

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.72.jd, 61.72.Yx, 64.60.Cn, 65.40.gd, 81.30.Hd, 81.30.Kf

Високотемпературні ентропійні ефекти у тетрагональності впорядкованого розчину втілення–заміщення на основі ОЦТ-металу

К. Г. Левчук, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Для з'ясування основних рис симетрійно-енергетичного та структурно-ентропійного аспектів взаємочину домішки та розчинника розвинуто конфігураційний модель бездифузійного утворення «гібридного» твердого розчину втілення–заміщення $Me-X$, в якому взаємодійні атоми неметалу X можуть займати як октаедричні міжвузловини, так і вузли ОЦК(Т)-ґратниці металу (Me) з вакансіями. Враховано дискретну (атомарно-кристалічну) будову ґратниці, анізотропію пружності, а також деформаційні («розмірні» тощо) та «блокувальні» ефекти у міжатомових взаємодіях. Розглядається найпростіший приклад стопу, що є ізоструктурним нестехіометричному ОЦТ-Fe-N-мартенситу, максимально впорядкованому за структурним типом фази α'' -Fe₁₆N₂, але з атомами X у октаедричних міжвузловинах і на вузлах ОЦТ- Me . Використано адекватний набір температуро- та концентраційно-залежних мікроскопічних енергетичних параметрів міжатомових взаємодій у такому розчині задля відповідей на наступні два запитання. (1) З якими особливостями можуть змінюватися у разі підвищення температури відносна концентрація атомів X у октаедричних міжвузловинах ОЦТ- Me , а тому й ступінь його тетрагональності? (2) Як рівноважна концентрація залишкових вакансій на вузлах (у широкому діязоні зміни загального вмісту втілених атомів X) корелює з

Corresponding author: Kateryna Hryhorivna Levchuk
E-mail: kgl.imp.nan@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: K. H. Levchuk, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, High-Temperature Entropy Effects in the Tetragonality of the Ordering Interstitial–Substitutional Solution Based on the Body-Centred Tetragonal Metal, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 1: 1–26 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.01.0001](https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0001).

концентрацією термічно активованих вакансій у бездомішковому ОЦК-*Me* за фіксованої температури?

Ключові слова: мартенсит, «гібридний» твердий розчин, вакансія, деформаційна взаємодія точкових дефектів, «(електро)хімічна» взаємодія, ефект «блокування» атомів, конфігураційна ентропія, тетрагональність.

To find out the main features of symmetry–energy and structural–entropy aspects of interaction of impurity and solvent, a configuration model for the diffusionless formation of ‘hybrid’ interstitial–substitutional solid solution *Me*–*X*, where the interacting non-metal (*X*) atoms may occupy both octahedral interstices and sites of the b.c.c.(t.) metal (*Me*) lattice with vacancies, is developed. The discrete (atomic–crystalline) lattice structure, the anisotropy of elasticity, strain-induced (‘size’, *etc.*) as well as ‘blocking’ effects in the interatomic interactions are taken into account. An example of the simplest alloy isostructural to the nonstoichiometric Fe–N-martensite with a maximal α'' -Fe₁₆N₂-type long-range order, but with *X* atoms in the octahedral interstices and sites of the b.c.t.-*Me*, is considered. An adequate set of the temperature- and concentration-dependent interatomic-interaction-energy parameters in such a solution is used to answer the following two questions. (i) Which are the features of varying the relative concentration of *X* atoms in the octahedral interstices of the b.c.t.-*Me* and, thus, its tetragonality degree, when the temperature increases? (ii) How can the equilibrium concentration of residual vacancies at the sites (in a wide range of changing the total content of introduced *X* atoms) correlate with the concentration of thermally activated vacancies in the impurity-free b.c.c.-*Me* at a fixed temperature?

Key words: martensite, ‘hybrid’ interstitial–substitutional solid solution, vacancies, strain-induced interaction of point defects, ‘(electro)chemical’ interaction, effect of ‘blocking’ of atoms, configuration entropy, tetragonality.

(Отримано 2 грудня 2020 р.; остаточний варіант — 18 січня 2021 р.)

1. ВСТУП

Як відомо, залежно від характеру розподілу атомів компонентів твердого розчину (кристалічної інтерметалевої сполуки або стопу втілення–заміщення) по міжвузловинах та/або вузлах, можуть змінюватися його фізичні (механічні, теплові, електричні, магнетні й оптичні) властивості. У разі зміни зовнішніх термодинамічних умов (температури, тиску, магнетного поля) з’являється можливість регулювати будову та тим самим властивості речовини даного тіла, а це означає, що одержується спосіб керування функціональністю матеріялу на його основі. Одну з таких можливостей розглянуто у даній роботі на прикладі одного з магнетних матеріялів сучасності [1–4]. Останні є складовими при використанні у магнетних пристроях, і певне вдосконалення таких матеріялів може мати значний вплив на енергетичні ресурси та сферу застосування.

У фізико-технічній літературі давно та неодноразово висловлювалася точка зору про те, що аномалії залежності відношення параметрів ґратниці (ступінь тетрагональності) опроміненого мартенситу Fe–C від температури (див. бібліографію в [5, 6]) спричинено своєрідним фазовим перетворенням: атоми C з октаедричних міжвузловин «захоплюються» вакантними вузлами ОЦК(Т)-ґратниці заліза. Аномалії спостерігаються також у температурних залежностях ступеня тетрагональності мартенситу Fe–N [7] і геометричних характеристик низки інших кристалічних систем за деяких явищ (див., наприклад, [8] та ін.).

З огляду на це, розглянемо модель слабого макроскопічно однорідного твердого розчину, в якому ізольовані домішкові атоми неметалічного елементу X можуть займати як октаедричні міжвузловини (i), так і вузли (s) ОЦК(Т)-ґратниці металу Me , добудовуваної вакантними вузлами. Взагалі кажучи, немає підстав заперечувати можливість «захоплення» одним і тим самим вузлом порівняно більшого (за міжвузловий) об'єму одночасно декількох атомів X [5] з утворенням так званої «комплексії» з них [9], загальне число яких грубо оцінюють, наприклад, виходячи з умови близькості нулю сумарної «пружної потужності» вислідного обмеженого дефекту «вакантний вузол + комплексія» (як центра «чистої» дилатації) та/або часткового зняття механічних напружень i , таким чином, пониження пружної енергії твердого розчину. Натомість у даній роботі задля спрощення (як перший крок) знехтуємо виникненням таких комплексів, ентропійно менш вигідних [9] за поодинокі домішкові атоми. Будемо враховувати наявність надлишкових моновакансій (v) на вузлах ОЦК(Т)- Me та припустімо, що попадання атомів X у тетраедричні міжвузловини, а також переходи власних йонів Me (порівняно великого радіуса) з вузлів у міжвузловини практично не мають місця у рівноважному стані.

Намагаючись з'ясувати температурно-концентраційні залежності характеристик перерозподілу взаємодійних атомів домішки X , припустімо, що між геометрично й енергетично нееквівалентними позиціями s та i в досліджуваній області значень температури (та тиску) вже встигає встановитися квазілокальний термодинамічно квазірівноважний розподіл домішкових атомів (так звана «детальна», тобто рухома статистична, рівновага), котрий «підлаштовується» під часто нерівноважний розподіл незайнятих вузлів v . Характер просторового розподілу останніх порівняно повільно змінюється з часом. В той же час вся система («гібридний» твердий розчин) вже може наближуватися до рівноваги відносно дифузійного «засмоктування» надлишкових вакансій v з «вакууму» у кристал Me (або виходу їх з нього). Прийняте припущення виправдовується кінетичними особливостями процесу перерозподілу домішкових атомів з міжвузловин у вузли (найбільш повно цей процес проявляєть-

ся у випадку енергетичної вигоди останніх навіть для неметалу X , принаймні, за його невисокої концентрації всередині Me): попадання атомів домішки X з позицій i у позиції s здійснюється в результаті взаємного «пошуку» якого-небудь міжвузлового атома X і деякого вакантного вузла v в основному через «швидку» міграцію домішкових атомів по міжвузловинах, а не «повільну» об'ємну дифузю вакансій.

Проте, важливо пам'ятати, що перехід частини атомів X на вузли, спричинений «прагненням» їх підвищити ентропію системи, не може зменшити кількість рівноважних, термічно активованих вакансій. Тобто, якщо навіть які-небудь з атомів X зайняли деяку частину множини вузлових вакансій, у стані рівноваги виникає, принаймні, не менша кількість нових вакансій. У свою чергу це означає, що у даному випадку переважна більшість атомів X , що перейшли на вузли, розміщуються на раніше зайнятих йонами Me вузлах, але які стали вакантними у результаті добудовування вузлової ґратниці Me , стимульованого наявністю втілених атомів X . Останній ефект має не лише «статистичну», зумовлену ентропійним чинником, причину, а також і «силову». Тому він може проявлятися навіть за низької температури та малого вмісту X , особливо якщо внутрішньокристалічне (силове) поле, що створюється у вузлах міжвузловинними втіленими атомами, виявляється мікроскопічно неоднорідним, і тому енергетичний чинник, пов'язаний з неоднорідністю цього поля, є істотним. Зазначимо, що таку модуляцію поля можна реалізувати навіть для макроскопічно однорідного просторового розподілу міжвузловинних атомів X , зокрема, у разі дії їх на атоми Me (та й X) у (близько розміщених) вузлах з енергіями, порівнянними з енергією сублимації, наприклад, за типом «блокування» [8, 10] в умовах відсутності компенсації його об'ємними деформаційними ефектами.

