

*На правах рукописи*

**Шалаева Елизавета Викторовна**

**СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В  
КВАЗИКРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ И  $\beta$ -СПЛАВАХ  
СИСТЕМЫ Al-Cu-Fe**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Екатеринбург- 2009 г.

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии Учреждения Российской Академии наук Института химии твердого тела Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, доктор  
химических наук, профессор,  
**Бамбуров Виталий Григорьевич**

доктор физико-математических наук,  
профессор,  
**Пушин Владимир Григорьевич**

доктор технических наук, профессор,  
**Крапошин Валентин Сидорович**

Ведущая организация:

**Уральский государственный  
университет им. А.М. Горького**

Защита состоится 27 марта 2009 г. в 14.00 часов

на заседании Диссертационного Совета 004.004.01 в Учреждении Российской Академии наук Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН по адресу: 620041, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН

Автореферат разослан “.....” 2009 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

Штин А.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Диссертационная работа посвящена фундаментальной проблеме материаловедения – установлению структуры и механизмов структурно-фазовых превращений в квазикристаллических и квазикристаллообразующих системах на основе сплавов. Актуальность решения подобной проблемы определяется не только самостоятельной важностью этого вопроса, но и необходимостью направленного формирования структуры в квазикристаллообразующих сплавах, обладающих целым рядом уникальных и потенциально привлекательных для практики свойств.

Квазикристаллические структуры – это отдельный класс аperiodических структур, которые в отличие от традиционных кристаллических структур характеризуются отсутствием трансляционной симметрии [1]. Для них свойственно наличие ориентационного порядка (пятой, восьмой, десятой симметрии), несовместимого с трансляцией, который связан с определенной локальной атомной структурой кластеров пятой, восьмой, десятой симметрии и аperiodическим законом упаковки кластеров в пространстве. Для описания этих структур требуется привлечение  $N$ -мерного пространства с размерностью, превышающей размерность реального трехмерного пространства.

Квазикристаллические структуры в сплавах были открыты 25 лет тому назад. Однако, для этих объектов до сих пор существует целый ряд нерешенных проблем. Одна из них – механизмы фазовых превращений квазикристалл  $\rightarrow$  кристалл, кристалл  $\rightarrow$  квазикристалл [2]. Отсутствует также общая теория этих превращений. Для отдельных групп квазикристаллообразующих объектов не установлена конкретная реализация превращения, ее стадии. Среди кристаллических фаз, испытывающих взаимные превращения с квазикристаллами, выделяют две группы. Первая группа – это кристаллические фазы, обладающие локальной атомной структурой, близкой к локальной атомной структуре квазикристаллов; сюда относятся рациональные и структурные аппроксимантные кристаллические фазы. С точки зрения механизмов превращения квазикристалл  $\leftrightarrow$  кристалл – это наиболее изученная группа объектов. Вторая группа кристаллических фаз, испытывающих взаимные превращения с квазикристаллами, – это кристаллические фазы, не характеризующиеся локальной атомной структурой, близкой к квазикристаллической. К этой группе структур принадлежат  $\beta$ (CsCl)-твердые растворы в квазикристаллообразующих системах.

Квазикристаллообразующие системы, в которых осуществляются взаимные превращения квазикристалл  $\rightarrow$   $\beta$ -твердый раствор,  $\beta$ -твердый раствор  $\rightarrow$  квазикристалл, – это сплавы на основе Al и переходных металлов. Эти превращения были реализованы в метастабильных условиях: в результате ионной бомбардировки исходной квазикристаллической фазы (квазикристалл  $\rightarrow$   $\beta$ ) и последующего изотермического отжига ( $\beta \rightarrow$  квазикристалл) [3,4], а также при отжиге метастабильных закаленных двухфазных сплавов ( $\beta+1$ ), так называемых, квазикристаллообразующих сплавов ( $\beta \rightarrow$  квазикристалл) [5]. Наиболее экспериментально изученными являются трансформации на монозеренных декагональных (D-) квазикристаллах (2-мерная квазипериодичность) и для сплавов с декагональной структурой. Для них установлены взаимно-ориентационные соотношения  $\beta$ - и D-фаз; с привлечением многомерной кристаллографии механизм трансформации D  $\rightarrow$   $\beta$  через усредненную решетку путем переупорядочения атомов. Качественно такая модель допускается и для трансформации 3-мерный икосаэдрический (1-) квазикристалл  $\rightarrow$   $\beta$ -твердый раствор на гранях монозеренных квазикристаллов. Вместе с тем, систематических экспериментальных данных о конкретной реализации превращений  $1 \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow 1$ , как и структурной модели формирования икосаэдрической фазы с позиций перестройки локальной атомной структуры для объемных квазикристаллообразующих систем нет.

Очевидно, что с этой задачей, относящейся к конкретной реализации превращений

$\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$ , связан целый ряд задач, которые имеют самостоятельное значение для квазикристаллообразующих систем. Это задачи: о структурном состоянии превращающегося  $\beta$ -твердого раствора (типе и характеристиках ближнего порядка, их зависимости от концентрации сплава), о возможных промежуточных превращениях  $\beta$ -твердого раствора как в квазикристаллообразующих ( $\beta+\alpha$ ), так и  $\beta$ -сплавах, о совершенстве и дефектности формирующейся квазикристаллической икосаэдрической фазы.

Наибольший интерес с точки зрения всех этих нерешенных вопросов представляет квазикристаллообразующая система Al-Cu-Fe, для которой икосаэдрическая квазикристаллическая фаза является стабильной [6], и трансформация  $\beta \rightarrow \alpha$  реализуется при изотермических отжигах закаленных квазикристаллообразующих сплавов ( $\beta+\alpha$ ) с составом, близким к области существования  $\alpha$ -фазы [5]. Актуальность изучения структуры и фазовых превращений в квазикристаллообразующих и  $\beta$ -сплавах системы Al-Cu-Fe определяется также необходимостью выяснения природы недавно обнаруженных каталитических свойств этих сплавов и установления взаимосвязи тонкой структуры этих сплавов и оптимальных каталитических свойств [7].

**Целью диссертационной работы** является выяснение структуры и механизмов фазовых превращений в квазикристаллообразующих и  $\beta$ -сплавах на основе Al-Cu-Fe с использованием комплекса экспериментальных структурных и физических методов, а также теоретических первопринципных расчетов (с целью дальнейшего использования полученных результатов для выяснения природы и оптимизации каталитических свойств). В соответствии с общей целью в работе решались следующие конкретные задачи:

- получение ряда модельных закаленных квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe ( $\beta+\alpha$ ) методом закалки в чешуйки с взаимно-ориентированной кристаллизацией  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз;
- экспериментальное и теоретическое исследование взаимно-ориентационных соотношений  $\beta$ - и  $\alpha$ - фаз в квазикристаллообразующих сплавах;
- определение структурного состояния  $\beta$ -твердого раствора в квазикристаллообразующих ( $\alpha+\beta$ ) и в  $\beta$ -сплавах экспериментальными и теоретическими методами – типа ближнего порядка, его зависимости от концентрации сплава (соотношения Cu/Fe), связи с выделением возможных упорядоченных фаз;
- исследование первопринципными зонными методами стабильности, энергетических и магнитных характеристик  $\beta$ -твердых растворов  $AlCu_xFe_{1-x}$ , упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз, а также влияния на эти характеристики структурных дефектов с целью прогнозирования модели устойчивого ближнего порядка  $\beta$ -твердого раствора;
- анализ возможных моделей трансформации  $\beta \rightarrow \alpha$  и дефектности формирующейся икосаэдрической фазы по результатам электронно-микроскопического исследования закаленных квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe ( $\beta+\alpha$ ), подвергнутых изотермическим отжигам;
- изучение возможностей метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для оценки степени совершенства икосаэдрической полизеренной фазы по РФЭС-спектрам вблизи уровня Ферми и остовных уровней;
- оценка возможностей РФД (рентгеновской фотоэлектронной дифракции) структурного метода для анализа упорядоченных фаз и структурных дефектов в поверхностных слоях квазикристаллов Al-Cu-Fe и других объектов

Для выполнения поставленных задач в качестве основного метода выбран метод просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Этот метод является наиболее информативным для изучения гетерофазных систем, их микроструктуры, взаимной ориентации фаз, структурного состояния фаз, их дефектности, в том числе эффектов ближнего порядка. В данной работе на модельных оксидных твердых

растворах с привлечением аналитических методов продемонстрированы возможности определения структурного состояния твердых растворов, типа и характеристик ближнего порядка по анализу эффектов диффузного рассеяния электронов. Этот метод оказался плодотворным и при исследовании квазикристаллообразующих систем.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

- определение модели ближнего порядка смешанного типа (с  $\omega$ -подобными смещениями) для  $\beta$ -твердых растворов  $Al_{50-x}(Cu,Fe)_{50+x}$  ( $-5 < x < 3$ ,  $Fe < 5-8$  ат.%) в квазикристаллообразующих ( $\iota + \beta$ ) и  $\beta$ -сплавах Al-Cu-Fe, его связи с рядом упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз ( $\tau_3$ - $Al_3(Cu,Fe)_2$ ,  $\eta_1$ -Al(Cu,Fe),  $\phi$ - $Al_{10}Cu_{10}Fe$ ), которые имеют общую структурную особенность -  $\omega$ -подобное смещение плоскостей типа (111) $\beta$ ;

- результаты первопринципных расчетов стабильности  $\beta$ -твердых растворов Al-Cu-Fe и упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз, а также эффект стабилизации упорядоченных фаз  $\tau_3$ - $Al_3Cu_2$  и  $\eta_2$ -AlCu при частичном замещении атомами железа структурных позиций меди и прогноз устойчивости ближнего порядка на основе указанных фаз в тройных  $\beta$ -твердых растворах;

- установление расчетным (с помощью стереографических проекций) и электронно-дифракционным методами новых ориентационных соотношений для решеток  $\beta$ - и  $\iota$ -фаз, дополнительных к уже известным;

- установление двух механизмов структурно-фазового превращения  $\beta \rightarrow \iota$  при изотермических отжигах закаленных квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe ( $\beta + \iota$ ): непосредственное превращение из  $\beta$ -твердого раствора с областями ближнего порядка смешанного типа в икосаэдрическую фазу и превращение  $\beta \rightarrow \iota$  через промежуточную 3С-фазу (в последнем случае  $\iota$ -фаза образуется с большим количеством ростовых двумерных дефектов); определение степени совершенства полизеренной  $\iota$ -фазы РФЭС-методом по основным электронным уровням;

- обнаружение новой упорядоченной 3С-фазы с кубической решеткой и утроенным параметром  $3a_\beta$ , которая образуется в результате гомогенного выделения из  $\beta$ -твердого раствора с ближним порядком смешанного типа в области электронных концентраций  $e/a \sim 1.75-1.95$ , близких к электронной концентрации  $\iota$ -фазы;

- развитие РФД структурного метода в рамках s-приближения применительно к ряду различных объектов (граней монокристаллов Nb, Ti, адсорбированных слоев N/Ti(0001), O/Ti(0001), C(O)/Ti(0001), N(O)/Ti(0001), ионно-модифицированной грани CuInSe<sub>2</sub> (112)), в том числе и для упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз в квазикристаллообразующей системе Al-Cu-Fe.

**Научная новизна:**

- в работе впервые предложен подход к выяснению механизма превращения  $\beta \rightarrow \iota$  с учетом реального структурного состояния  $\beta$ -твердого раствора; для этого в качестве модельных выбраны закаленные квазикристаллообразующие сплавы Al-Cu-Fe ( $\iota + \beta$ ), которые при изотермических отжигах трансформируются в однофазную икосаэдрическую структуру; при этом использован комплекс электронно-микроскопических, спектроскопических методов, измерений физических свойств и первопринципные расчеты;

- впервые установлен факт формирования ближнего порядка в  $\beta$ -твердом растворе в квазикристаллообразующих сплавах и в богатых медью  $\beta$ -сплавах Al-Cu-Fe, предложена его модель (замещение с  $\omega$ -подобными смещениями), выяснена связь ближнего порядка с рядом упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз -  $\tau_3$ - $Al_3(Cu,Fe)_2$ ,  $\eta_1$ -Al(Cu,Fe),  $\phi$ - $Al_{10}Cu_{10}Fe$  и впервые обнаруженной 3С-фазой;

- найден ряд новых взаимно-ориентационных соотношений  $\beta$ - и  $\iota$ -фаз; впервые определены механизмы превращения  $\beta \rightarrow \iota$  в квазикристаллообразующих сплавах Al-Cu-Fe, выявлена роль ближнего порядка с  $\omega$ -подобными смещениями в этом превращении,

установлены промежуточные стадии этого процесса и образование ростовых двумерных дефектов в формирующейся  $\iota$ -фазе; впервые продемонстрировано определение совершенства полизеренной  $\iota$ -фазы РФЭС-методом по остовным уровням;

- впервые расчетным РФД-методом в рамках единого подхода определены структурные характеристики поверхности для разнообразных объектов (граней монокристаллов Nb, Ti, адсорбированных слоев N/Ti(0001), O/Ti(0001), C(O)/Ti(0001), N(O)/Ti(0001), ионно-модифицированной грани CuInSe<sub>2</sub> (112), упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз Al-Cu-Fe).

**Практическое значение работы.** Основное практическое значение работы состоит в том, что полученные в ней результаты о механизме и стадиях трансформации  $\beta \rightarrow \iota$ , о совершенстве формирующейся икосаэдрической фазы в квазикристаллообразующих сплавах Al-Cu-Fe позволяют направленно формировать структуру этих сплавов. С точки зрения недавно обнаруженных практических применений полизеренных квазикристаллических сплавов Al-Cu-Fe, а именно, возможности использования этих сплавов в качестве катализаторов в технологии разложения метанола и селективного окисления пропана до пропена, это имеет несомненную ценность.

К настоящему моменту нет полного понимания природы каталитических свойств квазикристаллических сплавов Al-Cu-Fe, не установлена микроскопическая модель каталитически активной приповерхностной зоны этих сплавов с оптимальными каталитическими свойствами. В связи с этим, сплавы Al-Cu-Fe, полученные спиннингованием (или другими вариантами быстрой закалки) и подвергнутые различным изотермическим отжигам с целью формирования различных структурных состояний икосаэдрической квазикристаллической фазы, ее кристаллических аппроксимантов и упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз, могут быть выбраны в качестве модельных для выяснения взаимосвязи тонкой структуры и каталитических свойств и разработки катализаторов с оптимальными свойствами на основе квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe. Существенным является тот факт, что метод получения квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe (закалка в чешуйки) в данной работе является одним из вариантов спиннингования - метода, используемого в технологии получения этих сплавов для каталитических реакций.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались на XVII Международном кристаллографическом конгрессе (Лиссабон, 1997), Международной конференции NATO "Материаловедение карбидов, нитридов и боридов", (С-Петербург, 1998), Седьмой Международной конференции по квазикристаллам ICQ'1999 (Штутгарт, 1999), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Екатеринбург, 2000), Международной конференции Quasicrystals'2001 (Япония, 2001), Международном симпозиуме "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах, ОМА-2003" (Сочи, 2003), E-MRS совещании (Франция, 2003), Международной конференции "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (Черноголовка, 2004), IV Всероссийском семинаре "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Екатеринбург, 2004), V Всероссийском совещании "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 2005), VI Всероссийском семинаре "Термодинамика и материаловедение" (Екатеринбург, 2006), Международной конференции Aperiodic'06 (Япония, 2006), Международном симпозиуме "Упорядочение в минералах и сплавах, ОМА-2007" (Сочи, 2007), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2008" (Екатеринбург, 2008).

**Личный вклад автора.** Автор сформулировал цель исследования, конкретные задачи диссертации и разработал методические подходы для их решения. Электронно-микроскопические и электронно-дифракционные эксперименты на всех объектах, их анализ, а также соответствующие теоретические расчеты выполнены лично диссертантом; электронно-микроскопическое исследование выполнены диссертантом в ЦКП ИФМ УрО

РАН “Электронная микроскопия“. Квантово-химические первопринципные расчеты проведены совместно с Медведевой Н.И. (ИХТТ УрО РАН) по структурным моделям, предложенным диссертантом. Работа по развитию РФД-метода выполнена в рамках комплексного исследования поверхностных явлений по тематике ИХТТ УрО РАН. Диссертантом построены структурные модели, выполнены расчеты РФД-картин и получены конкретные данные о структуре целого ряда разных объектов. Экспериментальные РФЭ-спектры и РФД картины получены Кузнецовым М.В. (ИХТТ УрО РАН).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 341 странице, включает 11 таблиц и 148 рисунков. Список литературы содержит 365 цитируемых источников.

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела УрО РАН по координационным планам Российской Академии наук в рамках тем на 1996-2001 гг, 2001-2004 гг “Синтез и исследование структурного состояния и электрофизических свойств твердых растворов на основе переходных металлов в пленочном и объемном состоянии” и “Фотоэлектронная спектроскопия и фотоэлектронная дифракция поверхности переходных металлов и соединений на их основе: состав, структура и химическая связь“ (Гос.регистрация 01.9.00007943, 01.200.1 16034), и на 2007-2010 гг. в рамках темы “Спектральные и микроскопические методы исследования новых неорганических соединений и композиционных материалов: состав, структура, химическая связь и свойства” (Гос.рег. 01.2.007.05205), а также в рамках научно-исследовательских проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 05-03-32186, 05-03-32178, 01-03-32501, 98-03-33194, 97-02-27055, 96-03-32037), и INTAS (2001-283).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** сделан литературный обзор современных представлений о структуре и характеристиках квазикристаллических декагональных и икосаэдрических фаз в металлических сплавах. Приведена информация о структурных дефектах, порядке и беспорядке в реальных икосаэдрических фазах, об аномальных полупроводниково-подобных физических свойствах квазикристаллических икосаэдрических фаз и существующих взглядах на механизм их формирования. Проанализированы имеющиеся результаты исследования по превращениям кристалл  $\leftrightarrow$  квазикристалл для квазикристаллообразующих систем, а также по превращениям  $\beta$ -твердый раствор  $\leftrightarrow$  квазикристалл в системах на основе алюминия и переходных металлов. Рассмотрены работы о структурном состоянии ОЦК- и  $\beta$ -твердого раствора в предпереходном состоянии перед фазовыми переходами типа смещения (мартенситного типа), типа ОЦК( $\beta$ )  $\rightarrow$   $\omega$  и типа упорядочения в квазикристаллообразующих сплавах, включая сплавы на основе алюминия. Обоснована постановка основной цели исследования - выяснение структуры и механизмов фазовых превращений в квазикристаллообразующих ( $\beta+1$ ) и  $\beta$ -сплавах и выбор квазикристаллообразующей системы – Al-Cu-Fe как основной модельной системы. В заключение сформулированы конкретные задачи исследования.

**Во второй главе** описаны конкретные объекты исследования, методы их приготовления, экспериментальные структурные и физические методики, а также расчетные теоретические программы, использованные в настоящей диссертационной работе.

**Образцы и методы приготовления.** Сплавы квазикристаллообразующей системы Al-Cu-Fe были получены одним из способов быстрой закалки, которые используются для получения катализаторов на основе Al-Cu-Fe, а именно, разбрызгиванием расплавленной

капли в чешуйки (толщиной 10-100 мкм). Образцы аморфообразующей системы Ti-Si-N(O) синтезированы в пленочном виде методом арг-осаждения. Модельные В1-твердые растворы оксидов  $Nb(N,O)_{1,2}$ ,  $LiNi_{0.4}Fe_{0.6}O_2$ , на которых продемонстрированы возможности определения типа и характеристик ближнего порядка методом анализа диффузного рассеяния электронов, синтезированы катодным реактивным распылением и твердофазным методом. Модельные объекты для РФД анализа (монокристаллические поверхности (0001)Ti, (110) Nb, (112)  $CuInSe_2$ ) выращены методом зонной плавки и вертикальной Bridgman – технологии. Адсорбированные слои N/(0001)Ti, O/(0001)Ti, CO/(0001)Ti получены *in situ* в рентгено-фотоэлектронном спектрометре.

*Методики исследований.* Основным структурным методом исследования является просвечивающая электронная микроскопия, которая наиболее информативна для изучения гетерофазных систем - их микроструктуры, взаимной ориентации фаз, структурного состояния и дефектности фаз, в том числе эффектов ближнего порядка. Исследования выполнены на микроскопе JEM-200 С. Используются также сканирующая электронная микроскопия и зондовый микроанализ (микроскоп -JSM9600LV) и рентгеновская дифрактометрия (STADI-P).

Эксперименты по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной дифракции выполнены на электронном спектрометре ESCALAB MK II. Для расчета РФД зависимостей по модельным кластерным структурам в рамках однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-SW) использована программа, предоставленная проф. Fadley C.S., в рамках многократного рассеяния (MSC-SW) - пакет программ (Chen J., van Hove M.A., 1997) – [http:// electron.lbl.gov./mscdpack/mascdpack.html](http://electron.lbl.gov./mscdpack/mascdpack.html).

Для исследования свойств и фазовых превращений в сплавах квазикристаллообразующей системы Al-Cu-Fe были использованы следующие физические методики: измерение низкотемпературной теплоемкости релаксационным методом (PPMS), измерение низкотемпературной магнитной восприимчивости с помощью сквид-магнетометра (MPMS-5XL), низкотемпературного сопротивления стандартным четырехзондовым методом и измерение высокотемпературной магнитной восприимчивости методом Фарадея на маятниковых магнитных весах Доменикале.

Для исследования стабильности, дефектности и магнитных свойств  $\beta$ -твердых растворов Al-Cu-Fe и упорядоченных на их основе фаз применены первопринципные квантово-химические расчеты (пакет VASP, Vienna Ab-initio Simulation Package).

