

Таблица 4.3: Структурные параметры Ag_2Al структур 1 (“Neumann”), 5 (ГПУ аналог MoPt_2), и 6 (“Howe”).

	Str.	a(Å)	c(Å)	c/a	b/a
Expt.	N	2.89	4.68	1.619	1
	K	2.884	4.600	1.595	1
VASP	1	2.827	4.544	1.607	1.03
	5	2.843	4.516	1.588	1.06
	6	2.883	4.416	1.532	1.00
LMTO	1	2.84	4.61	1.62	1.01
	5	2.85	4.60	1.61	1.01
	6	2.87	4.53	1.58	1.01

Экспериментальные (Expt.) структурные параметры Нейман (N) [120] приведён при 453K, Китано (K) и др. [121] при 473K. Расчёты VASP и ЛМТО проведены при температуре 0K.

Таблица 4.4: Параметры ближнего порядка (SRO) сплава Ag_2Al , полученные моделированием (рис. 4.5) при температурах $T=453\text{K}$, 630K , и 773K , и из экспериментов [120] (expt.N) и [121] (expt.K).

SRO	lmn	d	453 K	630 K	773 K	expt.K	expt.N	fitted	ideal
α_1	300	1	-0.228	-0.183	-0.161	-0.092	-0.17	-0.118	-0.5
α_2	630	$\sqrt{3}$	+0.173	+0.097	+0.072	+0.084	+0.10	+0.207	+1.0
α_3	600	2	-0.034	-0.004	+0.002	-0.060	-0.17	-0.107	-0.5
γ_1	211	1	-0.084	-0.082	-0.078	-0.067	-0.19	-0.082	-0.5/1
γ_2	241	$\sqrt{2}$	-0.001	-0.008	-0.011	+0.004	+0.04	+0.094	-0.5/1
γ_3	002	$\sqrt{8/3}$	+0.168	+0.105	+0.081	+0.023	+0.08	+0.138	+1.0

d – расстояние между узлами в терминах постоянной решётки. ‘fitted’ – параметры БП, полученные подгонкой под теоретически вычисленную интенсивность при 453K; ‘ideal’ – при 0K для полностью упорядоченной структуры 1 (“Neumann”).

Таблица 4.5: Энергии образования (мРу/атом) структур (Str.) Ag_2Al относительно разделённых фаз Al и Ag в метастабильном ГПУ сплаве Al-Ag.

Str.	E_{rel}	E_{vol}	E_{coh}	E_{unrel}
1	-10.0	-9.2	-9.8	-9.1
5	-9.3	-8.9	-8.7	-8.7
6	-8.7	-8.7	-7.9	-7.8
h	-7.2	-6.5	-6.8	-6.2
r	-0.2	-0.2	0.0	0.0

Расчёты энергий проведены с полной релаксацией (E_{rel}); релаксацией только объёма (E_{vol}); внутренней релаксацией в частицах осадка когерентных (E_{coh}) с ГЦК (111) поверхностью Al; и без релаксаций (E_{unrel}) для структур 1 (“Neumann”), 5 (ГПУ аналог ГЦК MoPt_2), и 6 (“Howe”) при концентрации 33.3 атомных % Al; гибридной (h) AgAl структуры при 50%, и AgAl_2 “обратной” структуры 6 при 66.7% Al.

Подчеркнём, что ноль энергии для различных электронных методов (например, ЛМТО и VASP) различны в таблице 4.1. Энергия VASP структуры 1 с объёмной релаксацией без внутренних атомных релаксаций на 0.9 мРy выше энергии полностью релаксированной структуры 1 "Neumann", которая принята за ноль. Результат внутренних релаксаций – смещение всех атомов в базисной плоскости на 5.8% постоянной решётки в этой плоскости, см. рис. 4.3. Это смещение увеличивает расстояние между ближайшими соседними атомами Al в базисных плоскостях. Кроме того, если спроектировать позиции внеплоскостных атомов Al на базисную плоскость, каждый атом Ag в плоскости оказывается слегка смещённым (на 1.7% постоянной решётки в плоскости) к ближайшей проекции, слегка сокращая расстояние между атомами Al и Ag в соседних плоскостях. Эти внутренние релаксации согласуются с предпочтением связей Al-Ag в эффективном гамильтониане, построенном в следующем разделе.

Из результатов VASP, энергия формирования ГПУ структуры 1 "Neumann" относительно разделения фаз ГЦК Ag и Al составляет –8.9 мРy/атом; это на 3.6 мРy/атом ниже ГЦК структуры MoPt₂ и на 0.67 мРy/атом ниже структуры 5 – ГПУ аналога ГЦК MoPt₂ (см. таблицу 4.2). В ЛМТО, ГПУ структуры 1 и 5 вырождены и имеют равные энергии образования –7.2 мРy/атом, на 0.6 мРy/атом ниже ГЦК MoPt₂. В VASP, энергия алюминия с ГПУ решёткой на 2.5 мРy/атом (2.0 мРy/атом в ЛМТО) выше энергии основного состояния Al с ГЦК решёткой; ГПУ Ag – на 0.46 мРy/атом (0.8 мРy/атом в ЛМТО) выше ГЦК Ag – основного состояния серебра. Таким образом, VASP предсказывает энергию ГПУ Ag₂Al с разделением фаз на 1.14 мРy/атом выше энергии ГЦК Ag₂Al с аналогичным разделением фаз. ЛМТО даёт сопоставимую разность энергий 1.21 мРy/атом. Однако в ЛМТО все структуры типа MoPt₂, оказываются слишком сильно связаны и их энергия относительно других структур занижена на 1–3 мРy/атом по сравнению с полнопотенциальными методами. Это меняет предсказанные температуры фазовых переходов, и вероятно является причиной получения подобной температуры перехода между неупорядоченной и упорядоченной фазами в метастабильном ГЦК сплаве Ag₂Al с ГЦК структурой MoPt₂ в роли основного состояния в работе [56].

Мы также вычислили энергии структур 10, 11 и 12 с 6-ю атомами на ячейку, состоящих из двух ГПУ (0001) плоскостей чистого Al и 4-х плоскостей чистого Ag, составленных как Al-Ag-Ag-Al-Ag-Ag, Al-Ag-Al-Ag-Ag-Ag, и Al-Al-Ag-Ag-Ag-Ag, соответственно. Поскольку ГЦК Al более сжимаем, чем ГЦК Ag, расстояние между двумя ГПУ (0001) плоскостями Ag больше, чем расстояние между плоскостями Al и Ag. Поскольку в таких слоистых структурах (0001) плоскости Ag заряжены положительно, а плоскости Al – отрицательно, дальнедействующие электростатические вклады в энергию весьма существенны для этих структур. Соответствующей энергии Маделунга нет в эффективном гамильтониане (4.1), потому что она не важна при рассмотрении вносящих весомый вклад в термодинамику низкоэнергичных возбуждений над основным состоянием. По той же причине, высокие энергии структур 10, 11 и 12 не включены в набор структурных энергий, используемый для построения гамильтониана.

В таблице 4.3 приведены структурные параметры (постоянная решётки a , отношения c/a и b/a), ГПУ сплава Ag_2Al , измеренные в экспериментах [120] при 453K и [121] при 473K. Для сравнения показаны результаты VASP и ЛМТО-ПАС для ГПУ структур 1 ("Neumann"), 5 (аналог MoPt_2) и 6 ("Howe"). Полученные в теории функции плотности при $T=0\text{K}$ постоянные решётки обычно преуменьшены на $\approx 2\%$ из-за стандартной систематической ошибки приближения локальной плотности. Величины a в обоих экспериментах при конечной температуре похожи, однако c/a отличаются на 2%. Принимая во внимание тепловое расширение и более высокую симметрию неупорядоченной фазы (в которой $b/a=1$) при температуре выше фазового перехода, что параметры структуры 1 ("Neumann") оказываются ближе к экспериментально наблюдаемым по сравнению с параметрами структуры 6 ("Howe"). Отношение c/a идентифицирует анизотропию, вызванную различиями в концентрациях слоёв, и поэтому особенно существенно.

4.4.2 Эффективный гамильтониан и структурная устойчивость сплава Ag_2Al

Эффективные взаимодействия в сплаве найдены методом наименьших квадратов (МНК), применённым для приближённого представления (аппроксимации) набора энергий, полученных из вычислений электронной структуры и приведённых в таблице 4.1, с взвешенными коэффициентами. Для аппроксимации энергий VASP структур 1–9 оказалось достаточно принять во внимание только 4 парных взаимодействия V_{ij} : 6 ближайших соседей в базовой плоскости с $V_1=6.8\text{ mRy}$ с соответствующим параметром ближнего порядка (БП) в плоскости α_1 ; 6 ближайших соседей вне плоскости с $V_2=4.8\text{ mRy}$, (с соответствующим параметром БП вне плоскости γ_1); 6 вторых (следующих ближайших) соседей вне плоскости с $V_3=2.0\text{ mRy}$ (параметр БП γ_2); и 2 третьих ближайших соседа в следующей плоскости с $V_4 = -0.8\text{ mRy}$ (параметр БП γ_3). Здесь использован минимальный набор взаимодействий, необходимых для различия этих структур: не включены никакие многоточечные взаимодействия или парные взаимодействия далее третьих соседей (в частности, в плоскости нет парных взаимодействий со вторыми и третьими соседями). Тем не менее, как показано ниже, гамильтониан описывает ближний порядок даже там, куда не достают прямые эффективные взаимодействия (например, для параметров БП типа α_1 и α_2 в гамильтониане нет соответствующих взаимодействий).

Значения приближённых энергий из уравнения 4.1 для рассматриваемых структур показаны в правом столбце таблицы 4.1. Среднеквадратичная ошибка $\Delta V = \pm 0.1\text{ mRy}$. Приближение не идеально для структур 6 и 7 из-за дальнедействующего электростатического вклада чередующихся положительных и отрицательных зарядов по оси c . Заметим, что в пределах диапазона взаимодействий, включенных в наш эффективный гамильтониан, структуры 2, 3 и 4 имеют одинаковое локальное химическое окружение, поэтому одинакова их эффективная энергия. Энергии структур 2–4 отличаются от энергии

основного состояния (структуры 1) благодаря небольшому отрицательному взаимодействию V_4 с третьими ближайшими соседями.

Структура 1 “Neumann” является основным состоянием для нашего модельного гамильтониана, если $V_1 > V_2 > V_3 > 0 > V_4$; вывод взаимодействий из энергий VASP показывает, что это действительно имеет место. Взаимодействие V_4 влияет только на упорядочение в направлении c и не затрагивает упорядочение в ГПУ (0001) плоскостях. При $V_4 = 0$ структуры 1–4 были бы вырожденными основными состояниями. При $V_4 > 0$ структуры 2–4 стали бы вырожденными основными состояниями с энергией ниже энергии структуры 1. При $V_4 \geq 0$ не было бы дальнего порядка (ДП) в направлении c при $T = 0\text{K}$, что явно противоречит экспериментально наблюдаемому дальнему порядку [120]. В общем случае, при $V_2 > V_1 > V_3 > 0$ основное состояние – структура 5 “MoPt₂”. Если $V_2 = V_1 > V_3 > 0$, то структуры 1 и 5 вырождены, и даже при $T = 0\text{K}$ отсутствует дальний порядок в ГПУ (0001) плоскостях; при увеличении температуры происходило бы медленное “таяние” или разупорядочение структуры 1/5 “Neumann/MoPt₂” из-за уменьшения ближнего порядка. Стоит отметить, что ЛМТО-ПАС, упуская являющиеся результатом релаксаций и полнопотенциальных эффектов малые вклады в небольшие относительные энергии, также показывает, что структура 6 “Howe” – не основное состояние. Однако ЛМТО-ПАС не может чётко выделить основное состояние среди структур 1–5, и следовательно не может дать надёжную оценку взаимодействия V_4 и разницы между V_1 и V_2 .

4.4.3 Монте-Карло моделирование дальнего и ближнего порядка в сплаве Ag₂Al

При моделировании Монте Карло объёма Ag₂Al, структура 1 “Neumann” найдена основным состоянием, как и ожидалось из наших эффективных взаимодействий (см. обсуждение в предыдущем разделе). График зависимости теплоёмкости от температуры на рис. 4.4 имеет острый пик, и одновременно графики энергии и параметра дальнего порядка от температуры имеют разрыв, указывая на фазовый переход первого порядка между упорядоченной и неупорядоченной фазами при $T_c = 396\text{K}$ (или 2.51 mRy).

В эксперименте по рентгеновскому рассеянию [120] образцы Ag₂Al несколько дней отжигались при $T = 453\text{K}$ (2.87 mRy), выше расчётной T_c . При 453K парные корреляционные функции для моделируемой системы (рис. 4.5) качественно согласуются с извлечёнными из рентгеновских экспериментальных данных (см. таблицу 4.4). Очевидно, α_1 слишком велика, и из теории не выходит $\alpha_1 \approx \alpha_3$. Однако, важно, что параметры ближнего порядка (БП) в работе [120] были определены подгонкой методом наименьших квадратов по измерениям интенсивности рентгеновского рассеяния в обратном пространстве вдоль направлений $[110]^*$, $[100]^*$, и $[001]^*$, пренебрегая α_0 и параметрами БП далее α_3 и γ_3 . Такая усечённая подгонка может привести к ненадёжным параметрам БП, потому что вклады спектрального веса перераспределяются для совместимости с предполагаемым усечением в прямом r -пространстве. Поэтому следует обработать теоретические данные в обратном

k -пространстве согласно экспериментальной процедуре, чтобы непосредственно сравнить параметры БП из теории и эксперимента.

Из всех парных корреляций в ячейке моделирования, мы теоретически восстанавливаем получаемую из ближнего порядка часть рентгеновской интенсивности вдоль направлений $[110]^*$, $[100]^*$, и $[001]^*$ при 453К, и следуем той же процедуре усечённой подгонки, что и в работе [120]. Полученные параметры БП представлены в столбце 'fitted' в таблице 4.4. Примечательно, что параметр α_1 из усечённой подгонки заметно уменьшился при неувеличивающейся температуре, и $\alpha_1 \approx \alpha_3$, как в [120], см. таблицу 4.4. Мы также реконструировали интенсивности БП в направлении $[110]^*$ в обратном k -пространстве, используя как наши обрезанные параметры БП при $T=453\text{К}$, так и аналогичные из работы [120]; мы вычли α_0 , чтобы интенсивность БП была нулевой при $k=0$. Эти две "усечённых" интенсивности БП находятся в трогательном согласии, см. рис. 4.6. Максимумы интенсивности на рис. 4.6 полностью совпадают при слегка повышенной температуре. Различие при $k=0$ обусловлено игнорированием α_0 в [120]. Вдобавок, мы восстановили интенсивность БП в направлении c (см. рис. 4.7) и заметили, что она обращается в ноль не только в дифракционных максимумах упруго рассеянного рентгеновского излучения на кристалле (определяемых из условия Брэгга-Вульфа $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ для дальнего порядка) при 0 или $4\pi/c$, которые соответствует расстоянию $c/2$ между смежными ГПУ плоскостями, но также и при $2\pi/c$, указывая на присутствие дальнего порядка с периодичностью c . Этот слабый дальний порядок вдоль оси c согласуется с наблюдаемым в рентгеновских и ТЭМ экспериментах. Таким образом, получено замечательно точное согласие теории с экспериментом для атомного ближнего порядка, дальнего порядка вдоль оси c , и масштаба температур для объёмного сплава Ag_2Al .

В работе [121] Китано и др. приводят параметры БП в неупорядоченной δ -фазе ГПУ сплава Ag-Al для 50 соседних расстояний, с которыми мы могли бы непосредственно сравнить свои результаты. Однако, как отмечено в [122], отклонение в [121] $\alpha_0=1.811$ от теоретического значения 1.0 указывает на неотделённые вклады рассеивания, например, от смещения атомов. Такая ошибка перераспределяет спектральный вес и ведёт к сомнительным параметрам БП, особенно для α_1 . В таблице 4.4 можно заметить похожие тенденции наших расчётных и измеренных в [121] параметров ближнего порядка, но их значения существенно различаются. Более точные данные, которые готовятся к публикации [131, 132], находятся в хорошем согласии с нашими теоретическими предсказаниями (хотя отличие состава: 36.7 атомных % Al против наших 33.3% может приводить к различиям в парных корреляциях между отдалёнными соседями). В частности, их величина α_1 значительно больше, чем в [121], и сопоставима с нашими данными при 773К, см. таблицу 4.4.

Имеется два других потенциальных источника ошибок для прямого сравнения с параметрами БП из эксперимента [120]: (i) Температурный масштаб, полученный из теории, мог бы изменяться из-за ошибок в относительных структурных энергиях. (ii) Из-за кинетических ограничений, эффективная температура экспериментальных образцов может быть выше отапливаемой температуры отжига. Действительно, в рентгеновских экспериментах Китано и др. [121], образцы ГПУ Ag_2Al отжигались при 773K в течение 3 дней. Некоторые из них затем были отожжены при 473K в течение 3 дней, а другие были кинуты в ледяную воду. Никакого заметного различия в диффузном рассеивании не наблюдалось между образцами, обработанными этими двумя способами [121]. В отношении (i) и (ii), мы показываем в таблице 4.4, что при более высокой температуре улучшается согласие между теоретическими и экспериментальными значениями α_1 , α_2 , и γ_3 . Однако, как уже обсуждалось, наши данные из усечённой подгонки хорошо согласуются с экспериментом [120], а более современные эксперименты [131, 132] подтверждают наши прямые (необрезанные) расчётные данные.

По ходу обратим внимание, что неупорядоченная структура выше T_c имеет тройную вращательную симметрию вокруг оси c . Поэтому выше T_c отношение b/a должно быть равно 1 (см. таблицу 4.3). В основном состоянии (структуре 1), как показано на рис. 4.1, направление $[01\bar{1}0]$ не эквивалентно $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$, таким образом, нарушается симметрия при фазовом переходе. Это нарушение симметрии, приводит к разделению или ветвлению некоторых параметров БП. Лежащие вне плоскости параметры БП γ_1 и γ_2 (показанные на рис. 4.5) имеют точку раздвоения в T_c ; одна из их ветвей стремится к 1 при $T=0\text{K}$, две другие идут к -0.5 (значения параметров БП для идеально упорядоченной структуры при $T=0\text{K}$ показаны в таблице 4.4).

4.4.4 Осторожность при использовании гамильтонианов, построенных для воспроизведения только ближнего порядка

Исторически, для изучения термодинамики часто используются процедуры подгонки типа обратного метода Монте-Карло для построения эффективного гамильтониана сплава из экспериментальных данных ближнего порядка. Например, оцененная в соответствии с этой процедурой из полученных на образце $\text{Ag}-36.7 \text{ ат.}\% \text{Al}$ экспериментальных данных температура T_c перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами для структуры 1 была приблизительно 100K [122], значительно меньше нашего расчетного значения 400K. Однако мы предостерегаем против надежности такого подхода. Обратная процедура на основе данных БП не ведёт к однозначному набору взаимодействий, но всегда выдает эффективный гамильтониан, который воспроизводит и зависимость в k -пространстве и пиковые высоты БП бесконечно малой амплитуды. Но в общем случае взаимодействия точно не воспроизводят энергии, связанные с дальним порядком конечной амплитуды ниже T_c , и это важно. Поэтому экспериментально определенный гамильтониан не уместен для построения фазовых диаграмм, а годится

только для БП. Другими словами, многочисленные различные наборы эффективных взаимодействий могут вести к одним и тем же данным БП, но могут выдавать очень разные энергии дальнего порядка. (Эта неоднозначность инверсии данных БП не связана с неоднозначностью подгонки к дальнему и/или ближнему порядку в ранее изложенной теории; но является следствием отсутствующей физики – энергий дальнего порядка конечной амплитуды). В работе [133] эта проблема проиллюстрирована на модельном гамильтониане. В более реалистичном случае было найдено несоответствие на целый порядок (в 10 раз) между энергией противофазной границы ГЦК Ni_3V , извлеченной из данных БП, и вычисленной теоретически при $T=0\text{K}$ [92, 93]. После включения конфигурационных возбуждений электронной структуры при конечной температуре, были должным образом описаны связанные с ближним и дальним порядком энергии, и сделано количественное сравнение между энергиями упорядочения, полученными из экспериментов по диффузному рассеянию и из вычислений электронной структуры [57].

4.4.5 Нано-частицы осадка ГПУ Ag_2Al

При тщательном количественном изучении осаждения в богатом алюминием сплаве Al-Ag , включающем отличную от нуля растворимость Ag в ГЦК матрице Al и нестехиометричные эффекты в ГПУ нано-частицах, приходится моделировать систему при фиксированном химическом потенциале. В принципе, также необходимо динамическое моделирование растущих метастабильных частиц γ' осадка. Кроме того, следует принять во внимание напряжение нестыковки (если есть) между ГЦК $\{111\}$ Al и ГПУ (0001) Ag_2Al , влияющее на стабильность. Это может быть сделано путём подгонки в (4.1) с использованием многочисленных структурных энергий формирования при нескольких составах, например, как было сделано для ГЦК Al-Ag [56]. Это запланированное изучение также выдаст фазовую диаграмму T –с ГПУ сплава.