2. «КОНФІГУРАЦІЙНА» ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ НЕМЕТАЛІЧНИХ АТОМІВ У МІЖВУЗЛОВИНАХ І НА ВУЗЛАХ ОЦК(Т)-ҐРАТНИЦІ МЕТАЛУ З ВАКАНСІЯМИ

Нехай $c^{\alpha}(\mathbf{R})$ ($c_p^{\alpha}(\mathbf{R})$) — випадкова величина, яка дорівнює 1, якщо вузол із радіусом-вектором \mathbf{R} (міжвузловина з радіусом-вектором $\mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ у примітивній елементарній комірці \mathbf{R}) зайнятий «атомом» сорту $\alpha = Me, X_s, v$ (зайнята «атомом» сорту $\alpha = X_i, \emptyset$), і 0 — у протилежному випадку. X_s і X_i позначають сорти атомів неметалічного елементу X , що заміщують вузли s і втілюються в октаедричні міжвузловини i в ОЦК(Т)- Me відповідно, а надлишкові моновакансії на вузлах і решті незайнятих октаедричних міжвузловинах розглядаємо як «атом» додаткових компонентів «заміщення» (v) та «втілення» (\emptyset) відповідно. Сукупність октаедричних міжвузловин

в ОЦК-*Me* розіб'ємо на 3 взаємно проникні підґратниці $\{\mathbf{R} + \mathbf{h}_p\}$ ($p=1, 2, 3$), кожна з яких є ізоструктурною «середній» ОЦК-ґратниці N_s вузлів $\{\mathbf{R}\}$ і зсунута як ціле відносно початкового вузла кубічної умовної елементарної комірки ОЦК-кристалу на вектор

$$\mathbf{h}_1 = \frac{a_0}{2}(1;0;0), \mathbf{h}_2 = \frac{a_0}{2}(0;1;0) \text{ або } \mathbf{h}_3 = \frac{a_0}{2}(0;0;1)$$

відповідно (у кристалофізичній системі координат $Oxyz$); a_0 — основний параметр такої комірки за відсутності домішки (рис. 1).

За означенням $P^\alpha(\mathbf{R}) \equiv \langle c^\alpha(\mathbf{R}) \rangle$ і $P_p^\beta(\mathbf{R}) \equiv \langle c_p^\beta(\mathbf{R}) \rangle$ — одночастинкова ймовірність виявлення атомів сорту α та β у вузлі \mathbf{R} і міжвузловині

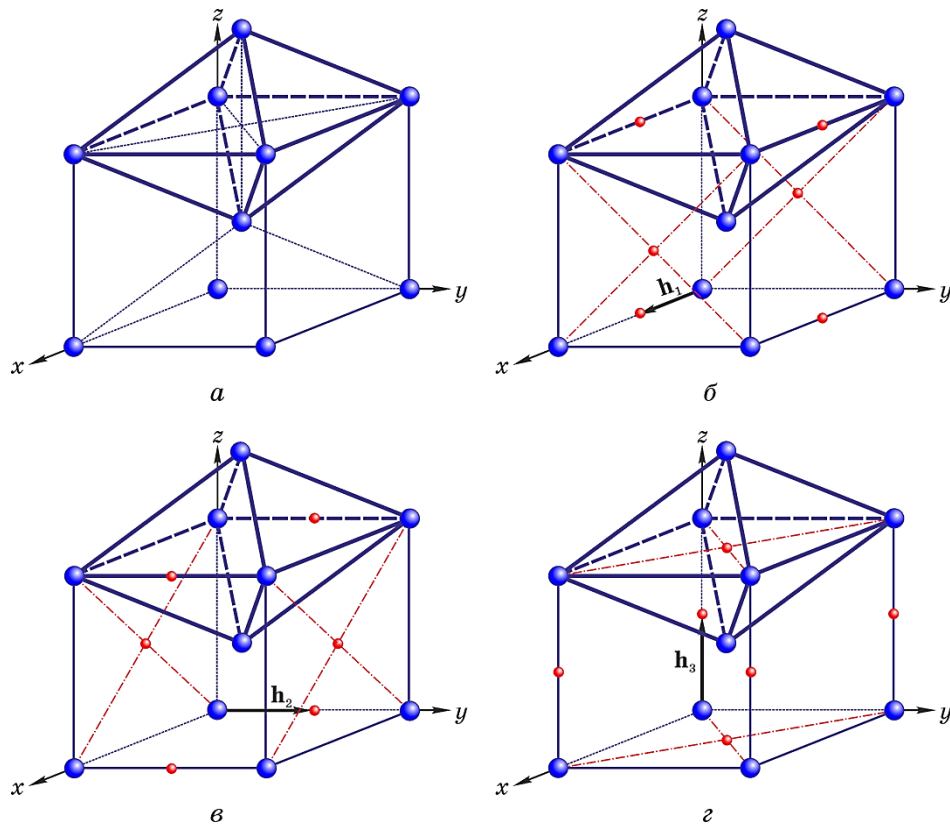


Рис. 1. Умовна (кубічна) елементарна комірка (а) ОЦК-кристалу з вузлами (великі шари) й октаедричними міжвузловинами 1-ї (б), 2-ї (в) та 3-ї підґратниць (малі шари).

Fig. 1. Conditional (cubic) unit cell (a) of the b.c.c. crystal with sites (large balls) and octahedral interstices of the 1st (б), 2nd (в), and 3rd (г) sublattices (small balls).

$\mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ відповідно, а символ $\langle \dots \rangle$ позначає процедуру статистичного усереднення за всіма дозволеними атомарними конфігураціями у випадку канонічного розподілу їх. Тоді у (безкореляційному) наближенні середнього самоузгодженого поля (ССУП) без апіорного обмеження радіуса міжатомових взаємодій [6, 8, 11–13] конфігураційно-залежну частину Гіббсової вільної енергії такого твердого розчину за відсутності зовнішніх напружень на його поверхні можна записати наступним чином:

$$\begin{aligned}
G \cong & G_0 + \sum_{\alpha=X_s, \nu} \sum_{\mathbf{R}} R^\alpha(\mathbf{R}) P^\alpha(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha=X_i, \emptyset} \sum_{p=1}^3 \sum_{\mathbf{R}} R_p^\alpha(\mathbf{R}) P_p^\alpha(\mathbf{R}) + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=Me, X_s, \nu} \sum_{\beta=Me, X_s, \nu} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} W^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P^\alpha(\mathbf{R}) P^\beta(\mathbf{R}') + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=X_i, \emptyset} \sum_{\beta=X_i, \emptyset} \sum_{p, p'=1}^3 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} W_{pp'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_p^\alpha(\mathbf{R}) P_{p'}^\beta(\mathbf{R}') + \\
& + \sum_{\alpha=Me, X_s, \nu} \sum_{\beta=X_i, \emptyset} \sum_{p=1}^3 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} W_p^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P^\alpha(\mathbf{R}) P_p^\beta(\mathbf{R}') + \\
& + k_B T \sum_{\alpha=Me, X_s, \nu} \sum_{\mathbf{R}} P^\alpha(\mathbf{R}) \ln P^\alpha(\mathbf{R}) + k_B T \sum_{\alpha=X_i, \emptyset} \sum_{p=1}^3 \sum_{\mathbf{R}} P_p^\alpha(\mathbf{R}) \ln P_p^\alpha(\mathbf{R}),
\end{aligned} \tag{1}$$

де k_B є Больцманнова стала, T — абсолютна температура розчину, G_0 — частина його Гіббсової вільної енергії, яка пов'язана зі ступенями свободи (зокрема, коливними), $\forall T$ практично не чутливими до конфігурації розміщення атомів різних компонентів $\{\alpha\}$ у твердому розчині, що характеризується сукупностями $\{P_p^\alpha(\mathbf{R})\}$ і $\{P^\alpha(\mathbf{R})\}$; $R^\alpha(\mathbf{R}) \cong \text{const} = R^\alpha$ і $R_p^\alpha(\mathbf{R}) \cong \text{const} = R_p^\alpha$ — питомі (тобто припадають на один атом α) енергії, пов'язані з «розширенням» або «стисканням» кожного з N_α атомів, однорідно та рівномірно втілених у вузли та/або октаедричні міжвузловини ОЦК(Т)-кристалу Me [6, 8, 10, 14]; $W^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $W_{pp'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ або $W_p^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — енергії ефективно парних взаємодій атомів сортів α і β , що займають вузли з радіусами-векторами \mathbf{R} і \mathbf{R}' , міжвузловини з радіусами-векторами $\mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ і $\mathbf{R}' + \mathbf{h}_p$ або вузол \mathbf{R} і міжвузловину $\mathbf{R}' + \mathbf{h}_p$ відповідно.

Величини $P_p^{X_i}(\mathbf{R})$ і $P^{X_s}(\mathbf{R})$ пов'язані між собою умовою збереження повного числа $N_X = N_{X_i} + N_{X_s}$ атомів сорту X у твердому розчині навіть за їхнього перерозподілу:

$$N_X = N_s(3\kappa_{X_i} + \kappa_{X_s}) = \sum_{\mathbf{R}} \left(\sum_{p=1}^3 P_p^{X_i}(\mathbf{R}) + P^{X_s}(\mathbf{R}) \right), \tag{2}$$

де за означенням $\kappa_{X_i} = N_{X_i}/(3N_s)$, а $\kappa_{X_s} = N_{X_s}/N_s$. Крім того, слушними є співвідношення, які відображають той очевидний факт, що

у розчині кожний вузол (кожна міжвузловина) у будь-якій з N_s примітивних елементарних комірок розчинника обов'язково зайнятий (зайнята) атомом якого-небудь допустимого сорту:

$$\forall \mathbf{R} \quad \sum_{\alpha=Me, X_i, v} P^\alpha(\mathbf{R}) = 1, \quad (3)$$

$$\forall \mathbf{R} \quad \sum_{\alpha=X_i, \emptyset} P_p^\alpha(\mathbf{R}) = 1 \quad (p = 1, 2, 3). \quad (4)$$

Запишемо ймовірності заповнення міжвузловин втіленими атомами як лінійні суперпозиції статичних концентраційних хвиль (СКХ) [2]:

$$P_p^{X_i}(\mathbf{R}) = \bar{P}_p^{X_i} + \delta P_p^{X_i}(\mathbf{R}) = \bar{P}_p^{X_i} + \sum_{\tau} \sum_{j_\tau} \delta \bar{P}_p^{X_i}(\mathbf{k}_{j_\tau}) \exp(i\mathbf{k}_{j_\tau} \cdot \mathbf{R}).$$

Тут

$$\bar{P}_p^{X_i} \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} P_p^{X_i}(\mathbf{R})$$

є відносна концентрація атомів X_i у p -й міжвузловинній підґратниці двокомпонентної підсистеми втілення $X_i-\emptyset$, а амплітуду пласкої хвилі $\exp(i\mathbf{k}_{j_\tau} \cdot \mathbf{R})$ представимо у вигляді

$$\delta \bar{P}_p^{X_i}(\mathbf{k}_{j_\tau}) \equiv \sum_{w=1}^3 \eta_{w\tau}^{X_i} \gamma_{w\tau}^{X_i}(\mathbf{k}_{j_\tau}) \psi_{wp}(\mathbf{k}_{j_\tau}).$$

Сукупність сталих (всередині $T-\kappa_{X_i}$ -області термодинамічно стабільного існування розглядуваної фази) «симетрійних» коефіцієнтів $\{\gamma_{w\tau}^{X_i}(\mathbf{k}_{j_\tau})\}$ підбирають таким чином, щоб усі лінійно незалежні (за означенням невід'ємні) параметри далекого порядку $\{\eta_{w\tau}^{X_i}\}$ дорівнювали 1 для повністю впорядкованого стехіометричного розчину X_i всередині ОЦК(Т)- Me . Під таким (надструктурним) станом розуміють певного типу фазу твердого розчину стехіометричного складу ($\kappa_{X_i} = \kappa_{X_i}^{st}$), яку описують ймовірностями $\{P_p^{X_i}(\mathbf{R})\}$, які набувають лише двох значень — 0 або 1, що реалізується лише за 0 К. $\psi_{wp}(\mathbf{k}_{j_\tau})$ — p -та компонента w -го ортонормованого вектора-стовпця «поляризації» СКХ $\psi_{wp}(\mathbf{k}_{j_\tau}) \exp(i\mathbf{k}_{j_\tau} \cdot \mathbf{R})$ ($w = 1, 2, 3$).