**В третьей главе** рассмотрены методические подходы к определению структурного состояния твердых растворов (наличия ближнего порядка, его типа и характеристик) по эффектам диффузного рассеяния в дифракционных методах. Основное внимание уделено диффузным эффектам рассеяния электронов высокой энергии; подробно изложены основы кластерного метода, разработанного Риддером и Амелинksom [8], и подхода волн атомных смещений [9]. Приведены литературные (для ОЦК-сплавов переходных металлов) и оригинальные (для В1-оксидов  $LiFe_{0.6}Ni_{0.4}O_2$ ,  $Nb(N,O)_{1,2}$ ) примеры твердорастворных систем в предпереходном состоянии, для которых проанализировано диффузное рассеяние электронов, определен тип ближнего порядка (ближний порядок замещения, ближний порядок смещения, и смешанный тип ближнего порядка) и его характеристики.

*Ближний порядок замещения. Электронно-дифракционное исследование структуры кубических В1-твердых растворов  $Li(Fe_{0.6}Ni_{0.4})O_2$ .* Известно, что формирование оксидных фаз  $A^{3+}B^{1+}O_2^{2-}$  (A,B –  $Me_1, Me_2$ ), упорядоченных по

металлической подрешетке на основе В1(NaCl)-структуры, характеризуется наличием переходного (предпереходного) состояния с эффектами ближнего порядка замещения в неупорядоченной В1-фазе. В нашем исследовании для твердых растворов этих фаз, в частности, на примере В1-твердого раствора  $LiFe_{0.6}Ni_{0.4}O_2$  также продемонстрировано формирование ближнего порядка типа замещения. С использованием



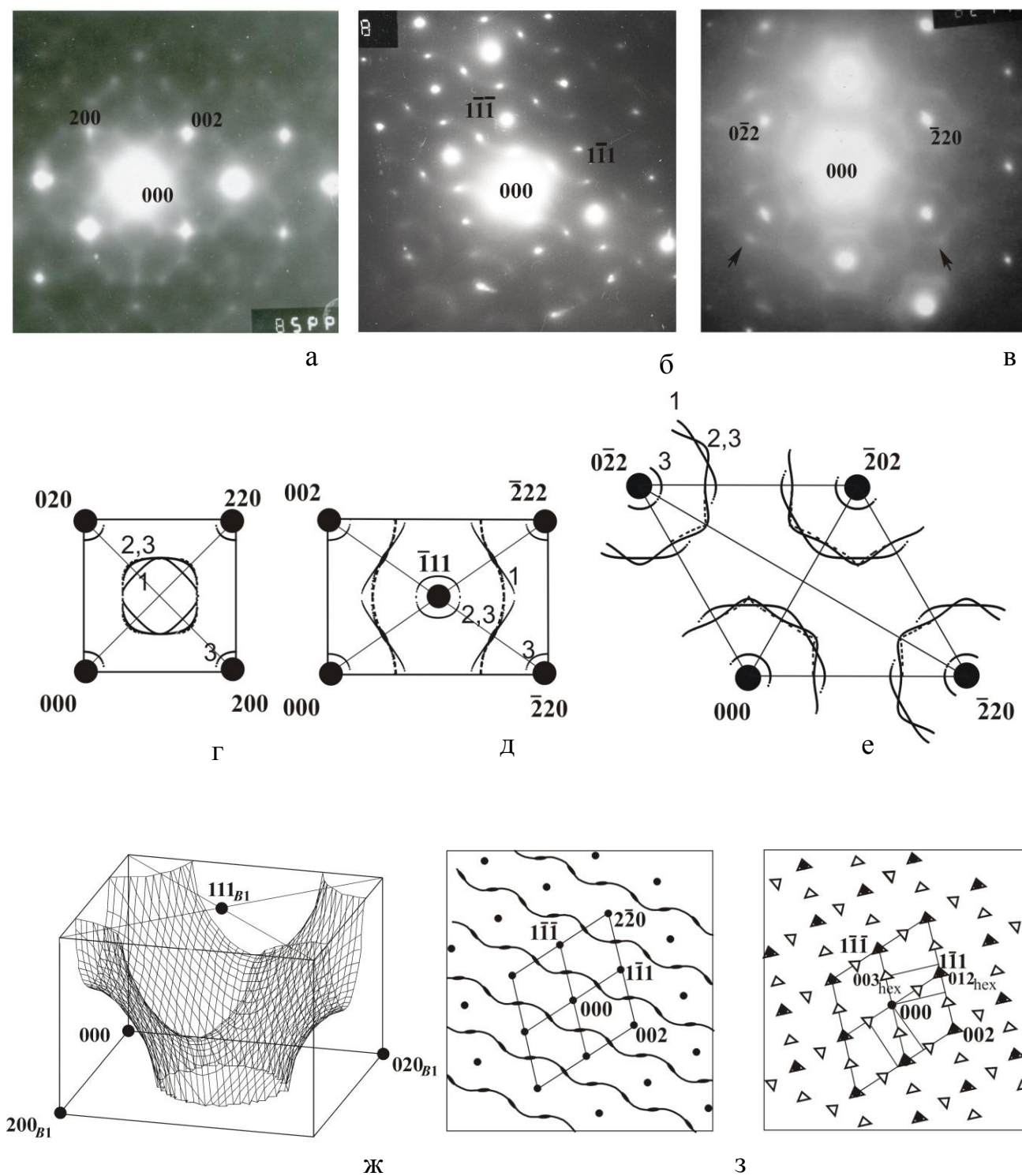


Рис.1. Электронно-дифракционный анализ диффузного рассеяния (д.р.) для кристаллов кубического твердого раствора (B1)  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ . а-в – экспериментальные дифракционные картины; г-ж – расчетные картины распределения д.р. для октаэдрического кластера ближнего порядка в рамках кластерной модели Риддера-Амелинка, сечения  $(001)_{\text{B1}}^*$  (г),  $(110)_{\text{B1}}^*$  (д),  $(111)_{\text{B1}}^*$  (е) и распределение д.р. в обратном пространстве (ж); з – наложение сечения  $(110)_{\text{B1}}^*$  и двух эквивалентных сечений обратной решетки ромбоэдрической фазы типа  $\text{LiNiO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) с ориентациями:  $(100)_{\text{рек}}^* \parallel (110)_{\text{B1}}^*$ ,  $[001]_{\text{рек}}^* \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{B1}}^*$ ;  $(100)_{\text{рек}}^* \parallel (110)_{\text{B1}}^*$ ,  $[001]_{\text{рек}}^* \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{B1}}^*$

метода электронной дифракции установлено, что В1(NaCl)-твердый раствор  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$  характеризуется закономерным распределением диффузного рассеяния, не проходящего через брэгговские рефлексы (рис.1.а-в). С помощью кластерного метода показано, что диффузное рассеяние в В1- $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$  обусловлено только ближним порядком замещения. Аналитическое описание в рамках кластерного метода позволило определить октаэдрический тип кластеров ближнего порядка и связать ближний порядок замещения с образующейся в этой системе ромбоэдрической сверхструктурой типа  $\text{LiNiO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) (рис.1.г-з). Такой ближний порядок включает образование преобладающих октаэдрических кластеров состава  $\sim \text{Li}_3(\text{Fe},\text{Ni})_3$  с перераспределением атомов никеля и лития в чередующихся плоскостях типа  $(111)_{\text{В1}}$ . Сопоставление с известными данными о составе ромбоэдрических твердых растворов  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  -  $\text{LiNiO}_2$  дает основание говорить о формировании ближнего порядка типа замещения в областях с повышенным содержанием никеля по сравнению со средним макроскопическим составом образцов ( $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ ). Обнаруженные характеристики ближнего структурного порядка типа замещения согласуются с моделью суперпарамагнитных свойств оксида В1- $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ .

Ближний порядок замещения с атомными смещениями. Электронно-дифракционное исследование структуры кубического сверхстехиометрического В1-оксинитрида  $\text{Nb}(\text{N},\text{O})_{1.2}$  Сверхстехиометрические В1-фазы с вакансиями в металлической подрешетке и среди них оксидные фазы ( $\text{FeO}_{1+x}$ ,  $\text{VO}_{1+x}$ ,  $\text{TiO}_{1+x}$ ) – это типичные системы со значительными атомными смещениями при упорядочении. Впервые обнаруженной нами фазой с аналогичными структурными характеристиками является сверхстехиометрический оксинитрид В1- $\text{Nb}(\text{N},\text{O})_{1.2}$ .

В исходном состоянии для В1- $\text{Nb}(\text{N},\text{O})_{1.2}$  обнаружено диффузное рассеяние с определенными законами погасания. Оно имеет вид плоских областей в асимметричных

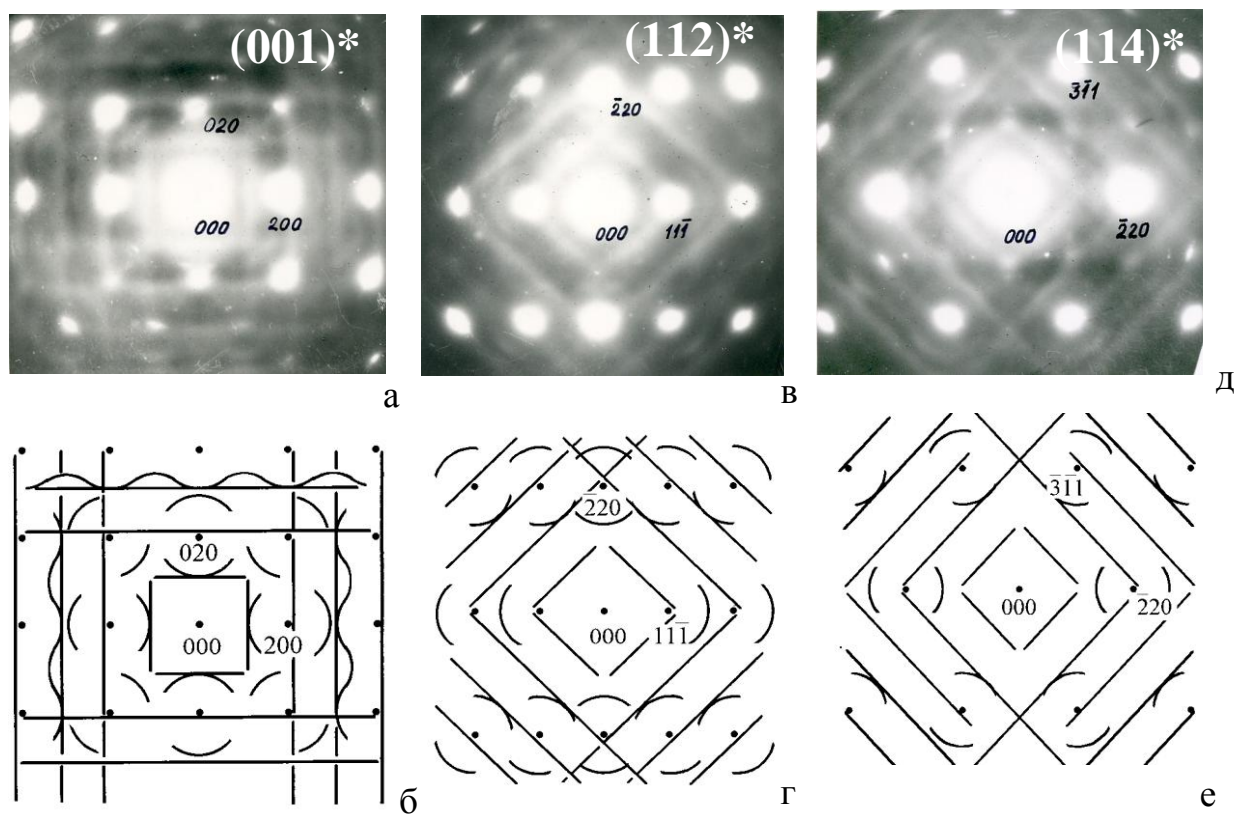


Рис.2. Электронно-дифракционные картины (и их схемы), полученные от эпитаксиальных пленок В1- $\text{Nb}(\text{N},\text{O})_{1.2}$ , осажденных при температуре 300°C: а,б - ось зоны [001]; в,г - [112], д,е - [114]

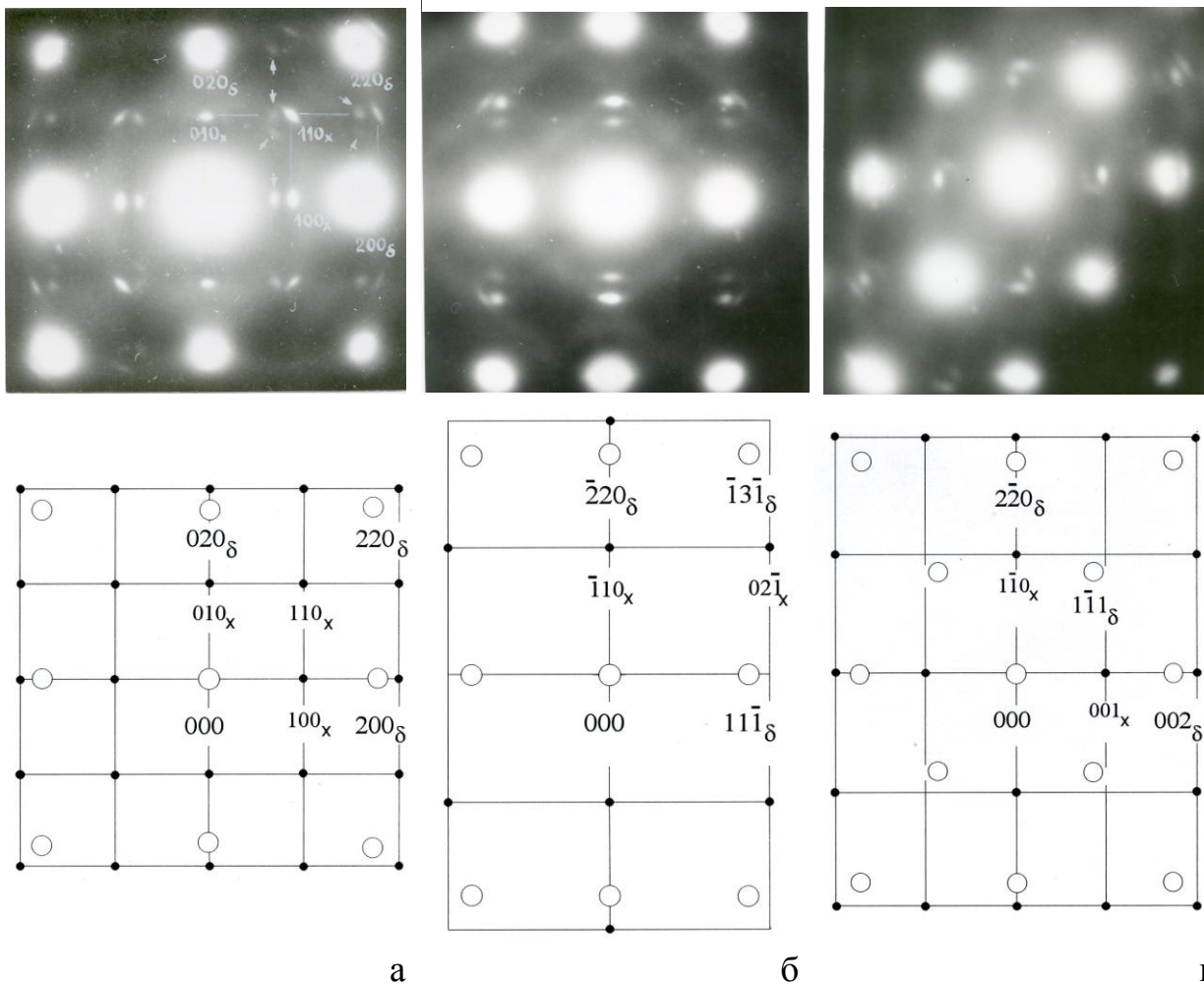


Рис.3. Дифракционные картины (и соответствующие схемы), полученные для пленок В1-Nb(N,O)<sub>1.2</sub>, отожженных при температуре 600°C: а – ось зоны [001], б – [112], в – ось зоны [110]. Эффекты двойной дифракции на схемах не указаны, • - рефлексы новой X-фазы, ○ - рефлексы матричной В1-фазы (δ)

позициях  $\sim 1.1\vec{G}_{100_{B1}}$ ,  $\sim 1.1\vec{G}_{010_{B1}}$  в районе структурных и сверхструктурных узлов и сферических поверхностей в районе структурных узлов (рис.2). При низкотемпературном отжиге (600°C) Nb(N,O)<sub>1.2</sub> происходит выделение X-фазы, которая описывается примитивной несоразмерной кубической решеткой и проявляет следующие соотношения с исходной В1-фазой и позициями плоских диффузных эффектов: -  $\vec{G}_{100_x} \approx 1.1\vec{G}_{100_{B1}}$ ,  $\vec{G}_{010_x} \approx 1.1\vec{G}_{010_{B1}}$ ,  $\vec{G}_{001_x} \approx 1.1\vec{G}_{001_{B1}}$  (рис.3). В рамках подхода волн атомных смещений для сверхстехиометрического В1-Nb(N,O)<sub>1.2</sub> предложена следующая модель ближнего порядка. Основная компонента - это ближний порядок типа замещения с несоразмерными волнами  $\sim 1.1 \cdot \vec{g}_{100}$  и  $1.1 \cdot \vec{g}_{010}$ , который сопровождается возникновением атомных поперечно-поляризованных смещений в направлениях типа  $\langle 100 \rangle_{B1}$  и  $\langle 010 \rangle_{B1}$ . Этот ближний порядок проявляется в виде плоских диффузных эффектов и приводит после отжига к образованию несоразмерной кубической структуры. Прогнозируется, что такой же характер ближнего порядка и выделение фазы X-типа может реализовываться в сверхстехиометрических В1-оксидах металлов V – группы, в том числе для VO<sub>1+x</sub>.

**В четвертой главе** представлены результаты фазового анализа, а также исследования микроструктуры закаленных квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe, их физические свойства как в отожженном, так и в исходном закаленном состоянии. Выполнено детальное экспериментальное электронно-дифракционное и расчетное (с использованием метода стереографических проекций) исследование взаимно-ориентационных соотношений  $\beta$ -твердого раствора и  $\iota$ -фазы в квазикристаллообразующих сплавах. Ориентационные соотношения  $\beta/\iota$  проанализированы в рамках критерия Маккай (максимальной точечной симметрии) и с точки зрения упругих и неупругих механизмов их стабилизации.

Установлено, что квазикристаллообразующие сплавы  $Al_{61}Fe_{26}Cu_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  могут быть получены методом разбрызгивания расплавленной капли (в чешуйки) в двухфазном состоянии ( $\beta+\iota$ ) с дендритной структурой (рис.4). Выбранные сплавы  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  отвечают крайним составам по содержанию алюминия в области

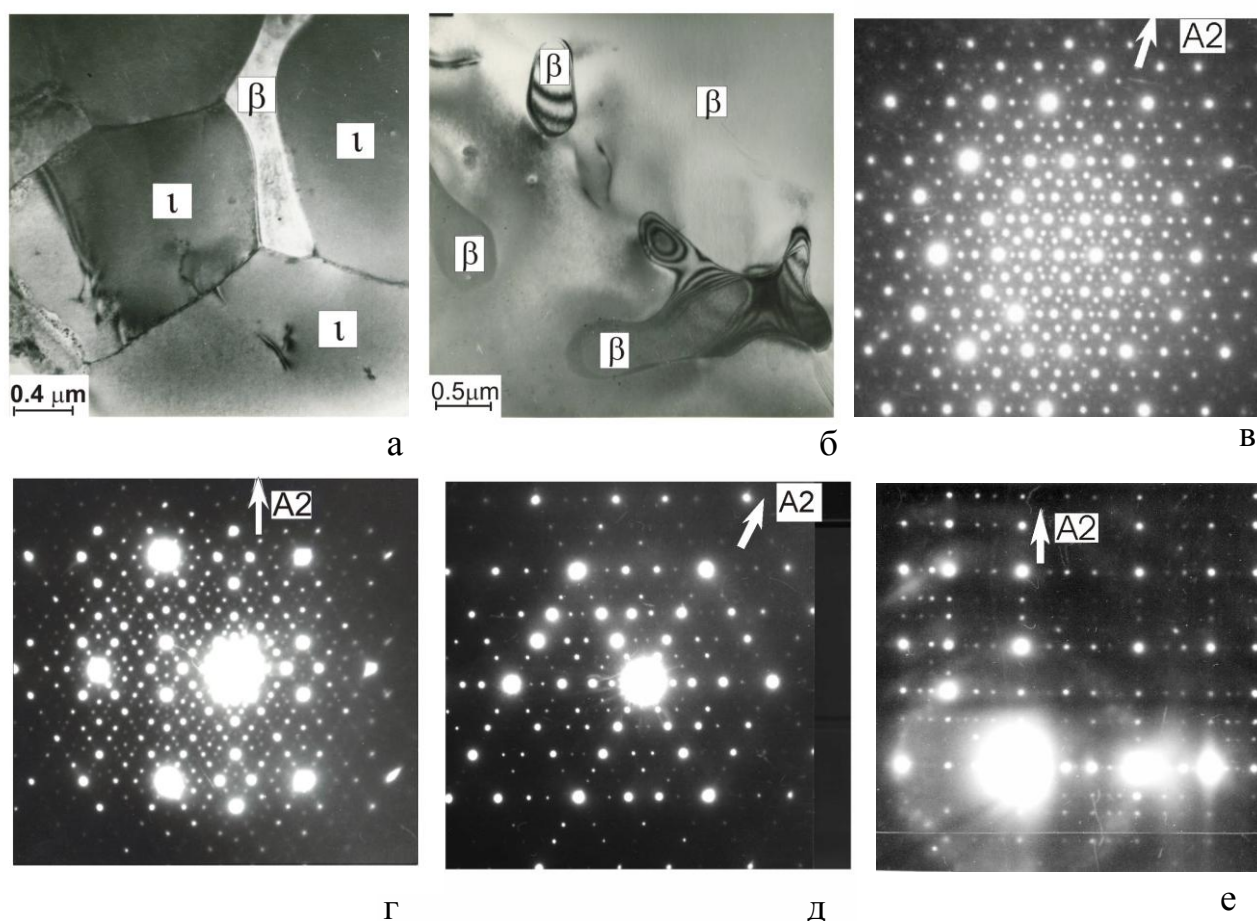


Рис.4. Светлопольные электронно-микроскопические изображения структуры двухфазных закаленных сплавов  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  (а,б). Микродифракционные картины, полученные с дендритов  $\iota$ -фазы: в - в направлении оси симметрии  $A5\iota$ , г -  $A3\iota$ , д -  $A2\iota$ , е -  $A2P$  (в плоскости зеркального отражения)