Однако можно рассмотреть несколько важных явлений, таких как когерентное напряжение и беспорядок, которые влияют на наблюдения ТЭМ, до выполнения столь интенсивного набора вычислений. Сначала выполняется моделирование Монте-Карло при фиксированном составе для изучения упорядочения в ГПУ осадке Ag_2Al , затем дополнительные вычисления VASP для проверки эффектов когерентного напряжения. Поскольку из результатов моделирования следует, что эффекты нестехиометричности существенны, далее выполняются вычисления ККР-ПСП для изучения влияния изменения состава и беспорядка. Альтернативная структура (не 33 атомных % Al) предложена для объяснения наблюдений ТЭМ.

Поскольку эффективные взаимодействия в сплаве короткодействующие вдоль оси c , решетка фиксированной симметрии, метод Монте-Карло можно легко приспособить к случаю стехиометричного осадка Ag_2Al , помещая лишь два слоя чистого Al на верхней и нижней (0001) границах нано-частицы ГПУ осадка и налагая 2-мерные периодические

граничные условия на остальных границах. Укладка слоёв ABC в ГЦК матрице Al тогда хорошо представлена лишь двумя слоями Al в укладке AB; другими словами, повсюду используется ГПУ решетка, но со слоями Al выше и ниже ГПУ осадка Ag_2Al . Конечно, это следствие короткодействующих взаимодействий, найденных для объёмного ГПУ сплава Ag_2Al .

Моделирование Монте-Карло показывает, что при конечной температуре слой Ag смачивает (0001) интерфейс Al: Ag_2Al . При $T > T_c$, структура осадка Ag_2Al имеет модуляцию концентрации в направлении c (как в структуре 6 “Howe”) около интерфейса, которая пропадает через 1 или 2 ГПУ ячейки, так что в середине никакой модуляции нет. Перемещение Ag к интерфейсу приводит к истощению Ag в середине осадка. Из этого следует, что средний внутренний состав растущей когерентной частицы осадка должен сдвигаться в сторону Al. Это ожидание обогащения алюминием в согласии с недавним экспериментом [117], в котором измеренная концентрация серебра в γ пластинах осадка оказалась 25–50 атомных % Ag, см. таблицу 6 в [117].

Моделирование Монте-Карло слегка нестехиометричной системы ($c_{\text{Al}} = 1/3 + \delta c$) показало тенденцию к химической модуляции дальнего порядка в направлении c при низкой температуре, с чередующимся составом базисных плоскостей $c_{\text{Al}}^A = 1/3$ и $c_{\text{Al}}^B = 1/3 + 2\delta c$. Однако мы подчеркиваем, что эффективный гамильтониан подобран только для состава Ag_2Al и не может использоваться для количественного изучения эффектов, зависящих от состава. Склонность к энергетически выгодной структуре с модуляцией при $c_{\text{Al}} > 1/3$ можно проверить вычислениями электронной структуры.

Для изучения нестехиометричного беспорядка состава и фазы твердого раствора, мы используем приближение самосогласованных потенциалов ККР-ПСП. Как показано на рис. 4.5, энергии образования стехиометричных структур в методах ККР и VASP хорошо согласуются (с точностью ± 0.3 mRy). Начиная со структуры 1 “Neumann” при $c_{\text{Al}} = 1/3$, мы добавляем беспорядок в приближении самосогласованных потенциалов на одной или нескольких подрешетках Ag (узлы 1, 3, 5, и 6 на рис. 4.1a), меняя состав в сторону Al. Мы находим, что структура с беспорядком только на одной подрешетке - самая низкая по энергии среди всех ветвей частично беспорядочной структуры 1 “Neumann”, см. рис. 4.5. Это подтверждает тенденцию модуляции состава, наблюдаемую в Монте-Карло при $c_{\text{Al}} > 1/3$. Более того, структура 1 “Neumann” может иметь модуляцию вдоль оси c , но лишь вне стехиометрии, то есть при $c_{\text{Al}} > 1/3$. Действительно, в эксперименте [120] наблюдалась небольшая химическая модуляция дальнего порядка вдоль оси c , предлагающая небольшую нестехиометричность образца.

Кроме того, структура 6 “Howe” стремится к той же самой гибридной структуре посредством беспорядка в узле 4 (см. рис. 4.1a), и энергия этого беспорядка невелика при $1/3 \leq c_{Al} \leq 1/2$. Оба пути ведут к полностью упорядоченной структуре при $c=1/2$, в которой узлы 2, 3, 4 заняты Al, а остальные – Ag. Таким образом эта структура составлена из чередующихся слоев Ag_2Al (составленных как в 1 “Neumann”) и $AgAl_2$ (как в 6 “Howe”) в ГПУ А и В плоскостях, соответственно. Получается, что это – $AlAg$ гибрид структур 1 “Neumann” и 6 “Howe”. Эта гибридная структура не была указана в качестве одной из возможных структур основного состояния в [128].

При $c_{Al} \geq 1/2$ мы находим, используя ККР-ПСП, что путь разупорядочивания гибридной структуры $AlAg$ к $AgAl_2$ структуре 6 “Howe” (с переставленными $Ag \leftrightarrow Al$) с беспорядком в узле 1 имеет самую низкую энергию. Это снова указывает, что частицы осадка с химической модуляцией вдоль оси с вероятно были обогащены Al. При $c_{Al}=2/3$, $AgAl_2$ структура 6 “Howe” на 0.9 мРy/атом (0.7 мРy в VASP) ниже по энергии $AgAl_2$ эквивалента структуры 1 “Neumann”.

В качестве ещё одного подтверждения, что частицы осадка далеки от стехиометричного Ag_2Al , на рис. 4.9 показан результат моделирования⁴ изображения ТЭМ гибридной структуры $AlAg$ для той же электронной энергии, дефокусировки, и толщины образца, что и в [116]. Изображение хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым в ТЭМ (рис. 17 в [116], воспроизведенный на рис. 4.10). Отметим, что разупорядочивание этой структуры в сторону богатой Al структуры 6 “Howe” (см. рис. 4.5) далее увеличил бы контраст между ГПУ плоскостями А и В. Недавно [117] сообщалось о диапазоне концентраций в осадке, который фактически был подтверждён для общего случая [134]. Наша гибридная структура состоит из плоскости, в которой каждый атом Al окружён 6 атомами Ag, и плоскости с доминирующей концентрацией Al. Наши результаты предлагают, что наблюдаемые в ТЭМ квазиустойчивые γ' частицы осадка с химической модуляцией вдоль оси с обогащены Al (а не Ag_2Al) и имеют предложенную нами частично беспорядочную гибридную структуру. В действительности, гибридная структура связывает и делает совместимыми данные рентгена и ТЭМ.

⁴ Электронные микрофотографии были получены компьютерным моделированием с помощью пакета NCEMSS (версия 1.8), используя следующие параметры: сферическая абберация 1.2 мм, эффективное пятно дефокусировки 8.0 нм, половина угла сходимости 0.65 радиан. Использовались стандартные коэффициенты рассеяния и номинальный фактор Дебая-Уоллера $0,02 \text{ \AA}^2$ для усреднённого по температуре квадрата смещения атомов при тепловых колебаниях. См. например, статьи:

Debye P., “Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung”, Ann. d. Phys. 348 (1): 49–92 (1913) (на нем.).
Waller I., “Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen”, Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei 17: 398–408 (1923), издательство Springer: Berlin/Heidelberg (на немецком).

Kilaas R., 45th Ann. Proc. EMSA, редактор Bailey G.W., Балтимор, Мэриленд, США, с.66–69 (1987) (на англ.).
<http://ncem.lbl.gov/frames/software.htm>

Предложенная нами структура может быть не самой низкой по энергии. Нужно построить гамильтониан в большом каноническом ансамбле, чтобы найти структуры с минимальной энергией для всех составов. При составе $c_{Al}=1/2$ мы провели ограниченное число вычислений VASP и нашли 2 метастабильных структуры с химической модуляцией дальнего порядка вдоль направлений $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ (структуры 3 и 6 в [128]), которые ниже по энергии, чем наша гибридная структура с модуляцией вдоль $[0001]$. Однако, в экспериментах ТЭМ [116, 117] не наблюдался дальний порядок внутри ГПУ плоскостей, только модуляция вдоль оси c ; также в ККР-ПСП любой беспорядок (как при $c_{Al}\neq 1/2$, так и возрастающее разупорядочивание при $c_{Al}=1/2$) быстро увеличивает энергию этих 2 метастабильных структур к твёрдому раствору. Наконец, когерентные натяжения и ограничение релаксаций атомов могут влиять на относительную устойчивость близких по энергии конкурирующих структур.

Мы использовали VASP, чтобы изучить влияние когерентности и релаксаций атомов внутри элементарной ячейки. Общепринято мнение, что негоже полностью отделять эластичность от других вкладов (например, химического) в вычислениях ТФП. Электронная структура управляет как химическими (порядок атомов), так и эластичными (смещения атомов) вкладами в энергию, поэтому они неразрывно смешиваются и могут быть разделены только при определенных условиях, таких как фиксация постоянной решётки в базисной плоскости для изображения эффекта когерентности. В качестве таковых, мы наложили связь на (0001) грани элементарных ячеек, зафиксировали значение постоянной решётки в ГПУ (0001) плоскости равным значению для чистого алюминия, и позволили ячейкам релаксировать вдоль оси c . Оказалось, что когерентное напряжение увеличивает энергию каждой структуры на 0.2-0.8 мРу/атом, но не меняет относительный порядок структур (см. таблицу 4.5). Наложение связи на отношение c/a приводит к аналогичным малосущественным изменениям, но (что важно) структуры с модуляцией в ГПУ плоскости становятся примерно лишь на 1 мРу/атом ниже нашей гибридной структуры. Однако следует помнить, что беспорядок с изменением состава убирает их из числа энергетически выгодных. Таким образом, когерентная деформация не важна для качественного объяснения химической модуляции в направлении c , наблюдаемой в эксперименте ТЭМ [116].

Мы делаем вывод, что наблюдаемые в ТЭМ метастабильные γ' частицы осадка с химической модуляцией вдоль оси c имеют состав не Ag_2Al , а обогащены Al , и их структура похожа не на структуру 6 “Howe” [116], а на предложенную нами гибридную структуру концентрации $c_{Al}=1/2$, которая воспроизводит экспериментально полученное изображение ТЭМ [116], и связывает наблюдения двух экспериментальных групп. Этот вывод согласуется с недавними экспериментальными измерениями [117, 134] состава осадка.

4.5 Заключение

Совмещены расчёты электронной структуры из первых принципов *ab initio* с моделированием Монте-Карло в каноническом ансамбле и исследованы основное состояние и термодинамика ГПУ сплава Ag_2Al . Найден фазовый переход первого рода между упорядоченной и неупорядоченной фазами и вычислена его температура $T_c \approx 400\text{K}$; подтверждена структура 1 “Neumann” основного состояния ГПУ сплава Ag_2Al ; показано впечатляющее количественное согласие с экспериментальными данными рентгеновского рассеяния на объёмных образцах Ag_2Al , включая ближний порядок в базисной плоскости и слабый дальний порядок в направлении c . Показано, что при сравнении результатов моделирования с извлечёнными из эксперимента по диффузному рассеянию данными (и при сравнении в обратную сторону) следует соблюдать осторожность.

Из комбинации расчётов электронной структуры показано, что наблюдаемые в ТЭМ метастабильные частицы γ' осадка с химической модуляцией вдоль оси c имели состав не Ag_2Al , а увеличенную концентрацию Al , и их структура отлична от изначально предложенной [116]. Мы предложили структуру, которая воспроизводит экспериментальное изображение ТЭМ [116] и согласуется с более поздними экспериментальными результатами [117, 134], которые показывают диапазон концентраций в осадке. Мы показали, что наблюдаемые в экспериментах по рентгеновскому рассеянию и ТЭМ структуры не являются взаимно исключаящими, но отражают разницу в составах и между состояниями термодинамического равновесия и процесса выпадения осадка.

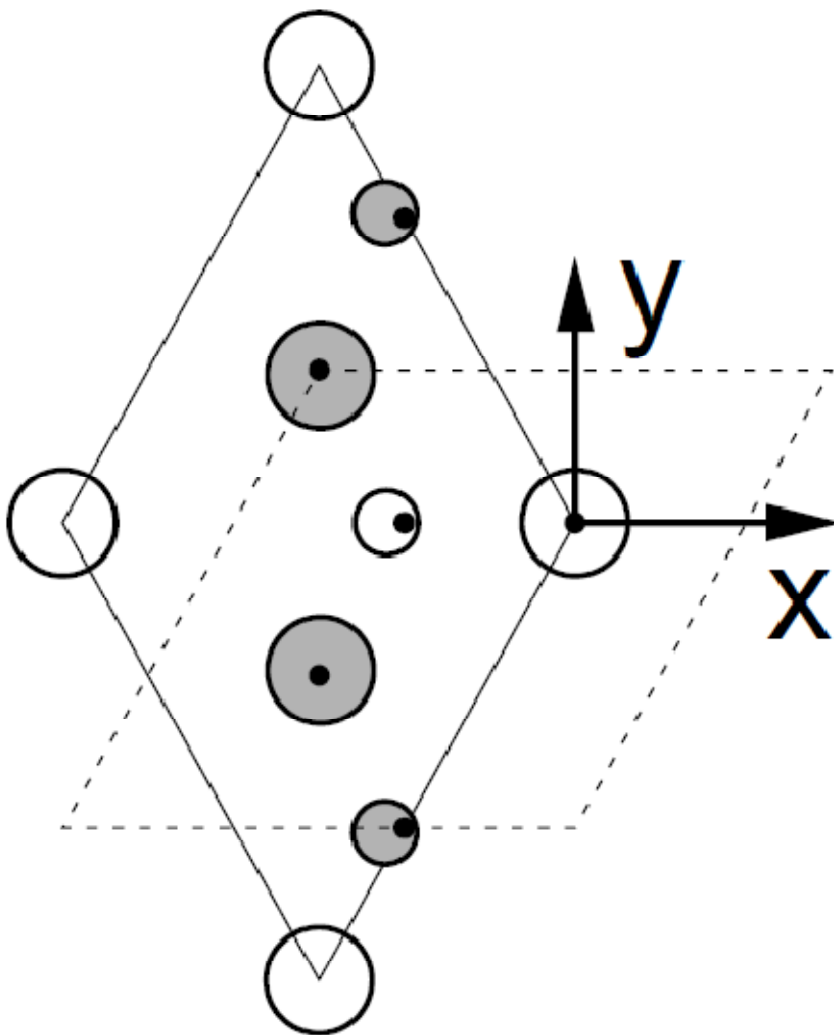


Рис. 4.3: Смещения атомов внутри элементарной ячейки структуры 1 “Neumann” из вычислений VASP. Пунктирная линия соответствует элементарной ячейке на рис. 4.1. Идеальные (нерелаксированные) положения атомов в ГПУ решётке отмечены точками. Серые (белые) круги – это атомы Ag (Al). Большие (малые) круги обозначают соответственно атомы в основной (соседней с ней базисной) ГПУ плоскости. В показанной декартовой системе координат, вектора трансляции решётки полностью релаксированной структуры $\mathbf{a}_{1,2}=(-2.409; \pm 4.309; 0)$ Å и $\mathbf{a}_3=(0; 0; 4.546)$ Å. Все атомы в каждой базисной плоскости (малые круги) сдвинуты на вектор $(-0.167; 0; 0)$ Å относительно их идеальных позиций, или на 5.8% постоянной решётки в плоскости. Каждый атом серебра слегка сдвигается по направлению к ближайшей проекции находящегося вне плоскости (т.е. в соседней плоскости) атома алюминия. В верхней половине ячейки ($y>0$) атом Ag в основной плоскости (большой круг) смещён на вектор $(0.016; -0.047; 0)$ Å и атом серебра в базисной плоскости (малый круг) смещён на $(-0.016; 0.047; 0) + (-0.167; 0; 0)$ Å. Релаксации остальных атомов получаются зеркальным отражением от плоскости симметрии $y=0$.

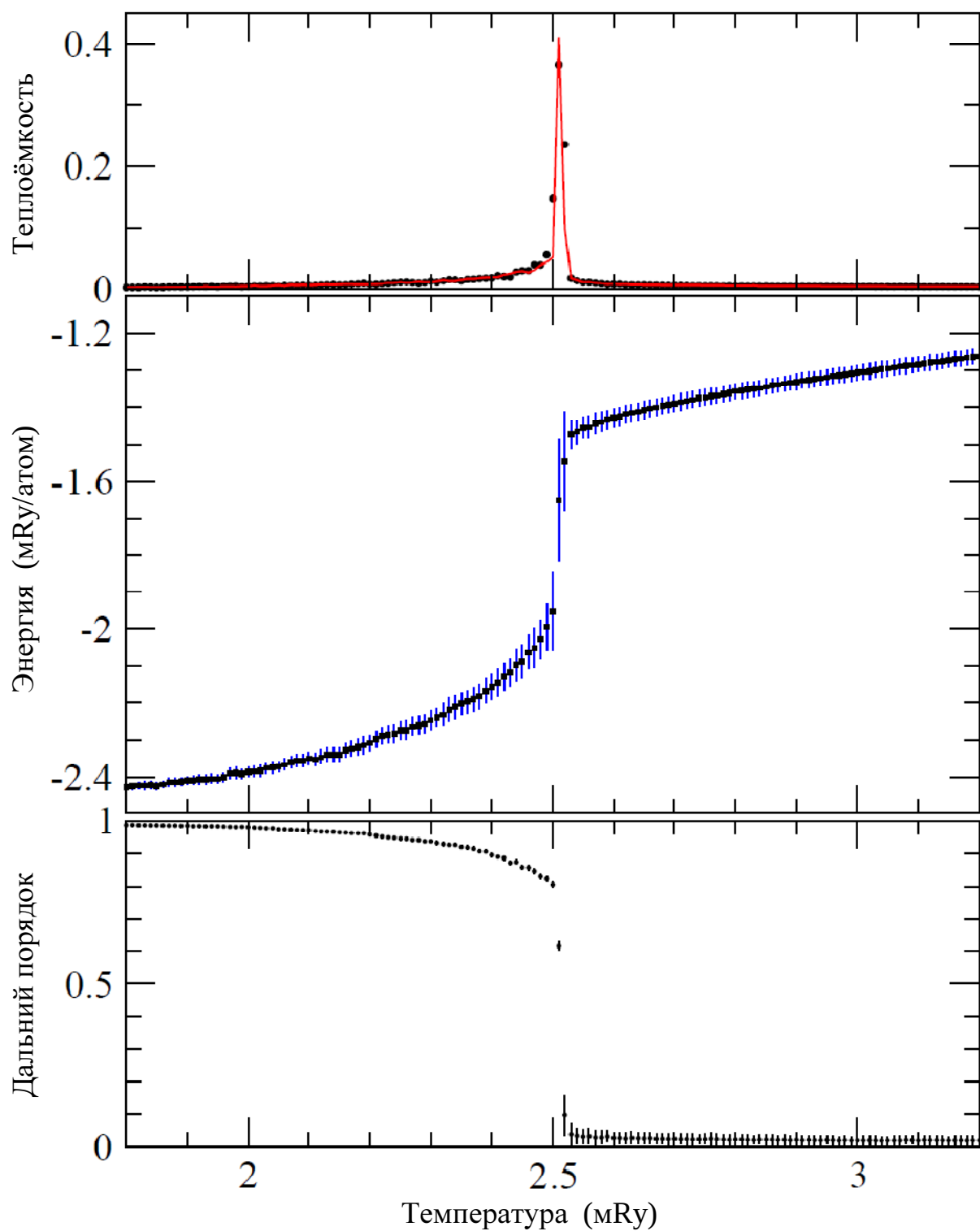


Рис. 4.4: Теплоёмкость, энергия (относительно однородного полностью неупорядоченного состояния) и параметр дальнего порядка сплава Ag_2Al от температуры. Температура фазового перехода $T_c=386\text{K}$ (2.51 mRy). На графике теплоёмкости линия (точки) соответствует нагреванию (охлаждению). Энергия и параметр дальнего порядка даны для охлаждения. Энергия структуры 1 "Neumann" (при $T=0\text{K}$) на -2.46 mRy/атом ниже энергии однородного полностью неупорядоченного состояния (при $T=\infty$).