Наведене розв'язання функції $\delta P_p^{X_i}(\mathbf{R})$ містить лише СКХ для зв'язаних з упорядкуванням зірок τ ненульових ($\tau \neq \Gamma$; див рис. 2) хвильових векторів \mathbf{k}^τ (а у межах кожної зірки τ — для її променів $\{\mathbf{k}_{j_\tau}\}$) з ненульовими множниками $\{\gamma_{w\tau}^{X_i}(\mathbf{k}_{j_\tau})\}$.

Надалі будемо розглядати нестехіометричний розчин, ізоструктурний ОЦТ- $Me-X$. Згідно з [14, 15], припустимо, що атоми X по октаедричних міжвузловинах розподілені впорядковано за надструктурним типом фази $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ [16, 17] (про нинішній стан дос-

ліджень цієї фази див. в огляді [3]). Тоді маємо [15]:

$$\begin{aligned} \delta P_1^{X_i}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{24}(\eta_{2H}^{X_i} - \eta_{1H}^{X_i}) \exp(i\mathbf{k}_{1H} \cdot \mathbf{R}) + \\ &+ \frac{1}{16}(\eta_{1N}^{X_i} - \eta_{2N}^{X_i}) (\exp(i\mathbf{k}_{3N} \cdot \mathbf{R}) + \exp(i\mathbf{k}_{4N} \cdot \mathbf{R})), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta P_2^{X_i}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{24}(\eta_{2H}^{X_i} - \eta_{1H}^{X_i}) \exp(i\mathbf{k}_{1H} \cdot \mathbf{R}) + \\ &+ \frac{1}{16}(\eta_{1N}^{X_i} - \eta_{2N}^{X_i}) (\exp(i\mathbf{k}_{5N} \cdot \mathbf{R}) + \exp(i\mathbf{k}_{6N} \cdot \mathbf{R})), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \delta P_3^{X_i}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{24}(2\eta_{1H}^{X_i} + \eta_{2H}^{X_i}) \exp(i\mathbf{k}_{1H} \cdot \mathbf{R}) + \frac{1}{16}(\eta_{1N}^{X_i} + \eta_{2N}^{X_i}) \times \\ &\times (\exp(i\mathbf{k}_{3N} \cdot \mathbf{R}) + \exp(i\mathbf{k}_{4N} \cdot \mathbf{R}) + \exp(i\mathbf{k}_{5N} \cdot \mathbf{R}) + \exp(i\mathbf{k}_{6N} \cdot \mathbf{R})) + \\ &+ \frac{1}{8} \eta_{3N}^{X_i} (\exp(i\mathbf{k}_{1N} \cdot \mathbf{R}) + \exp(i\mathbf{k}_{2N} \cdot \mathbf{R})). \end{aligned}$$

У прямокутній Декартовій системі координат $Ok_xk_yk_z$ (див. рис. 2)

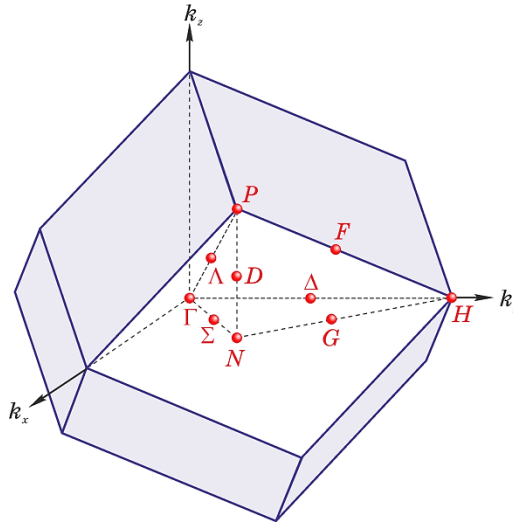


Рис. 2. Перша Бріллюєнова зона ОЦК-кристалу. Точка Γ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) лежить у її центрі. Для позначення точок високої симетрії на межі зони використано стандартні символи H , N , P , а для осей симетрії у зоні — Δ , Σ , Λ , F , G , D .

Fig. 2. The first Brillouin zone (BZ) of the b.c.c. crystal. The point Γ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) is located in the BZ centre. H , N , and P typically designate the high-symmetry points at the zone boundary, whereas Δ , Σ , Λ , F , G , and D designate the axes of the symmetry in the BZ.

$$\mathbf{k}_{1_H} = \frac{2\pi}{a_0} (0; 1; 0)$$

є вектором однопроменевої зірки хвильового вектора \mathbf{k}^H , а

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{1_N} &= \frac{2\pi}{a_0} \left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0 \right), & \mathbf{k}_{2_N} &= \frac{2\pi}{a_0} \left(-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0 \right), & \mathbf{k}_{3_N} &= \frac{2\pi}{a_0} \left(\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{k}_{4_N} &= \frac{2\pi}{a_0} \left(-\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2} \right), & \mathbf{k}_{5_N} &= \frac{2\pi}{a_0} \left(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right), & \mathbf{k}_{6_N} &= \frac{2\pi}{a_0} \left(0; -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

є векторами шестипроменевої зірки хвильового вектора \mathbf{k}^N .

Тоді для практично максимально впорядкованої підсистеми втілення у всій $T-\kappa_{X_i}$ -області існування нестехіометричного розчину ОЦТ- $Me-X$ мають виконуватися наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} \forall \mathbf{R} \quad P_1^{X_i}(\mathbf{R}) &\cong 0, \quad P_2^{X_i}(\mathbf{R}) \cong 0, \\ P_3^{X_i}(\mathbf{R}) &\cong 3\kappa_{X_i} \left(1 + \exp(i\mathbf{k}_{1_H} \cdot \mathbf{R}) + \sum_{j_N=1}^6 \exp(i\mathbf{k}_{j_N} \cdot \mathbf{R}) \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Припустімо, що трансляційна симетрія розподілу атомів X_s на доступних вузлах ОЦК(Т)-ґратниці вже є такою самою, що й для атомів X_i на виділеній (третій) підґратниці міжвузловин, та за взаємного розташування перших з останніми такого, щоб були відсутні найближчі сусідства X_s-X_i відповідно до сильної («блокувальної»), але короткосяжної «прямої» («контактної»), «електрохімічної» міжатомової взаємодії $X-X$ (див., наприклад, [10, 14]). Ймовірна функція, що описує такий упорядкований розподіл атомів X_s у (єдиній) вузловій підґратниці,

$$P^{X_s}(\mathbf{R}) = \kappa_{X_s} - \frac{1}{8} \eta_H^{X_s} \exp(i\mathbf{k}_{1_H} \cdot \mathbf{R}) + \frac{1}{8} \eta_N^{X_s} \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \exp(i\mathbf{k}_{j_N} \cdot \mathbf{R}), \quad (7)$$

для стану з максимальним далеким атомним порядком на вузлах, можливим за даного ступеня заповнення їх — κ_{X_s} , буде виглядати наступним чином:

$$P^{X_s}(\mathbf{R}) = \kappa_{X_s} \left(1 - \exp(i\mathbf{k}_{1_H} \cdot \mathbf{R}) + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \exp(i\mathbf{k}_{j_N} \cdot \mathbf{R}) \right). \quad (8)$$

Додатково припустімо, що вузли v , які залишилися незайнятими атомами заміщення Me та X_s , розподілені «невпорядковано» в ОЦК(Т)-ґратниці у тому сенсі, що $P^v(\mathbf{R}) \cong \kappa_v = N_v/N_s$, де N_v — число таких (залишкових) моновакансій, практично за відсутності змі-

шаних комплексів [18] $\nu-X_i$, сусідств $\nu-X_s$, а також комплексій із атомів X у вузлах, коли число означених дефектів є малим порівняно з числом вузлів ґратниці.

Далекий координаційний порядок такого типу у розташуванні атомів Me і X_s на вузлах ОЦТ-ґратниці, «повторювальний» щодо впорядкованого розташування атомів X_i і \emptyset у межах тільки третьої (в умовах розвинутого X_i-X_i -«блокування») підґратниці октаедричних міжвузловин (схожого на відому $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ -фазу втілення), може «нав'язуватися» не так міжатомовими взаємодіями типу «притягання» ($Me-Me$) та «відштовхування» ($Me-X_s$ і X_s-X_s) у підсистемі заміщення $Me-X_s$, як завдяки міжатомовим «відштовхуванням» X_i-Me й X_i-X_i між підсистемами втілення та заміщення й у підсистемі втілення.