стабильности  $\iota$ -фазы. Состав  $\beta$ -твердого раствора по данным сканирующей электронной микроскопии оценивается в интервале  $Al_{50-x}(Cu,Fe)_{50+x}$  ( $-5 < x < 3$ , Fe 5-8 ат.%), что соответствует электронной концентрации  $e/a \approx 1.71-1.95$ , близкой к  $e/a=1.86$   $\iota$ -фазы [10]. Зависимости низкотемпературной проводимости и магнитной восприимчивости квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe ( $\beta+\iota$ ) в закаленном состоянии имеют

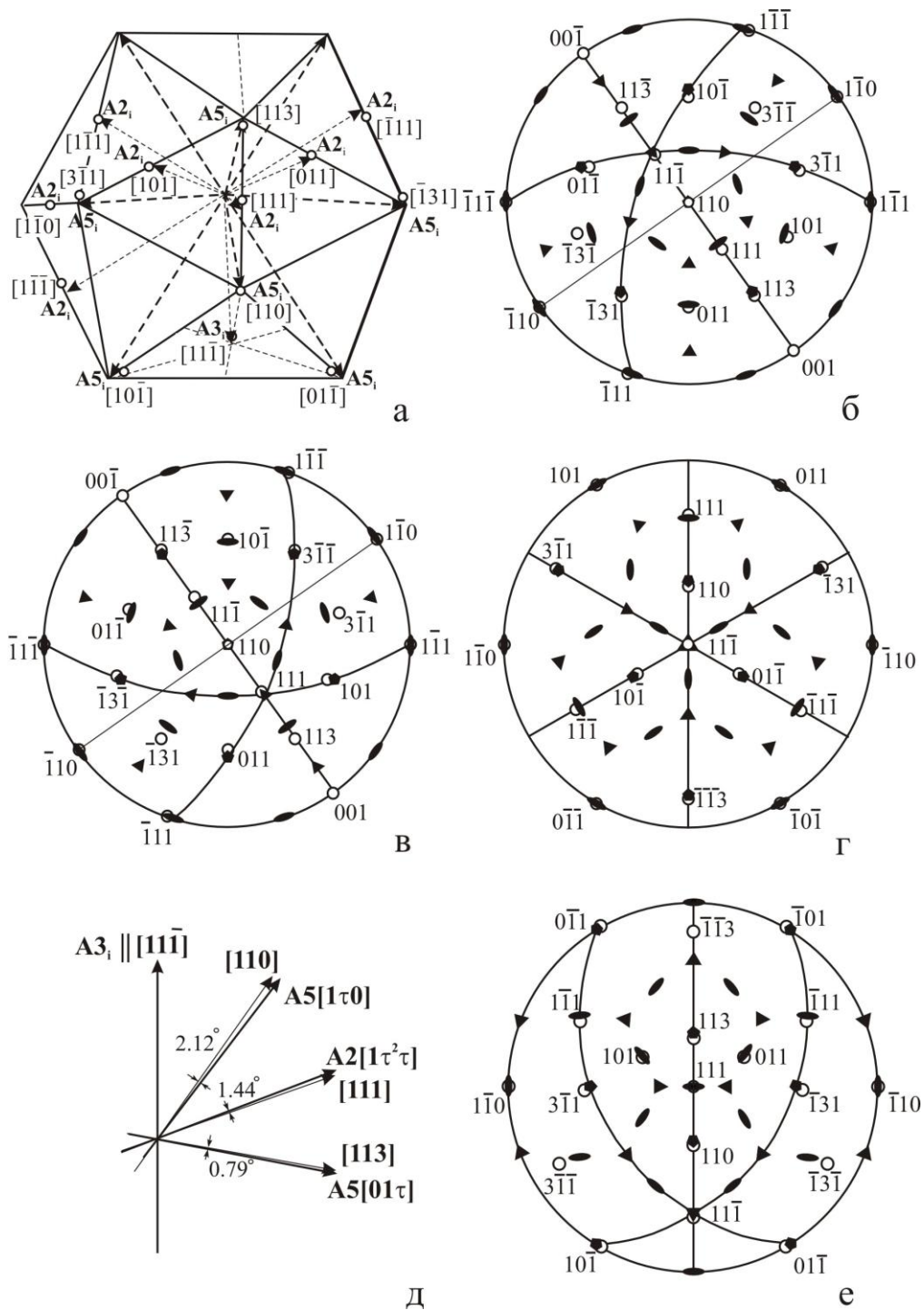


Рис.5. Схема расположения осей симметрии  $i$ -фазы и направлений решетки  $\beta$ -фазы. Ориентационное условие  $[110]_{\beta} \parallel A5$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\beta} \parallel A2$  (1): общий вид (а) и стереографические проекции (б,в); ориентационное условие  $[11\bar{1}]_{\beta} \parallel A3$ ,  $[\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2$  (3): стереографическая проекция (г) и вид в плоскости  $(\bar{1}10)_{\beta}$  (д); ориентационное условие  $[111]_{\beta} \parallel A2$ ,  $[\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2$  (4), стереографическая проекция (е). На проекциях указаны следы трех плоскостей с осями симметрии  $A2$ , близких к плоскостям типа  $(110)_{\beta}$ ,  $\circ$  - выходы направлений  $\beta$ -решетки

“полупроводниково-подобный” характер, но не столь ярко выраженный как для совершенной  $i$ -фазы [11]. Предполагается, что если свойства  $\beta$ -твердого раствора аналогичны свойствам не совершенной  $i$ -фазы и также являются “полупроводниково-подобными”, то можно ожидать реализации в  $\beta$ -твердом растворе типичного для таких свойств

предпереходного состояния с ближним порядком типа смещения, связанного с предстоящим фазовым превращением [12].

Установлено, что в квазикристаллообразующих сплавах можно реализовать взаимную ориентированность решеток  $\beta$  - и  $\iota$  -фаз при скоростях закалки  $10^2 < dT/dt < 10^3 - 10^4$  (К/сек). Это дало возможность осуществлять дальнейшие превращения при отжигах сплавов в условиях наиболее выгодных ориентаций  $\beta$ -твердого раствора и  $\iota$ -фазы. Наблюдаемые ориентационные соотношения близки к основному, известному в литературе соотношению для  $\beta$ - и  $\iota$ -решеток:

$$A_{2\iota} \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\beta}, A_{5\iota} \parallel [110]_{\beta} \quad (1) [13].$$

С помощью метода стереографических проекций был выполнен анализ ориентационного соотношения (1). Расчет угловых соотношений для осей симметрии  $A_{2\iota}$ ,  $A_{5\iota}$ ,  $A_{3\iota}$  икосаэдра проведен в кубических координатах в рамках известного ориентационного условия:

$$A_{2\iota} \parallel [100]_{\text{куб}}, A_{2\iota} \parallel [010]_{\text{куб}}, A_{2\iota} \parallel [001]_{\text{куб}} \quad (2)$$

Обнаружено, что существует еще три строгих ориентационных соотношения решеток  $\beta$ - и  $\iota$ -фаз (рис.5), близких (в пределах нескольких градусов) к основному ориентационному

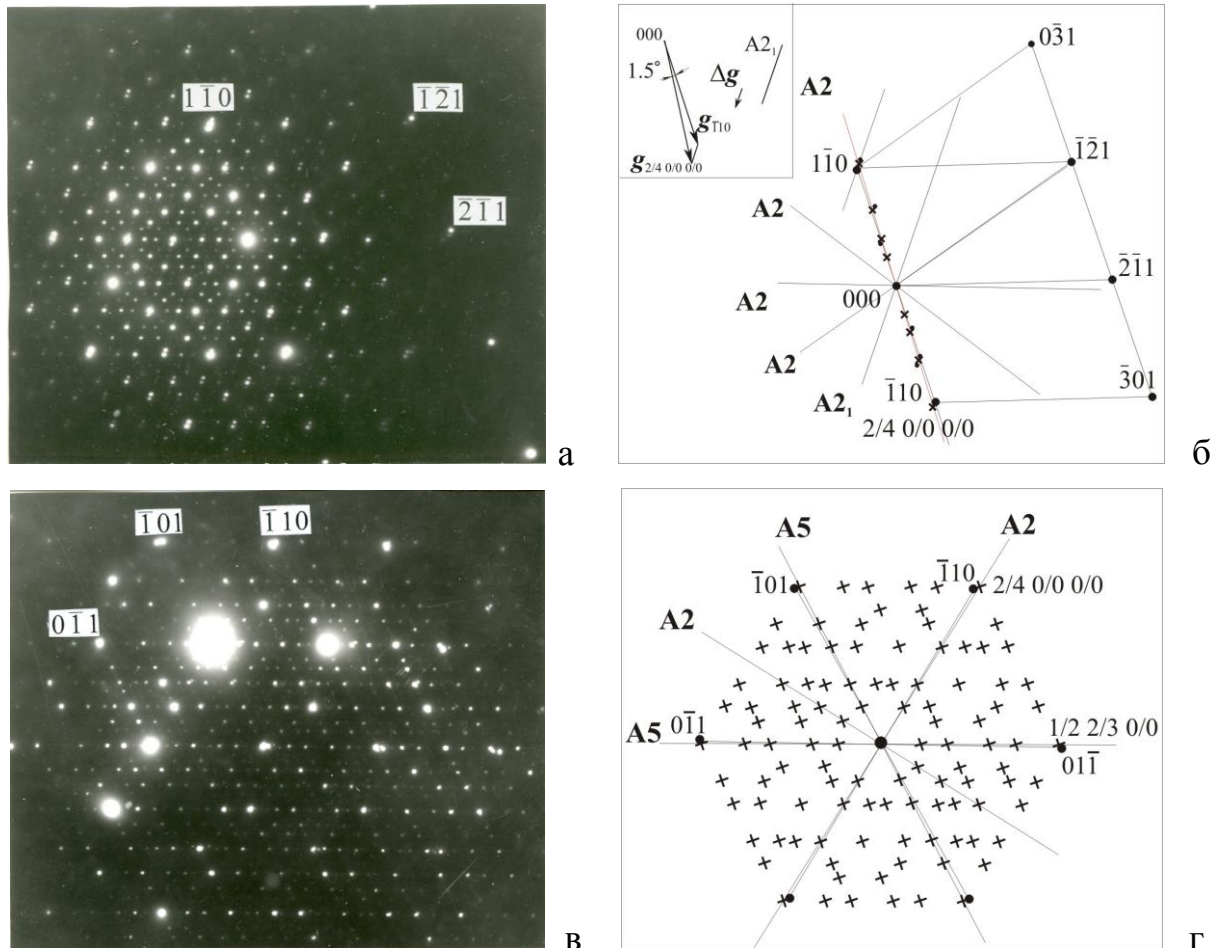


Рис.6. Дифракционные картины от области  $\beta/\iota$ -фаз (а,в) и их схемы (б,г) для закаленного сплава  $Al_{61}Fe_{26}Cu_{13}$ : а,б - в направлении  $A_{5\iota}, [113]_{\beta}, [\bar{1}1\bar{1}]_{\beta} \parallel A_{2\iota}, \Delta g \parallel A_{2\iota}$ ; в,г - в направлении  $A_{2\iota}, [111]_{\beta}$ ; •, × - рефлексы  $\beta$ - и  $\iota$ -фазы, X - эффекты двойной дифракции. Величина азимутальной разориентации  $[\bar{1}1\bar{1}]_{\beta}$  и совпадающей  $A_{2\iota}$  на дифракционных картинах соответствует ориентационному соотношению  $[111]_{\beta} \parallel A_{2\iota}, [\bar{1}1\bar{1}]_{\beta} \parallel A_{2\iota} \quad (4)$

ориентационному соотношению (1), которое рассматривалось до этого в литературе как единственное для  $\beta$ -твердого раствора и икосаэдрической фазы.структуры. Это следующие ориентационные соотношения:

$$[110]_{\beta} \parallel A5_i, [\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2_i \quad (1^*),$$

$$[11\bar{1}]_{\beta} \parallel A3_i, [\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2_i \quad (3),$$

$$[111]_{\beta} \parallel A2_i, [\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2_i \quad (4).$$

Показано, что наличие и величина азимутальных разориентаций между рядами рефлексов типа  $(hho)_{\beta}$  и рефлексов вдоль осей  $A2_i, A5_i$  на дифракционных картинах, полученных в направлениях типа  $A5_i, [113]_{\beta}; A2_i, [111]_{\beta}$  (лежащих вблизи одной плоскости  $(110)_{\beta}$ ), позволяют определить вид ориентационного соотношения - (3), (1), (1\*), (4). Для однозначного установления ориентационных соотношений (1) или (1\*), необходимо проанализировать азимутальные разориентации на дополнительной дифракционной картине, взятой вдоль направлений типа  $A5_i, [110]_{\beta}$ . Наличие и величина азимутальных разориентаций уточняется по муаровому контрасту, полученному в совпадающих рефлексах  $\beta$ -твердого раствора и  $\iota$ -фазы.

Выполненные в соответствии с предложенным методическим подходом электронно-дифракционные эксперименты позволили определить, что для закаленных квазикристаллообразующих сплавов  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}, Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  реализуется ориентационное соотношение  $[111]_{\beta} \parallel A2_i, [\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2_i$  (4) (рис.6), а для отожженных при низких температурах ( $T_{отж}=350^{\circ}C, 450^{\circ}C$ ) сплавов  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  - ориентационные соотношения  $[110]_{\beta} \parallel A5_i, [\bar{1}1\bar{1}]_{\beta} \parallel A2_i$  (1) или  $[110]_{\beta} \parallel A5_i, [\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2_i$  (1\*) (рис.7). Следует отметить,

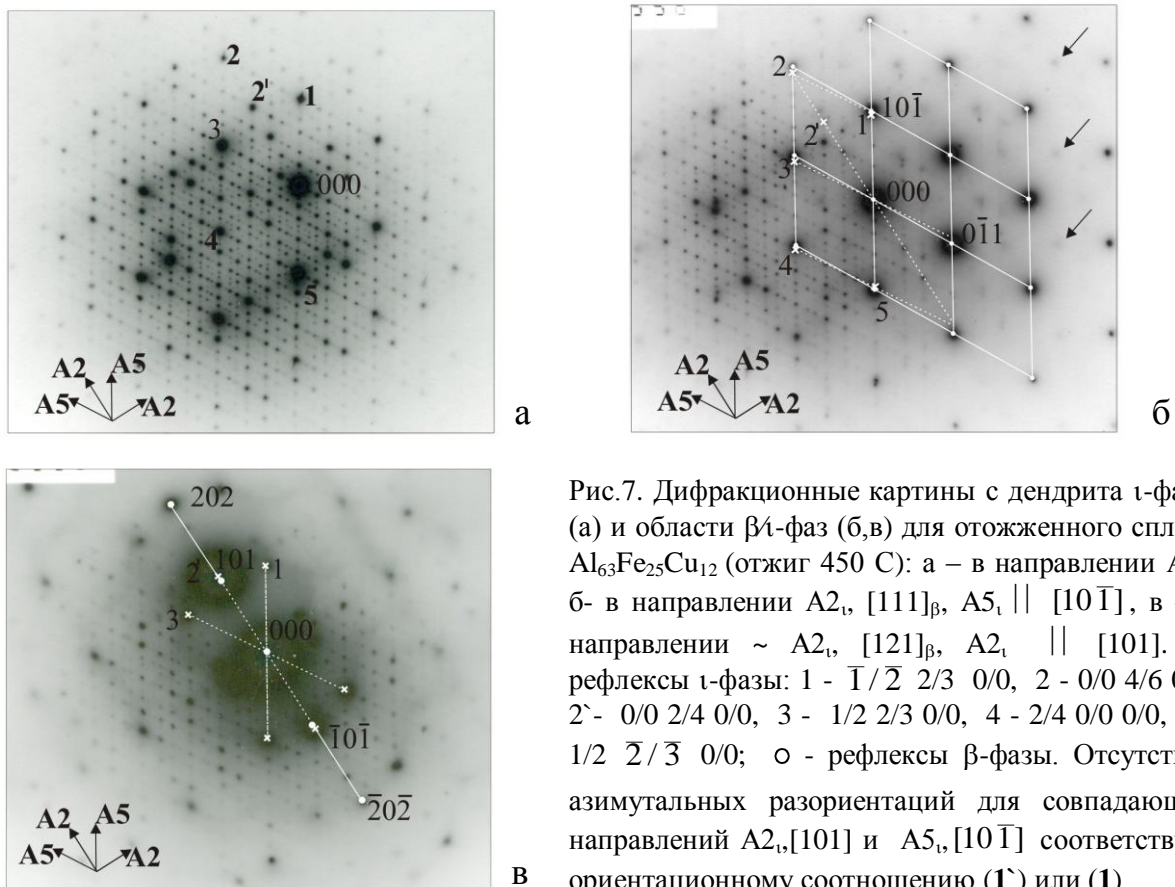


Рис.7. Дифракционные картины с дендрита  $\iota$ -фазы (а) и области  $\beta/\iota$ -фаз (б,в) для отожженного сплава  $Al_{63}Fe_{25}Cu_{12}$  (отжиг  $450^{\circ}C$ ): а – в направлении  $A2_i$ ; б- в направлении  $A2_i, [111]_{\beta}, A5_i \parallel [10\bar{1}]$ , в – в направлении  $\sim A2_i, [121]_{\beta}, A2_i \parallel [101]$ .  $\times$ - рефлексы  $\iota$ -фазы: 1 -  $\bar{1}/2 \ 2/3 \ 0/0$ , 2 -  $0/0 \ 4/6 \ 0/0$ , 2' -  $0/0 \ 2/4 \ 0/0$ , 3 -  $1/2 \ 2/3 \ 0/0$ , 4 -  $2/4 \ 0/0 \ 0/0$ , 5 –  $1/2 \ \bar{2}/\bar{3} \ 0/0$ ; о - рефлексы  $\beta$ -фазы. Отсутствие азимутальных разориентаций для совпадающих направлений  $A2_i, [101]$  и  $A5_i, [10\bar{1}]$  соответствует ориентационному соотношению (1') или (1)

что вблизи границы  $\beta/\iota$ -фаз для закаленных сплавов на дифракционных картинах, полученных с зерна икосаэдрической фазы, наблюдаются признаки нарушения идеальной квазипериодической структуры и формирования новой аperiodической структуры. Образование новых аperiodических структур, в том числе и модулированных структур, связывается с характерным для приграничных областей дендритов  $\iota$ -фазы изменением локального состава и напряженным состоянием в этой области.

Устойчивость ориентационных соотношений  $\beta$ - и  $\iota$ - фазы (1), (1'), (3), (4) проанализирована с использованием качественных критериев: критерия Маккаи (максимальной точечной группы симметрии), сформулированного для ориентационных соотношений решеток кристалл/квазикристалл, и критерия взаимного расположения плотноупакованных направлений и плоскостей  $\beta$ - и  $\iota$ - решеток и их структурного соответствия [14,15]. Качественно рассмотрена также роль поверхностной энергии на границе раздела  $\beta/\iota$  и неупругих механизмов (формирование дислокаций несоответствия, модулированной квазикристаллической структуры) для стабилизации ориентационных соотношений.

С точки зрения критерия Маккаи предпочтительным ориентационным соотношением является соотношение (3), которое характеризуется наиболее высокой общей точечной группой симметрии – ромбоэдрической ( $\bar{3}m$ ) по сравнению с другими ориентационными соотношениями (1), (1'), (4) с симметрией ( $2/m$ ). Анализ взаимного расположения плотноупакованных плоскостей и направлений  $\beta$ - и  $\iota$ - решеток с помощью метода стереографических проекций также указывает на предпочтительность ориентационного соотношения (3) по сравнению с другими. Во-первых, соотношение (3) характеризуется отсутствием каких-либо разориентаций для всех трех плоскостей типа  $(110)_\beta$  и совпадающих квазиплоскостей с осью  $A2_\iota$ , а для остальных трех плоскостей типа  $(110)_\beta$  и совпадающих квазиплоскостей с осью  $A5_\iota$  разориентации малы и одинаковы по величине (рис.5.г,д). Во-вторых, ориентационные соотношения (1) и (1') проявляют строгое совпадение только для одной плоскости типа  $(110)_\beta$  и квазиплоскости с осью  $A5_\iota$ , две остальные имеют разориентации, заметно большие, чем в случае соотношения (3) (рис.5.б,в,е). Сделано заключение, что при рассмотрении только упругих механизмов устойчивости реализация в отожженных квазикристаллообразующих сплавах  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  ориентационных соотношений (1) и (1') и отсутствие соотношения (3) может быть обусловлена только лучшим структурным соответствием квазиплоскости  $A5_\iota$  и плоскости  $(110)_\beta$  (соотношения (1) и (1')), чем квазиплоскости  $A2_\iota$  и плоскости  $(110)_\beta$  (соотношение (3)). В результате чего понижается упругая энергия системы и вклад поверхностной энергии. Устойчивость ориентационного соотношения (4) в закаленных сплавах обсуждается с позиций неупругих механизмов и роли модулированной структуры, обнаруженной вблизи границы  $\beta/\iota$ -фаз.