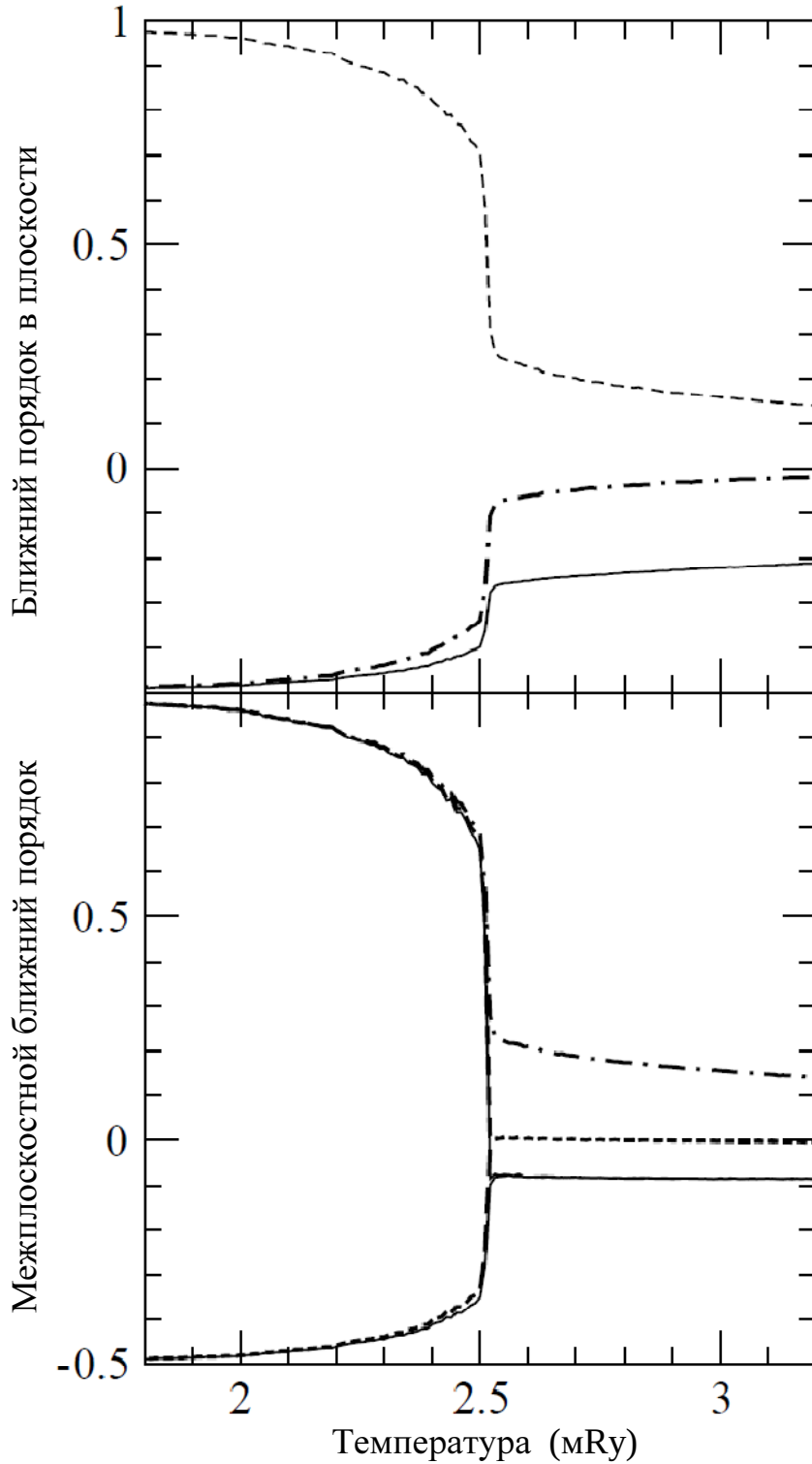


Рис. 4.5: Параметры ближнего порядка (БП) сплава Ag_2Al и их зависимость от температуры. Верхний график показывает параметры БП α_1 (сплошная), α_2 (пунктирная), и α_3 (штрих-пунктирная линия) в основной ГПУ плоскости. На нижнем графике – межплоскостные корреляции (т.е. параметры ближнего порядка вне плоскости) γ_1 (сплошная линия), γ_2 (пунктир), и γ_3 (штрих-пунктир). γ_1 и γ_2 имеют точку бифуркации в $T_c=2.51$ mRy (см. текст).

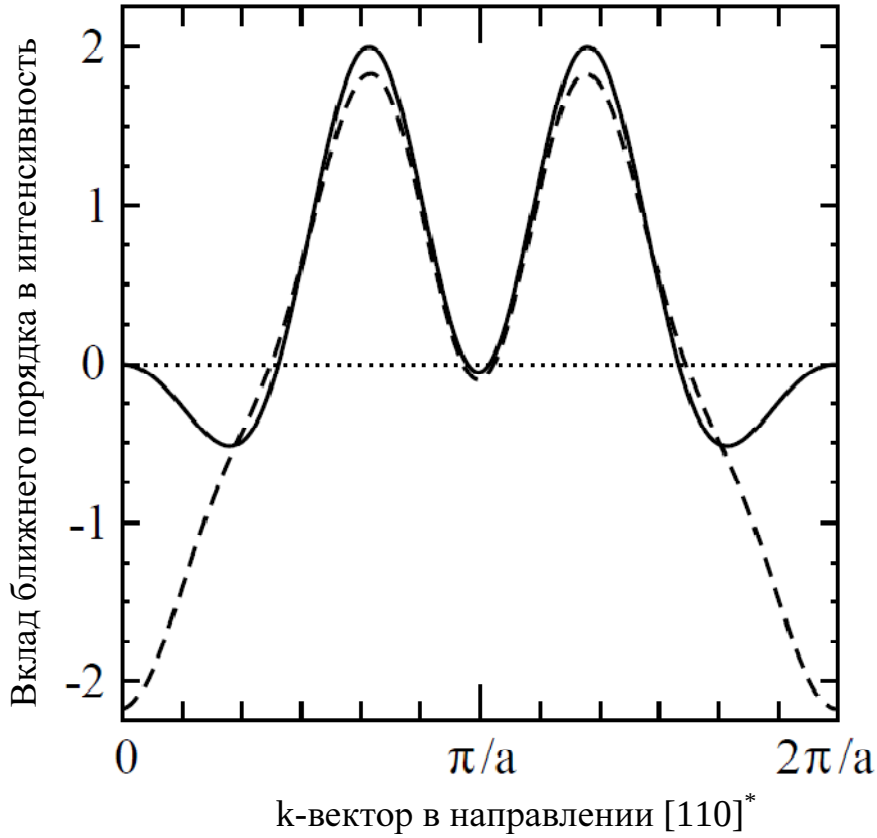


Рис. 4.6: Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (пунктир) интенсивность диффузного рассеяния ближнего порядка (в единицах Лауэ) ГПУ сплава Ag_2Al вдоль вектора $k=[110]^*$ при $T=453\text{K}$, полученная при использовании ограниченного набора только из 6 параметров ближнего порядка. Интенсивность диффузного рассеяния в обратном k -пространстве была найдена методом наименьших квадратов вдоль направлений $[110]^*$, $[100]^*$, и $[0001]^*$ без учёта α_0 (см. текст).

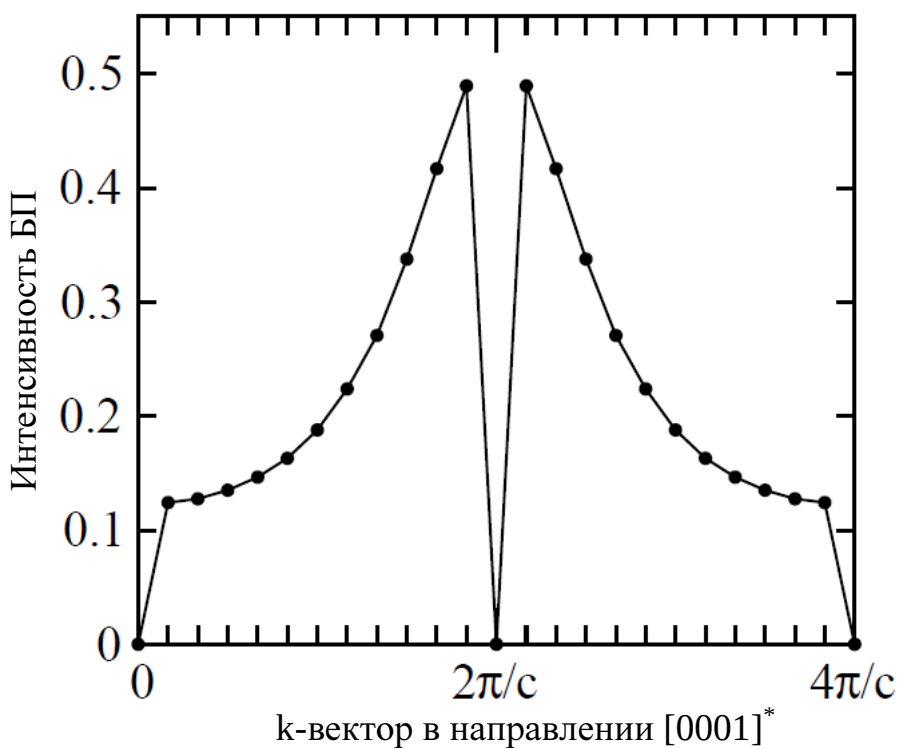


Рис. 4.7: Вклад ближнего порядка (БП) в интенсивность диффузного рассеяния (в единицах Лауэ) ГПУ сплава Ag_2Al вдоль вектора $\mathbf{k}=[0001]^*$ при $T=453\text{K}$. Нулевая интенсивность БП при $k_z=2\pi/c$ сопутствует максимуму брэгговской дифракции и указывает на слабый дальний порядок в направлении z с периодом c . Линия – только руководство для глаз.

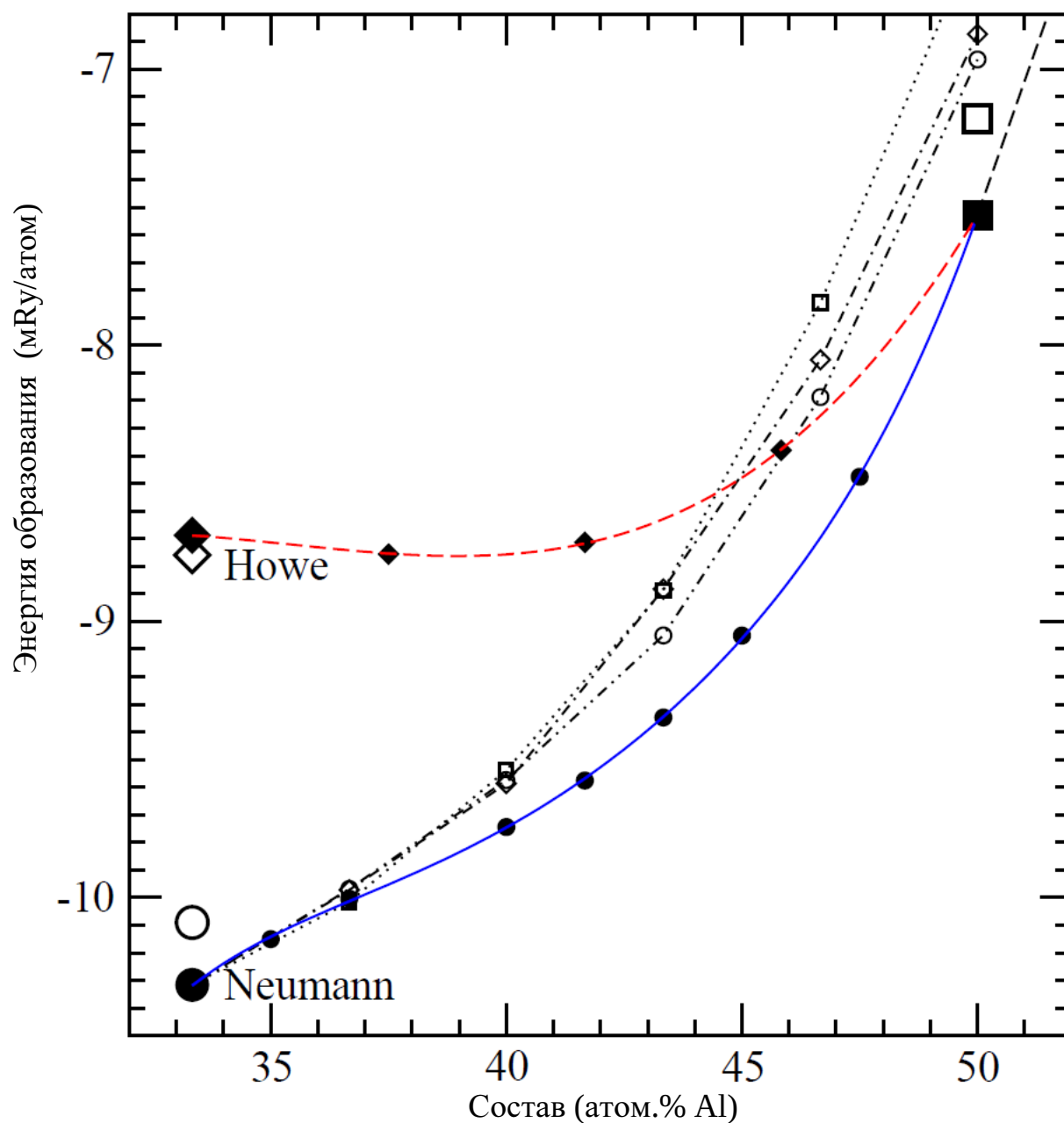


Рис. 4.8: Энергии образования (mRy/атом) ГПУ сплава Al-Ag в зависимости от концентрации Al относительно разделения фаз ГПУ Al и Ag, вычисленные методом ККР-ПСП. Большие закрашенные круг, ромб и квадрат – соответственно структуры 1 “Neumann”, 6 “Howe”, и AlAg гибрида. Большие пустые символы – соответствующие энергии VASP. Маленькие закрашенные круги соединённые сплошной синей линией показывают структуру 1 “Neumann” с беспорядком в узле 3 (см. рис. 4.1a), приводящим к модуляции вдоль оси с. Для структуры 1 “Neumann”, маленькие пустые круги, ромбики и квадратики показывают энергию равного беспорядка в узлах 3 и 5 (без модуляции), 5 и 6 (с модуляцией), и 1, 3, 5, 6 (без модуляции), соответственно. Маленькие закрашенные ромбики соединённые пунктирной красной линией показывают структуру 6 “Howe” с беспорядком в узле 4; продолжение пунктирной линии при $c_{Al} > 50\%$ – для гибридной структуры с беспорядком в узле 1. Линии – лишь руководство для глаз.

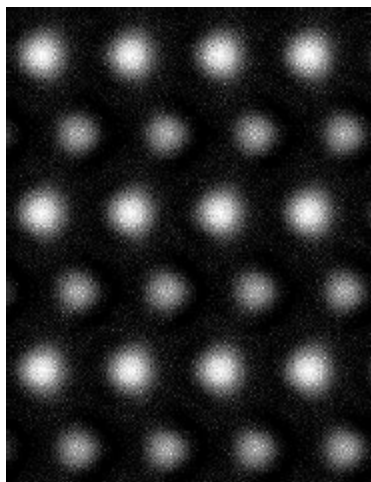


Рис. 4.9: Результат моделирования изображения ТЭМ упорядоченной гибридной структуры AlAg при $c=1/2$ (содержащей $2/3$ и $1/3$ атомов Ag в ГПУ A и B плоскостях, соответственно). Изображение моделировалось для дефокусировки линзы объектива от $-1440\text{\AA}$, толщины $37.2\text{\AA}$, и энергии электронов 200 кэВ для прямого сравнения (см. рис. 4.10) с экспериментальным изображением ТЭМ γ' осадка (рис. 17 в работе [116]).

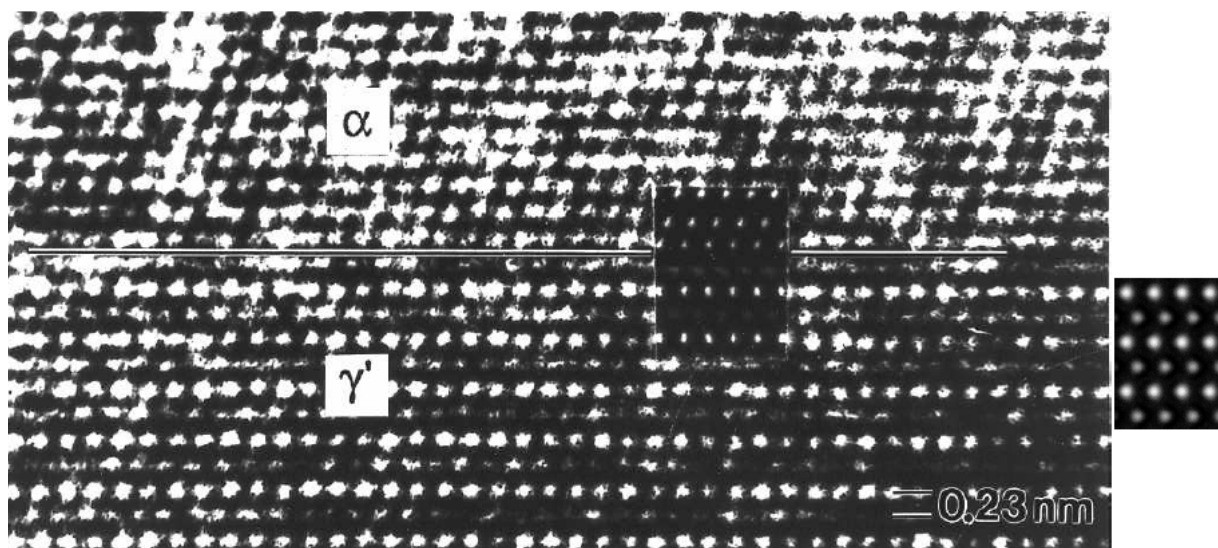


Рис. 4.10: Сравнение экспериментального изображения ТЭМ границы $\langle 110 \rangle \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle$ раздела частицы осадка в фазе γ' и ГЦК Al матрицы из рис. 17 в [116], предоставленного автором (J.M. Howe) [134] (слева), и соответствующего смоделированного изображения ТЭМ упорядоченной гибридной структуры AlAg из рис. 4.9 (справа) при дефокусировке $-1440\text{\AA}$ и толщине $37.2\text{\AA}$.

Глава 5 Фазовая диаграмма квазиустойчивого ГПУ сплава Ag-Al: новое устойчивое основное состояние и структура осадка

Энергии образования ряда ГПУ структур сплава Ag-Al получены из *ab initio* расчетов электронной структуры и использованы для построения эффективного гамильтониана сплава в виде кластерного разложения по взаимодействиям в большом каноническом ансамбле. Зависимость энергий образования от состава оказалась асимметричной, обеспечивая склонность к образованию осадка в насыщенном Al сплаве. Как поиск основного состояния, так и Монте-Карло моделирование на основе кластерного разложения используются для определения фазовой диаграммы метастабильного ГПУ сплава Ag-Al. Предсказано новое устойчивое равновесное основное состояние AgAl с ГПУ структурой и найдены двумерные дефекты (границы доменов) с нулевой энергией. Используя термодинамические результаты, обсуждается структура и состав осадка в богатых алюминием сплавах Al-Ag и объясняются результаты микроскопии.

5.1 Введение

Алюминиевые сплавы – легкие материалы большого технологического значения, пользующиеся непрерывным спросом. Повышение прочности при старении в этих сплавах можно лучше понять с помощью соответствующих стабильных и метастабильных фазовых диаграмм. Благодаря легкому образованию как зон Гинье-Престона (ГП), так и осадка с гексагональной плотно упакованной (ГПУ) структурой в твёрдом растворе, система Al-Ag продолжает изучаться [1, 2, 111, 117, 122, 135, 136, 137, 138], хотя её фазовая диаграмма на рис. 5.1 [89, 139], показывающая что обогащённый алюминием сплав разделяется на промежуточную ГПУ фазу γ' и конечную ГЦК фазу Al, была впервые построена Г.И. Петренко почти сто лет назад [140, 141]. При закалке в метастабильной ГЦК зоне несмешиваемости в богатом Al сплаве образуются ГЦК зоны ГП [56], а при быстром охлаждении высокотемпературной конечной ГЦК фазы обогащённого Al твердого раствора почти мгновенно образуется ГПУ осадок [116, 117].

Теоретически проверенная структура основного состояния объёмного ГПУ сплава Ag_2Al была первоначально предложена на основе экспериментально измеренного ближнего порядка (БП) в ГПУ базисных плоскостях [120]; БП остаётся замороженным и не меняется ниже 475K [121, 142] из-за незначительной скорости диффузии при низких температурах. Аналогично, экспериментально не наблюдалось ни одной полностью упорядоченной структуры с дальним порядком в ГПУ осадке. Наша работа по определению метастабильной ГПУ фазовой диаграммы была мотивирована недавними экспериментальными [117] и теоретическими [1] указаниями на то, что состав ГПУ Ag-Al осадка в сплаве с преобладанием Al не Ag_2Al , но около AgAl с концентрацией 50 ат.% Al.

Мы применяем метод кластерного разложения по взаимодействиям, используя полученные из расчётов электронной структуры из первых принципов энергии образования для построения эффективного гамильтониана для сплава; ищем основные состояния и производим моделирование Монте-Карло. Находим ГПУ основные состояния и сравниваем энергии основных состояний в ГПУ и ГЦК фазах. Предсказываем новое, ещё не наблюдавшееся и не подтверждённое экспериментально стехиометричное основное состояние ГПУ AgAl, содержащее 50 ат.% Al, энергия которого на 16 мэВ/атом ниже энергии разделённых фаз известных основных состояний, а именно ГЦК алюминия и упорядоченной ГПУ Ag₂Al структуры 24 на рис. 5.4. Интересно, что мы также нашли структурный дефект (изображённую на рис. 5.5 границу доменов) с нулевой энергией, которая подавляет дальний порядок в ГПУ базисных плоскостях новой структуры AgAl.