Тоді, застосувавши вираз (1) та умови зв'язку (3) й (4), а також врахувавши співвідношення (6) і (8), легко одержати наступну апроксимацію для питомої (тобто відносно кожного із загального числа N_{Me} йонів Me) Гіббсової вільної енергії g такої «впорядкованої» фази розчину ОЦТ- $Me-X$ (за нульового тиску на нього ззовні):

$$\begin{aligned}
g \cong & g_{\emptyset} + R^{X_s} c_{X_s} + R^{\nu} c_{\nu} + R_3^{X_i} c_{X_i} + \\
& + (1 + c_{X_s} + c_{\nu})^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \tilde{W}^{MeMe}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{MeX_s}(\mathbf{0}) c_{X_s} + \tilde{W}^{Me\nu}(\mathbf{0}) c_{\nu} + \tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{0}) c_{X_i} + \right. \\
& + \tilde{W}^{X_s\nu}(\mathbf{0}) c_{X_s} c_{\nu} + \tilde{W}_3^{\nu X_i}(\mathbf{0}) c_{X_i} c_{\nu} + \left[\tilde{W}^{X_s X_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}_3^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \right. \\
& \left. \left. + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}_3^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \right] c_{X_i} c_{X_s} + \right. \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{W}^{X_s X_s}(\mathbf{0}) + \tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{k}_{1_H}) + 6\tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_s}^2 + \frac{1}{2} \tilde{W}^{\nu\nu}(\mathbf{0}) c_{\nu}^2 + \\
& \left. + \frac{1}{2} \left(\tilde{W}_3^{X_i X_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}_3^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}_3^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i}^2 \right\} \\
& + \frac{k_B T}{8} \left\{ 7(1 + c_{X_s}) \ln(1 + c_{X_s}) + (1 - 7c_{X_s}) \ln(1 - 7c_{X_s}) + \right. \\
& + 8c_{X_s} \ln(8c_{X_s}) + 8c_{\nu} \ln(8c_{\nu}) + 8c_{X_i} \ln(8c_{X_i}) + \\
& + (1 + c_{X_s} + c_{\nu} - 8c_{X_i}) \ln(1 + c_{X_s} + c_{\nu} - 8c_{X_i}) - \\
& \left. - 9(1 + c_{X_s} + c_{\nu}) \ln(1 + c_{X_s} + c_{\nu}) \right\}, \tag{9}
\end{aligned}$$

де g_{\emptyset} — некофігураційна частина g , $\tilde{W}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\tilde{W}_p^{X_i X_i}(\mathbf{k})$, $\tilde{W}_p^{\alpha X_i}(\mathbf{k})$ — \mathbf{k} -ті ($\mathbf{k} = \mathbf{0}, \mathbf{k}_{1_H}, \mathbf{k}_{j_N}$) Фур'є-компоненти енергій ефективно парних взаємодій атомів відповідних компонентів у розчині ОЦТ- $Me-X$, $\tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{k}_{1_H})$ і $\tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{k}_{1_N})$ — Фур'є-компоненти (у точках \mathbf{k}_{1_H} і \mathbf{k}_{1_N}

першої Бріллюєнової зони ОЦК-кристалу Me) енергій «змішання»

$$w^{MeX_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = W^{MeMe}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W^{X_sX_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W^{MeX_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Під час виведення виразу (9) ми нехтували внеском від «м'яких» взаємодій (переважно Кулонового типу) $\alpha-\emptyset$ як нехтовно малим. Через $c_v = N_v/N_{Me}$, $c_{X_i} = N_{X_i}/N_{Me}$ і $c_{X_s} = N_{X_s}/N_{Me}$ було позначено «відносні» концентрації залишкових вакансій v , а також атомів X , які втілилися в октаедричні міжвузловини та зайняли (меншу) частину вузлів ОЦТ- Me відповідно. Окрім того, згідно з виразом (2),

$$c_{X_i} + c_{X_s} = c_X = N_X/N_{Me}.$$

Зазначимо, що у виразі (9) магнетний внесок (головним чином, завдяки обмінній взаємодії йонів Fe) неявно міститься в енергіях «змішання» (див. явні вирази для обмінних інтегралів взаємодії $Fe-Fe$, наприклад, у роботі [19], а також [20–23]), якщо температура T лежить нижче точки Кюрі $T_C = T_C(c_{X_i}, c_{X_s} + c_v)$.

Зазначимо також, що у 5-му доданку правої частини виразу (1) підсумовування проводиться по всіх (!) міжвузловинах $\{p, \mathbf{R}\}$ і $\{p', \mathbf{R}'\}$ основної ґратниці Браве. Отже, статистична термодинаміка впорядкування атомів по міжвузловинах (у випадку трьох ґратниць октаедричних міжвузловин в основній ОЦК-ґратниці) описується елементами матриці $\|\tilde{W}_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{k})\|$ (див. вираз (9)), що має вигляд

$$\begin{pmatrix} \tilde{W}_{1 1}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) & \tilde{W}_{1 2}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) & \tilde{W}_{1 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) \\ [\tilde{W}_{1 2}^{X_i X_i}(\mathbf{k})]^* & \tilde{W}_{2 2}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) & \tilde{W}_{2 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) \\ [\tilde{W}_{1 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k})]^* & [\tilde{W}_{2 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k})]^* & \tilde{W}_{3 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) \end{pmatrix},$$

де, як за рівністю $W_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = W_{p' p}^{X_i X_i}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$, так і за визначенням Фур'є-перетвору, використовується Ермітів характер згаданої «матриці взаємодії» $\|\tilde{W}_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{k})\|$:

$$\tilde{W}_{2 1}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) = [\tilde{W}_{1 2}^{X_i X_i}(\mathbf{k})]^* \text{ і } \tilde{W}_{3 2}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) = [\tilde{W}_{2 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k})]^*.$$

Елементи матриці $\|\tilde{W}_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{k})\|$ можуть бути легко розраховані в рамках наближення *короткосяжної* [11, 24] міжатомової взаємодії. Наприклад, тоді й лише тоді

$$\forall \mathbf{k} \in BZ \quad \tilde{W}_{3 3}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) = \tilde{W}_{1 1}^{X_i X_i}(\mathbf{k}) = \tilde{W}_{2 2}^{X_i X_i}(\mathbf{k}).$$

Тим не менше, навіть якщо міжатомова взаємодія є *далекосяжною* [11, 23], в силу симетрії (при $\mathbf{k} = \mathbf{0}$) матриця $\|\tilde{W}_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{0})\|$ завжди

має вигляд [6]

$$\begin{pmatrix} \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) & \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) & \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) \\ \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) & \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) & \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) \\ \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) & \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) & \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) \end{pmatrix}.$$

Більше того, врахування симетричності матриці $\|\tilde{W}_{pp'}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{j_N})\|$ приводить до її вигляду [6]

$$\begin{pmatrix} \tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) & \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) & 0 \\ \tilde{W}_{12}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) & \tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \end{pmatrix}$$

для $\{\mathbf{k}_{j_N}\}$ — векторів шестипроменевої «зірки» квазіхвильового вектора \mathbf{k}^N , що відповідає точці високої симетрії N поверхні першої Бріллюєнової зони (див. рис. 2).

Зазначимо, що можливість сильних міжатомових взаємодій аж до появи ефекту «блокування» (принаймні, на малих віддальх) у розглядуваній системі, коли, наприклад,

$$|w^{MeX_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \gg k_B T \text{ і/чи } |W_{pp}^{X_i X_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \gg k_B T \text{ для } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| = o^*(a_0),$$

передбачає послідовне врахування кореляційних ефектів у процесі розрахунку її властивостей для стану термодинамічної рівноваги. У такому випадку варто очікувати, що наближення ССУП не враховує близькі та далекі кореляції у взаємному розподілі атомів, і тому є неприйнятним, насамперед, для підсистеми заміщення, де рівноважний координаційний («радіальний» + «кутовий») далекий порядок утворюється не швидше за близький («радіальний»). Фактично перший формується за рахунок розвитку помітних рівноважних кореляцій у розподілі різнойменних йонів (у все більш віддалених координаційних сферах) і в орієнтаціях «зв'язків» між ними. Цей процес здійснюється, зокрема, за надбар'єрними дифузійними механізмами взаємного обміну розташуванням атомів Me й X_s і/або міграції атомів X_s , Me та v за допомогою більшого числа елементарних актів на віддалі, порівнянні з характерною довжиною ξ_{0s} просторової кореляції великомасштабних флюктуацій порядку або зі зв'язаним з нею масштабним просторовим параметром

$$\mathfrak{R}_s \cong \sqrt{\sum_{\mathbf{R}'} |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2 K^{X_s X_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') / \sum_{\mathbf{R}'} K^{X_s X_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}$$

— типовим геометричним розміром «домени» розвинутого порядку або, загалом, області неперервності будь-якої топології однорідного випадкового поля $\{c^{X_s}(\mathbf{R})\}$, будь то його «пік» (1) або «долина»

(0), як характеристики розподілу атомів X_s по вузлах. Кореляційна функція

$$K^{X_s X_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv \langle \{c^{X_s}(\mathbf{R}) - \kappa_{X_s}\} \{c^{X_s}(\mathbf{R}') - \kappa_{X_s}\} \rangle$$

є нормованою на 1 при $\mathbf{R}' = \mathbf{R}$ і монотонно прямує до 0 зі збільшенням міжатомової віддалі $r = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$, але навіть за великих r ($\gg a_0$)

$$K^{X_s X_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \propto \frac{\exp(-r/\xi_{0s})}{r}$$

(див., наприклад, [25]). Тому за T в околі вище «критичної» температури T_{0s} (умовно «для підсистеми заміщення»), яку визначають у наближенні ССУП (з урахуванням «дії» ефективного зовнішнього поля, створеного підсистемою втілення), де $\xi_{0s} \propto a_0 (T_{0s}/|T_{0s} - T|)^{1/2}$ (див., наприклад, [25]), тільки після тривалого проміжку часу $\tau \propto \xi_{0s}^2/\tilde{D}$ ($> \mathfrak{R}_s^2/\tilde{D}$; \tilde{D} — коефіцієнт взаємної дифузії) реалізується стабільний рівноважний стан порядку, котрий включає також встановлення рівноважних просторових кореляцій, у підсистемі заміщення [6]. (Статистично рівноважне «орієнтаційне» далеке впорядкування у підсистемі втілення досягається вже на ранній стадії релаксації через єдиний елементарний дифузійний акт — перескоки атомів X_i вже у найближчі сусідні незайняті міжвузловини [6], тобто істотно швидше за помітні рівноважні ефекти кореляції.) Однак вказану проблему можна оминати, якщо звернути увагу на одну обставину, пов'язану зі специфікою передбачуваного структурного стану, а саме, на максимальну впорядкованість обох підсистем розчину (в умовах навіть відносної рівноваги): у такому стані кореляційні ефекти є малоістотними [25]. Цим забезпечується асимптотична точність наближення ССУП [6] для опису певних термодинамічних характеристик.