Предполагается, что устойчивость низко-симметричных ориентационных соотношений (1) или (1\*), связанная с понижением общей и поверхностной энергии при строгом совпадении одной пары плоскостей  $(110)_\beta$ ,  $A5_\iota$ , будет приводить к реализации этих соотношений при трансформации  $\beta \rightarrow \iota$  решетки на стадиях, когда сформировалась достаточно развитая квазиплоскость икосаэдрической структуры в образующихся доменах и развитая граница раздела  $\beta/\iota$ . На ранних стадиях этого превращения можно ожидать конкуренции ориентационных соотношений (3) и (1).

**Пятая глава** посвящена электронно-дифракционному и электронно-микроскопическому исследованию структуры и эффектов диффузного рассеяния  $\beta$ -твердого раствора в квазикристаллообразующих закаленных двухфазных ( $\beta+\iota$ ) сплавах  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  и для сравнения ряда  $\beta$ -сплавов  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ,  $Al_{50}Cu_{37}Fe_{12}$ ,  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$ ,  $Al_{47}Cu_{50}Fe_3$  в зависимости от соотношения Fe/Cu. С использованием кластерной модели замещения и подхода волн атомных смещений проанализированы



эффекты диффузного рассеяния и предложены модели ближнего порядка в  $\beta$ -твердых растворах, богатых медью и с содержанием железа менее 10 ат.%. Структурными и физическими методами (измерения высокотемпературной магнитной восприимчивости, низкотемпературной теплоемкости, низкотемпературного электросопротивления) исследованы фазовые превращения с выделением упорядоченных фаз, связанных с наблюдаемым ближним порядком в  $\beta$ -твердом растворе. С целью прогнозирования модели устойчивого ближнего порядка проведены первопринципные расчеты стабильности  $\beta$ -Al(Cu,Fe) твердых растворов и упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора богатых медью фаз –  $\eta_2$ -Al(Cu,Fe),  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>, а также влияния на стабильность замещения Cu/Fe и структурных дефектов.

Структурное состояние  $\beta$ -твердого раствора в закаленных сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> (электронно-микроскопическое исследование).

В результате электронно-микроскопического исследования установлено, что  $\beta$ (CsCl)-твердый раствор Al<sub>50-x</sub>(Cu,Fe)<sub>50+x</sub> (-5<x<3, Fe<5-8 ат.%) с электронной концентрацией  $e/a \approx 1.71-1.95$ , близкой к  $e/a$   $\tau$ -фазы, в квазикристаллообразующих сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> наряду с брэгговскими рефлексами проявляет комплекс интенсивных диффузных эффектов (рис.8). Первое, это коротковолновое диффузное рассеяние (д.р.) в виде больших искаженных сфероидов, вписанных в октаэдры с гранями типа (111)<sub>окт</sub>\*; эта компонента подчиняется закону погасания для поперечно-поляризованных волн и имеет максимумы в несоизмеримых позициях  $\sim 2/3\langle 111 \rangle_{*\beta}$ . Второе, коротковолновое д.р. в виде малых сфероидов, вписанных в октаэдры с гранями типа (111)<sub>CsCl</sub>\*, с максимумами в несоизмеримых позициях  $\sim 1/3\langle 111 \rangle_{*\beta}$ ,  $\sim 2/3\langle 111 \rangle_*$ . Оно связано с первой составляющей через общие диффузные максимумы  $\sim 2/3\langle 111 \rangle_*$ . Третье, это длинноволновое д.р., соответствующее поперечно-поляризованным волнам атомных смещений (волновые вектора типа  $\vec{K}_{112}$ ), оно сопровождается твидовым контрастом на изображениях структуры.

В рамках подхода волн атомных смещений первая компонента д.р. соответствует наличию областей ближнего порядка типа  $\omega$ -подобных атомных смещений, как было предложено для описания структурного состояния ОЦК сплавов Ti-3dMe вблизи фазового перехода  $\beta \rightarrow \omega$  в работе [16].  $\omega$ -подобные атомные смещения – это неполное попарное схлапывание плоскостей типа (111) <sub>$\beta$</sub> . Эта интерпретация подтверждается наблюдением “particle-like” контраста на изображениях  $\beta$ -твердого раствора, полученного в диффузных максимумах  $\sim 2/3\langle 111 \rangle_{*\beta}$  и выявляющего области ближнего порядка размером до нескольких нм (рис.9.а). Такая интерпретация подтверждается наличием характерной для этого состояния длинноволновой компоненты (рис.9.б). Вместе с тем, вторая компонента д.р., в соответствии с кластерной моделью Риддера-Амелинка [8], отвечает ближнему порядку замещения октаэдрического типа, связанному с упорядочением в плоскостях типа (111) <sub>$\beta$</sub> .

Учитывая взаимосвязь первой и второй компоненты диффузного рассеяния через общие диффузные максимумы, в работе предложено интерпретировать всю совокупность диффузных эффектов для  $\beta$ -твердого раствора в квазикристаллообразующих сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> в рамках модели единого ближнего порядка смешанного типа – замещения с  $\omega$ -подобными атомными смещениями. Подобный ближний порядок может быть связан с выделением некой сверхструктурной упорядоченной фазы на основе  $\omega$ -структуры. Далее мы уточним диапазон составов  $\beta$ -твердого раствора с ближним порядком с  $\omega$ -подобными смещениями и тип замещения, и будет рассмотрен вопрос о возможных упорядоченных фазах, с выделением которых связан обнаруженный ближний порядок. Аналогичное состояние, как мы полагаем, следует ожидать для всех  $\beta$ -твердых растворов Al<sub>50-x</sub>(Cu,Me)<sub>50+x</sub> (Me – Fe, Co, Ni) указанных составов в квазикристаллообразующих

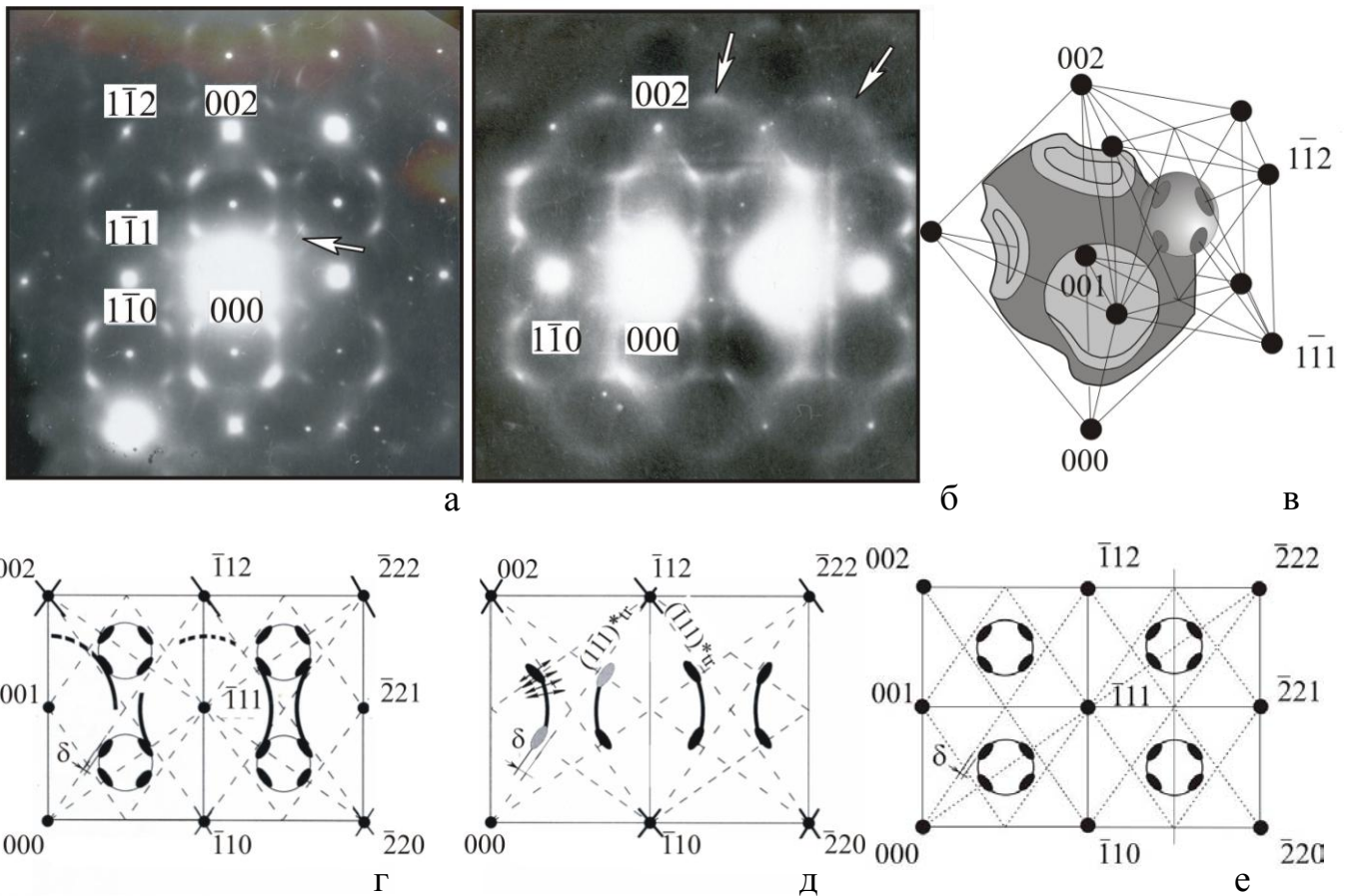


Рис.8. Дифракционные картины сечения  $(110)_{\beta}^*$  (а,б) и схемы распределения диффузного рассеяния в обратной решетке (в) и в сечении  $(110)_{\beta}^*$  (г) для  $\beta$ -твердого раствора в сплаве  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ , а -  $\bar{s} \approx 0$ , б -  $\bar{s} \neq 0$ . д, е – схемы сечений  $(110)^*$  для Ti-3dMe ОЦК-сплавов с ближним порядком типа  $\omega$ -подобных смещений (указаны вектора поляризации атомных смещений) и для ОЦК-решетки с октаэдрическим ближним порядком замещения

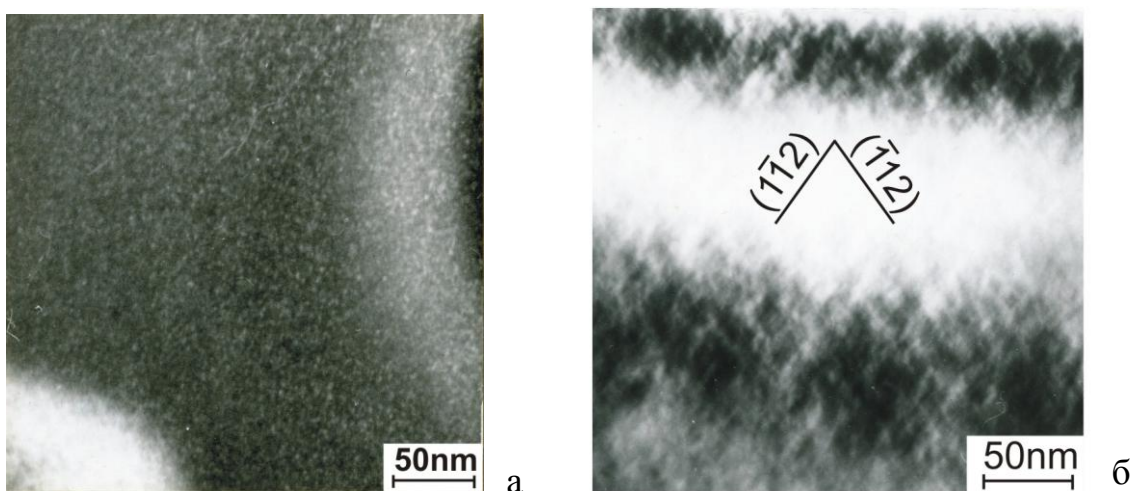


Рис.9. Темнопольные электронно-микроскопические изображения  $\beta$ -твердого раствора в сплавах  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ : а- в диффузном рефлексе  $\sim 2/3[111]_{\beta}^*$ , ось зоны  $[110]_{\beta}$ , б- в рефлексе  $(002)_{\beta}$ , выявляется “твидовый контраст”, связанный с длинноволновыми атомными смещениями в решетке  $\beta$ -твердого раствора, вектора  $\vec{K}_{112}, \vec{e} = [\bar{1}1\bar{1}]$ ;  $\vec{K}_{1\bar{1}2}, \vec{e} = [1\bar{1}\bar{1}]$

системах Al-Cu-Me (Me-Fe,Co,Ni).

Зависимость структуры  $\beta$ -твердого раствора от соотношения концентраций Cu/Fe в сплавах Al-Cu-Fe. Выделение упорядоченных фаз. Для выяснения зависимости структурного состояния  $\beta$ -твердого раствора от соотношения Cu/Fe исследованы  $\beta$ -сплавы  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ,  $Al_{50}Cu_{37}Fe_{13}$ ,  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$ ,  $Al_{47}Cu_{50}Fe_3$ . В этих сплавах содержание Al (порядка 50 ат.%) близко к концентрационной границе стабильности  $\beta$ -твердого раствора в системе Al-Cu-Fe (она составляет ~ 52 ат.%), а содержание Cu и Fe мы меняем в пределах 10 ат.% от состава твердого раствора в квазикристаллообразующих сплавах.

**Сплавы  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ,  $Al_{50}Cu_{37}Fe_{13}$ ,  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$ .** Все сплавы характеризуются дендритной кристаллизацией и наличием первично- и вторично кристаллизующегося  $\beta$ -твердого раствора; вторичный всегда обогащен по меди и обеднен по алюминию и железу.

С использованием локального зондового микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в этих сплавах  $\beta$ -твердые растворы при содержании меди выше ~ 40-43 ат.% (и электронной концентрации сплава  $e/a$  более ~ 1.7) характеризуются качественно таким же д.р., как и в случае  $\beta$ -твердых растворов в квазикристаллообразующих сплавах (рис.10). При меньшем содержании меди  $\beta$ -твердый раствор проявляет типичные диффузные эффекты, связанные с низкотемпературной неустойчивостью ОЦК-решеток.

С дальнейшим увеличением содержания меди в  $\beta$ -твердом растворе обнаружены признаки структурного превращения с выделением некоторой фазы, с которой, очевидно, и следует связать выявленный в  $\beta$ -твердом растворе ближний порядок. В сплаве  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$  для вторично-кристаллизующегося  $\beta$ -твердого раствора  $Al_{49}Cu_{46}Fe_5$  на дифракционных картинах наблюдаются не только диффузные эффекты ближнего порядка смешанного типа, но и сверхструктурные рефлексы (рис.11.а-д). При этом, на темнопольных изображениях видны в сверхструктурных рефлексах ультрадисперсные гомогенные выделения размером до 5 нм (рис.11.е). С учетом взаимно-ориентационных соотношений выполнен расчет дифракционных картин всех интерметаллидных фаз ( $\tau_3-Al_3(Cu,Fe)_2$ ,  $\eta_1$ -,  $\eta_2-Al(Cu,Fe)$ ,  $\phi-Al_{10}Cu_{10}Fe$ ,  $\xi_1$ -,  $\xi_2-Al_3(Cu,Fe)_4$ ,  $\epsilon_2-Al_3Cu_2$ ,  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2-(Al_4Cu_9)$ ), выделение которых возможно из пересыщенного по меди  $\beta$ -твердого раствора [17]. Рассматривался также вариант выделения предмартенситных фаз, но измерения низкотемпературной теплоемкости и электросопротивления не выявили никаких особых точек, связанных с фазовыми превращениями в диапазоне температур 4-400К. Кроме того, при изотермических отжигах при температуре 450°C наблюдается рост выделений, что указывает на температурно-диффузионный характер фазовой реакции.

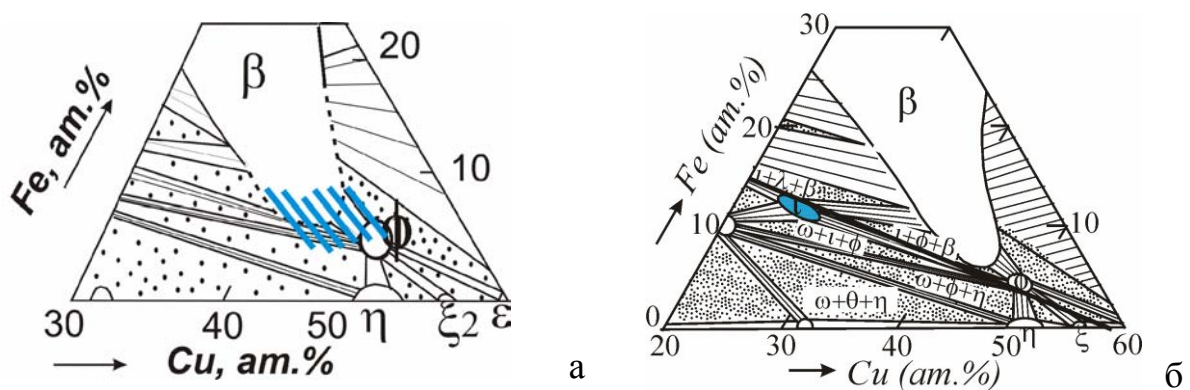


Рис.10. Участки диаграммы Al-Cu-Fe. Область  $\beta$ -твердого раствора с ближним порядком смешанного типа заштрихована (а); указана линия электронной концентрации  $i$ -фазы ( $e/a=1.86$ ) [6] (б)

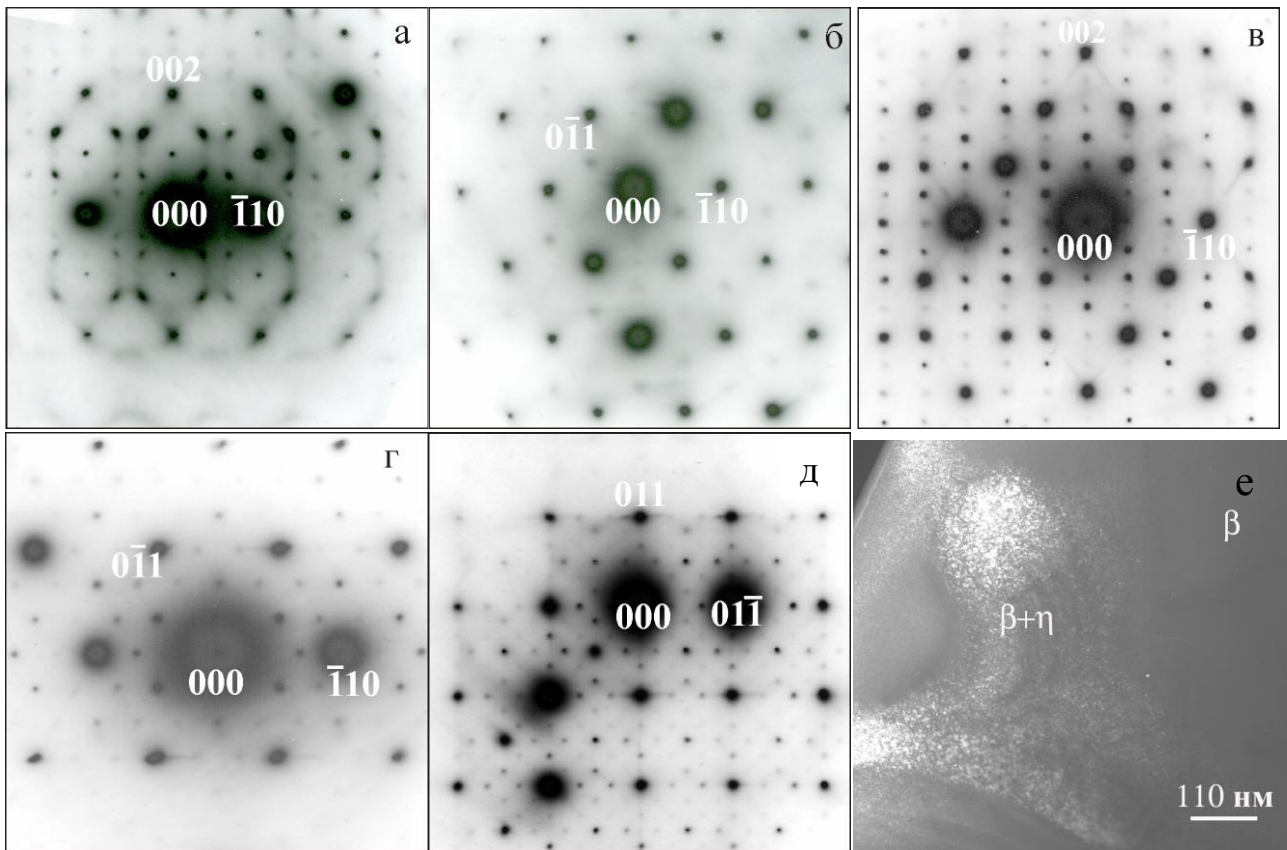


Рис.11. Электронно-дифракционные картины, полученные от областей вторичного  $\beta$ -твердого раствора  $\sim \text{Al}_{49}\text{Cu}_{46}\text{Fe}_5$  (сплав  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ ): а, б - области с ближним порядком типа замещения и  $\omega$ -подобных смещений; в-д - области с ультрадисперсными частицами атомно-упорядоченной фазы  $\eta_1$ -типа  $\text{AlCu}(\text{Fe})$ . Наблюдаются сверхструктурные рефлексы в позициях  $1/3, 2/3 \langle 111 \rangle_{\beta}^*$ ,  $1/3, 2/3 \langle 110 \rangle_{\beta}^*$ ,  $1/3, 2/3 \langle 112 \rangle_{\beta}^*$ . Показаны рефлексы  $\beta$ -фазы. е- темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе  $1/3 (112)_{\beta}$