Метастабильная ГПУ фазовая диаграмма Ag-Al на рис. 5.7 построена нами по результатам моделирования Монте-Карло; вместе с ранее опубликованной ГЦК диаграммой [56, 111], воспроизведённой на рис. 5.2, она предоставляет более полную информацию и лучшее понимание преципитации. Вдобавок, мы определяем энергии смешивания (рис. 5.6) неупорядоченного твёрдого ГПУ раствора, сравниваем их с аналогичными энергиями ГЦК сплава [56], и предсказываем диапазон концентраций в неупорядоченных ГПУ частицах осадка. Заметим, что выпуклая кривая зависимости энергий смешивания от концентрации указывает на изначальную склонность сплавов с преобладанием Al иметь зону несмешиваемости и образовывать осадок. Эта выпуклость уже наблюдалась в экспериментально измеренной энтальпии образования в жидком расплаве Al-Ag [143]. Наконец, мы обсуждаем предсказанную равновесную ГПУ фазу AgAl, имеющую отношение к осадку в сплавах Al-Ag с преобладанием Al, и объясняем экспериментальные результаты микроскопии [117].

5.2 Методы

Чтобы найти основные состояния и другие термодинамически вероятные низко-энергетические структуры ГПУ сплава Ag-Al, и построить метастабильную фазовую диаграмму, мы производим моделирование Монте-Карло с использованием гамильтониана в виде кластерного разложения по взаимодействиям [74] в большом каноническом ансамбле (см. главу 2). Этот гамильтониан построен методом структурной инверсии [74, 75, 76, 77, 129] из набора структурных энергий, полученных расчётами электронной структуры из первых принципов, описанными ниже.

5.2.1 Расчёты электронной структуры и энергий ГПУ сплава Ag-Al

Для расчёта энергий полностью релаксированных структур используется VASP [30, 31, 32, 33] – Венский пакет первопринципного моделирования, основанный на теории функционала плотности (ТФП). Этот пакет с полными потенциалами, с ультрамягкими псевдопотенциалами Вандербильта [61], предоставленными Крессе и Хафнером [62], вычисляет тензор давлений и действующие на атомы силы и позволяет полную релаксацию элементарной ячейки и положений атомов в любой структуре. В релаксированных структурах модуль действующей на атом силы не превышает 30 мэВ/Å и каждая компонента тензора менее 1 кбар (1 бар = 10^5 Н/м по ГОСТ 7664-61). Для интегрирования в обратном k -пространстве по зоне Бриллюэна (Б1) мы используем метод специальных точек с однородной плотностью сетки $N_k \times N_{\text{атомов}} \approx 20000$ для всех структур, где N_k – полное число k -точек в зоне Бриллюэна и $N_{\text{атомов}}$ – число атомов в элементарной ячейке. Кинетическая энергия обрезания базиса плоских волн выбрана равной 200 эВ. Это обеспечивает сходимость вычисленных энергий образования с точностью ~ 1 мэВ/атом. Абсолютная точность энергий VASP обсуждалась в [144], где вычисленные из первых принципов и экспериментально определённые энтальпии образования некоторых равновесных алюминиевых сплавов с большой концентрацией Al были сопоставлены и оказались в прекрасном согласии.

5.2.2 Структурная инверсия для ГПУ сплава Al-Ag

Как объяснялось в разделе 2.2, любая конфигурация атомов в сплаве Al-Ag может быть представлена набором оккупационных переменных $\{\xi_p\}$, где $\xi_p = 1(0)$ если узел p (не) занят атомом Ag. Эффективный гамильтониан (2.16) сплава затем составляется в виде кластерного разложения [74] по усечённому набору взаимодействий. Структурная инверсия может быть или при одном фиксированном составе (приводя к зависящим от состава эффективным взаимодействиям, как в [1]), или (что более типично и что и делается ниже) в диапазоне концентраций, производя эффективные кластерные взаимодействия, не зависящие от состава, см. обзоры [75, 76, 77].

Поскольку используются энергии полностью релаксированных структур, как внутренние (атомные), так и внешние (объёма и формы элементарной ячейки) статические релаксации косвенно включены в структурную инверсию. При необходимости, большие внешние релаксации и когерентная деформация в частицах осадка могли бы быть рассмотрены отдельно, используя теории упругости [76, 79]. К счастью, в сплавах Al-Ag несоответствие размера атомов очень мало и когерентная деформация не важна [1].

5.2.3 Итерационное построение кластерного разложения

Отметим, что некоторые структуры (например, Ag_3Al_2 структура ‘n5’ при $c_{\text{Al}}=0.4$) лишь на несколько мэВ выше линии, соединяющей основные состояния, см. рис. 5.6; они могли бы стать фиктивными основными состояниями в результате неточной структурной инверсии. Чтобы избежать этой проблемы, мы строим сходящееся кластерное разложение итеративно.

Если дан набор структурных энергий, гамильтониан в виде кластерного разложения (КР) строится с помощью структурной инверсии и используются для оценки энергий большого количества атомных конфигураций и поиска всех структур-кандидатов в основные состояния. Энергии предсказанных низкоэнергетических структур затем находятся из расчетов электронной структуры из первых принципов. Если *ab initio* рассчитанные энергии существенно отличаются от оценочных значений КР, они добавляются в исходный набор для структурной инверсии и выполняется следующая итерация. Эта итерационная процедура особенно хороша для систем с конкурирующими структурами с длинным периодом или с вырожденными основными состояниями.

Отметим, что только надёжное сошедшееся кластерное разложение, воспроизводящее энергии основных состояний и структур с низкими энергиями в пределах нескольких мэВ, годится для рассмотрения термодинамики.

5.2.4 Монте-Карло моделирование ГПУ Ag-Al и построение фазовой диаграммы

Мы используем моделирование Монте-Карло в каноническом (при фиксированном составе c) и большом каноническом (при фиксированных химическом потенциале μ и температуре T) ансамблях для построения фазовой диаграммы. Ячейка моделирования содержит от $12 \times 12 \times 8$ до $24 \times 24 \times 15$ элементарных ГПУ ячеек с 2 атомами в каждой (т.е. от 2304 до 17280 атомов) с периодическими граничными условиями. Шаг температуры kT варьируется от 1 до 0.05 мэВ (при фиксированном μ ; меньший вблизи температуры фазового перехода T_c). Шаг μ меняется от 10 до 1 мэВ. Число шагов уравнивания и усреднения составляет 100–1000 и 4000–40000, соответственно (больше около T_c и при низких T). Дальнейшие подробности в главе 4 и статье [1].

Определяющие фазовую диаграмму T - c границы фаз найдены методом Монте-Карло путём нагревания (охлаждения) из (не)упорядоченных фаз при фиксированных c или μ , и путем изменения μ при фиксированном T , начиная с каждой промежуточной упорядоченной фазы или с конечных твердых растворов Ag и Al.

5.3 Результаты

Ниже мы вычислили из первых принципов энергии образования 49 ГПУ структур, см. таблицу 5.1, и использовали их в структурной инверсии для построения кластерного разложения для ГПУ сплава Ag-Al, см. таблицу 5.2 и рис. 5.3. Используя кластерное разложение, мы провели поиск основных состояний и моделирование Монте-Карло для определения метастабильной фазовой диаграммы ГПУ сплава Ag-Al (рис. 5.7). Мы также вычислили энергии образования соответствующих ГЦК Ag-Al конфигураций (определённых в работе [56]) и оценили энергии смешивания ГПУ и ГЦК твердых растворов (см. рис 5.6), которые нужны для обсуждения преципитации.

5.3.1 ГПУ структуры Ag-Al

В качестве отправной точки наших исследований, мы используем набор из 49 ГПУ структур Ag-Al различного состава. Элементарные ячейки структур 1–32, показаны на рис. 2 в [128]. Структуры Ag_2Al с номерами от (1) до (11) описаны в разделе 4.3.2 и статье [1]. Основные состояния и остальные ГПУ структуры (с маркировкой в кавычках), показаны на рис. 5.4 и описаны ниже.

Структура 24 на рис 5.4 была предложена в работе [120] как основное состояние Ag_2Al , структура 25 была предложена в [116] для ГПУ частиц осадка Ag_2Al (см. также рис. 4.1); AgAl структура ‘nh’ (нестехиометрический гибрид структур 24 и 25) введена в работе [1] и в главе 4. Структуры ‘n3’ (AgAl_3), ‘m3’ и ‘m6’ (Ag_5Al_3 и Ag_3Al_5) получены из структур 3 и 6 заменой атомов Ag и Al для изменения состава. Аналогично структура ‘9a’ получена из 9. Структуры ‘n5’ и ‘n7’ появились в результате итерационной процедуры, описанной в разделе 5.2.3.

Оставшиеся AgAl структуры ‘3a’, ‘n4’, и ‘z4’ имеют период $2c$ вдоль оси z . Структура ‘3a’ (модификация 3) состоит из двух элементарных ячеек структуры 3 (или структуры 2), штабелированных в направлении c , причём в одной полужайке все атомы Al и Ag переставлены (т.е. каждый атом заменён атомом противоположного типа); энергия структуры ‘3a’ ожидается между энергиями структур 2 и 3. AgAl структура ‘n4’ (изменённая 24) состоит из двух элементарных ячеек Ag_2Al структуры 24 (см. рис. 5.4), сложенных в направлении c , но с атомами только Al в одной из ГПУ (0001) плоскостей (плоскость Al). Чередующиеся в направлении c плоскости Ag и Al составляют AgAl структуру 4. Структура ‘z4’ состоит из двух (0001) плоскостей Ag и следующих за ними двух (0001) плоскостей Al. Структуры ‘z5’ (AgAl_5) и ‘z7’ (AgAl_7) состоят соответственно

из пяти и семи (0001) плоскостей Al, за которыми следует одна (0001) плоскость Ag в направлении c . Ячейки AgAl структур 3 и 6 сравниваются на рис. 5.5, где также показана граница доменов, которая будет обсуждаться в разделе 5.3.3.

5.3.2 Кластерное разложение для ГПУ сплава Ag-Al

Рассчитанные из первых принципов и воспроизведённые после структурной инверсии энергии образования (по отношению к ГПУ Ag и Al) 49 полностью релаксированных ГПУ структур приведены в таблице 5.1 и на рис. 5.6. Стандартное среднеквадратичное отклонение для этой структурной инверсии $\Delta E = 4.3$ мэВ. При этом энергии низкоэнергетических структур, более важных для термодинамики, воспроизводятся значительно лучше (энергии основных состояний – в пределах 1.5 мэВ).

Мы использовали 24 эффективных кластерных взаимодействия, перечисленных в таблице 5.2 (кластеры показаны на рис. 5.3), включая постоянное V_0 (ноль-точечный кластер), точечное V_1 (одноточечный кластер), восемь парных (двухточечных), семь тройных (трёхточечных) и семь четверных (четырёхточечных). Мы проверили, что дополнительные кластеры (до восьми парных, пятнадцать трёхточечных, пятнадцать четырёхточечных, три пятиточечных, и один шеститочечный) существенно не меняют результатов. Величина эффективных кластерных взаимодействий падает с увеличением их пространственного размера за счёт электронной экранировки в металлах, как можно видеть в таблице 5.2. Отметим для полноты, что самый большой парный кластер 8 и треугольный кластер 7 (и самый компактный 4-точечный кластер 1) не очень важны и могут быть удалены без значительной потери точности результата структурной инверсии.

С помощью этого кластерного разложения мы вычисляем энергии смешивания полностью неупорядоченного твёрдого раствора, проверяем основные состояния и строим метастабильную фазовую диаграмму ГПУ сплава Ag-Al.

5.3.3 Основные состояния Ag-Al

Равновесные основные состояния сплава Ag-Al, предложенные на основе экспериментальных данных – это ГЦК Ag, сложная кубическая структура Ag_3Al типа βMn , ГПУ Ag_2Al , и ГЦК Al. Al-Ag сплав с преобладанием Al разделяется на терминальный твёрдый раствор ГЦК Al и промежуточную ГПУ фазу γ (см. рис 5.1). Кроме этих ГПУ и ГЦК фаз [89, 139], других известных фаз в интервале составов между Ag_2Al и Al нет (хотя возможно есть неизвестные фазы). ГЦК сплав Ag-Al изучался в работе [56]; ГЦК основными состояниями в этом диапазоне были только равновесная терминальная ГЦК структура Al и метастабильная ГЦК структура Ag_2Al с прототипом $MoPt_2$, энергия которой на 49 мэВ/атом выше энергии равновесной ГПУ структуры 24 основного состояния Ag_2Al .

Энергии основных состояний на диаграмме E – c образуют выпуклый многоугольник, в котором все его точки лежат по одну сторону от каждой прямой, проходящей через любые две соседние вершины (свойство выпуклости следует из определения основного состояния). Такие выпуклые многоугольники вычисленных ГЦК и ГПУ основных состояний показаны на рис. 5.6 (вершины – закрашенные символы). Терминальные твердые фазы Ag и Al имеют ГЦК решётку, а промежуточные основные состояния ГПУ Ag-Al ниже по энергии, чем ГЦК. Структурные параметры ГПУ структур с самыми низкими энергиями приведены в таблице 5.3.

Средние объёмы атомов ГПУ Ag-Al и одноэлементного ГЦК алюминия в таблице 5.3 отличаются менее чем на 3%. Влияния несоответствия атомных размеров и напряжения когерентности в сплаве с осадком рассмотрены в работе [1] и найдены малыми. Статические релаксации (как внутренние, так и внешние) эффективно включены в нашу структурную инверсию.

ГПУ AgAl структуры 3 и 6 имеют более низкие энергии (см. рис. 5.6), чем разделение фаз ГЦК Al – ГПУ Ag₂Al (структура 24). Таким образом, мы предсказали новое равновесное основное состояние AgAl состава 50 ат.% Al, которого нет на составной фазовой диаграмме [89, 139], воспроизведённой на рис 5.1.

Заметим, что AgAl структуры 3 и 6 имеют неразличимую энергию в наших расчетах электронной структуры. Интересно, что структуру 6 можно рассматривать как (периодически повторяющуюся) границу доменов в структуре 3 (см. рис. 5.5), не имеющую энергии. Таким образом, основное состояние AgAl вырождено из-за доменной границы с нулевой энергией. Другими словами, есть бесконечное число конфигураций основного состояния AgAl, состоящих из доменов структуры 3 и ориентированных вдоль эквивалентных ГПУ направлений (100), (010) и (110) в базисной плоскости.

Мы вычислили энергии всех атомных конфигураций с низкими энергиями, как указано в разделе 5.2.3, и кроме Ag₂Al и AgAl не обнаружили никаких других основных состояний в диапазоне составов $0.33 < c_{Al} < 1$ (т.е. между 33 и 100 ат.% Al). ГПУ Ag₃Al₂ структура ‘n5’ находится вблизи соединяющей основные состояния линии (в пределах 1 мэВ), но не является основным состоянием в наших расчетах ТФП из первых принципов и структурной инверсии.

Как видно на рис. 5.4, ГПУ структуры основных состояний 30 (Ag₅Al) и 24 (Ag₂Al) имеют одинаковые элементарные ячейки с шестью атомами и отличаются только заменой $Al \leftrightarrow Ag$ в одном узле ячейки. Структуры основных состояний 22 (Ag₃Al) и 6 (AgAl) имеют одинаковые элементарные ячейки с 8 атомами разной стехиометрии. Мы находим, что ГПУ Ag-Al основные состояния имеют стехиометрии Ag_nAl, где $n=3k-1$ или $n=2^k-1$ (k – целое положительное число), т. е. $n=1,2,3,5,7,\dots$. По мере увеличения n энергии основных состояний приближаются к энергии смешения ГПУ твёрдых растворов. Тем не менее, ГПУ основные состояния Ag_nAl с $n \geq 7$ метастабильны, поскольку все они выше по энергии, чем разделение фаз ГЦК Ag – ГПУ Ag₅Al (структура 30). Принимая во внимание

сложную кубическую β Мп структуру Ag_3Al и терминальные ГЦК Ag и Al, мы заключаем, что только ГПУ Ag_2Al и AgAl являются равновесными основными состояниями.

5.3.4 Метастабильная фазовая диаграмма ГПУ Ag-Al

Найдя основные состояния и эффективный гамильтониан, мы выполняем моделирование Монте-Карло для построения метастабильной ГПУ фазовой диаграммы Ag-Al. Вычисленная фазовая диаграмма (рис. 5.7) показывает новую упорядоченную ГПУ фазу AgAl при $c_{\text{Al}} = 0.50$. Зона несмешиваемости выше 650К имеет точку максимума при $c_{\text{Al}} = 0.86$ и $T = 1640\text{K}$, которая значительно выше экспериментальной температуры плавления $T = 1000\text{K}$ для неупорядоченной ГПУ γ -фазы или $T = 840\text{K}$ (верх нашей диаграммы на рис. 5.7) для разделения неупорядоченных ГПУ γ -фазы и ГЦК Al. Отметим, что расчетная граница неупорядоченной ГПУ фазы с преобладанием Ag при $c_{\text{Al}} \approx 0.4$ и $T = 473\text{K}$ примерно совпадает с соответствующей границей неупорядоченной ГПУ γ -фазы на экспериментальной фазовой диаграмме Ag-Al [89, 139].

ГПУ фаза AgAl с концентрацией 50 ат.% Al стабильна ниже перитектоидной температуры $T = 650\text{K}$ и имеет очень узкую композиционную ширину (≈ 1 ат.% при 260K). Эта фаза должна присутствовать на равновесной фазовой диаграмме Ag-Al.

Равновесная упорядоченная фаза Ag_2Al имеет диапазон концентраций от $c_{\text{Al}} = 0.345$ при $T = 260\text{K}$ до $c_{\text{Al}} = 0.25$ при $T = 174\text{K}$, с точкой максимума при $c_{\text{Al}} = 1/3$ и $T = 350\text{K}$. Дальний и ближний порядок в Ag_2Al , а также напряжение когерентности и композиционные эффекты (влияние состава) в ГПУ частицах осадка Ag_2Al рассмотрены в работе [1], где продемонстрировано согласие с рентгеновским экспериментом [120].

Упорядоченная ГПУ фаза Ag_3Al при $c_{\text{Al}} = 1/4$ (мета)стабильна ниже $T = 174\text{K}$. Упорядоченная фаза Ag_5Al при $c_{\text{Al}} = 1/6$ (мета)стабильна ниже $T = 116\text{K}$. Её ГЦК аналог влияет [56, 123] на ближний порядок в ГЦК α -фазе твердого раствора Ag_5Al .

Отметим для полноты, что есть и другие ГПУ упорядоченные фазы и основные состояния между ГПУ Ag и Ag_5Al состава Ag_nAl ($n = 7, 11, 15$ и т.д.), которые, как уже сказано в разделе 5.3.3, выше по энергии, чем разделение фаз ГЦК Ag – ГПУ Ag_5Al ; эти Ag_nAl фазы (опущенные для ясности для $n \geq 7$) образуют “лестницу” под границей (метастабильной) ГПУ терминальной фазы твердого раствора Ag (Ag-Al с доминирующим содержанием Ag) на рис. 5.7. Отметим также, что температуры фазовых переходов между упорядоченной и неупорядоченной фазами на рис. 5.7 пропорциональны разностям энергий неупорядоченных твердых растворов и упорядоченных фаз, показанных на рис. 5.6.

Как уже упоминалось в разделе 5.3.3, равновесные терминальные твердые растворы Ag и Al имеют ГЦК решётку. Также из-за существования промежуточной равновесной низкотемпературной μ -фазы Ag_3Al (с концентрациями от 21.2 до 24.3 ат.% Al при 573K, с определённой экспериментально [145] сложной кубической структурой β Мп,

которая может упорядочиться ниже 623K) и высокотемпературной ОЦК β -фазы Ag_3Al , ГПУ фаза не является стабильной при $c_{\text{Al}} < 0.23$. Таким образом, только промежуточные ГПУ упорядоченные фазы Ag_2Al и AgAl присутствуют на равновесной фазовой диаграмме $\text{Ag}-\text{Al}$.

5.4 Обсуждение

Вычисленные энергии образования основных состояний и твердых растворов на рис. 5.6 и построенная фазовая диаграмма на рис. 5.7 могут использоваться не только для предсказания равновесных фаз, но и для понимания явления осадка (преципитации) и для объяснения экспериментальных данных. Ниже мы сравним энергии смешивания ГПУ и ГЦК твердых растворов, предскажем диапазон составов для неупорядоченной фазы ГПУ осадка, и объясним экспериментально наблюдаемый диапазон составов ГПУ осадка. Затем мы обсудим структуру и склонность к упорядочиванию в осадке и в новой объемной фазе AgAl .

5.4.1 Энергия смешивания твердого раствора и состав осадка

Кривая энергии смешивания однородного полностью неупорядоченного ГПУ твердого раствора (см. рис. 5.6) имеет минимум около Ag_2Al и асимметрична вдоль оси состава. Эта асимметрия ожидалась из того факта, что энергия структур 24 (AgAl_2) и 22 (AgAl_3) с преобладанием алюминия выше энергии разделения фаз ГПУ Al и Ag , в то время как соответствующие структуры с преобладанием серебра являются ГПУ основными состояниями. Такая асимметрия замедляет сходимость кластерного разложения и требует большего количества структурных энергий и эффективных кластеров.