3. ТЕТРАГОНАЛЬНІСТЬ ОЦТ- $Me-X$ В УМОВАХ РУХОМОЇ СТАТИСТИЧНОЇ РІВНОВАГИ

Термодинамічно рівноважні значення двох незалежних змінних c_v і c_{X_i} можна знайти із системи рівнянь:

$$\begin{aligned} & -R^v - \frac{1}{2} \tilde{W}^{vv}(\mathbf{0}) + \frac{1}{(1 + c_{X_s} + c_v)^2} \left\{ \frac{\tilde{w}^{Me v}(\mathbf{0})}{2} + \right. \\ & + \left(\tilde{W}^{Me X_s}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{vv}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{X_s v}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{Me v}(\mathbf{0}) \right) c_{X_s} + \\ & \quad \left. + \left(\tilde{W}^{Me X_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{v X_i}(\mathbf{0}) \right) c_{X_i} + \right. \\ & \left. + \left[\tilde{W}^{X_s X_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{v X_i}(\mathbf{0}) c_{X_i} - \tilde{W}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{1H}) + \tilde{W}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{1H}) \right] + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \Big] c_{X_s} c_{X_i} + \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{w}^{X_s \nu}(\mathbf{0}) + \tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{k}_{1_H}) + 6\tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_s}^2 + \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i}^2 \Big\} \approx \\
& \approx k_B T \ln \left\{ c_{\nu}^8 \sqrt{\frac{1 + c_{X_s} + c_{\nu} - 8c_{X_i}}{(1 + c_{X_s} + c_{\nu})^9}} \right\}, \tag{10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& R^{X_i} - R^{X_s} - \frac{1}{2} \tilde{W}^{X_s X_s}(\mathbf{0}) + (1 + c_{X_s} + c_{\nu})^{-1} \left\{ \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{0}) + \right. \\
& + \left[\tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \right. \\
& + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \Big] c_{X_s} + \tilde{W}_{33}^{\nu X_i}(\mathbf{0}) c_{\nu} + \\
& + \left. \left(\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i} \right\} + \\
& + \frac{1}{(1 + c_{X_s} + c_{\nu})^2} \left\{ \frac{\tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{0})}{2} + \left(\tilde{W}^{Me \nu}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{\nu \nu}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{Me X_s}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{X_s \nu}(\mathbf{0}) \right) c_{\nu} + \right. \\
& + \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{0}) c_{X_i} - \frac{1}{2} \left(\tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{k}_{1_H}) + 6\tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) (2(1 + c_{\nu}) + c_{X_s}) c_{X_s} - \\
& - \left[\tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \right. \\
& + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \Big] c_{X_i} (1 + c_{\nu}) + \\
& + \tilde{W}_{33}^{\nu X_i}(\mathbf{0}) c_{N_i} c_{\nu} + \frac{1}{2} \tilde{w}^{X_s \nu}(\mathbf{0}) c_{\nu}^2 + \\
& + \left. \frac{1}{2} \left(\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i}^2 \right\} \approx \\
& \approx k_B T \ln \left\{ \frac{c_{X_s}}{c_{X_i}} \sqrt{\frac{(1 + c_{X_s})^7 (1 + c_{X_s} + c_{\nu} - 8c_{X_i})^9}{(1 - 7c_{X_s})^7 (1 + c_{X_s} + c_{\nu})^9}} \right\}, \tag{11}
\end{aligned}$$

де позначено $R^{X_i} = R_3^{X_i}$,

$$\tilde{w}^{Me \nu}(\mathbf{0}) = \tilde{W}^{Me Me}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{\nu \nu}(\mathbf{0}) - 2\tilde{W}^{Me \nu}(\mathbf{0}),$$

$$\begin{aligned}\tilde{w}^{X_s\nu}(\mathbf{0}) &= \tilde{W}^{X_sX_s}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{\nu\nu}(\mathbf{0}) - 2\tilde{W}^{X_s\nu}(\mathbf{0}), \\ \tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{0}) &= \tilde{W}^{MeMe}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{X_sX_s}(\mathbf{0}) - 2\tilde{W}^{MeX_s}(\mathbf{0}).\end{aligned}$$

У першому наближенні $0 < c_\nu \ll (1 + c_{X_s} - 8c_{X_i})$. Якщо ще й нехтувати в (11) доданками, що містять співмножник c_ν і, тим паче, c_ν^2 , то система рівнянь (10) і (11) розпадається на два незалежних рівняння; тоді c_ν не входить явно до (11), і воно слугує для визначення рівноважних значень c_{X_i} і (тому й) $c_{X_s} = c_X - c_{X_i}$ за заданих T і c_X :

$$\begin{aligned}R^{X_i} - R^{X_s} - \frac{1}{2}\tilde{W}^{X_sX_s}(\mathbf{0}) + (1 + c_{X_s})^{-1} \left\{ \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{0}) + \right. \\ \left. + \left[\tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \right] c_{X_s} + \right. \\ \left. + \left(\tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i} \right\} + \\ + (1 + c_{X_s})^{-2} \left\{ \frac{1}{2}\tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{0}) - \frac{1}{2} \left(\tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{k}_{1_H}) + 6\tilde{w}^{MeX_s}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) (2 + c_{X_s}) c_{X_s} - \right. \\ \left. - \left[\tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \right] c_{X_i} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}^{X_iX_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i}^2 \right\} \cong \\ \cong k_B T \ln \left\{ \frac{c_{X_s}}{c_{X_i}} \sqrt[8]{\frac{(1 + c_{X_s} - 8c_{X_i})^9}{(1 - 7c_{X_s})^7 (1 + c_{X_s})^2}} \right\}. \quad (12)\end{aligned}$$

А рівняння (10) перетворюється у вираз для визначення c_ν за певних значень $c_{X_i}(T, c_X)$, $c_{X_s}(T, c_X)$ і T :

$$\begin{aligned}c_\nu \cong c_\nu^0 \sqrt[8]{\frac{1 + c_{X_s} - 8c_{X_i}}{(1 + c_{X_s})^9}} \exp \left(- \frac{2R^\nu + \tilde{W}^{\nu\nu}(\mathbf{0})}{2k_B T} \right) \times \\ \times \exp \left(\frac{1}{2k_B T} (1 + c_{X_s})^{-2} \left[2 \left(\tilde{W}^{MeX_s}(\mathbf{0}) + \tilde{W}^{\nu\nu}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{X_s\nu}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{Me\nu}(\mathbf{0}) \right) c_{X_s} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{\nu X_i}(\mathbf{0}) \right) c_{X_i} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{0}) - \tilde{W}^{\nu X_i}(\mathbf{0}) \right) c_{X_i} - \tilde{W}^{X_sX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \tilde{W}^{MeX_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + \right. \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j_N=1}^6 (-1)^{j_N} \left(\tilde{W}_{33}^{X_s X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) - \tilde{W}_{33}^{Me X_i}(\mathbf{k}_{j_N}) \right) \left. \vphantom{\sum_{j_N=1}^6} \right\} c_{X_s} c_{X_i} + \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{w}^{X_s v}(\mathbf{0}) + \tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{k}_{1_H}) + 6\tilde{w}^{Me X_s}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_s}^2 + \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{0}) + \tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_H}) + 4\tilde{W}_{11}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) + 2\tilde{W}_{33}^{X_i X_i}(\mathbf{k}_{1_N}) \right) c_{X_i}^2 \left. \vphantom{\sum_{j_N=1}^6} \right] \Bigg), \quad (13)
\end{aligned}$$

причім величина

$$c_v^0 = \exp \left(- \frac{\tilde{w}^{Me v}(\mathbf{0})}{2k_B T (1 + c_{X_s})^2} \right)$$

дорівнює «відносній» концентрації c_v^0 ($\ll 1$) термічно активованих вакансій в ОЦК-*Me* у гіпотетичному випадку за $c_{X_s} \equiv 0$.

Ступінь тетрагональності (слабкого) розчину ОЦТ-*Me*-*X*, ізоструктурного Fe-N-мартенситу, визначається відношенням основних геометричних параметрів $a(c_X)$ і $b(c_X)$ умовної комірки ґратниці, а в його максимально впорядкованому стані вона приблизно пропорційна концентрації тих атомів *X*, які зібралися лише в одній з трьох підґратниць октаедричних міжвузловин [5, 6]:

$$\frac{b}{a} \cong 1 + (L_3^{X_i} - L_1^{X_i}) c_{X_i}, \quad (14)$$

де

$$\begin{aligned}
L_3^{X_i} & \equiv L_{3zz}^{X_i} = L_{2yy}^{X_i} = L_{1xx}^{X_i} \cong \frac{1}{a_0} \frac{\partial b(c_X)}{\partial c_X} \Bigg|_{c_X=0}, \\
L_1^{X_i} & \equiv L_{3xx}^{X_i} = L_{3yy}^{X_i} = L_{1yy}^{X_i} = L_{1zz}^{X_i} = L_{2zz}^{X_i} = L_{2xx}^{X_i} \cong \frac{1}{a_0} \frac{\partial a(c_X)}{\partial c_X} \Bigg|_{c_X=0}
\end{aligned}$$

— обидва різних значення відмінних від нуля (діагональних) компонент тензора коефіцієнтів концентраційної дисторсії $L_{3ij}^{X_i}$ ($i, j = x, y, z$) ОЦК-*Me* при втіленні атомів *X* тільки в одну, — третю (z $p = 3$), — підґратницю октаедричних міжвузловин (з дотриманням правила Вегарда — практично лінійних залежностей $a(c_X)$ і $b(c_X)$ за фіксованої T). Таким чином, рівняння (12) визначатиме також температурну залежність відношення b/a .

Та задля адекватної аналізи впливу перерозподілу атомів *X* між міжвузловинами та вузлами ОЦТ-*Me* на ступінь його тетрагональності потрібно мати детальну інформацію про параметри міжйонних взаємодій у розчині ОЦТ-*Me*-*X*.

4. НАПІВЕМПІРИЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ТА «(ЕЛЕКТРО)ХЕМІЧНОЇ» ВЗАЄМОДІЇ АТОМІВ У РОЗЧИНІ ОЦК(Т)-*Me*-*X*

У роботах [10–15] було наведено методику та приклади оцінювання мікроскопічних параметрів міжйонних взаємодій, — як «прямих», «(електро)хемічних» (*X* з *X* і *Me*), так і непрямих, по суті деформаційних (*X* з *X*), — доміантних у твердому розчині ОЦК(Т)-*Me*-*X*, причому $\tilde{W}_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{k})$ було розраховано з припущенням, що енергію $W_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ складають далекоюсяжна деформаційна (з відповідною енергією $V_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$) і короткоюсяжна «(електро)хемічна» (з енергією $\phi_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$) взаємодії.