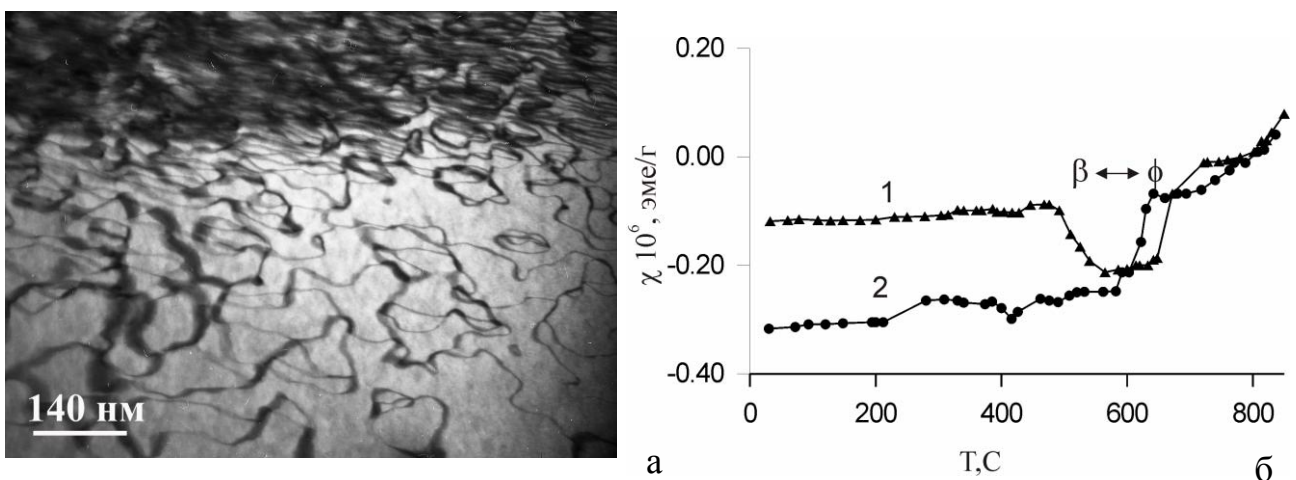


Рис.12. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение антифазных границ в упорядоченной  $\phi$ -фазе в сплаве  $\text{Al}_{47}\text{Cu}_{50}\text{Fe}_3$ , отожженном при  $650^\circ\text{C}$  (а), и температурная зависимость магнитной восприимчивости закаленного сплава  $\text{Al}_{47}\text{Cu}_{50}\text{Fe}_3$  демонстрирует поведение, характерное для превращения  $\beta \leftrightarrow \phi$  (б): 1- при нагреве, 2 – при охлаждении

Обнаружено, что вся экспериментально наблюдаемая совокупность дифракционных картин может быть связана с высокотемпературной упорядоченной фазой типа  $\eta_1$ -AlCu ( $a=4.015 \text{ \AA}$ ,  $b=12.02 \text{ \AA}$ ,  $c=8.652 \text{ \AA}$ ), допированной некоторым количеством атомов железа, и которая выделяется при закалке от высоких температур. При этом, для этой фазы была принята одна из предлагаемых в литературе пространственных групп -  $P2_122_1$  и следующие размерно-ориентационные соотношения с  $\beta$ -решеткой  $[001]_{\eta_1} \parallel [001]_{\beta}$ ,  $[100]_{\eta_1} \parallel [110]_{\beta}$ ,  $[010]_{\eta_1} \parallel [1\bar{1}0]_{\beta}$ ,  $a_{\eta_1} \approx \sqrt{2} a_{\beta} = 2d_{110\beta}$ ,  $b_{\eta_1} \approx 3\sqrt{2} a_{\beta} = 6d_{110\beta}$ ,  $c_{\eta_1} \approx 3a_{\beta}$ ; учтены все возможные варианты ориентации выделений  $\eta_1$ -фазы в  $\beta$ -решетке. В нашей работе предложена модель кристаллической структуры  $\eta_1$ -фазы, отвечающая пространственной группе  $P2_122_1$  и характеризующаяся наличием вакансий в медной подрешетке, замещением Cu $\rightarrow$ Al и таким же локальным упорядочением в слоях типа  $(111)_{\beta}$ , как и в случае низкотемпературной модификации  $\eta_2$ -AlCu [17].

**Сплав Al<sub>47</sub>Cu<sub>50</sub>Fe<sub>3</sub>.** В этом сплаве с использованием просвечивающей электронной микроскопии и измерений высокотемпературной магнитной восприимчивости выявлено известное фазовое превращение  $\beta \rightarrow \phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe [17] при изотермическом отжиге при  $T_{отж}=650^\circ\text{C}$  (рис.12). Упорядоченный характер  $\phi$ -фазы и диффузионный механизм ее образования подтверждается наблюдением на электронно-микроскопических изображениях антифазных границ (рис.12.а). Обнаружено, что  $\beta$ -твердый раствор в закаленном исходном состоянии сплава Al<sub>47</sub>Cu<sub>50</sub>Fe<sub>3</sub> также проявляет диффузное рассеяние, характерное для ближнего порядка смешанного типа (замещения и  $\omega$ -подобных смещений), аналогичное наблюдавшемуся нами в сплаве Al<sub>50</sub>Cu<sub>44</sub>Fe<sub>6</sub> от вторичного  $\beta$ -твердого раствора состава Al<sub>49</sub>Cu<sub>46</sub>Fe<sub>5</sub>.

По результатам исследования сплавов Al<sub>50</sub>Cu<sub>44</sub>Fe<sub>6</sub> Al<sub>47</sub>Cu<sub>50</sub>Fe<sub>3</sub> в закаленном и отожженном состоянии ближний порядок смешанного типа (замещения и  $\omega$ -подобных смещений) рассматривается как предпереходное состояние к фазовым превращениям с образованием упорядоченных фаз близких составов  $\eta_1$ -AlCu(Fe),  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe.

Ближний порядок в  $\beta$ -твердом растворе Al-Cu-Fe и кристаллические структуры атомно-упорядоченных фаз  $\tau$ -,  $\eta$ -,  $\xi$ -,  $\phi$ -,  $\varepsilon$ -,  $\gamma$ -. Проведен сравнительный анализ кристаллических структур и типа упорядочения  $\eta$ - и  $\phi$ - фаз, а также фаз Al-Cu-Fe, близких к ним составов, с целью ответить на ряд вопросов. Первое, как соотносятся характеристики их локальной структуры с моделью ближнего порядка, предложенной нами ранее по анализу диффузного рассеяния в  $\beta$ -твердом растворе? Второе, почему практически одна и та же картина диффузного рассеяния и соответственно модель ближнего порядка связана с выделением различных фаз ( $\eta_1$ - и  $\phi$ -)? В качестве базовой для  $\eta_1$ -фазы использована  $\eta_2$ -структура, для  $\phi$ -фазы –  $\xi$ -структура в соответствии с работой [17].

Анализ показал, что для всех кристаллических упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз -  $\tau$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>,  $\eta_2$ -AlCu,  $\xi_2$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> (базовая для  $\phi$ -фазы),  $\varepsilon_2$ -Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> - характерна одна и та же в различной степени выраженная особенность структуры. Упорядочение в этих фазах сопровождается  $\omega$ -подобными смещениями (попарным полным или частичным схлопыванием) плоскостей типа  $(111)_{\beta}$ , а фаза  $\varepsilon_2$ -Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> является в чистом виде упорядоченной  $\omega$ -фазой со структурой типа Ni<sub>2</sub>Al (рис.13). Кроме того, упорядочение в плоскостях типа  $(111)_{\beta}$  для этих фаз может быть описано октаэдрическим ближним порядком, но в зависимости от состава фазы в различных подрешетках. На рисунке 14 рассмотрены два крайних состава – Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> ( $\tau_3$ -) и Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> ( $\varepsilon$ -). Для составов с избытком алюминия октаэдрический ближний порядок описывается упорядочением вакансий и 3d-атомов в слоях  $(111)_{\beta}$  (по типу  $\tau_3$ ), для стехиометрических составов и составов с недостатком алюминия – упорядочение алюминиевых и смешанных слоев  $(111)_{\beta}$  (Al и 3d-металл). Можно видеть, что фазы промежуточных составов  $\eta_2$ -AlCu,  $\xi_2$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> содержат мотивы с упорядочением по  $\varepsilon$ -типу.



*Первопринципное исследование стабильности и структурных дефектов твердого раствора  $\beta$ -AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> и фаз, упорядоченных на его основе- ( $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>,  $\eta_2$ -Al(Cu,Fe)).* В результате анализа, проведенного нами выше, для компоненты замещения ближнего порядка, которую мы обнаружили в твердых растворах Al<sub>50-x</sub>(Cu,Fe)<sub>50+x</sub> (-5<x<3, Fe<5-8 ат.%), были предложены две модели. Для составов с избытком алюминия - типа  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>, для составов с недостатком алюминия - типа упорядоченной Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> (структурный тип Ni<sub>2</sub>Al). Как было показано выше, фаза  $\eta_2$ -Al(Cu,Fe) содержит мотивы упорядоченной  $\omega$ -фазы. В данном разделе с целью прогнозирования модели устойчивого ближнего порядка с привлечением первопринципных квантово-химических методов изучено влияние структурных дефектов и допирования атомов железа на стабильность этих бинарных фаз. Предварительно выполнены исследование стабильности модельного  $\beta$ (CsCl)-твердого раствора.

Влияние структурных дефектов (в том числе и дефектов замещения) на стабильность указанных фаз изучено в рамках теории функционала электронной плотности неэмпирическим псевдопотенциальным методом с применением программы VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [18] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного потенциала [19]. Для того, чтобы выявить роль магнетизма, расчеты выполнены в спин-поляризованном и спин-ограниченном вариантах.

**$\beta$ -AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>.** Атомное замещение и дефектная структура моделировались кубической шестнадцатиатомной суперячейкой Al<sub>8</sub>Cu<sub>8x</sub>Fe<sub>8(1-x)</sub>, содержащей 8 ячеек с CsCl-решеткой. Для интервала составов Al<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub> - Al<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub> эффекты замещения атомов железа на медь рассматривались для всех возможных конфигураций в расположении этих атомов в одной подрешетке. Фазы со структурой CsCl (FeAl и метастабильная фаза CuAl) моделировались двухатомной ячейкой. Энергетические характеристики разупорядочения между двумя подрешетками CsCl-AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> фазы (антиузельные дефекты) и образования вакансий промоделированы для составов AlCu<sub>0.125</sub>Fe<sub>0.875</sub>, AlCu<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>; энергия образования дефектов оценивалась относительно комплектных фаз CsCl-FeAl, CsCl-CuAl для концентрации дефектов, равной 1/16.

Установлено, что замещение атомами меди позиций в подрешетке железа (Cu→Fe) в  $\beta$ (CsCl)-FeAl является наиболее энергетически выгодным и возможно вплоть до составов AlCu<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub> (Al<sub>50</sub>Cu<sub>43.5</sub>Fe<sub>6.5</sub>). Нелинейный вид расчетных концентрационных зависимостей энтальпии образования  $\Delta H$ (AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>) и оптимизированного параметра решетки твердого раствора CsCl-AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> указывает на неидеальный характер твердого раствора и на усиление химического связывания при его формировании (рис.15).

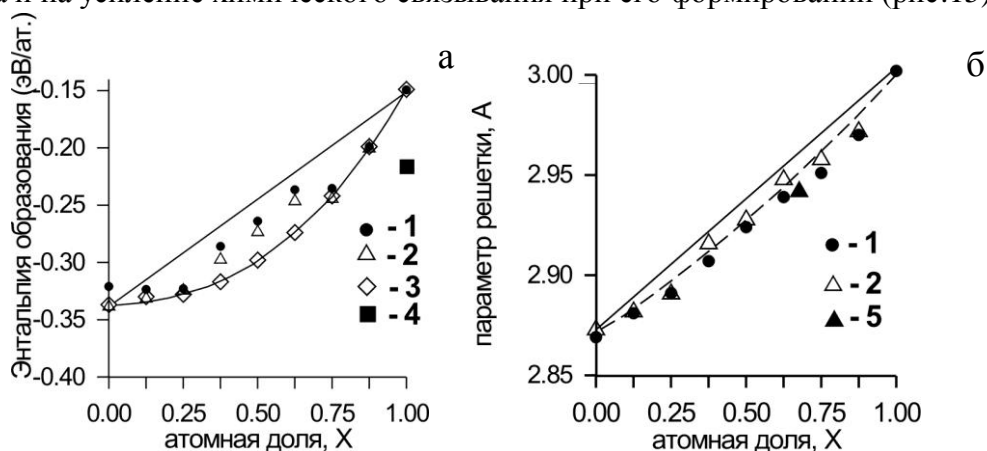


Рис.15. Зависимости энтальпии образования (а) и оптимизированных параметров решетки (б) модельных структур CsCl-AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> от содержания атомов меди в подрешетке железа. 1, 2- варианты структур замещения с кубической оптимизированной решеткой, спин-ограниченные и спин-поляризованные расчеты; 3- все варианты структур замещения, спин-поляризованные расчеты; 4- орторомбическая стабильная  $\eta_2$ -фаза AlCu; 5- эксперимент

Анализ энергетических характеристик образования антиузельных дефектов на модельных фазах  $\beta\text{-AlCu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}$  и  $\beta\text{-AlCu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}$  показал, что наибольшей стабильностью обладают конфигурации с минимальным количеством связей Cu-Fe в первой координационной сфере, что соответствует малой степени перекрытия d-Cu и d-Fe состояний в расчетном электронно-энергетическом спектре  $\text{AlCu}_x\text{Fe}_{1-x}$ . Это определяет не только основной вариант допирования ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe}$ ,  $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$ ), но и возможный тип устойчивого антиузельного дефекта 3d-металла и эффекты разупорядочения. Для составов  $\text{AlCu}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}$  более стабилен антиузельный дефект атомов Fe, в случае составов  $\text{AlCu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}$  более стабилен антиузельный дефект атомов Cu ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Al}$ ). В случае промежуточных составов прогнозируются устойчивыми оба типа антиузельных дефектов.

Образование антиузельного дефекта атомов железа ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Al}$ ), как и в случае сплава  $\text{V}_2\text{-FeAl}(\text{CsCl})$ , характеризуется большим локальным магнитным моментом ( $2.40 \mu_B$ ) и связывается с ослаблением гибридизации  $\text{Al}3s, 3p$  и  $\text{Fe}3d$  состояний и с уменьшением зарядового переноса между состояниями со спином вверх и вниз [20]. Предполагается, что именно подобные антиузельные дефекты определяют экспериментально наблюдаемый нами низкотемпературный вклад Кюри-Вейса в магнитную восприимчивость быстрозакаленных сплавов  $\beta\text{-AlCu}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}$ .

$\tau_3\text{-Al}_3(\text{Cu,Fe})_2$ ,  $\eta_2\text{-Al}(\text{Cu,Fe})$ . Для  $\tau_3\text{-Al}_3(\text{Cu,Fe})_2$  нестехиометрия по подрешетке (Cu,Fe) и эффекты допирования атомами Fe промоделированы для 24-х атомной гексагональной суперячейки, включающей 4 ячейки с упаковкой по типу CsC с 5% атомной концентрацией железа. Эффекты допирования Fe в  $\eta_2\text{-AlCu}$  и предпочтительные позиции замещения моделировались на 40-атомной ортогональной ячейке, соответствующей двум элементарным ячейкам  $\eta_2\text{-AlCu}$  с 2.5% атомной концентрацией железа. Концентрации атомов железа выбраны в соответствии с составами областей устойчивости этих фаз при допировании Fe. Основные типы локализации атомов железа в структурах  $\tau_3\text{-Al}_3(\text{Cu,Fe})_2$ ,  $\eta_2\text{-Al}(\text{Cu,Fe})$  представлены на рисунке 16.

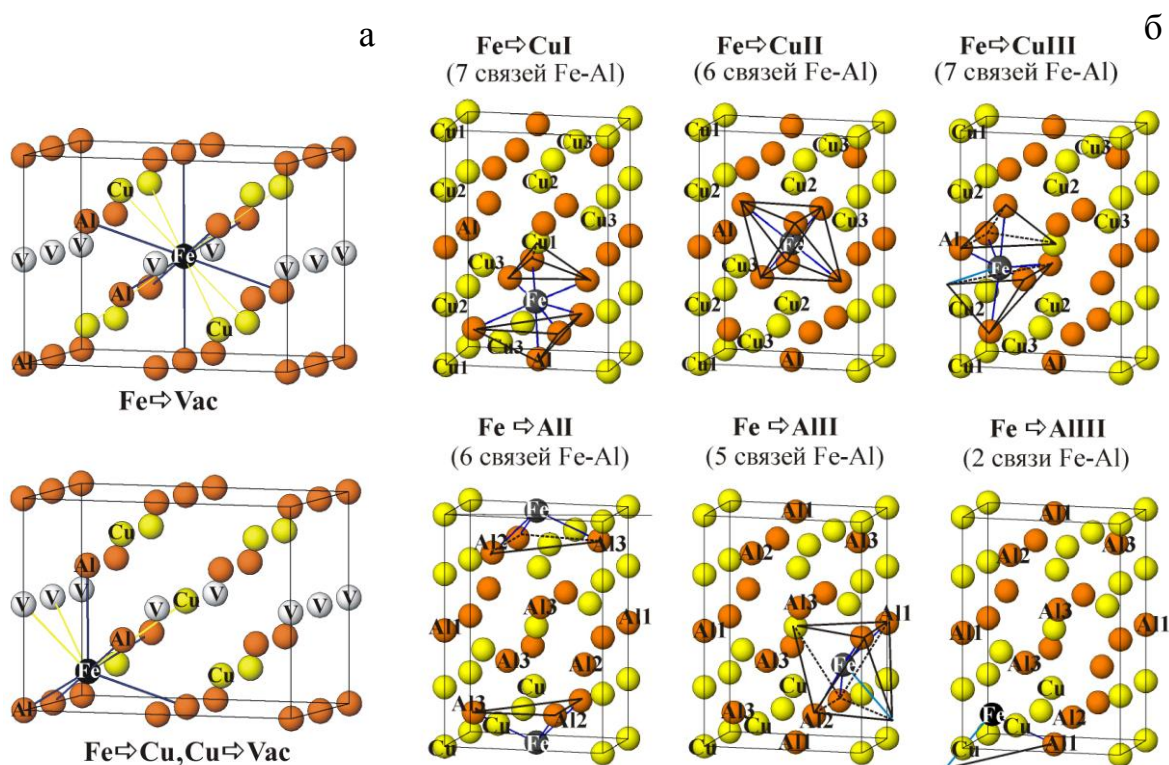


Рис.16. Схемы допирования атомов Fe в структуры  $\tau_3\text{-Al}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Fe}_5$  (суперячейка -  $\text{Al}_{12}\text{Cu}_8\text{Fe}$ ) (а) и  $\eta_2\text{-AlCu}$  (б). Указаны связи атомов железа первой и второй координационных сфер



Таблица 1. Энтальпии ( $\Delta H$ , эВ/ф.е.) и энергия образования  $\Delta E$ , (эВ/ф.е.)<sup>\*</sup>, отношение  $c/a$  и магнитный момент атомов железа ММ ( $\mu_B$ ) для различных вариантов допирования Fe в решетку типа  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>

Состав и тип замещения	$-\Delta H$ , (эВ/ф.е.)	$\Delta E$ , (эВ/ф.е.) <sup>*</sup>	$c/a$	ММ
Al <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub>	0.762		1.218	-
(1) Al <sub>60</sub> Cu <sub>35</sub> Fe <sub>5</sub> (Fe → Cu)	1.086	-0.313	1.202	0.0
(2) Al <sub>60</sub> Cu <sub>35</sub> Fe <sub>5</sub> (Fe → V, V → Cu)	0.802	-0.03	1.236	1.03
(3) Al <sub>57</sub> Cu <sub>38</sub> Fe <sub>5</sub> (Fe → Cu, Cu → V)	1.062	-0.288	1.217	0.01
(4) Al <sub>57</sub> Cu <sub>38</sub> Fe <sub>5</sub> (Fe → Vac)	0.954	-0.187	1.236	1.17
(5) Al <sub>55</sub> Cu <sub>40</sub> Fe <sub>5</sub> (Fe → Al(I))	0.630	0.14	1.212	2.55
(6) Al <sub>55</sub> Cu <sub>40</sub> Fe <sub>5</sub> (Fe → Al(II))	0.714	0.058	1.215	2.11

\* Энергия образования ( $\Delta E^*$  (эВ.ф.е.)) рассчитана относительно фазы Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>. Al(I), Al(II) – два типа позиций атомов алюминия в структуре типа Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>.