Энергии смешивания однородного полностью неупорядоченного (случайного) ГЦК твердого раствора, напечатанные в работе [56], отнормированы на рис. 5.6 с помощью первопринципных энергий образования ГЦК структур. Настоящие расчеты используют полный потенциал, в то время как предыдущие с использованием метода ЛМТО более приближенные [56].

Обе кривых энергий смешивания выпуклы для ГПУ и ГЦК сплавов с преобладанием Al. Эта выпуклость указывает на изначальную тенденцию сплавов с высокой концентрацией Al к формированию зоны несмешиваемости и разделению фаз с образованием осадка. Подобная асимметрия и выпуклость наблюдаются в экспериментально измеренной зависимости энтальпии (тепла) образования ΔH от концентрации в жидких расплавах Al–Ag при 1273K (см. стр. 21 в [143]).

Кривые энергий смешивания ГПУ и ГЦК сплавов пересекаются в точке с концентрацией $c_{Al} \approx 0.58$, поэтому образование ГПУ осадка состава $c_{Al} < 0.58$ с неупорядоченной структурой является энергетически выгодным. Отметим, что температура однородного полностью неупорядоченного (случайного) твердого раствора формально бесконечна. При конечной температуре ближний порядок приводит к понижению энергии смешивания, причём это понижение более значимо для ГПУ фазы; это сдвигает состав свежесформованного ГПУ осадка дальше в сторону Al.

Состав состаренного до термодинамического равновесия неупорядоченного ГПУ γ -осадка определяется касательной линией, проведенной через ГЦК Al и касающейся кривой энергии смешивания неупорядоченного ГПУ сплава Al–Ag около $c_{Al} \approx 0.4$; тот же состав даёт экспериментально определённая равновесная фазовая диаграмма [89, 139] на рис. 5.1.

Предсказанный из первых принципов диапазон состава $0.40 < c_{Al} < 0.58$ для неупорядоченного ГПУ осадка согласуется с экспериментом [117]. В эксперименте [117] сплав Al–Ag отжигали 1 час при температуре 823K, сразу же старили от 2 до 12 минут при 673K, закаляли в холодной воде и затем отжигали в течение 48 часов при 433K. Измерения рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) показали средний состав моментально образованного осадка около 58 ат.% Al, значительно больше получающейся из равновесной фазовой диаграммы Ag–Al [89, 139] на рис. 5.1 концентрации 41 ат.% Al или предложенной в предыдущем эксперименте [116] концентрации 33 ат.% Al.

5.4.2 Предсказанная фаза AgAl и структура осадка

Основные состояния на рис. 5.6 и фазовая диаграмма на рис. 5.7 указывают, что Al–Ag сплавы с преобладанием Al при низких температурах ($T < 650K$) разделяются на упорядоченную ГПУ фазу AgAl и терминальную ГЦК фазу Al. Однако предсказанные равновесные полностью упорядоченные ГПУ фазы Ag_2Al и AgAl пока не обнаружены экспериментально.

Структура основного состояния Ag_2Al была выведена из экспериментально измеренного ближнего порядка в неупорядоченной ГПУ γ -фазе [120]. В работе [1] эта структура основного состояния Ag_2Al была проверена и подтверждена, были посчитаны и сравнены с экспериментом параметры ближнего и дальнего порядка в Ag_2Al , и было найдено замечательное количественное согласие с рентгеновскими данными [120, 122] для объёмного сплава Ag_2Al . Также оценивалось когерентное напряжение в частицах ГПУ

осадка [1]. Поскольку размеры атомов очень похожи в Ag, Al и Ag-Al сплавах в таблице 5.3, когерентные напряжения малы.

Предсказанную упорядоченную ГПУ фазу AgAl трудно наблюдать экспериментально. В то время как кинетика формирования ГПУ осадка быстрая благодаря большой термохимической движущей силе, кинетика формирования дальнего порядка в осадке медленная из-за низкой температуры и отсутствия вакансий, благодаря которым происходят вакансионная диффузия и упорядочение. Точный масштаб времени для кинетики упорядочения сильно зависит от энергий седловых точек (барьеров), определяющих скорость вакансионной диффузии. Так как скорость диффузии резко падает с понижением температуры, как и концентрация вакансий, для упорядочивания при низких температурах необходимо длительное время отжига. Кроме того, неизбежные дефекты с нулевой энергией (границы доменов) делают основное состояние AgAl вырожденным и тормозят достижение полностью упорядоченного состояния в частице осадка. “Упорядоченная” ГПУ фаза AgAl должна состоять из многих доменов и следовательно не иметь явно наблюдаемого дальнего порядка в базисных ГПУ плоскостях.

Таким образом, мы предлагаем провести эксперимент с образцом AgAl состава Ag-50 ат.% Al, быстро закалённым для обеспечения избытка необходимых для упорядочивания вакансий и отожжённым при температуре ниже 650K в течение длительного времени. Другая возможность состоит в подготовке образца в предсказанной фазе AgAl в процессе эксперимента с контролируемым ростом, например, молекулярно-пучковой или молекулярно-лучевой эпитаксии. Просвечивающая или трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) с высоким разрешением должна различать большие упорядоченные домены. Мы с нетерпением ожидаем экспериментальной проверки и подтверждения этой новой предсказанной ГПУ фазы AgAl.

5.5 Заключение

С помощью метода структурной инверсии с использованием кластерного разложения, мы соединили расчёты электронной структуры из первых принципов с Монте-Карло моделированием, исследовали основные состояния и построили метастабильную фазовую диаграмму ГПУ сплава Ag-Al. Мы проверили и подтвердили предложенную ранее равновесную упорядоченную ГПУ фазу Ag_2Al [1] и нашли новую равновесную ГПУ фазу AgAl. Новое основное состояние AgAl предсказано вырожденным из-за нулевой энергии доменных границ; ожидается его проявление в осадке.

Мы также сравнили энергии смешивания ГПУ и ГЦК твердых растворов и объяснили экспериментально наблюдаемый спектр составов ГПУ γ -осадка [117]. Вычисленные энергии смешивания оказались асимметричными по концентрации, что свидетельствует об изначальной тенденции к преципитации. Это согласуется с асимметрией экспериментально измеренной энтальпии в жидкой фазе [143].

Таблица 5.1: Энергии образования (мэВ/атом) полностью релаксированных ГПУ структур (Structure) относительно метастабильных ГПУ Ag и Al из первопринципных расчётов (DFT) и воспроизведения после структурной инверсии (SIM).

Structure		DFT	SIM
Ag	1	0.0	1.4
Ag ₇ Al	‘n7’	-64.7	-62.4
Ag ₅ Al	30	-85.0	-86.5
Ag ₃ Al	22	-115.0	-115.7
	21	-108.9	-109.1
	23	-95.5	-102.3
Ag ₂ Al	24 (1)	-136.1	-135.1
	(2)	-132.6	-132.9
	27 (5)	-126.3	-125.1
	25 (6)	-117.6	-117.7
	(7)	-105.2	-116.2
	(8)	-92.0	-95.2
	28 (9)	-94.8	-93.1
	(10)	-95.5	-100.6
	(11)	-89.5	-81.0
Ag ₅ Al ₃	‘m3’	-131.3	-125.0
	‘m6’	-118.4	-113.5
Ag ₃ Al ₂	‘n5’	-131.9	-131.3
AgAl	3	-126.5	-127.6
	6	-125.9	-124.6
	9	-109.9	-105.4
	4	-98.0	-92.6
	16	-97.5	-92.9
	20	-96.6	-92.7

Structure		DFT	SIM
AgAl	5	-96.5	-94.5
	‘nh’	-96.5	-92.8
	‘3a’	-96.3	-96.3
	14	-95.3	-96.9
	15	-93.3	-93.9
	‘9a’	-92.3	-84.0
	13	-91.6	-100.0
	8	-91.2	-82.9
	2	-90.3	-90.3
	‘n4’	-82.6	-82.8
	12	-76.3	-71.4
	10	-74.4	-77.4
	11	-57.3	-64.8
Ag ₃ Al ₅	‘m3’	-18.3	-27.5
	‘m6’	-45.3	-55.6
AgAl ₂	27	-10.1	-19.0
	25	-2.8	-4.0
	24	6.8	-0.2
AgAl ₃	‘n3’	16.2	22.0
	22	45.7	61.1
	21	55.8	49.6
AgAl ₅	‘z5’	-14.0	-16.4
AgAl ₇	‘z7’	-12.2	-11.9
Al	1	0.0	1.5

Энергии ГЦК Al и Ag составляют соответственно –34,0 и –6,3 мэВ/атом. Структуры 1–32 показаны на рис 2 в [128];. структуры Ag₂Al с (1) по (11) описаны в [1]; остальные структуры показаны на рис. 5.4 и описаны в разделе 5.3.1.

Таблица 5.2: Эффективные кластерные взаимодействия для 2, 3- и 4-точечных кластеров (2, 3, 4-body), показанных на рис. 5.3.

	2-body	3-body	4-body
1	-328.6	276.6	7.6
2	-487.0	197.5	-70.8
3	-50.2	69.8	-70.7
4	-166.9	137.2	-39.1
5	-12.6	65.1	-27.2
6	38.7	41.0	-23.3
7	14.3	-6.2	11.9
8	8.9		

$V_0 = 1.5 \text{ meV}; V_1 = 483.3 \text{ meV}.$

Числа соответствуют нумерации кластеров на рис. 5.3 и примерно указывают на диапазон взаимодействий (меньший номер соответствует меньшему эффективному радиусу).

Таблица 5.3: Структурные параметры ГПУ структур Ag-Al с низкими энергиями.

Structure		$\bar{a}(\text{\AA})$	$c/\bar{a}$	D_{xy}	$\bar{v}(\text{\AA}^3)$
fcc Ag		2.844			16.27
hcp Ag	1	2.838	1.644	1	16.29
Ag ₅ Al	30	2.824	1.638	1	15.98
Ag ₃ Al	22	2.834	1.635	1.016	15.87
Ag ₂ Al	24	2.827	1.608	0.970	15.74
Ag ₃ Al ₂	'n5'	2.801	1.658	0.965	15.77
AgAl	3	2.790	1.682	1.033	15.80
AgAl	6	2.766	1.722	1.036	15.76
hcp Al	1	2.809	1.656	1	15.90
fcc Al		2.814			15.75

$\bar{a}$ – среднее межатомное расстояние ($\text{\AA}$) между ближайшими соседями в ГПУ (hcp) базовой плоскости (0001) или в ГЦК плоскости (111) для ГЦК (fcc) Ag и Al, где $\bar{a} = a_{\text{решётки}}^{\text{ГЦК}}/\sqrt{2}$. c – расстояние между соседними ГПУ плоскостями (0001); идеальное отношение $c/\bar{a} = \sqrt{8/3} = 1.633$. D_{xy} – отношение масштабов по горизонтали и вертикали на рис. 5.4; D_{xy} также является ромбическим искажением в ГПУ базисной плоскости для всех ГПУ структур кроме 3. Орторомбические направления структуры 3 на рис. 5.4 повернуты на $\pi/3$, поэтому ромбическое искажение равно $\sqrt{(3 - D_{xy}^2)/(3D_{xy}^2 - 1)} = 0.937$. $\bar{v}$ – вычисленный средний объем атома ($\text{\AA}^3$).

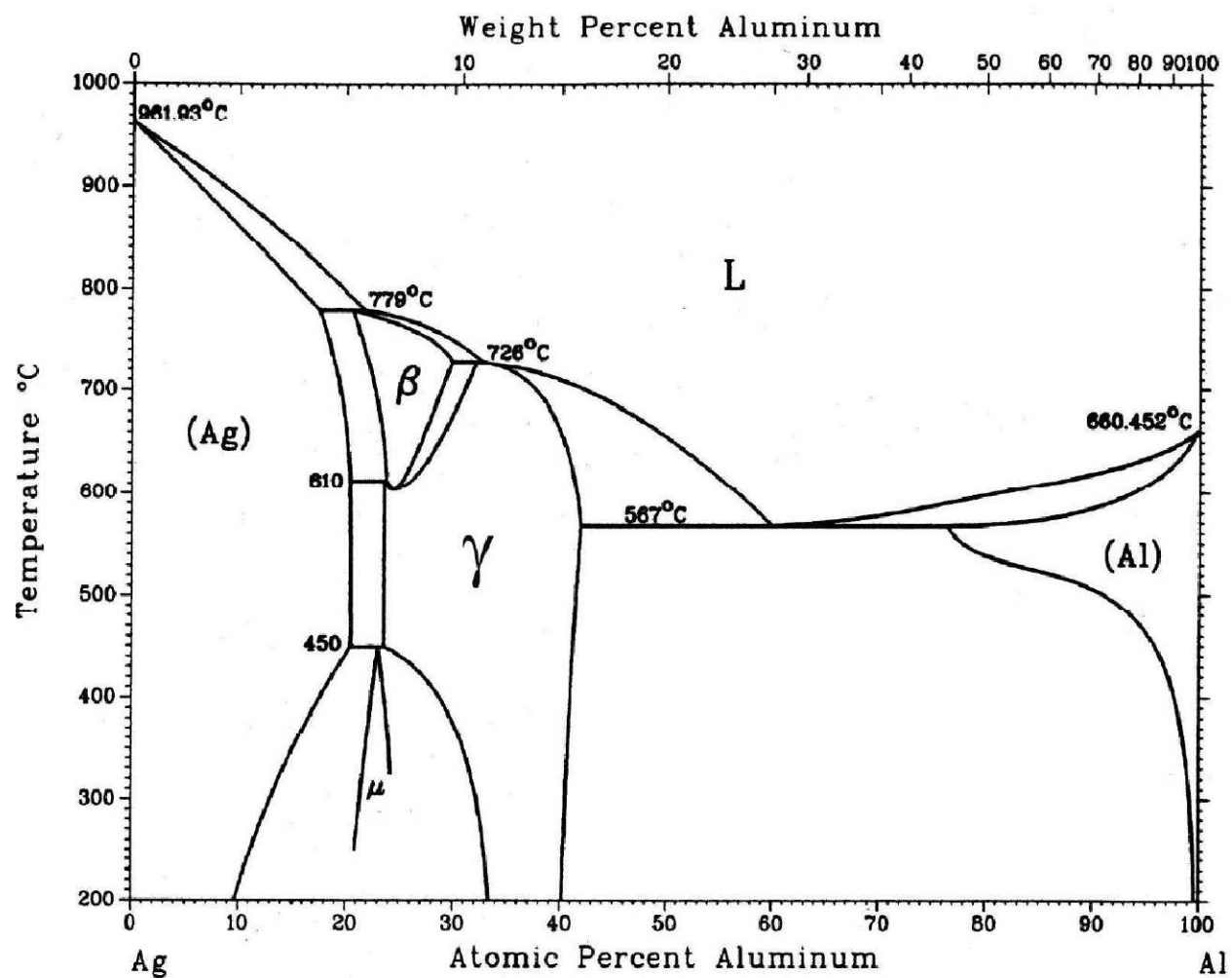


Рис. 5.1: Экспериментально определённая фазовая диаграмма Ag–Al из [89, 139]. Воспроизведена с согласия издателя (ASM International).

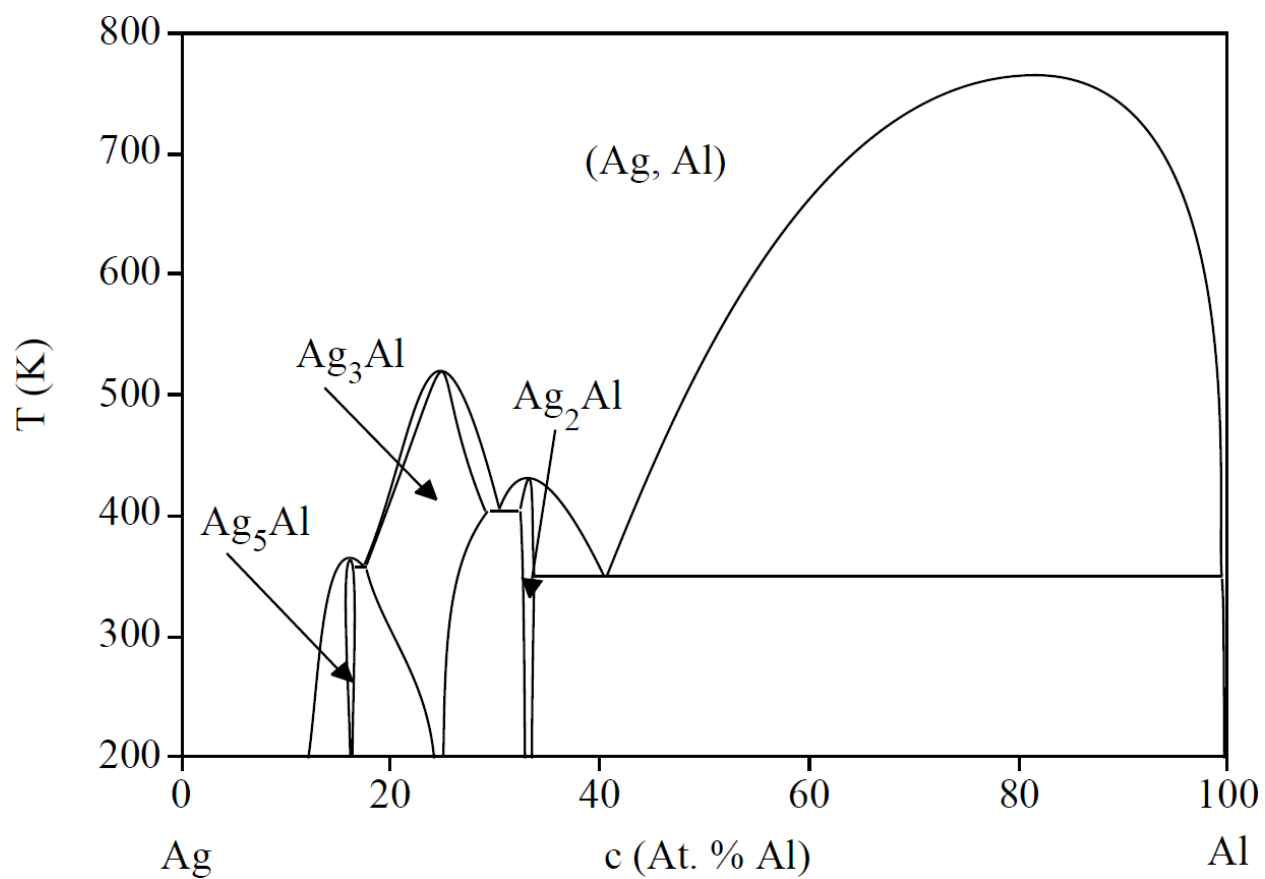


Рис. 5.2: Рассчитанная из первых принципов фазовая диаграмма метастабильного ГЦК сплава Ag–Al в осях состав-температура, воспроизведённая из [56, 111]. Состав определён концентрацией Al в атомных %.

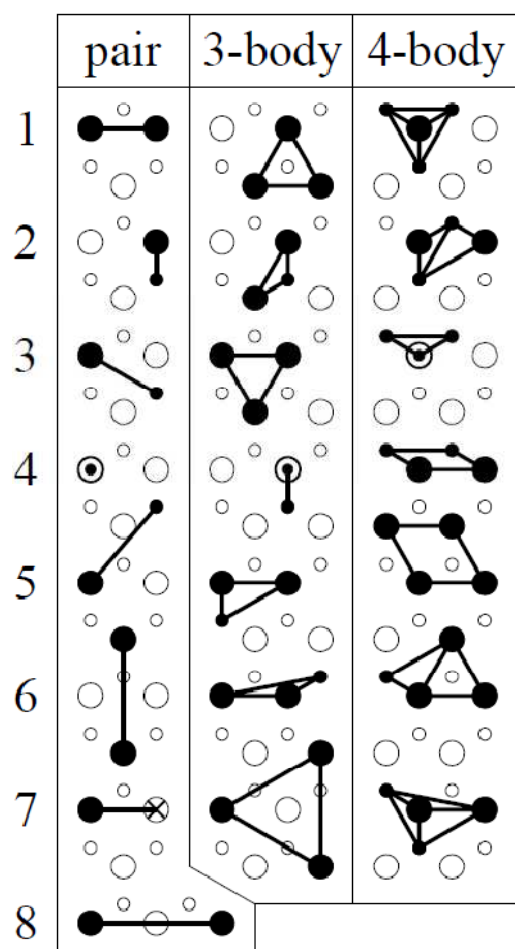


Рис. 5.3: 2-точечные (парные), 3-точечные и 4-точечные кластеры, используемые в методе структурной инверсии, в ГПУ (0001) проекции. Концентрические круги показывают два узла (один над другим), разделенные расстоянием s . Узлы в следующей базисной плоскости обозначены крестиком.