Задля розрахунку Фур'є-компонент енергій деформаційної взаємодії $\tilde{V}_{p p'}^{X_i X_i}(\mathbf{k})$ за «методом статички ґратниці», докладно викладеною в [6, 8, 9, 25], застосуємо квазігармонічний модель динаміки ОЦК-кристалу [9], що враховує доміантні в ОЦК(Т)-*Me* (див., наприклад, [26]) взаємодії йонів *Me* у межах перших двох вузлових координаційних сфер (центральні — в обох, а нецентральні — лише в першій). Водночас, для прикладу, значення модулів пружності C_{11} , C_{12} і C_{44} (з урахуванням їх залежності від *T*) для «чистого» ОЦК-*Me* (з відповідним параметром ґратниці $a_0 = a_0(T)$ [27]) задіємо з робіт [28, 29]. Крім того, виберемо значення $L_3^{Me} \cong 0,84$ та $L_1^{Me} \cong -0,05$, для прикладу, за $T = 298$ К відповідно до даних [30] і з припущенням, що у підготованих зразках за цієї температури практично всі втілені атоми *X* ще зосереджені на одній з трьох підґратниць октаедричних міжвузловин ОЦТ-*Me* (успадкувавши взаємне розташування в «однорідному» розчині ГЦК-*Me*-*X*, наприклад, типу Fe-N-аустеніту). Проведемо оцінювання, наприклад, для таких значень параметрів ОЦК-*Me* з вакансіями (за $T = 298$ К): $C_{11} = 273$ ГПа, $C_{12} = 150$ ГПа, $C_{44} = 106,73$ ГПа (тобто з $\xi < 0$) [31], $a_0 = 2,8663$ Å [32], $L^v = -0,016$ [32] (тут a_0 — період трансляції ОЦК-ґратниці, C_{11} , C_{12} , C_{44} — модулі пружності, $\xi = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})/C_{44}$ — фактор пружної анізотропії, L^v — концентраційний коефіцієнт дилатації ОЦК-ґратниці через наявність у ній вакансій).

Для оцінювання параметрів «(електро)хемічних» взаємодій *X*-*X* (X_i - X_i , X_s - X_s і X_s - X_i) в ОЦК(Т)-*Me* скористаймося моделлю [10–15], за яким передбачатимемо, що йони *X* на октаедричних міжвузловинах і/або вузлах ОЦТ-*Me* взаємодіють між собою майже так, як і атоми *X* у різних молекулах (наприклад, з атом-атомним *X*-*X*-потенціалом для атомів *X* молекул X_2). Потенціал такої (прямої) взаємодії неточкових йонів *X* виберемо у формі модельного «точкового» потенціалу Леннард-Джонса з параметрами, задіяними, для прикладу, з [33].

Розрахунок Фур'є-компонент $\tilde{V}^{vv}(\mathbf{k}) = \tilde{W}^{vv}(\mathbf{k}) - \tilde{\phi}_{\text{el.chem}}^{vv}(\mathbf{k})$ і $\tilde{V}_{p'}^{X_i v}(\mathbf{k})$ енергій деформаційної взаємодії v - v і v - X_i , а саме, $V^{vv}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ і

$\tilde{V}_p^{X_i, \nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ відповідно, проведемо на основі теореми про те, що $\varphi_{\text{el.chem}}^{bv}(r) = \varphi^{MeMe}(r)$, доведеної Гаррісоном [34, 35], і, згідно з [6, 36], із застосуванням запропонованого Макліном [37] «парного потенціалу» взаємодії $Me-Me$ в ОЦК-кристалі Me :

$$W^{MeMe}(r) = \varphi^{MeMe}(r) \cong -\frac{A^{MeMe}}{r^4} + \frac{B^{MeMe}}{r^8}, \quad (15)$$

де $r = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$,

$$A^{MeMe} = -\frac{9\varepsilon^0}{4S_4} a_0^4(0 \text{ К}) \cong -0,09939\varepsilon^0 a_0^4(0 \text{ К}) (S_4 \approx 22,63872),$$

$$B^{MeMe} = -\frac{81\varepsilon^0}{128S_8} a_0^8(0 \text{ К}) \cong -0,0611\varepsilon^0 a_0^8(0 \text{ К}) (S_8 \approx 10,3552),$$

а ε^0 — енергія когезії; нехай, наприклад, $\varepsilon^0 \cong -4,28$ еВ/атом [38, 39] для ОЦК- Me . «(Електро)хемічними» внесками у ефективні взаємодії $\nu-X_i$ і $\nu-X_s$ переважно Кулонового типу, екранованими через наявність кореляцій між розподіленими зарядами, нехтуємо надалі.

Тому, наприклад,

$$\begin{aligned} \tilde{w}^{Me\nu}(\mathbf{k}) &= \tilde{W}^{MeMe}(\mathbf{k}) + \tilde{W}^{\nu\nu}(\mathbf{k}) - 2\tilde{W}^{Me\nu}(\mathbf{k}) \equiv \tilde{w}(\mathbf{k}) \cong \\ &\cong \tilde{V}^{\nu\nu}(\mathbf{k}) + \tilde{\varphi}_{\text{el.chem}}^{\text{mix}}(\mathbf{k}) = \tilde{V}^{\nu\nu}(\mathbf{k}) + \tilde{\varphi}^{MeMe}(\mathbf{k}) + \tilde{\varphi}_{\text{el.chem}}^{\nu\nu}(\mathbf{k}) - 2\tilde{\varphi}^{Me\nu}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

Скориставшись виразом (15), можна оцінити Фур'є-компоненти $\tilde{W}^{MeMe}(\mathbf{k})$ та й $\tilde{W}^{Me\nu}(\mathbf{k}) \cong -\tilde{W}^{MeMe}(\mathbf{k}) = -\tilde{W}^{\nu\nu}(\mathbf{k})$ на основі модельних припущень Жирифалько-Вайзера [40] і Ямамоти-Доями [41].

Для оцінювання параметрів («(електро)хемічних») взаємодій $Me-X_s$ і $Me-X_i$ припустимо, що такі взаємодії між йонами X і Me на віддалі r один від одного у ОЦК(Т)- $Me-X$ є парними та центрально-симетричними, а їхні енергії апроксимуємо наступним єдиним «інтерполяційним» виразом:

$$\varphi^{MeX}(r) \cong \begin{cases} A^{MeX} \exp(-d_{MeX}r), & \text{якщо } r_1^0 = a_0/2 \leq r \leq r_{\text{III}}^0 = a_0\sqrt{5}/2; \\ 0, & \text{якщо } r > r_{\text{III}}^0. \end{cases} \quad (16)$$

Тоді, скориставшись умовами статичної механічної рівноваги для ОЦК(Т)-розчину втілення [6, 9]:

$$-\sum_{\mathbf{R}} \frac{\partial \varphi^{MeX_i}(r)}{\partial r} \frac{(R_x - h_{3x})^2}{r} \approx \frac{a_0^3}{4} [(C_{11} + C_{12})L_1^{X_i} + C_{12}L_3^{X_i}], \quad (17)$$

$$-\sum_{\mathbf{R}} \frac{\partial \varphi^{MeX_i}(r)}{\partial r} \frac{(R_z - h_{3z})^2}{r} \approx \frac{a_0^3}{4} [C_{11}L_3^{X_i} + 2C_{12}L_1^{X_i}], \quad (18)$$

з урахуванням виразу (16) і припущеного обмеження на радіус взаємодії йону X з йоном Me , можна оцінити числові значення єдиних (як для X_i , так і X_s) припасувальних параметрів A^{MeX} і d_{MeX} функції $\varphi^{MeX}(r)$. Зазначимо, що знайдені таким чином параметри «потенціалу» міжйонної взаємодії $Me-X$ у твердому розчині ОЦК(Т)- $Me-X$ істотно залежать від T через температурні залежності величин C_{11} , C_{12} і a_0 , яких визначають експериментально.

У прийнятому жорсткому припущенні про те, що «потенціали» взаємодій $Me-X_i$ і $Me-X_s$ є однаковими, так само за допомогою (16) можна обчислити Фур'є-компоненти $\tilde{W}^{MeX_s}(\mathbf{k})$ і $\tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{k})$ енергій відповідних міжйонних взаємодій:

$$W^{MeX_s}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cong \varphi^{MeX_s}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) \text{ і } \tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cong \varphi^{MeX_i}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \mathbf{h}_3|)$$

До того ж, ґрунтуючись на оцінених значеннях параметрів такого «потенціалу» взаємодії $Me-X$, можна обчислити й ефективну силу, з якою йон X , що замінив вузол ОЦК(Т)- Me , діяв би на йон Me в деякому іншому сусідньому вузлі; а це означає [6, 8, 9], що з'являється можливість розрахувати й Фур'є-компоненти $\tilde{V}^{X_s X_i}(\mathbf{k})$ і $\tilde{V}_3^{X_s X_i}(\mathbf{k})$ енергій деформаційної взаємодії X_s-X_s і X_s-X_i .

Нарешті, за відомими Фур'є-компонентами $\tilde{V}^{vv}(\mathbf{0})$, $\tilde{V}^{X_s X_i}(\mathbf{0})$ ($\tilde{V}_3^{X_s X_i}(\mathbf{0})$) (у $\mathbf{k} = \mathbf{0}$) енергій деформаційних взаємодій відповідних точкових дефектів заміщення (втілення) можна обчислити питому енергію, пов'язану з «розширенням» («стисканням») «домішкового йона» $\alpha = v, X_s (X_i)$, який вводиться у будь-який з вузлів (будь-яку з октаедричних міжвузловин) ОЦК- Me , що, згідно з [6, 8], дорівнює

$$R^v \cong -\frac{1}{2} \tilde{V}^{vv}(\mathbf{0}) \text{ або } R^{X_s} \cong -\frac{1}{2} \tilde{V}^{X_s X_s}(\mathbf{0}) \text{ (} R^{X_i} \cong -\frac{1}{2} \tilde{V}_3^{X_i X_i}(\mathbf{0}) \text{)}.$$

Таким чином, можна оцінити всі енергетичні параметри, що входять до рівнянь (12) і (13).

5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Насамперед, зазначимо, що вже у роботах [10–15] було продемонстровано, що Фур'є-компоненти $\tilde{W}_3^{X_i X_i}(\mathbf{k})$ й, особливо, $\tilde{V}_3^{X_i X_i}(\mathbf{k})$ можуть помітним чином залежати від температури. Також, приміром, температурні залежності модулів величин $\tilde{W}^{MeX_s}(\mathbf{0})$ і $\tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{0})$ зображено на рис. 3; відповідні Фур'є-компоненти, що мають сенс повної енергії взаємодії одного виділеного атома X , який заміщує вузол або втілений у октаедричну міжвузловину ОЦТ- Me відповідно, з усіма йонами Me на вузлах, можуть загалом збільшуватися за абсолютною величиною (втім немонотонно) у разі підвищення T .