Таблица 2. Энтальпии ( $\Delta H$ , эВ/ф.е.) и энергии образования ( $\Delta E^*$ , эВ/э.я.), объем элементарной ячейки для различных вариантов допирования Fe в решетку  $\eta_2$ -AlCu

Состав и тип замещения	$-\Delta H$ , (эВ/ф.е.)	$\Delta E$ , (эВ/э.я.) <sup>*</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>	ММ
AlCu	0.423		282.45	
(1) Al <sub>50</sub> Cu <sub>47,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> (Fe → CuI)	0.437	-0.15	281.4	0.0
(2) Al <sub>50</sub> Cu <sub>47,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> (Fe → CuII)	0.422	0.02	281.8	0.16
(3) Al <sub>50</sub> Cu <sub>45</sub> Fe <sub>2,5</sub> (Fe → Cu III)	0.439	-0.16	280.82	0.0
(4) Al <sub>47,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> Cu <sub>50</sub> (Fe → Al(I))	0.384	0.26	281.83	2.29
(5) Al <sub>47,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> Cu <sub>50</sub> (Fe → Al(II))	0.378	0.50	281.43	2.58
(6) Al <sub>47,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> Cu <sub>50</sub> (Fe → Al(III))	0.359	0.63	281.57	2.76

Основным результатом изучения допирования атомов железа в решетку упорядоченных фаз  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>,  $\eta_2$ -Al(Cu,Fe) является установления эффекта стабилизации этих фаз по сравнению с недопированными. Показано, что стабилизация реализуется для единственного варианта допирования, когда атомы железа замещают структурные позиции меди (см. таблицы 1,2). Наименее энергетически выгодными являются реакции замещения Fe→Al. Подобное замещение, как и в случае FeAl(CsCl) и  $\beta$ -AlCu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>, сопровождается ростом локального магнитного момента и связано с ослаблением гибридизации Al3s,3p и Fe3d состояний. Эти данные дают основание прогнозировать стабилизацию связанного с выделением этих упорядоченных фаз ближнего порядка в сплавах Al-Cu, допированных небольшими концентрациями атомов железа, и, в целом, поддерживают предлагаемые нами (по результатам эксперимента) модели ближнего порядка на основе  $\tau_3$ -фазы и  $\eta$ -фазы (сверхструктуры  $\omega$ -типа) в  $\beta$ -растворах Al-Cu-Fe.

Установлен факт формирования и определена модель ближнего порядка смешанного типа (с  $\omega$ -подобными смещениями) для  $\beta$ -твердых растворов Al<sub>50-x</sub>(Cu,Fe)<sub>50+x</sub> (-5<x<3, Fe<5-8 ат.%) в квазикристаллообразующих (1+ $\beta$ ) и  $\beta$ -сплавах Al-Cu-Fe. Определена его связь с рядом упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз ( $\tau$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>,  $\eta_1$ -Al(Cu,Fe),  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe), которые имеют общую структурную особенность -  $\omega$ -подобное смещение плоскостей типа (111) $\beta$  и упорядочение этих плоскостей. Выяснен эффект стабилизации упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> и  $\eta_2$ -AlCu при частичном замещении атомами Fe структурных позиций Cu и сделан прогноз устойчивости ближнего порядка на основе указанных фаз в тройных  $\beta$ -твердых растворах.

В шестой главе изложены результаты систематического электронно-микроскопического исследования структуры квазикристаллообразующих сплавов  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  ( $\beta+1$ ), отожженных при температурах 250°C, 450°C, 550°, 650°C, а также данные о структуре отожженных ( $T_{от} = 350^\circ C, 450^\circ C$ )  $\beta$ -сплавов  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ,  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$ . Сплавы  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  отвечают крайним составам по содержанию алюминия в области стабильности  $1$ -фазы. На основании полученных данных обсуждается конкретный механизм превращения  $\beta \rightarrow 1$  с учетом реальной структуры  $\beta$ -твердого раствора, промежуточных кристаллических фаз и наблюдаемых взаимно-ориентационных соотношений  $\beta/1$ . Проанализирована дефектная структура формирующейся икосаэдрической фазы. Для оценки степени совершенства  $1$ -фазы проведены РФЭС исследования валентной полосы и основных электронных спектров, а также измерения низкотемпературной теплоемкости и плотности состояний.

Низкотемпературные превращения (250°C, 350°, 450°C) в  $\beta$ -фазе в сплавах  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ,  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ,  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$ . Результаты электронно-микроскопических исследований квазикристаллообразующих ( $\beta+1$ ) сплавов, позволили впервые установить, что  $\beta$ -твердый раствор в этих сплавах, который характеризуется предпереходным состоянием и смешанным типом ближнего порядка замещения с  $\omega$ -подобными атомными смещениями (см. гл.5), испытывает низкотемпературные превращения. Превращение не сопровождается заметным перераспределением компонентов между областями  $\beta$ -твердого раствора и  $1$ -фазы и происходит при температуре отжига 450°C и только в сплаве, обедненном по алюминию  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ . Установлено, что превращение сопровождается гомогенным выделением кубоидных частиц (рис.17).

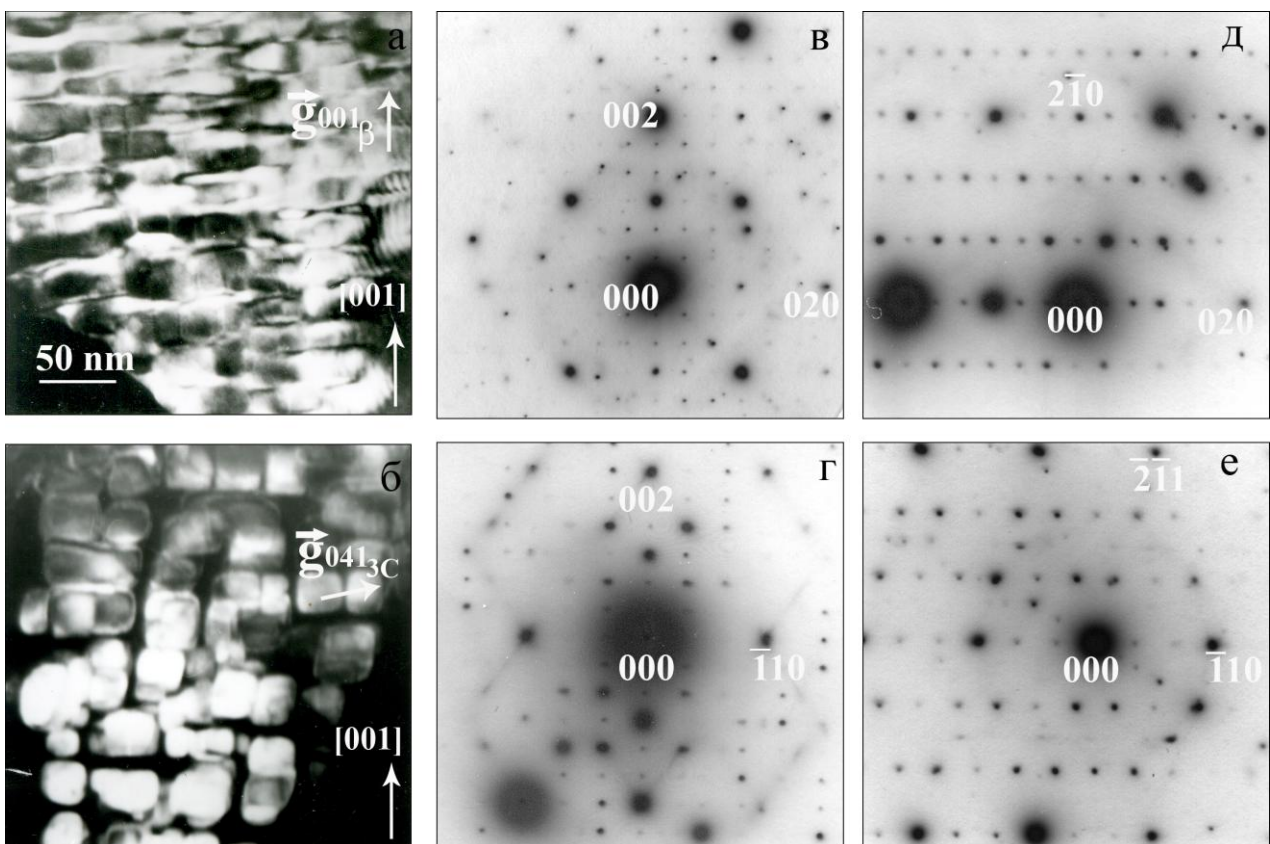


Рис.17. Выделение кубоидных частиц в  $\beta$ -областях сплава  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ , отожженного при 450°C. Темнопольные изображения, полученные в рефлексах  $(020)_\beta$  (а),  $(041)_{3C}$  (б), ось зоны  $[100]_\beta$ . Дифракционные картины:  $[100]_\beta$  (в),  $[110]_\beta$  (г),  $[120]_\beta$  (д),  $[113]_\beta$  (е). Указаны рефлексы  $\beta$ -твердого раствора

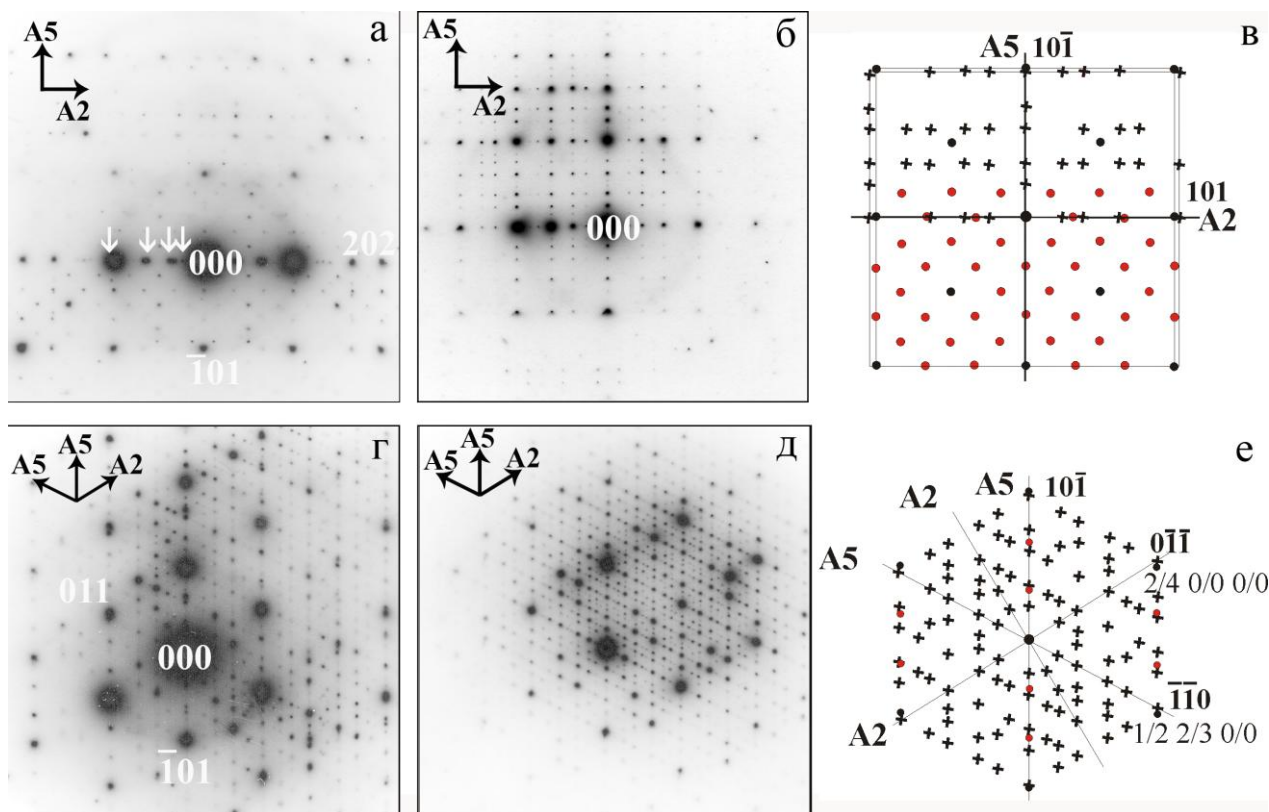


Рис.18. Дифракционные картины, полученные от области  $\beta/1$  и  $\iota$ -зерна вблизи направлений:  $A2P_1$ ,  $[010]_{3C}$  (а),  $A2P_1$  (б),  $A2\iota$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{3C}$  (г),  $A2\iota$  (д). На дифракционной картине (а) белые стрелки указывают положения рефлексов  $\iota$ -фазы. в,е - схемы дифракционных картин (а) и (г); + - рефлексы  $\iota$ -фазы, • - рефлексы 3С фазы

Микродифракционные картины, полученные от кубоидных частиц, всегда проявляют наряду с матричными рефлексами  $\beta$ -фазы сверхструктурные рефлексы в положениях  $1/3$  и  $2/3$  для всех направлений обратной решетки  $\beta$ -фазы (рис.17.в-е). Соответствующая решетка описывается как кубическая с параметром  $3a_\beta$ . Вместе с тем, на дифракционных картинах с осями зон типа  $[111]_\beta$  сверхструктурные рефлексы по  $1/3$  и  $2/3$  обнаруживаются только в одном направлении типа  $\langle hh0 \rangle_\beta^*$  (рис.18.г). Характерным является тот факт, что это направление всегда параллельно оси  $A5\iota$  для сечения, взятого вдоль направления  $A2\iota$  икосаэдрической фазы (рис.18.г,д).

Аналогичное превращение с выделением кубоидных частиц, проявляющих сверхструктурные отражения в позициях  $1/3$ ,  $2/3$  для всех направлений обратной  $\beta$ -решетки, наблюдалось и в отожженном при  $450^\circ\text{C}$  сплаве  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ . Выделение частиц происходило в отдельных областях вторичного  $\beta$ -твердого раствора, которые характеризовались тем же диффузным рассеянием (и той же моделью ближнего порядка смешанного типа), что и в квазикристаллообразующих сплавах (см. гл.5).

Расчет сечений обратной решетки и анализ характера и морфологических особенностей выделений показывают, что выделяющаяся в виде кубоидных частиц фаза (как в квазикристаллообразующих, так и в  $\beta$ -сплаве  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ ) не соответствует ни одной из известных фаз в системах Al-Cu-Fe, Al-Cu. Найденная фаза, названная нами 3С, наиболее близка к группе  $\eta$ -фаз и метастабильной фазе, наблюдавшейся в работе [21]. По двум совпадающим сечениям, взятым вдоль  $A2\iota$ ,  $[111]_{3C}$  и вдоль  $A2P_1$ ,  $[010]_{3C}$ , установлено, что между 3С- и  $\iota$ -фазами выполняются два близких точных ориентационных соотношения  $(1) - [10\bar{1}]_{3C} \parallel A5\iota$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{3C} \parallel A2\iota$  и типа  $(1^*) - [10\bar{1}]_{3C} \parallel A5\iota$ ,  $[101]_{3C} \parallel A2\iota$  (рис.18).

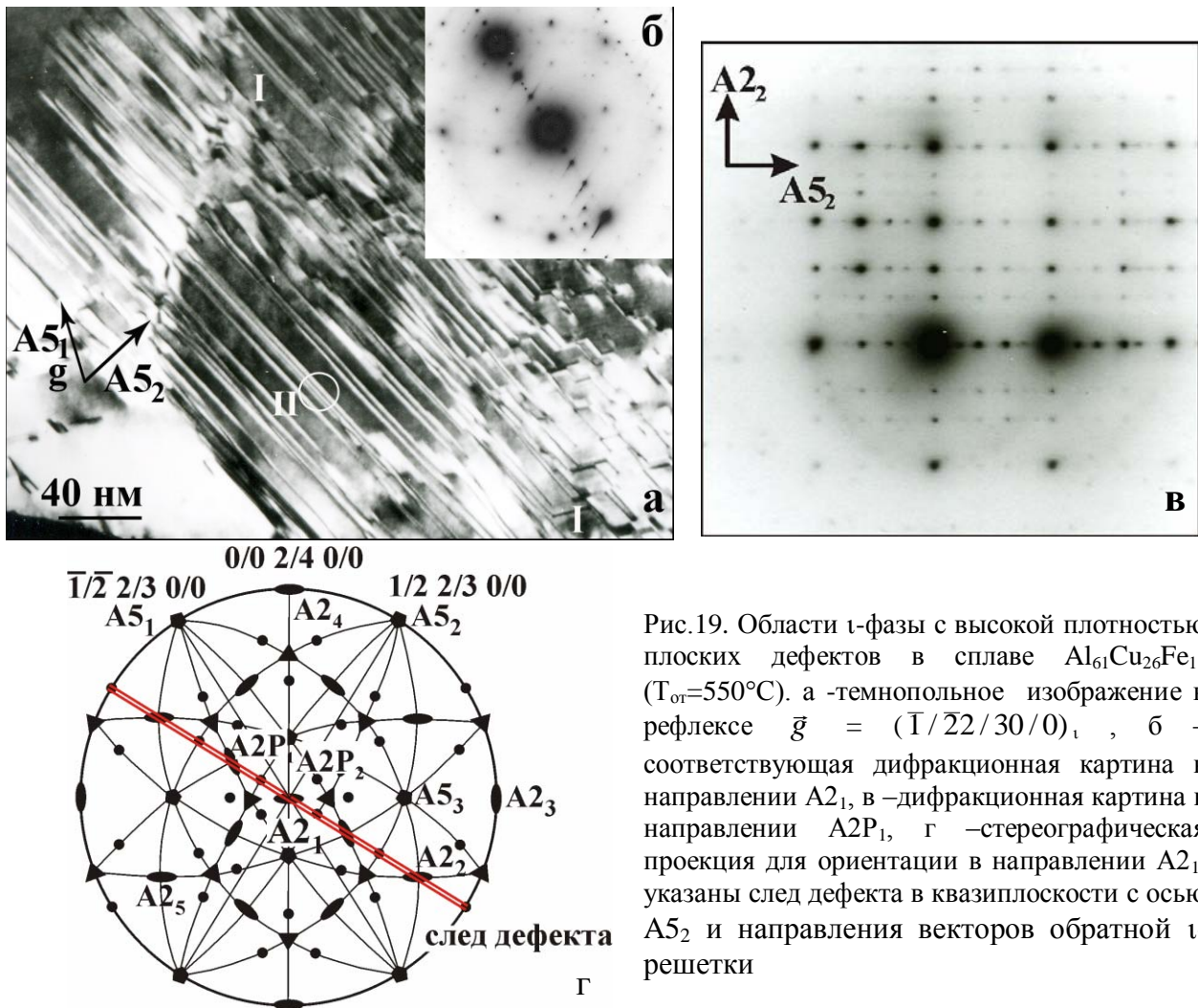


Рис.19. Области  $\iota$ -фазы с высокой плотностью плоских дефектов в сплаве  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$  ( $T_{от}=550^{\circ}C$ ). а -темнопольное изображение в рефлексе  $\bar{g} = (\bar{1}/\bar{2}2/30/0)_{\iota}$ , б – соответствующая дифракционная картина в направлении  $A2_1$ , в –дифракционная картина в направлении  $A2P_1$ , г –стереографическая проекция для ориентации в направлении  $A2_1$ , указаны след дефекта в квазиплоскости с осью  $A5_2$  и направления векторов обратной  $\iota$ -решетки

Таким образом, при низкотемпературных отжигах квазикристаллообразующих сплавов обнаружена новая 3С фаза, которая гомогенно выделяется в  $\beta$ -твердом растворе состава  $Al_{50-x}Cu_{45+x}Fe_5$  ( $-5 < x < 3$ ). Она описывается кубической решеткой с параметром  $3a_{\beta}$  и характеризуется возникновением модуляций в направлениях типа  $\langle hh0 \rangle$ . 3С-фаза рассматривается как  $\eta$ -модифицированная. Ближний порядок смешанного типа в исходном  $\beta$ -твердом растворе является переходным состоянием к превращению с выделением этой фазы, как и в случае выделения  $\eta_1$ -упорядоченной фазы, обнаруженной нами ранее (гл.5).

Формирование однофазной икосаэдрической структуры в сплавах  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  ( $T_{от}=550^{\circ}C$ ,  $T_{от}=650^{\circ}C$ ). Дефекты  $\iota$ -фазы. В результате электронно-микроскопических исследований сплавов  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  с исходной двухфазной структурой ( $\beta+\iota$ ), отожженных в диапазоне температур  $550-700^{\circ}C$ , обнаружены следующие закономерности формирования икосаэдрической структуры и типы ее дефектов.

Впервые установлено, что для сплава  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$  при  $T_{отж}=550^{\circ}C$  в междендритных областях, которые в исходном состоянии имели структуру  $\beta$ -твердого раствора, формируется икосаэдрическая структура с очень высокой плотностью плоских дефектов (рис.19). При этом структура исходной  $\iota$ -фазы остается практически неизменной. При  $T_{от}=650^{\circ}C$  происходит частичный отжиг этих дефектов, при температурах  $T_{от}=700^{\circ}C$  образуется бездефектная полизеренная  $\iota$ -фаза. Для сплава  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  однофазная  $\iota$ -структура формируется при температуре ниже  $550^{\circ}C$ ; при температуре отжига  $550^{\circ}C$  осуществляется известная обратимая трансформация  $\iota \leftrightarrow R$ - аппроксимант.