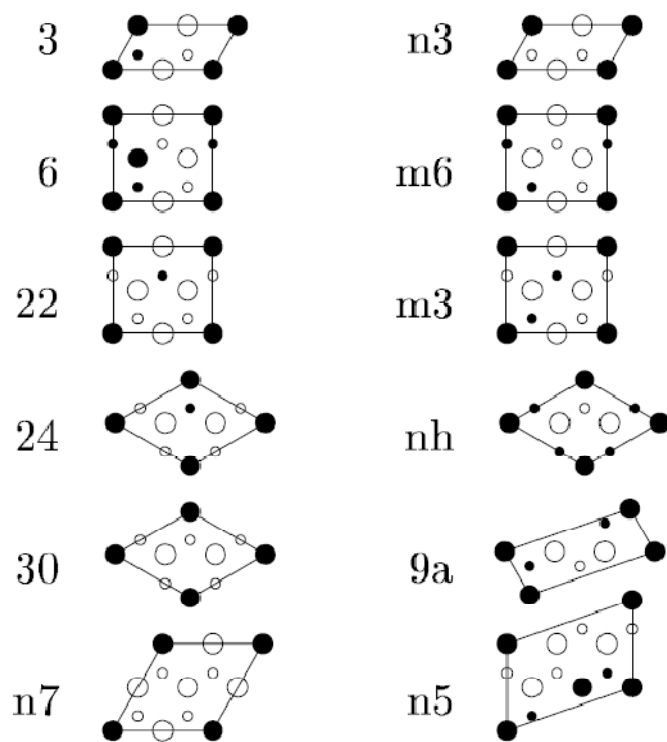


Рис. 5.4: ГПУ основные состояния и другие структуры в ГПУ (0001) проекции. Большие (малые) круги изображают атомы в плоскостях А (В) в ГПУ АВАВ штабелировании с периодом $1c$ в направлении c . Для структур с преобладанием Ag закрашенные (пустые) круги изображают атомы Al (Ag). За исключением моноклинной ('9a'), все структуры орторомбические (30 и 'n7' – гексагональные).

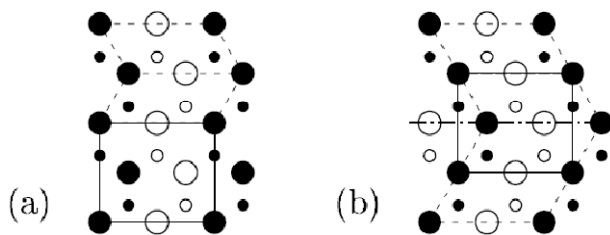


Рис. 5.5: Структура 6 как доменная граница в структуре 3. (a) Элементарная ячейка структуры 6 (сплошная линия), скомпонованная из двух элементарных ячеек структуры 3 (пунктир) различных ориентаций. (b) Доменная граница (штрих-пунктир) между двумя доменами структуры 3 разных ориентаций.

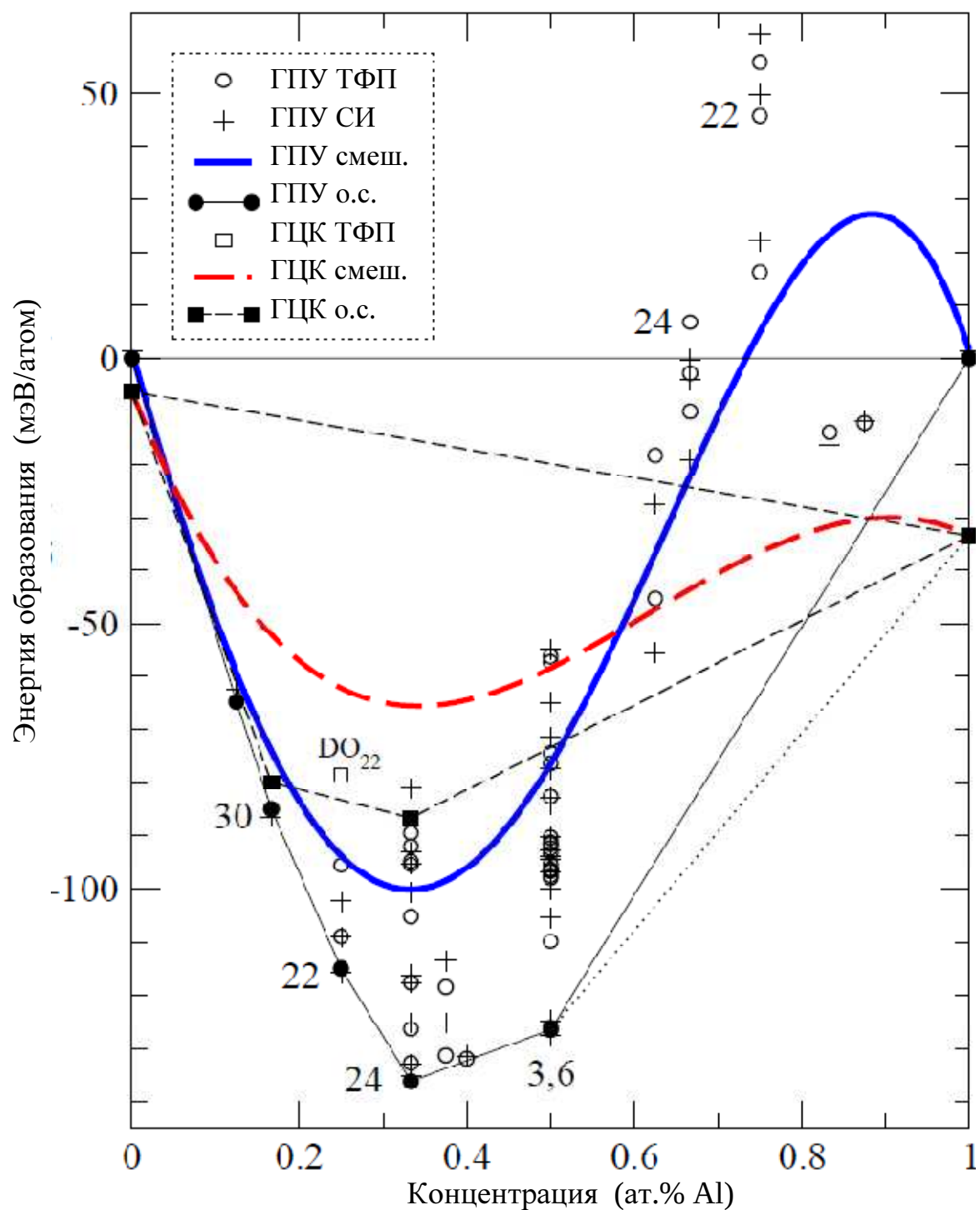


Рис. 5.6: Энергии образования ГПУ структур, перечисленных в таблице 5.1 (относительно метастабильных ГПУ Ag и Al), вычисленные с использованием теории функционала плотности [ТФП] (кружки) и воспроизведённые методом структурной инверсии [СИ] (кресты). Квадраты – первопринципные ТФП энергии ГЦК структур. Заполненные символы – основные состояния [о.с.]. Найденные из метода структурной инверсии энергии смешивания [смеш.] ГПУ и ГЦК случайных твердых растворов представлены соответственно как жирные синяя сплошная и красная пунктирная линии.

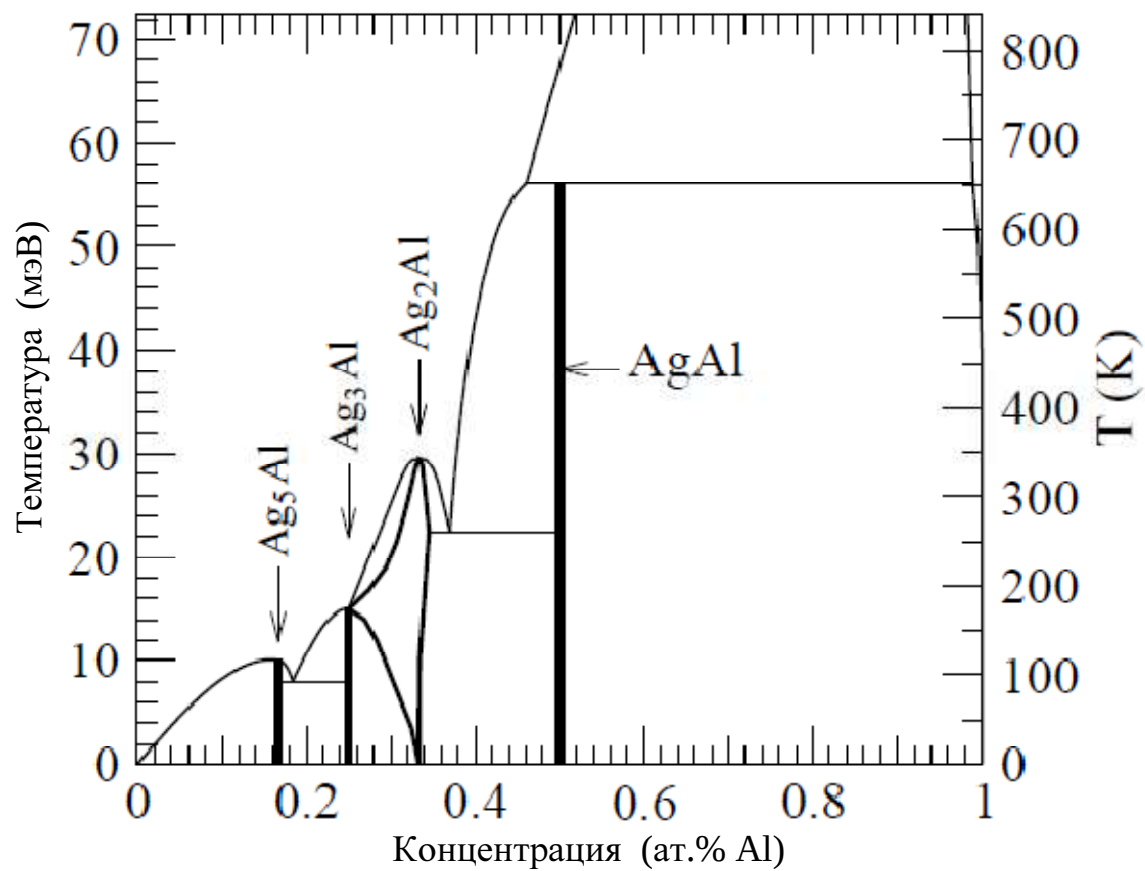


Рис. 5.7: Рассчитанная из первых принципов фазовая диаграмма метастабильного ГПУ сплава Ag–Al (состав-температура).

Глава 6. Заключение

Технологически важные и представляющие научную ценность сплавы и многокомпонентные системы обладают разнообразными интересными термодинамическими и энергетическими свойствами, такими как разделение фаз, осаждение, упорядочивание, и т.д. Эти многочисленные полезные свойства используются на благо общества, например, для упрочнения алюминиевых сплавов. В области многокомпонентных сплавов теория потенциально может предложить экспериментальной науке и промышленности предсказания и интеллектуальное руководство. Комбинирование расчётов электронной структуры из первых принципов и термодинамических методов обладает огромным предсказательным потенциалом.

Метод кластерного разложения быстро развивается как предсказательный интеллектуальный инструмент и все чаще используется для объединения расчётов электронной структуры из первых принципов и метода Монте-Карло для прогнозирования термодинамических свойств сплавов. Мы разработали новую методологию (представленную в виде набора правил, которые были численно запрограммированы) для построения оптимального усеченного кластерного разложения на основе известного набора структурных энергий.

Сначала мы показали важность этого нового подхода на примере ГЦК сплава Ni_3V и продемонстрировали хорошее согласие с экспериментом значений температуры фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами, параметров ближнего порядка и энергий. Мы показали, что погрешность температуры фазового перехода между упорядоченной и неупорядоченной фазами, предсказанной методом Монте-Карло на основе усеченного кластерного разложения, может быть оценена с помощью меры перекрёстной проверки, которая масштабируется как $1/\sqrt{N}$ при случайном выборе N репрезентативных структур, используемых в структурной инверсии.

Далее мы исследовали основное состояние и термодинамику ГПУ сплава Ag_2Al . Мы подтвердили что структура, предложенная Нейманом на основе эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей, действительно является основным состоянием, предсказали фазовый переход первого рода между упорядоченной и неупорядоченной фазами, вычислили термодинамический ближний и дальний порядок, и получили количественное согласие с рентгеновскими экспериментальными данными.

Из комбинации расчётов электронной структуры мы показали, что экспериментально наблюдаемые в просвечивающей или трансмиссионной электронной микроскопии метастабильные частицы γ' -осадка с химической модуляции вдоль ГПУ оси с имеют состав не Ag_2Al , но содержат больше алюминия, и таким образом возникла необходимость построения новой фазовой диаграммы сплава Al-Ag с ГПУ решёткой.

Мы предложили итерационную схему построения кластерного разложения, пригодного для поиска основных состояний и надёжного определения фазовых границ. С помощью этой итерационной схемы, мы построили фазовую диаграмму метастабильного

ГПУ сплава Al–Ag, проверили и подтвердили предложенное ранее основное состояние Ag_2Al и предсказали новое равновесное ГПУ основное состояние AgAl , которое важно при осаждении. Мы также вычислили энергии смешивания твёрдых растворов ГПУ сплава Al–Ag, сравнили их с аналогичными энергиями ГЦК сплава, и объяснили экспериментально наблюдаемый диапазон или спектр состава ГПУ γ -осадка.

В заключение, мы создали и внедрили пакет программ Монте-Карло на решётке с имплементацией кластерного разложения, который можно использовать также для моделирования сложных многокомпонентных сплавов и кристаллов с базисом, и предложили метод оптимального усечения кластерного разложения. Мы продемонстрировали жизнеспособность улучшенного метода кластерного разложения по взаимодействиям, сделали термодинамические предсказания для ГЦК Ni_3V и ГПУ Al–Ag, и показали мощь объединения и комбинирования нескольких подходов для решения сложных термодинамических задач.

Приложение А. Формализм ККР

Одной из фундаментальных проблем в электронно-структурной теории периодических кристаллов является расчёт энергии $E(k)$ волны Блоха с ограниченным волновым вектором k . В методе ККР, изобретённом Коррингой [24] и затем вариационно выведенным Коном и Ростокером [25], используется обратный порядок: сначала строится функция правильной периодичности, затем накладывается условие, что она должна удовлетворять уравнению Шрёдингера в окрестности произвольно выбранного атома. Вся задача нахождения распространяющихся решений уравнения Шрёдингера сильно упрощается после того как приближённый эффективный потенциал выбирается сферически симметричным внутри вписанной в атомный многоугольник сферы и постоянным (плоским) в пространстве между сферами. За свою форму, напоминающую лист для выпечки круглых сдобных булочек, этот состоящий из атомных сфер в плоском потенциале эффективный потенциал получил название “muffin-tin” (МТ), см. рис. А.

Наиболее привлекательной особенностью схемы ККР является то, что большая часть работы по расчёту энергетических зон состоит в расчете структурных констант, которые определены геометрией решётки и не зависят от атомных потенциалов. Остальной необходимой информацией являются только фазовые сдвиги η_l или логарифмические производные L_l решений уравнения Шрёдингера с заданным потенциалом $V(r)$ на поверхности вписанной сферы.

Первоначально выведенная для 3-мерного пространства теория ККР остаётся в силе для любого числа пространственных измерений, если правильно определить сферические гармоники и аккуратно разложить по ним волновые функции около центра каждого потенциала. Это замечательная особенность предоставляет возможность имитировать некоторые характеристики энергетических зон в упрощенной модели с уменьшенным числом измерений. Она была использована в [146] для представления одномерного аналога приближения самосогласованных потенциалов МТ.

Здесь предлагается обстоятельный вывод формализма ККР, обобщённого для произвольного числа пространственных измерений. Затем рассматривается простейшая одномерная модель металла и аналитически выводится его зонная структура.



Рис. А: “muffin tin” – оловянный лист для выпечки круглых булочек, давший название МТ потенциалу (см. раздел 2.1.1).

A.1 Вывод формализма ККР в N измерениях

Рассмотрим решётку из одинаковых ионов, находящихся в эквивалентных положениях,

$$r_s = \sum_{i=1}^N s_i \tau_i, \quad (\text{A.1})$$

где N – число пространственных измерений, τ_i – фундаментальные вектора решётки; $s_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Мы ищем бегущие решения уравнения Шрёдингера

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{A.2})$$

с периодическим эффективным потенциалом

$$V(r + r_s) = V(r), \quad (\text{A.3})$$

которые имеют ту же периодичность, что и потенциал, и удовлетворяют условию Блоха

$$\psi_k(r + r_s) = e^{ik \cdot r_s} \psi_k(r). \quad (\text{A.4})$$

Эти решения (блоховские волны) удовлетворяют граничным условиям в центральном многограннике, окружающем начало координат:

$$\psi_k(r^c) = e^{ik \cdot \tau_r} \psi_k(r), \quad (\text{A.5})$$

$$\partial \psi_k(r^c) / \partial n^c = e^{ik \cdot \tau_r} \partial \psi_k(r) / \partial n,$$

где r и r^c – сопряжённые точки на поверхности многогранника, $\tau_r = r - r^c$ – соединяющий их фундаментальный вектор трансляции решётки, k – волновой вектор решения.

Подход с использованием функций Грина

Уравнение (A.2) с условием (A.4) на волновую функцию можно сформулировать как интегральное уравнение

$$\psi(r) = \int_{\tau} G(r, r') V(r') \psi(r') dr', \quad (\text{A.6})$$

где τ – объём атомного многогранника. Функция Грина определяется уравнением

$$(-\nabla^2 - E)G(r, r') = -\delta(r - r'), \quad (\text{A.7})$$

и обладает свойством

$$G(r + r_s, r') = e^{ik \cdot r_s} G(r, r'), \quad (\text{A.8})$$

или, для сопряжённых граничных точек r и r^c

$$G(r^c, r') = e^{ik \cdot \tau_r} G(r, r') \quad (\text{A.9})$$

$$\partial G(r^c, r') / \partial n^c = -e^{ik \cdot \tau_r} \partial G(r, r') / \partial n,$$

Функция Грина может быть построена из решения однородного уравнения в виде плоской волны, соответствующего (A.7). Пусть K_s – вектор обратной решетки:

$$K_s \cdot \tau_i = 2\pi n, \quad (\text{A.10})$$

где $i = 1, \dots, N$ и N – целое число. Тогда явное выражение для G

$$G(r, r') = -\frac{1}{\tau} \sum_{K_s} \frac{\exp[i(K_s + k) \cdot (r - r')]}{(K_s + k)^2 - E}, \quad (\text{A.11})$$

эквивалентно

$$\begin{aligned} G(r, r') &= -\frac{1}{S_N} \sum_{r_s} e^{ik \cdot r_s} \frac{\exp(i\sqrt{E} |r - r' - r_s|)}{|r - r' - r_s|} \\ &= -\frac{1}{S_N} \sum_{r_s} e^{ik \cdot r_s} \frac{\cos(i\sqrt{E} |r - r' - r_s|)}{|r - r' - r_s|}, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

где S_N – площадь поверхности N -мерной единичной сферы ($S_3=4\pi$ при $N=3$), и выбирается положительный корень $\sqrt{E}$ при $E>0$ и $i\sqrt{-E}$ при $E<0$. Функция Грина эрмитова:

$$G(r, r') = G^*(r', r) \quad (\text{A.13})$$

Вариационный принцип

Интегральное уравнение (A.6) эквивалентно вариационному принципу

$$\delta\Lambda = 0 \quad (\text{A.14})$$

где

$$\Lambda = \int_{\tau} \psi^*(r) V(r) \psi(r) dr - \int_{\tau} \int_{\tau'} \psi^*(r) V(r) G(r, r') \psi(r') dr dr'. \quad (\text{A.15})$$

Зонная структура периодического кристалла

Можно взять пробную функцию в виде

$$\psi(r) = \sum_l c_l \phi_l(r). \quad (\text{A.16})$$

Тогда функционал (A.15) является квадратичной функцией коэффициентов c_l :

$$\Lambda = \sum_{l;l'} c_l^* \Lambda_{l;l'} c_{l'}. \quad (\text{A.17})$$

Условие стационарности (A.14) дает систему линейных уравнений, которая имеет решение только если её определитель равен нулю:

$$\det|\Lambda_{l;l'}| = 0. \quad (\text{A.18})$$

Этот определитель является функцией волнового вектора k и энергии E . Решения (A.18) составляют зонную структуру периодического кристалла.

МТ приближение

Вариационный принцип (A.14, A.15) является очень мощным инструментом. К сожалению входящие в него интегралы очень трудно посчитать. Первые практические результаты были получены для так называемого МТ потенциала (рис. A0), который сферически-симметричен внутри атомной сферы вокруг каждого атомного ядра (эти атомные сферы не должны пересекаться) и постоянен (плоский) вне сфер:

$$\begin{aligned} V(r) &= V(|r - r_s|) \text{ для } |r - r_s| \leq R_i; \\ &= V_0 = \text{const в остальных точках (вне сфер)}. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Можно сдвинуть нуль энергии так чтобы $V_0 = 0$. Тогда потенциал обращается в нуль при $r \geq R_i$, и из (A.15) следует, что вклады в Λ ненулевые только внутри сфер $r < R_i$, $r' < R_i$.

Возьмем пробную функцию для $r < R_i$, являющуюся решением уравнения Шрёдингера (A.2), в форме (следующие формулы даны для $N = 3$, но легко обобщаются для произвольного N)

$$\psi(r) = \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l C_{lm} R_l(|r|) Y_{lm}(r/|r|), \quad (\text{A.20})$$

где $Y_{lm}(r/|r|)$ – сферические гармоники для сферического угла – единичного вектора $(r/|r|)$ и $R_l(0)$ конечно, $R_l(R_i)=1$ и в 3-х измерениях определяется уравнением

$$\left(-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) R_l(r) = 0. \quad (\text{A.21})$$

Сумма (A.20) представляет собой точное решение для $N > 1$ при $L \rightarrow \infty$, однако в этом случае она не может практически использоваться в качестве пробной функции.