Тому рівняння (12) маємо розв'язувати з урахуванням неявної

температурної залежності енергетичних параметрів, що до нього входять, через залежності від T як модулів пружності $C_{IJ}(T)$, так і параметра ґратниці $a_0(T)$ «бездомішкового» ОЦК- Me . Поки що ігноруючи в даній роботі магнетні ефекти, на рис. 4 демонструємо криві $c_{X_i}|_{c_X} = c_{X_i}(T)$ для двох різних значень загального вмісту c_X . Як видно з рис. 4, навіть за такої екстраполяції «високотемпературного» конфігураційного стану розчину до $T \rightarrow 0$ К ($\ll T_C$) (принаймні, для $c_X = 0,1$ і $0,12$) частина втілених атомів X у рівновазі може заміщати й вузли ОЦТ- Me . А в інтервалі температур 4,2–300 К можлива (порівняно слабка) немонотонність залежності $c_{X_i}(T)$. Вигляд функції $c_{X_i}(T)$ маємо пояснювати, взагалі-то, немонотонною температурною залежністю енергетичних параметрів (із врахуванням в тому числі магнетного внеску), що входять до рівняння (12). Проте, через малізну цих ефектів немонотонності, така поведінка $c_{X_i}(T)$ може й не зумовити помітне (в експерименті для $T \in [4,2; 300]$ К) змінення ступеня тетрагональності ОЦТ- $Me-X$. Подальше ж підвищення T спричинює в цілому зменшення c_{X_i} , причім «високотемпературне» значення c_{X_i} може стати нижчим за його «низькотемпературне» значення на понад 10% (див. рис. 4).

Отже (див. (14)), у разі підвищення температури може відбуватися помітне зменшення ступеня тетрагональності розчину ОЦТ- $Me-X$ (через перерозподіл атомів X між однією з підґратниць октаедричних міжвузловин і вакантними вузлами ґратниці ОЦТ- Me).

З рисунка 5 видно (див. також наближений вираз (13)), що кон-

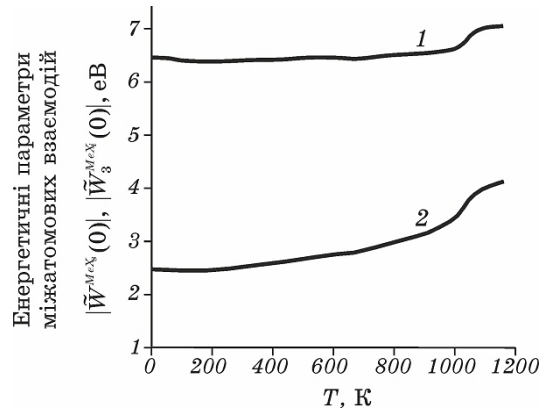


Рис. 3. Абсолютні величини Фур'є-компонент $|\tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{0})|$ (крива 1) і $|\tilde{W}_1^{MeX_i}(\mathbf{0})|$ (крива 2), відповідно, енергій $\tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cong \varphi^{MeX_i}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \mathbf{h}_3|)$ і $\tilde{W}_1^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cong \varphi^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ як функції температури T .

Fig. 3. Absolute values, $|\tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{0})|$ (curve 1) and $|\tilde{W}_1^{MeX_i}(\mathbf{0})|$ (curve 2), of the Fourier components of the energies $\tilde{W}_3^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cong \varphi^{MeX_i}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \mathbf{h}_3|)$ and $\tilde{W}_1^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cong \varphi^{MeX_i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, respectively, as the functions of temperature T .

центрація вузлових вакансій у стопі ОЦК(Т)- $Me-X$, в якому йони X максимально впорядковано розташовані по октаедричних міжвузловинах (і частково по вузлах) ОЦТ- Me за типом, ізоморфним фазі α'' - $Fe_{16}N_2$, може істотно зрости (навіть за $T = \text{const}$) з підвищенням загальної концентрації йонів X , втілених в ОЦК- Me (так, що повністю понехтувати об'єднанням вакантних вузлів у бівакансії як ще одним ентропійно-геометричним чинником термодинаміки стопу буде вже неправильно).

З одного боку, це узгоджується з теоретичними передбаченнями [18, 42] для точкових дефектів у моноатомових кристалах і розведених бінарних стопах, а також з результатами попереднього дослідження залежності концентрації вузлових моновакансій ν від підвищення (у деякому інтервалі) концентрації втілених (тільки) в октаедричні міжвузловини ГЦК- Me неметалічних атомів X ($X = N, H$) (без урахування переходу їх на вузли, тобто за $c_{X_s} \equiv 0$) [43]. З іншого боку, додаткові міркування про можливість помітного збільшення

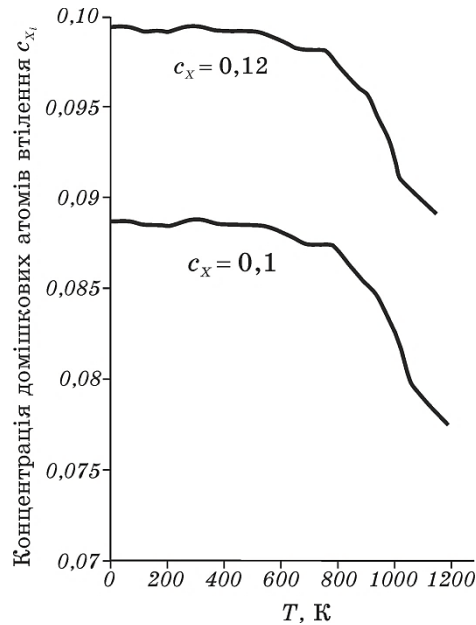


Рис. 4. Температурна залежність «відносної» концентрації c_{X_i} атомів X , які лишилися втіленими в одній (третій на рис. 1, ε) з трьох підґратниць октаедричних міжвузловин ОЦТ- Me для двох загальних вмістів домішкових атомів: $c_X = 0,1$ і $c_X = 0,12$.

Fig. 4. Temperature-dependent 'relative' concentration c_{X_i} of X atoms, which remained to be interstitial in the one (3rd sublattice in Fig. 1, ε) of three sublattices of octahedral interstices of the b.c.t. Me for the two total contents of impurity atoms: $c_X = 0.1$ and $c_X = 0.12$.

вмісту вакансій при втіленні, принаймні, достатньо великої кількості домішки X в ОЦК-кристал Me та стопи заміщення на його основі, особливо в умовах далекого впорядкування втілених атомів, було викладено також авторами робіт [44, 45] (див. також роботу [46] та літературу, цитовану в ній).

«Величезний» злам суцільної кривої ($c_v/c_v^{0'}$) на рис. 5 наближено відповідає значенням «відносної» концентрації c_X , за яких (для температури у 1173 К) власне відбувається спонтанний перехід частини йонів X з октаедричних міжвузловин у вузли ОЦТ- Me . Певне, при цьому йони X займають таку частину вакантних вузлів ОЦТ-ґратниці й тим самим різко зменшують кількість (залишкових) вакансій v у розчині (див. рис. 5). Для порівняння штриховою лінією на рис. 5 показано гіпотетичну залежність $c_v/c_v^{0'}$ від c_X , одержану без урахування переходу атомів X на вузли (тобто якщо $c_{X_s} \equiv 0$). Із порівняння суцільної та штрихової ліній (рис. 5) можна зробити висновки про те, що перехід помітної долі йонів X на вузли ОЦТ-ґратниці Me за фіксованої T можливий, лише починаючи з деякого значення концентрації c_X втілених атомів (і трохи вище).

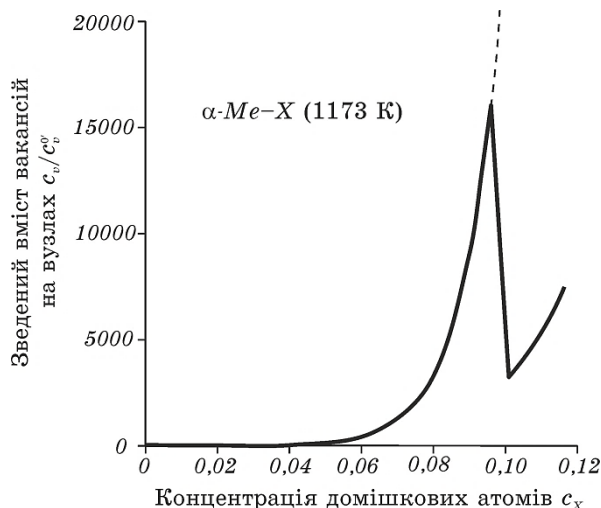


Рис. 5. Залежність відношення $c_v/c_v^{0'}$ (суцільна крива) від загального вмісту c_X домішки X (за температури $T = 1173\text{ К}$), де штрихова лінія демонструє гіпотетичний випадок ($c_{X_s} \equiv 0$) відсутності (розташування усіх) домішкових йонів на вузлах (по міжвузловинах) кристалічної ґратниці ОЦТ- Me .

Fig. 5. The ratio $c_v/c_v^{0'}$ (solid curve) vs. the total concentration c_X of X impurity (for the temperature $T = 1173\text{ К}$), where the dashed line shows the hypothetical case ($c_{X_s} \equiv 0$) of the absence (positioning) of (all) the impurity ions at the b.c.t.- Me crystal-lattice sites (interstices).

Деякі кількісні розбіжності між доступними експериментальними й одержаними теоретично результатами щодо ступеня тетрагональності можуть бути пов'язаними з використанням (окрім нехтування магнетними ентропійними ефектами) у даній роботі й обмеження на можливість утворення у вузлах твердого розчину ОЦТ- $Me-X$ комплексів (з йонів X), концентрація яких (на відміну від інших точкових дефектів) має загалом спадати через «дисоціацію» їх з підвищенням температури. Адже відхід додаткових йонів X із міжвузловин у вузли-«пастки» здатний привести до локального розупорядкування їх і, як наслідок цього, до ще більшого відчутного зменшення (можливо, немонотонного) загального ступеня тетрагональності ґратниці розчину.