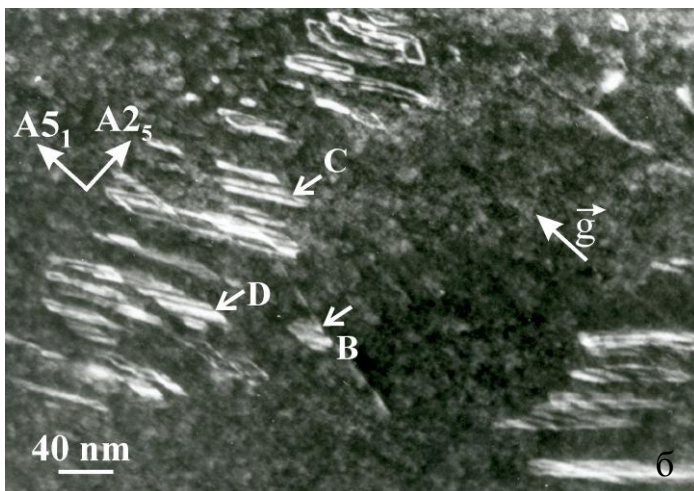
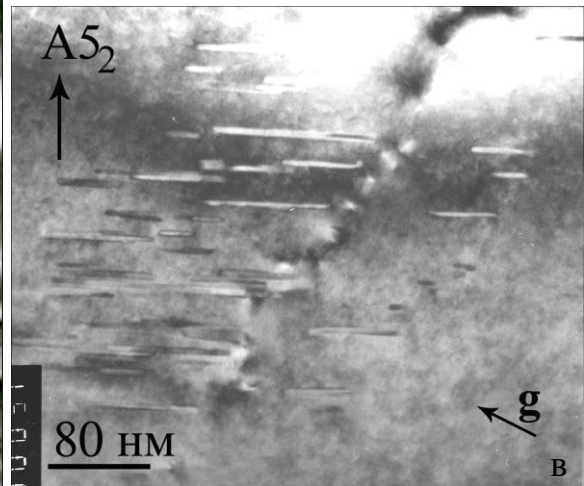
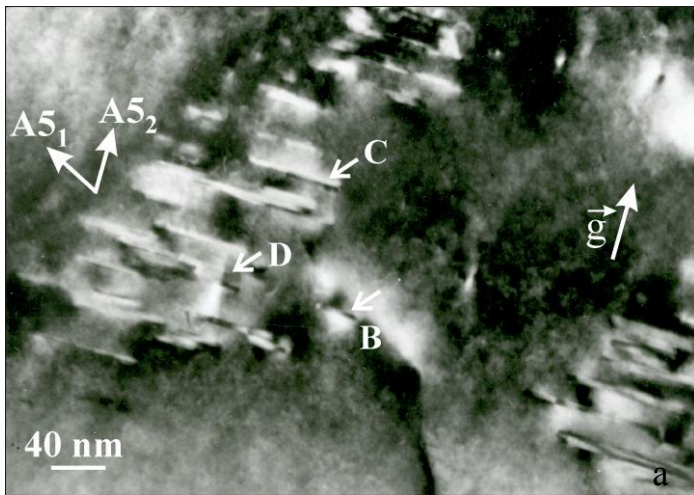


Рис.20. Электронно-микроскопические изображения пластинчатых прослоек в  $\iota$ -сплаве  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$  ( $T_{от}=650^{\circ}C$ ) в рефлексах: а -  $1/2 \ 2/3 \ 0/0$ , ориентация в направлении  $A2_1$ , дефект параллелен пучку; б -  $\bar{1}/\bar{2} \ 2/3 \ 0/0$ , ориентация в направлении  $A2P_2$ , дефект наклонен к пучку; в -  $1/2 \ \bar{2}/\bar{3} \ 0/0$ , ориентация в направлении  $\sim A2_1$ , дефект параллелен пучку. Обозначения осей на стереографической проекции на рис.19г

Проведено электронно-микроскопическое исследование структурных характеристик обнаруженных дефектов  $\iota$ -фазы. Анализ следов (рис.19) и интерпретация контраста, выполненная в приближении рассеяния в кристаллических материалах, определяют две плоскости залегания этих дефектов, соответствующие двум квазиплоскостям с осями  $A5_1$ . На соответствующих дифракционных картинах, взятых в направлениях  $A2_1$  и  $A2P_1$ , наблюдаются диффузные тяжи, проходящие через  $\iota$ -рефлексы в направлении, перпендикулярном одной из плоскостей залегания дефектов (преимущественной) с осью  $A5_2$  (рис.19.б,в). На дифракционных картинах четко не выявляются отражения от других фаз, отмечается лишь слабый эффект смещения рефлексов  $\iota$ -фазы. В соответствии с интерпретацией подобных диффузных эффектов (тяжей) в квазикристаллических фазах, мы можем связать их либо с высокой плотностью плоских дефектов, либо в равной степени с ультратонкими прослойками до 3-5 нм (врастаниями).

Более тщательный анализ дифракционного контраста на плоских дефектах выполнен на сплавах  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ , отожженных при  $650^{\circ}C$ , для которых плотность этих дефектов существенно ниже (рис.20). Он свидетельствует в пользу варианта прослоек. Показано, что для этих сплавов на темнопольных изображениях, когда плоскость дефекта перпендикулярна плоскости фольги, проявляется ориентационный контраст либо контраст за счет различий в структурных факторах, характерный для прослоек другой фазы (рис.20. а,в). В случае ориентации фольги в направлении  $A2P_2$ , когда плоскость дефекта наклонна к электронному пучку, наблюдается осциллирующий контраст с полосами равной глубины, параллельными линии пересечения плоскости залегания дефекта с плоскостью фольги (рис.20.б). Изображения дефектов были получены в сильных матричных рефлексах  $\iota$ -фазы.

Наблюдаемый контраст аналогичен контрасту типа полос смещения, типичному для включений в кристаллической матрице в случае действующего матричного отражения и наличия вектора смещения  $\vec{R}$  матричной плоскости на границе с включением. На дифракционных картинах, полученных от скоплений этих дефектов, наблюдаются диффузные тяжи в направлении типа  $A5_i$ , перпендикулярном плоскости залегания.

Рассмотрены возможные механизмы образования ультратонких прослоек в  $\iota$ -фазе в отожженных квазикристаллообразующих сплавах. Полагаем, что формирование подобных дефектов не может быть вызвано пластической деформацией  $\iota$ -фазы по причине существенных, выявленных нами морфологических отличий наблюдаемых дефектов от деформационных плоских дефектов упаковки, характерных для  $\iota$ -фазы [1]. Анализ показывает, что обнаруженные дефекты являются результатом структурных превращений, протекающих при отжигах в междендритных областях с исходной  $\beta$ -структурой. В силу существующей топологической несовместимости кристалла и квазикристалла [22], кооперативное смещение атомов в 3D пространстве, которое описывает эти плоские дефекты, не может отражать механизм структурной перестройки кристалл  $\rightarrow$  квазикристалл. Эти прослойки в  $\iota$ -фазе можно рассматривать как дефекты роста квазипериодической структуры.

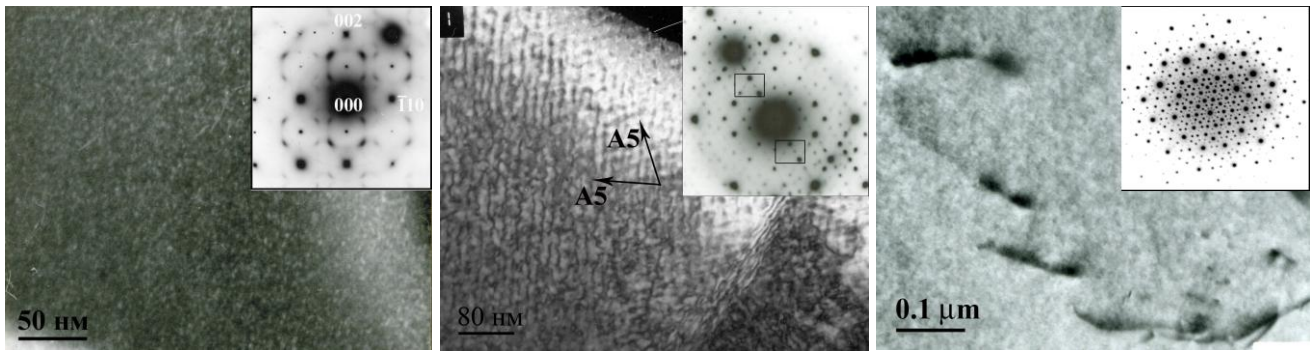
Один из наиболее вероятных вариантов - это дефекты, сопровождающие рост квазипериодической структуры из 3С фазы, образующейся при более низких температурах. Следует отметить, что наличие одного преимущественного варианта плоских дефектов (прослоек) с осью  $A5$  коррелирует с наличием единственного направления  $A5$ , которое параллельно направлению типа  $[101]_{3c}$  в рамках установленных ориентационных соотношений ( $[10T]_{3c} \parallel A5_i$ ,  $[T1T]_{3c} \parallel A2_i$ , (1), или  $[10T]_{3c} \parallel A5_i$ ,  $[011]_{3c} \parallel A2_i$ , (1\*)) и вдоль которого возникают модуляции в структуре 3С. Это может определять единственную предпочтительную (110) плоскость перестройки 3С структуры и роста квазипериодической структуры. С точки зрения состава междендритных областей, обедненных по алюминию и железу, рост квазипериодической структуры может начинаться с прослоек двумерных (2D) пентагональных аппроксимантных фаз.

Впервые установлено, что для сплава  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$  ( $\beta+\iota$ ) в процессе отжига ( $T=550-650^\circ$ ) формируется однофазная  $\iota$ -структура, содержащая области с различной (в зависимости от температуры отжига) концентрацией плоских дефектов в виде ультратонких вкраплений по квазиплоскостям с осью типа  $A5$ . Предложен ростовой механизм их формирования в процессе образования  $\iota$ -структуры из 3С фазы.

Механизмы структурной трансформации  $\beta$ -твердый раствор  $\rightarrow$  икосаэдрическая фаза. Результаты исследования квазикристаллообразующих сплавов после изотермических отжигах представляют интерес не только с точки зрения выяснения дефектной структуры  $\iota$ -фазы, но и позволяют анализировать механизмы структурно-фазовых превращениях  $\beta \rightarrow \iota$ .

Можно говорить о двух вариантах структурно-фазовых превращений  $\beta \rightarrow \iota$  при изотермических отжигах:  $\beta$ -твердый раствор с ближним порядком смешанного типа с  $\omega$ -подобными смещениями либо непосредственно превращается в икосаэдрическую фазу (сплав  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ), либо через промежуточную 3С-фазу, которая также образуется из  $\beta$ -твердого раствора с ближним порядком смешанного типа (сплав  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ); во втором случае  $\iota$ -фаза образуется с большим количеством ростовых двумерных дефектов (механизм рассмотрен в предыдущем разделе) (см. схему превращений на рисунке 21).

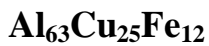
Рассматривая механизм установленных структурно-фазовых превращений  $\beta \rightarrow \iota$  с позиций перестройки локальной атомной структуры, можно сделать заключение об участии областей ближнего порядка с  $\omega$ -подобными атомными смещениями в перестройке локальной структуры  $\beta$ -решетки в икосаэдрическую. Отметим, что анализ механизма превращения кристалл  $\rightarrow$  квазикристалл с позиций перестройки локальной атомной структу-



$\beta$ -твердый раствор  
с ближним порядком

R-аппроксимант

совершенная  $\iota$ -фаза

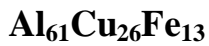


450°C

550°C

650°C

Тот



$\eta$ -модифицированная, 3C –фаза,  
аппроксимант  $\iota$ -фазы

высокодефектная  $\iota$ -фаза с  
2D-врастаниями

совершенная  $\iota$ -фаза

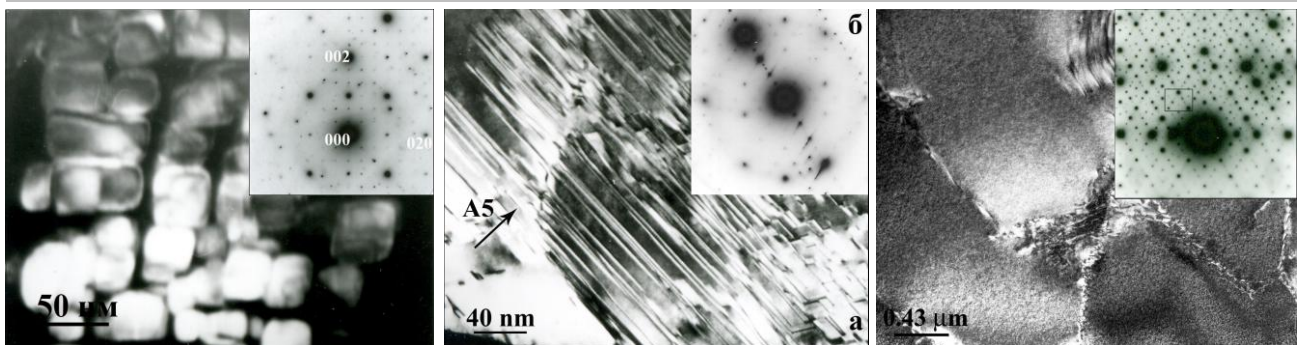


Рис.21. Структурно-фазовые превращения в  $\beta$ -твердом растворе (с ближним порядком  $\omega$ -подобных атомных смещений и замещения) и стадии формирования совершенной  $\iota$ -фазы при изотермических отжигах (450°C, 550°C, 650°C) закаленных квазикристаллообразующих сплавов  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{13}$ ,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  ( $\beta+\iota$ )

ры соответствует представлениям о квазикристаллах как кластерных фазах и не противоречит моделям, описывающим эти трансформации с позиций упаковочных элементов. Сделанный нами вывод полностью согласуется с предложенной позднее в работе Янцзин [23] кристаллогеометрической моделью ближнего порядка  $\omega$ -типа в  $\beta$ -твердом растворе, когда из 4-х стержней октаэдрических кластеров  $\omega$ -фазы формируется 26 атомный кубооктаэдрический кластер (рис.22). В рамках этой модели с использованием построения Пирсона можно восстановить структурную взаимосвязь икосаэдрических кластеров и  $\omega$ -фазы (или областей с  $\omega$ -подобными атомными смещениями) (рис.22.б-г). Совсем недавно наши выводы нашли подтверждение и в модели превращения  $\iota \rightarrow \beta$  также с участием  $\omega$ -кластеров, полученной в рамках многомерной кристаллографии [24].

В нашей работе проанализированы ориентационные соотношения икосаэдрического и кубооктаэдрического кластеров (рис.22). Обнаружено, что строго выполняется ориентационное соотношение  $[11\bar{1}]_{\beta} \parallel A3_i$ ,  $[\bar{1}10]_{\beta} \parallel A2_i$  (3), а основное соотношение  $[110]_{\beta} \parallel A5_i$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\beta} \parallel A2_i$  (1) выполняется не точно. Это согласуется с высказанным нами ранее предположением о том, что на ранних стадиях превращений ориентационные соотношения

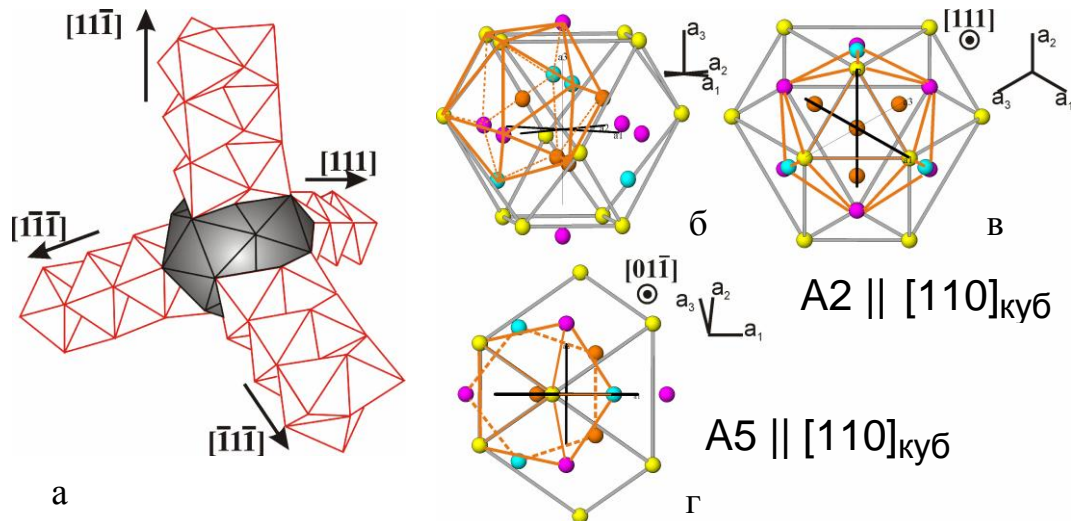


Рис.22. Кристаллогеометрическая модель образования 26-атомного кластера упорядоченной на основе  $\beta$ -твердого раствора  $\gamma$ -фазы из 4-х возможных стержней октаэдрических кластеров  $\omega$ -фазы [28] (а) и схемы формирования пересекающихся икосаэдров (указан один) в 26-атомном кластере (б-г). в,г – проекции 26-атомного кластера и икосаэдра соответственно в направлении  $[11\bar{1}]_{\gamma}$  ( $A3i \parallel [11\bar{1}]_{\gamma}$ ) и в направлении  $[01\bar{1}]_{\gamma}$  ( $A5i$  близко к  $[01\bar{1}]_{\gamma}$ )

(1) и (3) конкурируют, и соотношение (1) становится устойчивым при формировании достаточно развитой границы раздела  $\beta/\iota$  (см. гл.4).

Механизм трансформации  $\beta \rightarrow \iota$  с участием областей с  $\omega$ -подобными атомными смещениями предлагается нами наряду с системой Al-Cu-Fe также и для квазикристаллических систем на основе титановых сплавов Ti-Fe(Cr,Mn), Ti-Fe(Cr,Mn,V)-Si, Ti-Fe(Cr,Mn,V)-Si-O, для которых превращения  $\beta \rightarrow \iota$  (или  $\beta \rightarrow$  рациональный аппроксимант) и  $\beta \rightarrow \omega$  возможны в близких интервалах концентраций. По данным Мессбауэровской спектроскопии предполагается некоторая структурная взаимосвязь между икосаэдрическими кластерами и ближним порядком с  $\omega$ -подобными смещениями в сплавах Ti-Fe [25].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и низкотемпературная теплоемкость квазикристаллообразующих и  $\beta$ -сплавов системы Al-Cu-Fe. В предыдущих разделах этой главы для анализа степени совершенства формирующейся в сплавах  $\iota$ -фазы использованы электронно-микроскопические и дифракционные методы. Как известно из литературных и наших данных, сплавы с совершенной  $\iota$ -структурой проявляют аномалии физических свойств, связанные с наличием псевдощели и низкой плотностью состояний на уровне Ферми. Одним из прямых методов изучения электронной структуры является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Наиболее полно возможности этого метода для характеристики совершенной  $\iota$ -структуры изучены на монокристаллических образцах [3,4,26]. В этом разделе мы оценили возможности РФЭС метода для определения совершенства  $\iota$ -фазы в поликристаллических сплавах Al-Cu-Fe по спектрам остовных и валентных уровней.

Для поликристаллических сплавов -  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  в закаленном состоянии ( $\beta+\iota$ ) и после оптимальных отжигов ( $\iota$ -фаза) и  $\beta$ -твердого раствора  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$  - при использовании чередующихся циклов ионного распыления и температурной обработки отработаны режимы формирования поверхности, свободной от примесей, с составами, близкими к объемным значениям. Для этих сплавов получены спектры остовных уровней Fe2p (рис.23) Сравнение спектров показывает, что в случае оптимально отожженной  $\iota$ -фазы Fe2p<sub>3/2</sub>-полоса обладает меньшей шириной и меньшей асимметрией спектральной линии по



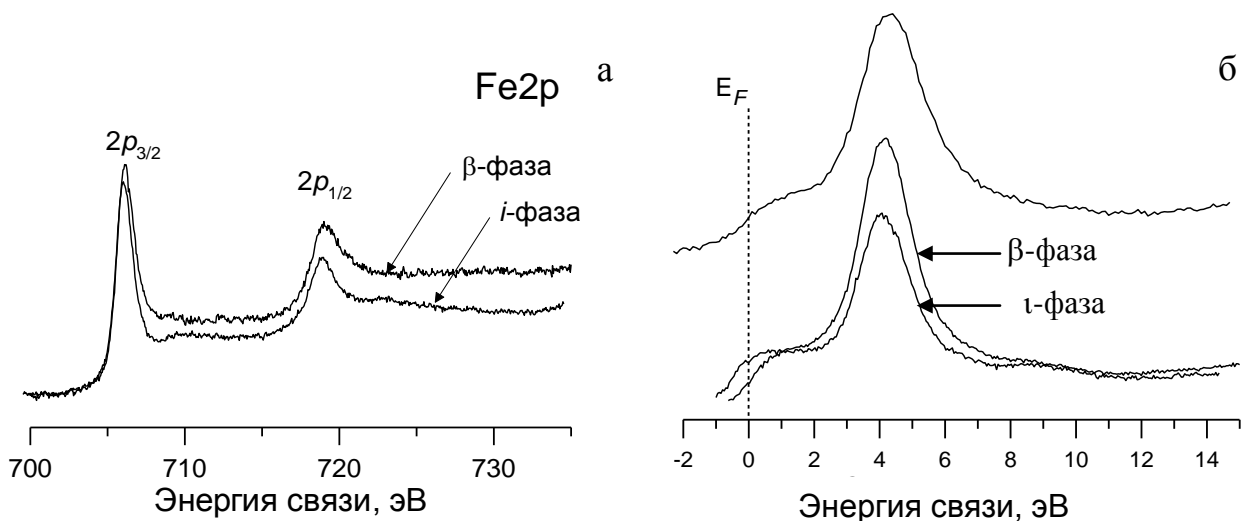


Рис.23. РФЭ-спектры Fe2*p*-электронных состояний железа (а) и валентных полос (б) двух сплавов *i*-Al-Cu-Fe и  $\beta$ -Al-Cu-Fe после подготовки поверхности. На рис. (б) в верхней части показан спектр валентной полосы двухфазного закаленного сплава Al<sub>63</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>11</sub> ( $\beta$ +*i*) без оптимального отжига

сравнению с  $\beta$ -AlCuFe, что связано со значительным снижением концентрации свободных электронов и указывает на полупроводниково-подобные свойства, характерные для совершенной *i*- фазы. Этот эффект установлен ранее только для монокристаллических *i*-образцов [26]. Дополнительным подтверждением полупроводниковых свойств *i*-фазы является зафиксированное понижение плотности состояний вблизи  $E_F$  в валентной полосе для оптимально отожженного сплава *i*-Al-Cu-Fe по сравнению как с  $\beta$ -сплавом, так и с не отожженным двухфазным сплавом Al-Cu-Fe ( $\beta$ +*i*) (рис.23.б).