Выражение для Λ можно упростить, используя усеченную волновую функцию (A.20). Поскольку (A.20) является решением (A.2), можно исключить потенциал и использовать ∇^2 для преобразования объемных интегралов в поверхностные. Чтобы справиться должным образом с сингулярностями в G следует использовать предел при оценке Λ . Пусть

$$\Lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Lambda_\epsilon, \quad (\text{A.22})$$

где

$$\Lambda_\epsilon = \int_{r < R_i - 2\epsilon} dr \psi^*(r) V(r) \times \left(\psi(r) - \int_{r' < R_i - \epsilon} dr' G(r, r') \psi(r') \right). \quad (\text{A.23})$$

После подстановки $V(r) \psi(r) = (\nabla^2 + E) \psi(r)$ и частичной интеграции получается

$$\Lambda_\epsilon = \int_{r=R_i-2\epsilon} ds \left(\frac{\partial \psi^*(r)}{\partial r} - \psi^*(r) \frac{\partial}{\partial r} \right) \times \int_{r'=R_i-\epsilon} ds' \left(\psi(r') \frac{\partial}{\partial r'} G(r, r') - G(r, r') \frac{\partial}{\partial r'} \psi(r') \right). \quad (\text{A.24})$$

Теперь разложим по сферическим гармоникам плоские волны

$$e^{ik \cdot r} = S_N \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}(r/|r|) Y_{lm}^*(k/|k|), \quad (\text{A.25})$$

и (для $|r| < |r'|$)

$$-\frac{\exp(i\sqrt{E}|r-r'|)}{|r-r'|} = S_N \sqrt{E} \sum_{l,m} j_l(\sqrt{E}|r|) \times \times [n_l(\sqrt{E}|r'|) - i j_l(\sqrt{E}|r'|)] Y_{lm}(r/|r|) Y_{lm}^*(r'/|r'|) \quad (\text{A.26})$$

используем, чтобы разложить функции Грина по сферическим гармоникам

$$G(r, r') = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} [A_{lm;l'm'} j_l(\sqrt{E}|r|) j_{l'}(\sqrt{E}|r'|) + \sqrt{E} \delta_{ll'} \delta_{mm'} j_l(\sqrt{E}|r|) n_{l'}(\sqrt{E}|r'|)] \times Y_{lm}(r/|r|) Y_{l'm'}^*(r'/|r'|), \quad (\text{A.27})$$

где структурные константы

$$A_{lm;l'm'} = -\frac{1}{\tau} S_N^2 i^{(l-l')} \frac{1}{j_l(\sqrt{E}|r|) j_{l'}(\sqrt{E}|r'|)} \times \sum_s \frac{j_l(|K_s + k| \cdot |r|) j_{l'}(|K_s + k| \cdot |r'|)}{|K_s + k|^2 - E} - \sqrt{E} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_{l'}(\sqrt{E}|r'|)}{j_{l'}(\sqrt{E}|r|)}, \quad r < r' < R_i \quad (\text{A.28})$$

являются функциями от E и k и зависят от геометрии решётки;

$$j_l(x) = \sqrt{\pi/2x} J_{l+1/2}(x) \quad (\text{A.29})$$

$$n_l(x) = \sqrt{\pi/2x} J_{-l-1/2}(x)$$

— это соответственно сферические функции Бесселя и Неймана.

Подставляя (A.20 и A.27) в (A.24) и переходя к пределу $\epsilon \rightarrow 0$, получаем матричные элементы Λ :

$$\Lambda_{lm;l'm'} = (L_l j_l - j'_l) [(A_{lm;l'm'} j'_l + \sqrt{E} \delta_{ll'} \delta_{mm'} n'_l) - (A_{lm;l'm'} j_l + \sqrt{E} \delta_{ll'} \delta_{mm'} n_l) L_l], \quad (\text{A.30})$$

где

$$L_l = \frac{1}{R_l(|r|)} \frac{dR_l(|r|)}{dr} \Big|_{|r|=R_i}, \quad (\text{A.31})$$

$$j'_l = [dj_l(\sqrt{E} |r|)/dr]_{|r|=R_i}. \quad (\text{A.32})$$

Уравнение $\det|\Lambda_{lm;l'm'}| = 0$ (A.18) эквивалентно

$$\det|A_{lm;l'm'} + \sqrt{E} \delta_{ll'} \delta_{mm'} (n'_l - n_l L_l) / (j'_l - j_l L_l)| = 0. \quad (\text{A.33})$$

Оно содержит необходимую взаимосвязь между E и k , и может быть переписано в терминах фазовых сдвигов η_l . Действительно, рассмотрим потенциал рассеяния (A.19) одного атома ($r_s=0$). Тогда R_l , удовлетворяющие (A.21) при $r \leq R_i$, при $r > R_i$ имеют вид

$$R_l(|r|) = \cos \eta_l \cdot [j_l - \tan \eta_l n_l]. \quad (\text{A.34})$$

После взятия логарифмической производной и выполнения элементарных вычислений находим

$$\cot \eta_l = [n'_l(\sqrt{E} R_i) - n_l(\sqrt{E} R_i) L_l] / [j'_l(\sqrt{E} R_i) - j_l(\sqrt{E} R_i) L_l] \quad (\text{A.35})$$

Определяя новые структурные константы

$$G_{lm;l'm'} = (1/\sqrt{E}) A_{lm;l'm'} - i \delta_{ll'} \delta_{mm'},$$

получаем уравнение (2.9), впервые выведенное Коррингой [24]:

$$\det |G_{lm;l'm'} + \delta_{ll'} \delta_{mm'} (e^{i\eta_l} / \sin \eta_l)| = 0 \quad (\text{A.36})$$

A.2 Аналитическое решение одномерной модели ККР

Рассмотрим одномерную систему с гамильтонианом

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \sum_n v(x - na), \quad (\text{A.37})$$

где $v(x) = 0$ при $|x| > R_i$ и всюду $v(-x) = v(x)$. Потребуем $R_i < a/2$. Таким образом, получаем одномерный периодический МТ потенциал.

Определим “сферические гармоники” в одном измерении:

$$\begin{aligned} Y_0(x/|x|) &= 1/\sqrt{2}; \\ Y_1(x/|x|) &= 1/\sqrt{2} \operatorname{sign}(x). \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

В одном измерении у каждой функции есть только симметричная и антисимметричная части, поэтому имеется только две одномерных “сферических гармоники”. Также определим “функции Бесселя”:

$$\begin{aligned} j_l(x) &= \cos(x - l\pi/2), \quad l = 0, 1; \\ n_l(x) &= \sin(x - l\pi/2), \quad l = 0, 1; \\ h_l^+ &= e^{i(x - l\pi/2)} = j_l(x) + in_l(x). \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Рассмотрим один рассеивающий центр. Решение уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + v(x) - E\right)\psi(x) = 0 \quad (\text{A.40})$$

можно разложить по сферическим гармоникам:

$$\psi(x) = 2 \sum_{l=0,1} a_l R_l(\sqrt{E}|x|) Y_l(x/|x|), \quad (\text{A.41})$$

где для $|x| > R_i$, R_l можно выразить в терминах фазовых сдвигов (A.34):

$$R_l(\sqrt{E}|x|) = \cos \eta_l \cdot [j_l(\sqrt{E}|x|) - \tan \eta_l \cdot n_l(\sqrt{E}|x|)]. \quad (\text{A.42})$$

С другой стороны, используя разложение плоской волны

$$e^{ikx} = 2 \sum_{l=0,1} i^l j_l(|kx|) Y_l(x/|x|) Y_l(k/|k|) \quad (\text{A.43})$$

и разложение ψ на плоские волны для $|x| > R_i$ (где $|k| = \sqrt{E}$)

$$\psi(x) = e^{ikx} + 2 \sum_{l=0,1} f_l e^{i\sqrt{E}|x|} Y_l(x/|x|) \quad (\text{A.44})$$

и сравнивая (A.41) и (A.44), получаем

$$a_l = i^l e^{i\eta_l}, \quad (\text{A.45})$$

$$f_l = i^l e^{i\eta_l} \sin \eta_l. \quad (\text{A.46})$$

Амплитуда рассеяния f_l связана с t -матрицей на энергетической поверхности:

$$t(x, y) = v(x) \delta(x - y) + \int dz v(x) G_0(x, z) t(z, y). \quad (\text{A.47})$$

пропагатор свободных частиц можно разложить по сферическим гармоникам:

$$\begin{aligned} G_0(x, y) &= G_0(x - y) = (1/2i\sqrt{E}) e^{i\sqrt{E}|x-y|} = \\ &= (1/i\sqrt{E}) \sum_l j_l(\sqrt{E}|x_{<}|) h_l(\sqrt{E}|x_{>}|) Y_l(x) Y_l(y), \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

$$G_0(x - x' + y) = \sum_{l, l'} G'_{ll'} j_l(\sqrt{E}|x|) Y_l(x) j_{l'}(\sqrt{E}|x'|) Y_{l'}(x'), \quad (\text{A.49})$$

$$|x| < |x' - y|, \quad |x'| < |y| \quad \text{or} \quad |x'| < |x + y|, \quad |x| < |y|,$$

где

$$G'(y) = \frac{e^{i\sqrt{E}|y|}}{i\sqrt{E}} \begin{pmatrix} 1 & -i \operatorname{sign}(y) \\ i \operatorname{sign}(y) & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.50})$$

$$G'(k) = \frac{1}{i\sqrt{E}} \frac{1}{\cos \theta - \cos \phi} \begin{pmatrix} -(\cos \theta - \cos \phi) + i \sin \phi & \sin \theta \\ -\sin \theta & -(\cos \theta - \cos \phi) + i \sin \phi \end{pmatrix}. \quad (\text{A.51})$$

Здесь использованы обозначения $\phi = \sqrt{E}a$, $\theta = ka$. Разложение пропагатора свободной частицы (A.48) можно использовать для нахождения матричных элементов

$$t_{ll'}(E) = -\sqrt{E} e^{i\eta_l} \sin \eta_l \delta_{ll'} = t_l \delta_{ll'}. \quad (\text{A.52})$$

Таким образом получаем $f_l = -it_l/\sqrt{E}$.

Разлагая функцию Грина, которая удовлетворяет уравнению

$$(E - H)G(x, x') = \delta(x - x') \quad (\text{A.53})$$

по сферическим гармоникам, можно найти структурные константы, которые могут быть вставлены непосредственно в определитель ККР:

$$\det|t_l^{-1} - G_{ll'}(k)| = \frac{[\cot \eta_0 (\cos \theta - \cos \phi) - \sin \phi][\cot \eta_1 (\cos \theta - \cos \phi) - \sin \phi] - \sin^2 \theta}{E(\cos \theta - \cos \phi)^2} \quad (\text{A.54})$$

$$= \frac{\cos \theta (1 + \cot \eta_0 \cot \eta_1) + \cos \phi (1 - \cot \eta_0 \cot \eta_1) - \sin \phi (\cot \eta_0 + \cot \eta_1)}{E(\cos \theta - \cos \phi)}. \quad (\text{A.55})$$

Этот определитель имеет один нуль и один полюс. Корень одномерного уравнения ККР

$$\det|t_l^{-1} - G_{ll'}(k)| = 0 \quad (\text{A.56})$$

может быть найден аналитически и имеет вид

$$k = \theta/a = \frac{1}{a} \cos^{-1} [\cos(\sqrt{E}a + \eta_0 + \eta_1) / \cos(\eta_0 - \eta_1)] \quad (\text{A.57})$$

Теперь мы можем имитировать в одном измерении поведение резонансного рассеяния, типичное для 3-мерных переходных металлов. Модель имеет плавно меняющийся η_0 и резонансный фазовый сдвиг η_1 ($l=1$), аналогичный типичному для переходных металлов d -резонансу:

$$\tan \eta_0(E) = \lambda/(2\sqrt{E}) \quad (\text{A.58})$$

$$\tan \eta_1(E) = \Gamma/(E_1 - E) - \Gamma/E_1 \quad (\text{A.59})$$

Выбранные формы удовлетворяют условиям

$$\eta_0(E = 0) = \pi/2, \quad \eta_1(E = 0) = 0 \quad (\text{A.60})$$

При подстановке фазовых сдвигов (A.58 и A.59) в (A.57), получаем зонную структуру, показанную на рис. A1. Легко заметить, что орбиты гибридизированы и около резонансной энергии E_1 имеется щель. Эти гибридизированные зоны очень похожи на зоны Δ_1 в ОЦК переходных металлах.

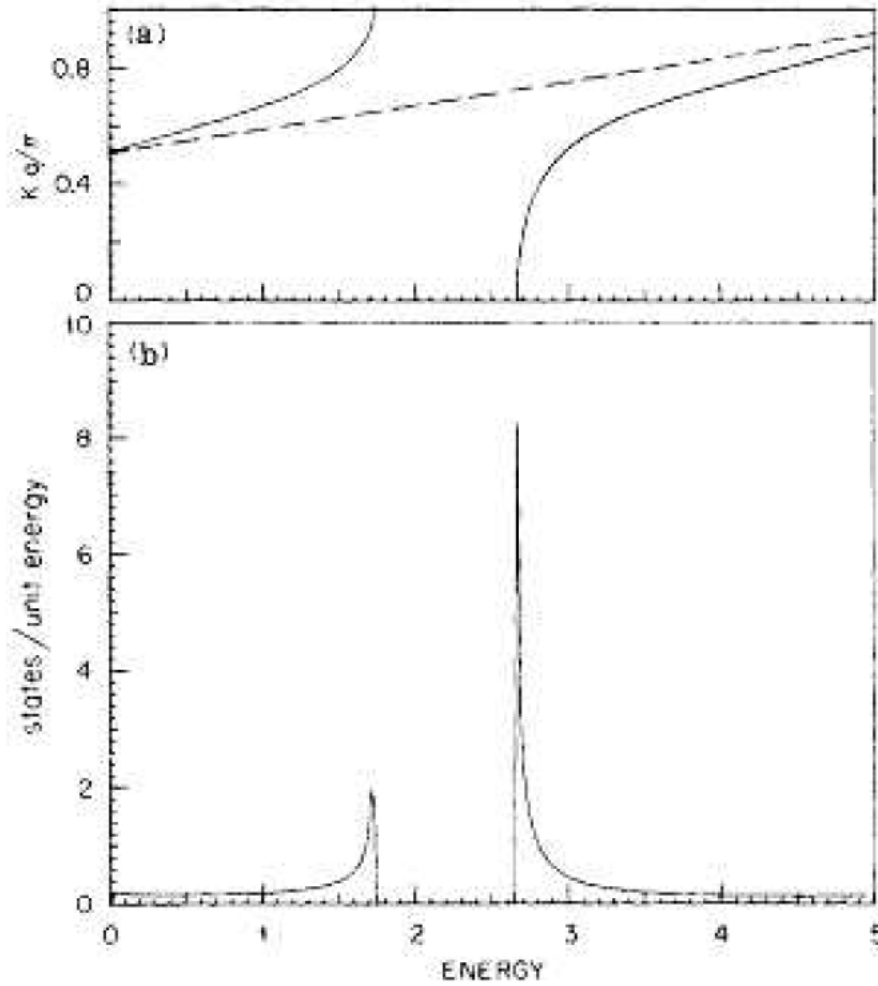


Рис. А.1: Энергетические зоны для одномерной модели переходного металла.
 (а) Сплошная линия для $\lambda=2.0$, $E_1=2.05$, $\Gamma=0.5$. Пунктир – для $\lambda=2.0$ и $\delta(E)=0$.
 (б) Плотность состояний: производная сплошной линии (а).
 Рисунок воспроизведён из работы [146].

Литература

- [1] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, A.V. Smirnov, “Structure and stability of hcp bulk and nano-precipitated Ag_2Al ,” *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 2443-2459, 2002.
- [2] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, “Predicted hcp Ag-Al metastable phase diagram, equilibrium ground states, and precipitate structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 6, p. 064104, 2003.
- [3] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, “Reliable first-principles alloy thermodynamics via truncated cluster expansions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 255702, 2003.
- [4] J.W. Gibbs, “On the equilibrium of heterogeneous substances,” *Trans. Connect. Acad. Sci.*, vol. 3, pp. 108-248 and 343-524, 1876.
- [5] Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Статистическая физика. Часть 1. — Издание 5-е. — М.: Физматлит, 2003. — 616 с. — («Теоретическая физика», том V). — ISBN 5-9221-0054-8
- [6] M. Hillert, “Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: a thermodynamic basis.” Cambridge University Press, 1998.
- [7] A. Bravais, “Etudes cristallographiques.” Académie des Sciences, Paris, France, 1849.
- [8] W.H. Bragg, W.L. Bragg, “The diffraction of X-rays by crystals,” in *Nobel Lectures in Physics 1901-1921*, vol. 1, pp. 370-382, Elsevier, 1964. Nobel Prize in Physics 1915 for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays. Nobel Lecture by W.L. Bragg on September 6, 1922.
- [9] Ашкрофт Н., Мермин Н. — Физика твердого тела (в 2х томах). — М.: Мир, 1979. (N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976).

- [10] J.P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. John Wiley & Sons, 1994.
- [11] J.M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, vol. 21, p. 24, 1950.
- [12] B.E. Warren, *X-ray diffraction*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley, 1969. (Reprinted version: New York: Dover, 1990).
- [13] J.M. Cowley, *Diffraction Physics*. Amsterdam: Elsevier, 1975. (2nd ed.: North Holland, 1984).
- [14] J.D. Althoff, D.D. Johnson, F.J. Pinski, "Incommensurate and commensurate ordering in the ternary Cu-Ni-Zn system," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 1, pp. 138-141, 1995.
- [15] J.D. Althoff, D.D. Johnson, F.J. Pinski, J.B. Staunton, "Electronic origins of ordering in multicomponent metallic alloys: application to the Cu-Ni-Zn system," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 16, pp. 10610-25, 1996.
- [16] D.D. Johnson, J.B. Staunton, F.J. Pinski, "Computation of diffuse intensities in alloys," in *Methods in Materials Research* (E.N. Kaufmann, ed.), John Wiley & Sons, 2001.
- [17] M. von Laue, "Concerning the detection of X-ray interferences," in *Nobel Lectures in Physics 1901-1921*, vol. 1, pp. 347-355, Elsevier, 1964. Nobel Prize in Physics 1914 for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals. Nobel Lecture on November 12, 1915.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864-B871, 1964.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133-1138, 1965.
- [20] W. Kohn, "Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 5, pp. 1253-1266, 1999.
- [21] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density functional theory : an approach to the quantum many-body problem*. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1990.

- [22] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [23] R.O. Jones, O. Gunnarson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 689-746, 1989.
- [24] J. Korringa, "On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal," *Physica*, vol. 13, no. 6-7, pp. 392-400, 1947.
- [25] W. Kohn, N. Rostoker, "Solution of the Schrodinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium," *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 5, pp. 1111-1120, 1954.
- [26] H.L. Skriver, *The LMTO Method*. New York: Springer, 1984.
- [27] O.K. Andersen, O. Jepsen, "Explicit, first-principles tight-binding theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 27, p. 2571, 1984.
- [28] O.K. Andersen, O. Jepsen, D. Glotzel, "Canonical description of the band structures of metals," in *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"* (F. Bassani, F. Fumi, M.P. Tosi, ed.), vol. LXXXIX of *Highlights of Condensed-Matter Theory*, pp. 59-176, North-Holland, Amsterdam, 1985.
- [29] O.K. Andersen, A.V. Postnikov, S.Y. Savrasov, "The muffin-tin orbital point of view," in *Applications of Multiple Scattering Theory to Material Science* (W.H. Butler, P.H. Dederichs, A. Gonis, R.L. Weaver, ed.), vol. 253 of *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, pp. 37-70, 1992. MRS Symposium (Boston, Massachusetts, USA), December 2-5, 1991.
- [30] G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. RC 558-561, 1993.
- [31] G. Kresse. PhD thesis, Technische Universitat Wien, 1993.
- [32] G. Kresse, J. Furthmuller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mat. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15-50, 1996.