6. ВИСНОВКИ

Розвинуто «високотемпературний» статистично-термодинамічний модель «гібридного» твердого розчину заміщення-втілення на основі ОЦК(Т)-ґратниці металу (Me), який містить атоми неметалевої домішки (X) як у міжвузловинах, так і у вузлах. При цьому враховано дискретну (атомарно-кристалічну) структуру ґратниці, анізотропію її пружності, «блокувальні» та деформаційно-індуковані «розмірні» ефекти у взаємодії атомів і точкових дефектів кристалу. В рамках моделю, адаптованого для нестехіометричної структури, максимально впорядкованій за надструктурним типом фази α'' - $Fe_{16}N_2$, але з атомами домішки X не тільки в октаедричних міжвузловинах, а й у вузлових позиціях заміщення в ОЦТ- Me , з припущенням деяких раціональних наближень записано функції розподілу ймовірностей одночастинкового заповнення їх X -атомами. Запропоновано набір рівнянь для розрахунку термодинамічно рівноважних концентрацій домішкових атомів (X) у міжвузловинах (порівняно з тими, що перемістились у вузли) та вакансій у вузлах. Для розв'язання цих рівнянь слід володіти інформацією (переважно черпаючи її з наявних літературних даних) стосовно залежності від температури та концентрації домішки параметрів енергій міжатомових взаємодій. Адекватність їхніх величин є необхідною умовою для одержання обґрунтованих і адекватних фізичних результатів.

Розраховані результати екстраполяції високотемпературної залежності вмісту домішкових атомів X в октаедричних міжвузловинах ОЦТ-ґратниці Me підтверджують очікувані прогнози: навіть за нульової температури не всі атоми X лишаються у міжвузловинах, адже частина з них спонтанно плигає у вакантні вузли основної ґратниці під дією її внутрішньокристалічного поля. Подальше підвищення температури лише посилює цю тенденцію: для концентрації домішкових атомів X у діапазоні 10–12%, тобто близькому

до стехіометричного складу $Me_{16}X_2$, частина їх, що знаходяться у вузлах основної (Me) ґратниці, підвищується з $\approx 10\text{--}17,5\%$ (біля $T \approx 0\text{ К}$) до $\approx 20\text{--}25\%$ (для $T \approx 1000\text{ К}$) і навіть вище за більш високих температур. Оскільки просторове розташування атомів X в розчині ОЦТ- $Me\text{--}X$ корелює з його тетрагональністю, то можна стверджувати, що через регульовану зміну (контроль) температури можна маніпулювати (керувати) ступенем тетрагональності кристалічної ґратниці (для $T > T_C = T_C(c_{X_i}, c_{X_s} + c_v)$) та навіть для $T < T_C$).

Спостерігається немонотонна залежність концентрації вузлових вакансії від загального вмісту домішкових X -атомів у $Me\text{--}X$. Спочатку зі збільшенням вмісту домішки концентрація вакансій істотно зростає (навіть для $T = \text{const}$). Натомість далі, коли частина атомів X спонтанно переміщується з октаедричних міжвузловин у вузли основної ґратниці, кількість вузлових вакансій різко зменшується в результаті посідання атомами X практично всіх вільних вузлів. Такий «різкий» перехід (значної частини атомів домішки у вузли ОЦТ-ґратниці металу) за фіксованої температури можливий лише за певної (та дещо вищої) концентрації домішкових атомів X у міжвузловинах, втім нижчої за стехіометричний склад $Me_{16}X_2$.

На основі даної роботи (її методології й одержаних результатів) одним з наступних кроків (етапів) у вивченні (над)структури типу $Me_{16}X_2$ (як то фаза $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$) стане явне включення обмінної взаємодії магнетних моментів йонів металу у вираз для енергії «змішання» та неявне — у вираз для ентропії магнетної підсистеми задля з'ясування поведінки стопу в цілому, що залежить як від атомового, так і від магнетного впорядкування за даних зовнішніх впливів (температури, тиску чи відповідної деформації, а також прикладеного магнетного поля).

ПОДЯКИ

Роботу виконано в рамках бюджетної програми КПКВК 6541230-1А «Високоміцні стани як результат специфічної міжатомної взаємодії у високоентропійних твердих розчинах з мартенситним перетворенням» (державний реєстраційний № 0120U000160) НАН України на 2020–2021 рр. Другий і третій автори також вдячні Національному фонду досліджень України (НФДУ) за грантову підтримку проекту «Регулювання розподілу атомів задля функціоналізації матеріалів на основі гібридної фази Fe_{16}N_2 -мартенситу, альтернативних постійним магнетам з рідкісноземельних інтерметалідів або пермендіюру» (державний реєстраційний № 0120U104061) в рамках конкурсу НФДУ «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених» (реєстраційний номер запиту 2020.02/0191).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J.-P. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **497**: 165962 (2020).
2. B. Ma, J. Liu, G. Guo, and J.-P. Wang, *J. Appl. Phys.*, **128**, Iss. 22, Article number: 223902 (2020).
3. T. M. Radchenko, O. S. Gatsenko, V. V. Lizunov, and V. A. Tatarenko, *Prog. Phys. Met.*, **21**, No. 4: 580 (2020).
4. J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, and D. Sellmyer, *Acta Mat.*, **158**: 118 (2018).
5. A. G. Khachaturyan and G. A. Shatalov, *Fiz. Tverd. Tela*, **12**, Iss. 10: 2969 (1970) (in Russian).
6. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Mineola, NY: Dover Publications: 2008).
7. V. G. Gavriljuk, V. M. Nadutov, and K. Ullakko, *Scr. Metall. Mater.*, **25**, No. 4: 905 (1991).
8. V. N. Bugaev and V. A. Tatarenko, *Vzaimodeistvie i Raspredelenie Atomov v Splavakh Vnedreniya na Osnove Plotnoupakovannykh Metallov* [Interaction and Arrangement of Atoms in Interstitial Solid Solutions Based on Close-Packed Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
9. M. A. Krivoglaz, *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals* (Berlin–Heidelberg: Springer: 1996).
10. V. A. Tatarenko and C. L. Tsynman, *Fizika Realnykh Kristallov* (Ed. V. G. Baryakhtar) (Kiev: Naukova Dumka: 1992), p. 244 (in Russian).
11. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 12: 1699 (2006).
12. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Defect Diffus. Forum*, **273–276**: 525 (2008).
13. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Intermetallics*, **11**, Nos. 11–12: 1319 (2003).
14. V. M. Nadutov, V. A. Tatarenko, C. L. Tsynman, and K. Ullakko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **16**, No. 8: 34 (1994).
15. V. B. Molodkin, V. A. Tatarenko, and C. L. Tsynman, *Metallofizika*, **15**, No. 9: 26 (1993) (in Russian).
16. K. H. Jack, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **208**: 200 (1951).
17. T. K. Kim and M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, No. 12: 492 (1972).
18. L. A. Girifalco, *Statistical Physics of Materials* (New York: John Wiley and Sons: 1973).
19. I. M. Melnyk, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 9: 1191 (2010) (in Ukrainian).
20. V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko, and V. M. Nadutov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 10: 1303 (2003) (in Ukrainian).
21. S. M. Bokoch and V. A. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **138**: 303 (2008).
22. V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, and Y. B. Park, *Defect Diffus. Forum*, **280**: 29 (2008).
23. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
24. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Usp. Fiz. Met.*, **3**, No. 2: 111 (2002) (in Ukrainian).
25. M. A. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations*

- (Berlin–Heidelberg: Springer: 1996).
26. B. N. Brockhouse, H. E. Abou-Helal, and E. D. Hallman, *Solid State Commun.*, **5**, No. 4: 211 (1967).
 27. R. Kohlhaas, P. Dunner, and N. Schmitz-Pranghe, *Z. Angew. Phys.*, **23**, No. 4: 245 (1967).
 28. J. A. Rayne and B. S. Chandrasekhar, *Phys. Rev.*, **122**, No. 6: 1714 (1961).
 29. D. J. Dever, *J. Appl. Phys.*, **43**, Iss. 8: 3293 (1972).
 30. Liu Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser, and E. J. Mittemeijer, *Scr. Metall. Mater.*, **24**, Iss. 3: 509 (1990).
 31. G. M. Stoica, A. D. Stoica, M. K. Miller, and D. Ma, *Nat. Commun.*, **5**, Article number: 5178 (2014).
 32. Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, and A. L. Sutton, *Proc. R. Soc. A*, **229**: 459 (1955).
 33. T.-S. Kuan, A. Warshel, and O. Schnepf, *J. Chem. Phys.*, **52**, Iss. 6: 3012 (1970).
 34. W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (New York: W. A. Benjamin: 1966).
 35. W. A. Harrison, *Solid State Theory* (New York: Dover Publ. Inc.: 2011).
 36. M. S. Blanter and A. G. Khachatryan, *Metall. Mater. Trans. A*, **9**, No. 6: 753 (1978).
 37. E. S. Machlin, *Acta Metall.*, **22**, Iss. 1: 95 (1974).
 38. L. Brewer, *High-Strength Materials* (Ed. V. F. Zackay) (New York: John Wiley and Sons: 1965), ch. 2, p. 12.
 39. L. Brewer, *The Cohesive Energies of the Elements* (Rep. LBL-3720, Revised May 4, 1977) (Berkeley, CA, USA: Lawrence Berkeley Laboratory: 1977).
 40. V. G. Weizer and L. A. Girifalco, *Phys. Rev.*, **120**, No. 3: 837 (1960).
 41. R. Yamamoto and M. J. Doyama, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **3**, No. 8: 1524 (1973).
 42. A. A. Smirnov, *Theory of Vacancies in Metals and Alloys and Its Applications to Substitutional Alloys* (Kiev: Naukova Dumka: 1993) (in Russian).
 43. V. N. Bugaev, V. A. Tatarenko, and C. L. Tsinman, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **17**, No. 2: 32 (1995) (in Russian).
 44. A. F. Rybalko, *Uporyadochenie i Protsessy Perenosa v Splavakh s Neskolkimi Parametrami Poryadka* (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. Phys.-Math. Sci.) (Sverdlovsk, MV i SSO RSFSR: Ural. GU: 1981) (in Russian).
 45. V. A. Klimenko, S. I. Masharov, A. F. Rybalko, N. M. Rybalko, and N. I. Timofeev, *Soviet Phys. J.*, **24**, No. 4: 338 (1981).
 46. V. A. Tatarenko and C. L. Tsinman, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **18**, No. 10: 32 (1996) (in Russian).