- [33] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” Phys. Rev. B, vol. 54, pp. 11169-11186, 1996.
- [34] P. Soven, “Coherent-potential model of substitutional disordered alloys,” Phys. Rev., vol. 156, no. 3, pp. 809-813, 1967.
- [35] B.L. Györffy, “Coherent-potential approximation for nonoverlapping-muffin-tin-potential model of random substitutional alloys,” Phys. Rev. B, vol. 5, no. 6, pp. 2382-2384, 1972.
- [36] J.S. Faulkner, G.M. Stocks, “Calculating properties with the coherent-potential approximation,” Phys. Rev. B, vol. 21, no. 8, pp. 3222-3244, 1980.
- [37] D.D. Johnson, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, B.L. Gyortfy, G.M. Stocks, “Density-functional theory for random alloys: Total energy within the coherent-potential approximation,” Phys. Rev. Lett., vol. 56, no. 19, pp. 2088-2091, 1986.
- [38] D.D. Johnson, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, B.L. Gyortfy, G.M. Stocks, “Total-energy and pressure calculations for random substitutional alloys,” Phys. Rev. B, vol. 41, pp. 9701-9716, 1990.
- [39] D.D. Johnson, F.J. Pinski, “Inclusion of charge correlations in calculations of the energetics and electronic structure for random substitutional alloys,” Phys. Rev. B, vol. 48, pp. 11553-11560, 1993.
- [40] S. Lundqvist, N. March, Theory of the inhomogeneous electron gas. New York: Plenum, 1983.
- [41] D.M. Ceperley, B.J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” Phys. Rev. Lett., vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [42] B.L. Gyorffy, M.J. Stott, Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys. New York: Academic Press, 1973.
- [43] J. Staunton, B.L. Gyortfy, G.M. Stocks, J. Wadsworth, “The static, paramagnetic, spin susceptibility of metals at finite temperatures,” J. Phys. F: Met. Phys., vol. 16, pp. 1761-1788, 1986.

- [44] J. Staunton, D.D. Johnson, F.J. Pinski, “Compositional short-range ordering in metallic alloys: Band-filling, charge-transfer, and size effects from a first-principles all-electron Landau-type theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 3, pp. 1450-1472, 1994.
- [45] D.D. Johnson, J. Staunton, F.J. Pinski, “First-principles all-electron theory of atomic short-range ordering in metallic alloys: $D0_{22}$ - versus $L1_2$ -like correlations,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 3, pp. 1473-1488, 1994.
- [46] D.D. Johnson, The electronic and energetic study of magnetic, random substitutionally disordered FeNi alloys. PhD thesis, University of Cincinnati, 1985.
- [47] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., К теории сверхпроводящих сплавов. I. Электродинамика сплавов при абсолютном нуле, *ЖЭТФ*, 35(6), с. 1558-1571 (1958) [A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, “On the theory of superconducting alloys, 1. The electrodynamics of alloys at absolute zero,” *Sov. Phys. JETP* 8, 1090 (1959)].
- [48] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Сверхпроводящие сплавы при температурах выше абсолютного нуля, *ЖЭТФ*, 36(1), с. 319-320 (1959). [A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, “Superconducting alloys at finite temperatures,” *Sov. Phys. JETP* 9, 220 (1959)].
- [49] Горьков Л.П., К теории сверхпроводящих сплавов в сильном магнитном поле вблизи критической температуры, *ЖЭТФ*, 37, с. 1407 (1959). [L.P. Gorkov, “Theory of superconducting alloys in a strong magnetic field near the critical temperature,” *Sov. Phys. JETP* 10, 998-1004 (1960)].
- [50] P.W. Anderson, “Theory of dirty superconductors,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 11, pp. 26-30, 1959.
- [51] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field,” *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, pp. 89-110 and 111-132, 1928.
- [52] V. Fock, “Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorper-problems,” *Z. Phys.*, vol. 61, pp. 126-148, 1930; *ibid.* 62, 795 (1930).
- [53] Горьков Л.П., Калугин П.А., Необычная сверхпроводимость и дефекты, *Письма в ЖЭТФ*, 41 (5), с. 208-210 (1985) [L.P. Gor'kov, P.A. Kalugin, Defects and an unusual superconductivity, *JETP Lett.*, 41 (5), 253-255 (1985)].

- [54] A.M. Martin, G. Litak, B.L. Gyorffy, J.F. Annett, K.I. Wysokynski, "Coherent potential approximation for d-wave superconductivity in disordered systems," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 7523-7535, 1999.
- [55] D.D. Johnson, M. Asta, "Energetics of homogeneously-random fcc Ag-Al alloys: a detailed comparison of computational methods," *Comp. Mat. Sci.*, vol. 8, pp. 54-63, 1997.
- [56] M. Asta, D.D. Johnson, "Thermodynamics properties of fcc-based Ag-Al alloys," *Comp. Mat. Sci.*, vol. 8, pp. 64-70, 1997.
- [57] D.D. Johnson, A.V. Smirnov, J.B. Staunton, F.J. Pinski, W.A. Shelton, "Temperature-induced configurational excitations for predicting thermodynamic and mechanical properties of alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 18, pp. R11917-920, 2000.
- [58] H.L. Skriver, "Crystal structure from one-electron theory," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 4, pp. 1909-1923, 1985.
- [59] K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, "Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 8, p. 5253, 1986.
- [60] N.E. Christensen, S. Satpathy, "Pressure-induced cubic to tetragonal transition in CsI," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 6, pp. 600-603, 1985.
- [61] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 7892, 1990.
- [62] G. Kresse, J. Hafner, "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements," *J. Phys. C: Condens. Matter*, vol. 6, no. 40, 1994.
- [63] M.P. Teter, M.C. Payne, and D.C. Allan, "Solution of Schrodinger's equation for large systems," *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 12255-12263, 1989.
- [64] D.M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee, "Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B₁₂C₃," *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 1394-1403, 1990.

- [65] E.R. Davidson, *Methods in Computational Molecular Physics*, vol. 113 of Series C, p. 95. Plenum, New York: NATO Advanced Study Institute, 1983.
- [66] B. Liu, in *Report on Workshop "Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods"* (C. Moler and I. Shavitt, eds.), p. 49, Lawrence Berkley Lab., Univ. of California, 1978.
- [67] P. Pulay, "Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration," *Chem. Phys. Letters*, vol. 73, no. 2, pp. 393-398, 1980.
- [68] D.D. Johnson, "Modified broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 12807-12813, 1988.
- [69] S. Blügel. PhD thesis, RWTH Aachen, 1988.
- [70] R. Car, M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 22, pp. 2471-2474, 1985.
- [71] E. Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus*. PhD thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Hamburgischen Universität, Hamburg, 1924.
- [72] E. Ising, "Beitrag zur theorie des ferromagnetismus," *Zeitschrift fur Physik*, vol. 31, pp. 253-258, 1925.
- [73] R. Kikuchi, "A theory of cooperative phenomena," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 6, pp. 988-1003, 1951.
- [74] J.M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias, "Generalized cluster description of multicomponent systems," *Physica A*, vol. 128, pp. 334-350, 1984.
- [75] D. de Fontaine, "Cluster approach to order-disorder transformations in alloys," *Solid State Phys.*, vol. 47, pp. 33-176, 1994.
- [76] A. Zunger, in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* (P.E.A. Turchi, A. Gonis, ed.), p. 361, Plenum, New York, 1994. *Proceedings of Advanced Study Institute on Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, held June 21-July 3, 1992, Rhodes, Greece.

- [77] D.D. Johnson, "Phase stability in alloys from density-functional methods," in Encyclopedia of Materials: Science and Technology (K.H.J. Buschow et al., ed.), New York: Elsevier, 2001.
- [78] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A.M. Teller, E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," J. Chem. Phys., vol. 21, p. 1087, 1953.
- [79] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, L.Q. Chen, "Multiscale modeling of precipitate microstructure evolution," Phys. Rev. Lett., vol. 88, no. 12, p. 125503, 2002.
- [80] C. Wolverton, V. Ozolins, "Entropically favored ordering: The metallurgy of Al₂Cu revisited," Phys. Rev. Lett., vol. 86, pp. 5518-5521, 2001.
- [81] V. Ozolins, M. Asta, "Large vibrational effects upon calculated phase boundaries in Al-Sc," Phys. Rev. Lett., vol. 86, pp. 448-451, 2001.
- [82] A. Van der Ven, G. Ceder, M. Asta, P.D. Tepesch, "First-principles theory of ionic diffusion with nondilute carriers," Phys. Rev. B, vol. 64, p. 184307, 2001.
- [83] R. Drautz, H. Reichert, M. Fhnle, H. Dosch, J .M. Sanchez, "Spontaneous $L1_2$ order at Ni₉₀Al₁₀ (110) surfaces: An X-ray and iirst-principles-calculation study," Phys. Rev. Lett., vol. 87, p. 236102, 2001.
- [84] B.D. Krack, V. Ozolins, M. Asta, I. Daruka, ""Devil's staircases" in bulk-immiscible ultrathin alloy films," Phys. Rev. Lett., vol. 88, no. 18, p. 186101, 2002.
- [85] G.L.W. Hart, A. Zunger, "Origins of nonstoichiometry and vacancy ordering in Sc_{1-x}□_xS," Phys. Rev. Lett., vol. 87, p. 275508, 2001.
- [86] S. Müller, A. Zunger, "First-principles predictions of yet-unobserved ordered structures in the Ag-Pd phase diagram," Phys. Rev. Lett., vol. 87, p. 165502, 2001.
- [87] J.M. Sanchez, "Cluster expansions and the configurational energy of alloys," Phys. Rev. B, vol. 48, no. 18, pp. 14013-15, 1993.
- [88] C. Wolverton, A. Zunger, "Long- versus short-range order in Ni₃V and Pd₃V alloys," Phys. Rev. B, vol. 49, no. 22, pp. 16058-61, 1994.

- [89] H. Okamoto, ed., Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park, OH 44073, USA: ASM International, 2000.
- [90] C. Wolverton, A. Zunger, "First-principles theory of short-range order, electronic excitations, and spin polarization in Ni_3V and Pd_3V alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 12, pp. 8813-8828, 1995.
- [91] Z. Lu, A. Zunger, "Unequal wave vectors in short- versus long-range ordering in intermetallic compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 10, pp. 6626-6636, 1994.
- [92] A. Finel, M. Barrachin, R. Caudron, A. Francois, "Effective pairwise interactions in Ni_3V ," in *Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives* (J.S. Faulkner, R.G. Jordan, ed.), vol. 256 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, pp. 215-224, Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [93] M. Barrachin, A. Finel, R. Caudron, A. Pasturel, A. Francois, "Order and disorder in Ni_3V : Effective pair interactions and the role of electronic excitations," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 17, p. 12980, 1994.
- [94] M.E. Arroyo y de Dompablo, C. Marianetti, A. Van der Ven, G. Ceder, "Jahn-Teller mediated ordering in layered LiMO_2 compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 14, pp. 144107-9, 2001.
- [95] M. Asta, C. Wolverton, D. de Fontaine, and H. Dreyssé, "Effective cluster interactions from cluster-variation formalism 1," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 10, pp. 4907-4913, 1991.
- [96] C. Wolverton, M. Asta, H. Dreyssé, and D. de Fontaine, "Effective cluster interactions from cluster-variation formalism 2," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 10, pp. 4914-4924, 1991.
- [97] A. van de Walle and G. Ceder, "Automating first principles phase diagram calculations," *J. of Phase Equilibria*, vol. 23, no. 4, pp. 348-359, 2002.
- [98] M. Stone, "Cross-validatory choice and assessment of statistical predictions," *J. Roy. Stat. Soc. B Met.*, vol. 36, p. 111, 1974.

- [99] D.M. Allen, "The relationship between variable selection and data augmentation and a method for prediction," *Technometrics*, vol. 16, no. 1, pp. 125-127, 1974.
- [100] D.M. Allen, "Mean square error of prediction as a criterion for selecting variables," *Technometrics*, vol. 13, no. 3, pp. 469-481, 1971.
- [101] K.-C. Li, "Asymptotic optimality for Cp, CL cross-validation and generalized cross-validation: discrete index set," *Annals of Statistics*, vol. 15, no. 3, pp. 958-975, 1987.
- [102] J.-H. Xu, T. Oguchi, A.J. Freeman, "Crystal structure, phase stability, and magnetism in Ni₃V," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 13, pp. 6940-43, 1987.
- [103] S. Pei, T.B. Massalski, "Phase stabilities of the Co₃Ti and Ni₃V alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 9, pp. 5767-5770, 1989.
- [104] W. Lin, J.-H. Xu, A.J. Freeman, "Electronic structure, cohesive properties, and phase stability of Ni₃V, Co₃V, and Fe₃V," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 19, pp. 10863-10871, 1992.
- [105] R. Caudron, F. Solal, A. Finel, "Phase diagrams and diffuse neutron scattering," *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, pp. 697-702, Novembre 1989.
- [106] R. Caudron, M. Sarfati, M. Barrachin, A. Finel, F. Ducastelle, F. Solal, "In situ diffuse scattering on neutrons in alloys and application to phase diagram determination," *J. Phys. I France*, vol. 2, pp. 1145-1171, 1992.
- [107] M. Barrachin, Contribution a l'étude de l'ordre local dans le systeme nickel-vanadium par diffusion diffuse de neutrons. Ph.D. thesis, Université Paris XI-Orsay, 1993.
- [108] Кривоглаз М.А., Смирнов А.А., Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. [M. Krivoglaz, A. Smirnov, *The Theory of Order and Disorder in Alloys*. London: Mc-Donald, 1964].
- [109] P.C. Clapp and S.C. Moss, "Correlation functions of disordered binary alloys," *Phys. Rev.*, vol. 142, no. 2, pp. 418-427, 1966.
- [110] D.M.R. Hultgren, P.D.Desai, K.Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973.

- [111] M. Asta, J.J. Hoyt, "Thermodynamics properties of coherent interfaces in fcc-based Ag-Al alloys: a first-principles study," *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 1089-96, 2000.
- [112] J. T. B. Schönfeld, G. Kostorz, "Short-range order and pair potentials in Au-Ag," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 2, pp. 613-621, 1992.
- [113] V. Ozolins, C. Wolverton, A. Zunger, "Cu-Au, Ag-Au, Cu-Ag, and Ni-Au intermetallics: First-principles study of temperature-composition phase diagrams and structures," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 11, pp. 6427-6443, 1998.
- [114] V. Ozolins, C. Wolverton, A. Zunger, "First-principles theory of vibrational effects on the phase stability of cu-au compounds and alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 10, pp. R5897-R5900, 1998.
- [115] C. Wolverton, A. Zunger, "Ni-Au: A testing ground for theories of phase stability," *Comp. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 107-121, 1997.
- [116] J.M. Howe, U. Dahmen, R. Gronsby, "Atomic mechanisms of precipitate plate growth," *Phil. Mag. A*, vol. 56, pp. 31-61, 1987.
- [117] K.T. Moore, J.M. Howe, "Characterization of plate-shaped precipitates in an Al-4.2 at.% Ag alloy – growth kinetics, solute field, composition and modeling," *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 4083-98, 2000.
- [118] J.E. Gragg, Jr. and J.B. Cohen, "The structure of Guinier-Preston zones in aluminum-5 at.% silver," *Acta Metall.*, vol. 19, pp. 507-519, 1971.
- [119] H. Axon, W. Hume-Rothery, "The lattice spacing of solid solutions of different elements in aluminium," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 193, p. 1, 1948.
- [120] J.P. Neumann, "Determination of the ordering in the intermetallic compound Ag_2Al ," *Acta Metall.*, vol. 14, pp. 505-511, 1966.
- [121] Y. Kitano, K. Fujuwara, H. Kamiyashita, Y. Komura, "Short range order diffuse scattering from ζ -phase Ag-Al," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 48, no. 2, p. 464, 1980.

- [122] S-Y. Yu, B. Schönfeld, G. Kostorz, "Order and disorder in Ag-rich Ag-Al single crystals," in Japan Institute of Metals Proceedings of the International Conference on Solid-State Phase Transformations'99 (JIMIC-3), Part 1 (K.O.M. Koiwa, T. Miyazaki, eds.), Kyoto, Japan, pp. 37-40, 1999.
- [123] S-Y. Yu, B. Schönfeld, G. Kostorz, "Diffuse X-ray scattering of Ag-13.4 at.% Al," Phys. Rev. B, vol. 56, no. 14, pp. 8535-8541, 1997.
- [124] G.L. Rohrer, R.W. Hyland, Jr., M.E. McHenry, J .M. MacLaren, "First principles calculations of Ag₂Al stability and electronic properties," Acta Metall. Mater., vol. 43, no. 5, pp. 2097-2102, 1995.
- [125] U. von Barth, L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: 1," J. Phys. C: Solid State Phys., vol. 5, pp. 1629-1645, 1972.
- [126] J.P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," Phys. Rev. B, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [127] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Phys. Rev. B, vol. 13, no. 12, pp. 5188-5192, 1976.
- [128] R. McCormack, M. Asta, D. de Fontaine, G. Garbulsky, G. Geder, "hcp Ising model in the cluster-variation approximation," Phys. Rev. B, vol. 48, no. 10, pp. 6767-80, 1993.
- [129] J.W.D. Connolly, A.R. Williams, "Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys," Phys. Rev. B, vol. 27, pp. 5169-5172, 1983.
- [130] G. Bichara, S. Grusius, G. Inden, "Monte Carlo analysis of order-disorder reactions in binary alloys with hexagonal structure," Physica B, vol. 179, pp. 221-230, 1992.
- [131] S-Y. Yu *et al.*, to be published.
- [132] B. Schönfeld, private communication.
- [133] G. Wolverton, A. Zunger, B. Schönfeld, "Invertible and non-invertible alloy Ising problems," Solid State Comm., vol. 101, no. 7, pp. 519-523, 1997.

- [134] J.M. Howe, private communication.
- [135] K.T Moore, W.C. Johnson, J .M. Howe, H.I. Aaronson, D.R. Veblen, "On the interaction between Ag-depleted zones surrounding γ plates and spinodal decomposition in an Al-22 at.% Ag alloy," *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 943-956, 2002.
- [136] S.B. Quadri, C. Kim, M. Yousuf, "X-ray reflectivity of ion-beam-deposited Ag/Al multilayers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 190, pp. 817-820, 2002.
- [137] M.A. Mahmoud, "Transient and steady state creep of Al-10 wt.% Ag and Al-22 wt.% Ag alloys containing γ' and γ -precipitates," *Physica Status Solidi A*, vol. 186, pp. 143-152, 2001.
- [138] A.P. Onanko, N.P. Kulish, N.A. Mel'nikova, P.A. Makshnyuk, P.V. Petrenko, "Influence of the ordering on the relaxation processes in Ag-Al alloys," *Metallofiziya*, vol. 21, no. 10, pp. 40-43, 1999.
- [139] A.J. McAlister, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, no. 6, pp. 526-533, 1987.
- [140] G.I. Petrenko, "Über Silber-Aluminiumlegierungen," *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 46, p. 49, 1905.
- [141] Петренко Г.И., *Журнал русского физ.-хим. общества*, том 46, с. 176, 1914 год. [*J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, vol. 46, p. 176 (1914)].
- [142] J .D. Mote, K. Tanaka, J.E. Dorn, "Effect of temperature on yielding in single crystal of the hexagonal Ag-Al intermetallic phase," *Met. Soc. of AIME Trans.*, vol. 221, no. 4, pp. 858-866, 1961. [IER reports: Series 156, no.1, (Berkeley: Materials Research Laboratory, Institute of Engineering Research, University of California, 1960)].
- [143] R.R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973.

- [144] C. Wolverton, X.-Y. Yan, R. Vijayaraghavan, V. Ozolins, “Incorporating first-principles energetics in computational thermodynamics approaches,” *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 2187-2197, 2002.
- [145] Евсюков В.А., Постников В.С., Шаршаков И.М., *Физика металлов и металловедение*, 32 (2), с. 431-433, 1971. [V.A. Yevsyukov, V.S. Postnikov, I.M. Sharshakov, “Phase transformations in the compound Ag_3Al ,” *Fiz. Met. Metalloved. [Phys. Met. Metallogr. (USSR)]*, vol. 32 (2), pp. 431-433 (1971)].
- [146] W.H. Butler, “One-dimensional model for transition metals and their alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 2, pp. 468-478, 1976.

Автобиография

Николай Андреевич Заркевич родился в СССР в 1973 году. Он провел свое счастливое детство на Украине и в Монголии, где ходил в начальную и среднюю школу. В 1990 году окончил Киевскую физико-математическую школу-интернат при КГУ (ныне Український фізико-математичний ліцей Київського національного університету імені Тараса Шевченка) с серебряной медалью. Будучи победителем Всесоюзных олимпиад по физике в 1988, 1989 и 1990 годах и кандидатом на международную олимпиаду по физике в 1990 году, был принят в Московский физико-технический институт (МФТИ, лучший ВУЗ по физике в СССР) без вступительных экзаменов. Обучаясь в МФТИ, также вёл научные исследования в институте теоретической и экспериментальной физики (ИТЭФ) в Москве. После получения степени бакалавра по физике в 1994 году, продолжил учебу в МФТИ и начал исследования в секторе калибровочных теорий и гравитации в лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне. В 1996 году построил гамильтонов формализм для сферически-симметричной гравитации и получил престижный красный диплом МФТИ и степень магистра по теоретической физике с отличием. Кроме того, по решению совета Учебно-научного центра (УНЦ) был награждён сертификатом об успешном выполнении учебной программы УНЦ ОИЯИ и получении расширенной профессиональной подготовки по теоретической физике. Также за научные достижения был удостоен стипендии Сороса в 1994-95 и 1996 годах. В августе 1997 года приехал в город Урбана штата Иллинойс в США продолжать обучение в аспирантуре на физическом факультете университета Иллинойса в Урбане-Шампейн. В 1998 году начал работать с профессором Д.Д. Джонсоном в областях теоретической физики твёрдого тела и вычислительного материаловедения. За успехи в учёбе и научных исследованиях получил множество наград и стал членом почётного общества ФКФ в 2001 году.