Результаты РФЭС-исследования полностью согласуются с оценками  $N(E_F)$  по коэффициентам Зоммерфельда, полученным из измерений низкотемпературной теплоемкости для рассматриваемых сплавов (таблица 3).

Таблица 3. Коэффициенты Зоммерфельда  $\gamma$  ( $2/3\pi^2k_B^2N(E_F)$ ) по измерениям низкотемпературной теплоемкости для квазикристаллообразующих и  $\beta$ -сплавов Al-Cu-Fe

Состав сплава	Фазовый состав	Состояние	$\gamma$ , мДж/мольК <sup>2</sup>
Al <sub>63</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>11</sub>	( $\beta$ + <i>i</i> )	закаленный	1.19
Al <sub>63</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>11</sub>	<i>i</i> -фаза	отожженный, 700°C	0.29
Al <sub>50</sub> Cu <sub>33</sub> Fe <sub>17</sub>	$\beta$ -твердый раствор	Закаленный	1.66
Al <sub>50</sub> Cu <sub>44</sub> Fe <sub>6</sub>	$\beta$ -твердый раствор	Закаленный	0.88

Таким образом, установлено два механизма структурно-фазового превращения *i*→ $\beta$  при изотермических отжигах закаленных квазикристаллообразующих сплавов Al-Cu-Fe ( $\beta$ +*i*): непосредственное превращение из  $\beta$ -твердого раствора с областями ближнего порядка смешанного типа в икосаэдрическую фазу и превращение *i*→ $\beta$  через промежуточную впервые обнаруженную ЗС-фазу; перестройка локальной атомной структуры в икосаэдрические кластеры рассматривается с участием  $\omega$ -кластеров. Получена *i*-фаза с высокой концентрацией двумерных дефектов (границ и ультратонких вкрастаний), предложен ростовой механизм их образования, он связывается с превращением ЗС→*i*; продемонстрированы возможности РФЭС-метода для установления степени совершенства полизеренной *i*-фазы Al-Cu-Fe по основным электронным уровням.

**В седьмой главе** на оригинальных примерах рассмотрены возможности расчетного метода РФД (рентгеновской фотоэлектронной дифракции) для интерпретации экспериментальных РФД-зависимостей и решения структурных задач для целого ряда поверхностных монокристалльных систем. Сделан обзор литературных данных по исследованию превращений  $\beta \leftrightarrow \alpha$  на гранях квазикристаллов. С использованием  $s$ -приближения предложены расчетные РФД-зависимости для идентификации упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора кристаллических фаз, формирование которых возможно на гранях квазикристаллов Al-Cu-Fe в ходе превращений  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Возможности РФД метода для структурного анализа определяются механизмом формирования зависимости интенсивности эмитированных фотоэлектронов от угла эмиссии  $I(\vec{k})$ , где  $\vec{k}$  - волновой вектор фотоэлектрона. Распределение  $I(\vec{k})$  является результатом интерференции не рассеянной волны эмитированного фотоэлектрона  $\phi_0$  и волн  $\phi_s$ , упруго рассеянных на атомах, окружающих эмиттер. Угловые функции амплитуды и фазовых множителей интерферирующих рассеянных волн включают всю информацию о структуре ближайшего окружения атома эмиттера. В случае, когда выбранный атом-эмиттер характеризуется однотипным ближайшим окружением в поверхностном слое или несколькими типами, то структурные параметры ближайшего окружения определяет конечную зависимость  $I(\vec{k})$ . Эти варианты соответствуют монокристалльным, эпитаксиально-ориентированным или адсорбированным поверхностным слоям, для которых РФД-анализ является наиболее информативным. Сочетание РФД и РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) реализуется на базе одного спектрометра, является мощным инструментом исследования поверхностных явлений в этой группе объектов и активно развивается в последние годы.

РФД-анализ монокристалльных и адсорбированных поверхностных слоев.  $s$ -приближение. В зависимости от приближений в описании процессов эмиссии фотоэлектронов, процесса распространения и рассеяния фотоэлектронов на атомах существует ряд подходов в решении структурных задач методом РФД [27]. Описание процесса фотоэмиссии, не учитывающее тип конечного орбитального момента эмитированного фотоэлектрона, является очень хорошим приближением для фотоэлектронов с кинетической энергией более 500-700 эВ ( $s$ -приближение). В этом случае угловые функции амплитуды и фазовых множителей рассеянных фотоэлектронов зависят, главным образом, от геометрии ближайшего окружения и не несут информации о типе рассеивающего атома. Для самого простого приближения, приближения “прямого рассеяния”, распределение максимумов для  $I(\vec{k})$  соответствует выходам наиболее плотно-упакованных направлений и плоскостей структуры. Учет всех геометрических параметров обеспечивается моделированием однократного ( $SSC-SW$ ) и многократного ( $MSC-SW$ ) процессов рассеяния сферических волн фотоэлектронов на поверхностных кластерах с заданной структурой.

Это дает основание в рамках  $s$ -приближения решать структурные задачи любого рода для однокомпонентных монокристалльных поверхностей и слоев, включая определение ориентации грани, типа и параметра решетки. Особенно подчеркнем возможности расчетного РФД метода для анализа дефектов поверхностной структуры, описываемых закономерным смещением атомов. Эти возможности РФД мы продемонстрировали, выполнив впервые РФД-исследование монокристалльной грани (0001)Ti. С использованием “приближения прямого рассеяния” и  $SSC-SW$  моделирования для грани (0001)Ti было определено отношение параметров  $c/a$ , близкое к объемному значению 1.58, и отсутствие эффектов релаксации поверхностных слоев, превышающих 5% сжатие первых двух монослоев. Установлен факт блочной структуры, связанный с изменением последовательности упаковки и смещением плотноупакованных слоев  $A \rightarrow B$ ,



## РФД In 3d

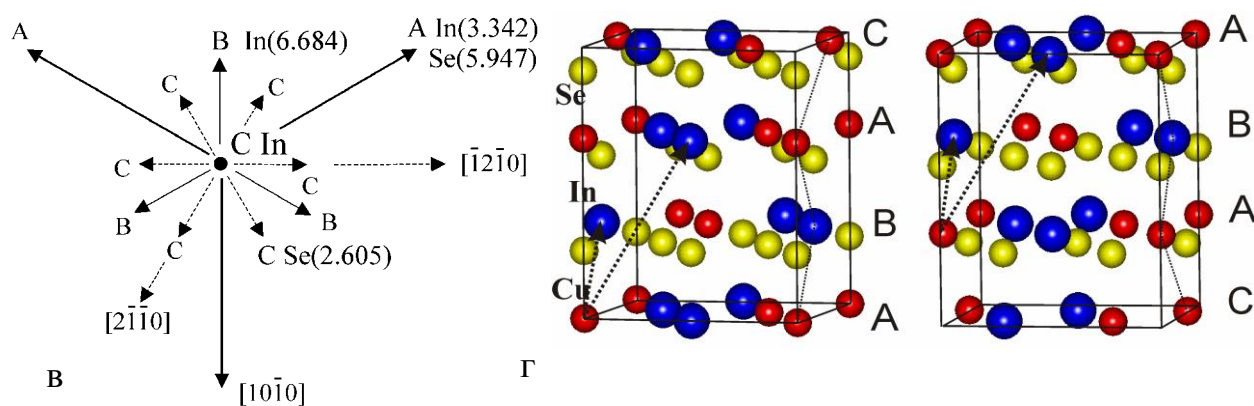
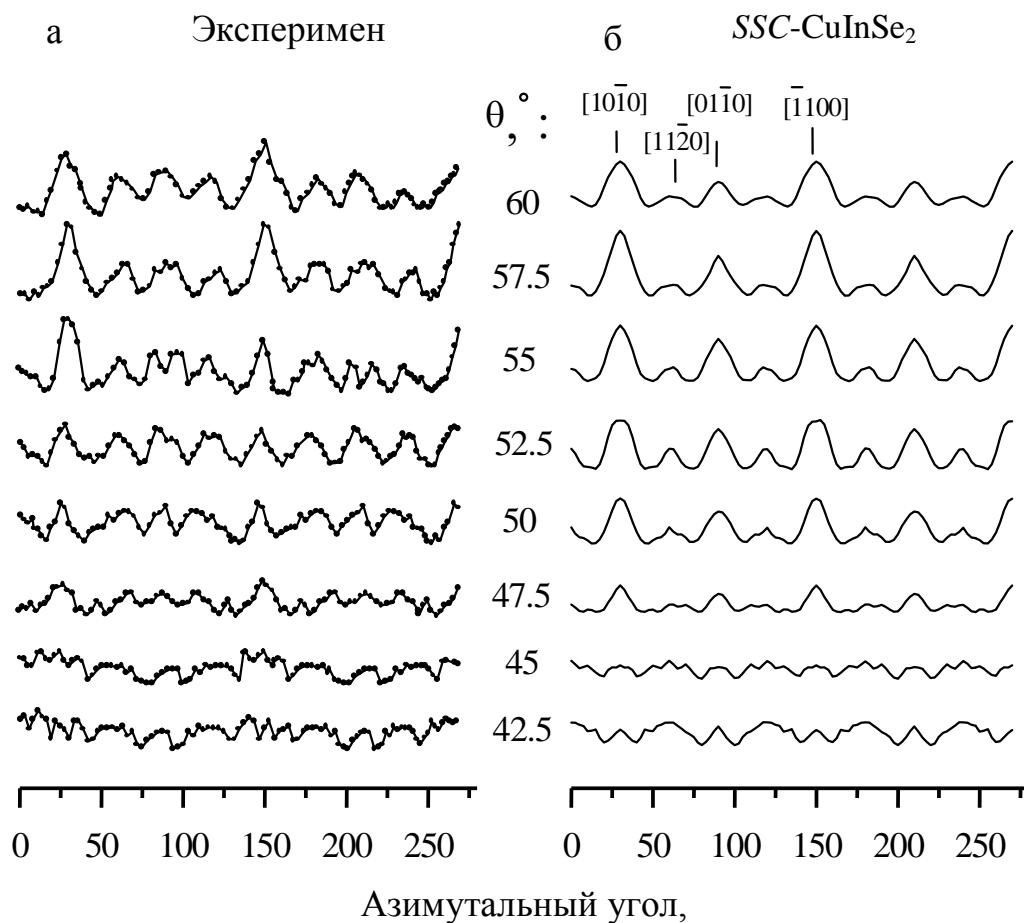


Рис.25. Азимутальные угловые РФД In3d зависимости для грани (112)CuInSe<sub>2</sub>: а – экспериментальные, б – расчетные для кластера сфалерита In(Cu)Se с дефектами упаковки. в - схема ближайшего окружения для атома-эмиттера In в сфалеритной структуре In(Cu)Se ( полярность – атомы селена над атомами индия) с ориентацией кластера в направлении [0001], г- модели гексагональных (вюрцитных) дефектов упаковки в сфалеритной структуре

атомов) и межслоевым расстоянием.

Такое описание ближнего порядка определяет жесткую схему распределения основных максимумов. Азимутальные углы (и соответствующие направления) этих максимумов рассеяния соответствуют типу слоя: направления типа  $[10\bar{1}0]$  в базисной

плоскости (0001) соответствуют рассеянию на ближайших атомах слоя “А”, направления типа  $[01\bar{1}0]$  - на атомах слоя “В”, направления типа  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  - на атомах слоя “С”. Полярные углы максимумов рассеяния зависят от межслоевого расстояния. Анализ в приближении “прямого рассеяния” в рамках этого описания геометрии ближнего порядка позволил однозначно исключить одновременное присутствие на поверхности  $\text{CuInSe}_2$  кристаллитов бинарных селенидов  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ ,  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ ,  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и предпочесть структуры тройных селенидов. SSC-SW расчет дифракции  $\text{Cu}2p$ -,  $\text{In}3d$ -фотоэлектронов и оже-электронов  $\text{Se}(L_3M_{45}M_{45})$  на кластерах бинарных селенидов полностью подтверждает этот вывод.

Моделирование тройных упорядоченных селенидов с учетом малых тетрагональных дисторсий и ограничений  $s$ -приближения в определении типа атомов выполнено на основе базовой кубической, плотнейшей упаковки слоев (сфалеритной) –  $\text{C}_{\text{In}}\text{C}_{\text{Se}}\text{A}_{\text{In}}\text{A}_{\text{Se}}\text{B}_{\text{In}}\text{B}_{\text{Se}}\text{C}_{\text{In}}$ . Анализ в приближении прямого рассеяния и расчетные SSC-картины для двух типов кластеров с совершенной структурой сфалерита  $\text{In}(\text{Cu})\text{Se}$  обнаруживают принципиальное сходство с экспериментом. Соответствие между экспериментальными и SSC-азимутальными зависимостями улучшается, если в кластеры вводятся гексагональные дефекты упаковки, т.е. мотивы вюрцитной структуры –  $\text{C}_{\text{Se}}\text{C}_{\text{In}}\text{A}_{\text{Se}}\text{A}_{\text{In}}\text{C}_{\text{Se}}\text{C}_{\text{In}}$  (~10-20%) (рис.25). Этот же эффект достигается для суперпозиции кластеров сфалерита и  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  со структурой слабо искаженного вюрцита.

Вывод об образовании гексагональных дефектов упаковки в фазах на основе сфалерита согласуется с результатами исследований деформационного поведения этих фаз, выполненных первопринципными методами Медведевой Н.И. на структурных моделях, предложенных диссертантом. Полученные оценки энергии образования дефектов упаковки  $E_{SF} = 0.09$  and  $0.11 \text{ J/m}^2$  для структурных моделей  $ABC/B_0C_0A/CA_0B_0/\dots$  и  $AB/A_0B_0/AB/\dots$  указывают на очень высокую вероятность образования этих дефектов в структурах на основе сфалерита.

Выше для однокомпонентных и многокомпонентных монокристалльных объектов продемонстрированы возможности РФД-метода в рамках  $s$ -приближения для решения структурных задач, связанных с чувствительностью к геометрии ближнего окружения поверхностных кластеров. Ограничения этого подхода в определении типа атомов, как было показано в наших работах, могут быть преодолены для случая вакансионно-упорядоченных фаз, когда реализуется предельный вариант в различии амплитуд рассеяния фотоэлектронов. Примером этому служат результаты наших РФД-исследований структурных характеристик адсорбционных слоев  $\text{N}/(0001)\text{Ti}$ ,  $\text{O}/(0001)\text{Ti}$ ,  $\text{C}(\text{O})/(0001)\text{Ti}$ ,  $\text{N}(\text{O})/(0001)\text{Ti}$ , проведенных в рамках изучения адсорбционных явлений на металлических монокристаллах и изложенные в книге “Химия поверхности раздела титан-газ” (Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л.). Стабильные адсорбированные слои были сформированы в атмосфере соответствующих газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ) непосредственно в спектрометре. Для структурного исследования адсорбционных слоев были получены РФД-угловые зависимости для фотоэлектронов всех состояний хемосорбированных атомов  $\text{N}1s$  ( $E_{\text{кин}}=857 \text{ эВ}$ ),  $\text{O}1s$  ( $E_{\text{кин}}=722 \text{ эВ}$ ),  $\text{C}1s$  ( $E_{\text{кин}}=972 \text{ эВ}$ ).

В результате расчетного РФД-анализа адсорбированных слоев  $\text{N}/\text{Ti}(0001)$ ,  $\text{O}/\text{Ti}(0001)$ ,  $\text{C}(\text{O})/\text{Ti}(0001)$ , выполненного в  $s$ -приближения и SSC-SW моделирования, удалось определить два типа локализации атомов адсорбатов – надповерхностную (тетраэдрическую) и подповерхностную (октаэдрическую). Два установленных типа локализации задают последовательность упаковки слоев, характерную для структур  $\text{V1}(\text{NaCl})$ -карбида, нитрида, оксида переходных металлов IV-группы, -  $\text{B}_{\text{N}(\text{C},\text{O})}\text{A}_{\text{Ti}}\text{C}_{\text{N}(\text{C},\text{O})}\text{B}_{\text{Ti}}\text{A}_{\text{Ti}}\text{B}_{\text{Ti}}\text{A}_{\text{Ti}}\text{B}_{\text{Ti}}$ . Типы предпочтительной локализации в дальнейшем были подтверждены квантово-химическими расчетами, проведенными Медведевой Н.И. Моделирование РФД-зависимостей для подповерхностных состояний адсорбата позволило определить тип предпочтительных упорядоченных надповерхностных атомно-вакансионных

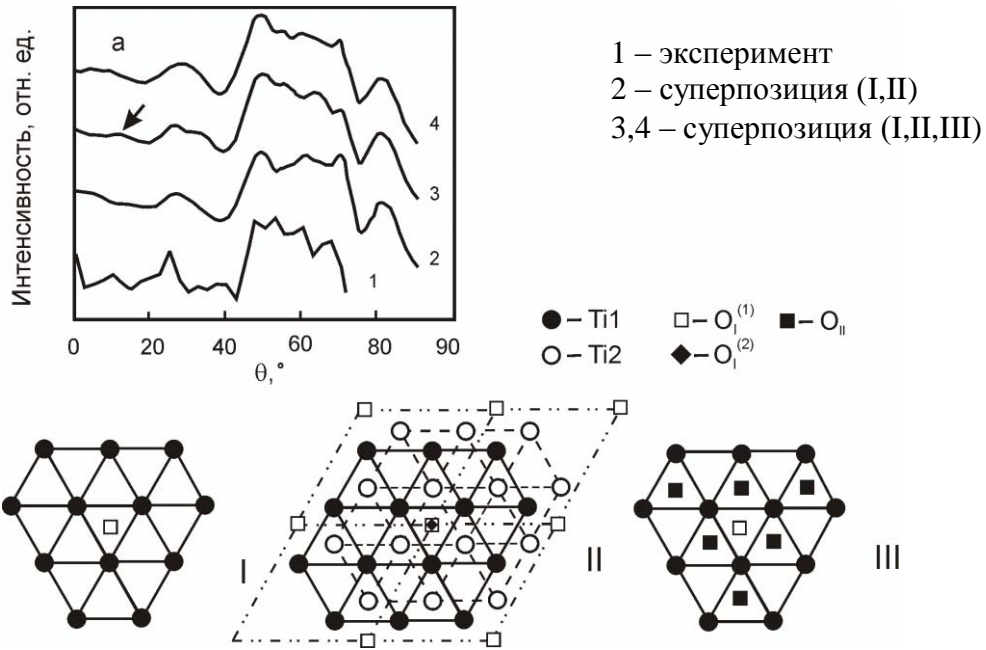


Рис.26. Полярные РФД-зависимости  $O_{1s}$  в системе  $O/Ti(0001)$  ( $L \leq 2L$ ), плоскость  $(1\bar{2}10)$ . I – эксперимент, 2-4 – SSC-SW расчеты. I - слой  $Ti(0001)$ , эмиттер  $O_I$  в первом подслое ГПУ титана в октапозиции; II – два слоя  $Ti(0001)$ , подповерхностная структура  $p-(2 \times 2)-O_I^{(1)}$ , эмиттер –  $O_I^{(2)}$  в октамеждоузлиях второго подслоя, III - слой  $Ti(0001)$ , надповерхностная структура  $p-(1 \times 1)-O_{II}$  в тетрапозициях, эмиттер –  $O_I(1)$

структур атомов адсорбата: для системы  $N/Ti(0001)$  -  $N_{II} - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$ , системы  $O/Ti(0001)$  -  $O_{II} - p-(1 \times 1)$  (рис.26); системы  $C(O)/Ti(0001)$  -  $C_{II}(O_{II}) - p(1 \times 1)$ .

Структурные превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -твердый раствор на гранях монокристаллов квазикристаллов Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe. Исследования РФД-методом. Структурные превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \alpha$  на гранях монокристаллов квазикристаллов Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe были обнаружены в ходе изучения стадий формирования “чистой”, упорядоченной структуры поверхности квазикристаллов при ионной бомбардировке и последующем отжиге [3,4]. По РФЭС данным превращение  $\alpha \rightarrow \beta$  всегда сопровождается обеднением поверхности по алюминию и обогащением по Pd(Cu). Методом РФД с использованием s-приближения и подхода “рассеяния в прямом направлении” для трансформации  $\beta \rightarrow \alpha$  на гранях с осями симметрии A2 и A5 Al-Pd-Mn в этих работах были установлены конечная ( $\alpha$ ) и исходная ( $\beta$ ) структура поверхности, испытывающей превращения, определены взаимные ориентации фаз, в целом, соответствующие основному ориентационному соотношению  $A5 \parallel [110]_\beta$ ,  $A2 \parallel [111]_\beta$  (1). Вместе с тем, в ходе  $\beta \rightarrow \alpha$  трансформации на грани  $\alpha$ -Al-Cu-Fe возможно формирование промежуточных упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз, типа  $\eta$ -Al(Cu,Fe) или модифицированной  $\eta$ -Al(Cu,Fe) (3С-фаза), обнаруженных нами при изучении фазовых превращений в объемных квазикристаллообразующих и  $\beta$ -сплавах Al-Cu-Fe (см.гл.5,6).

В этом разделе мы рассмотрели возможности идентификации этих фаз в рамках s-приближения РФД-методом на примере сравнительного анализа расчетных РФД зависимостей, полученных в s-приближении для структур  $\eta_2$ -Al(Cu,Fe) фазы (базовая структура фаз  $\eta$ -группы) и  $\beta$ -твердого раствора.  $\eta_2$ -AlCu(Fe) фаза является атомно-упорядоченной, и в рамках s-приближения следовало бы ожидать существенных ограничений в ее идентификации. Однако, как показано нами (см. гл.5), формирование  $\eta_2$ -

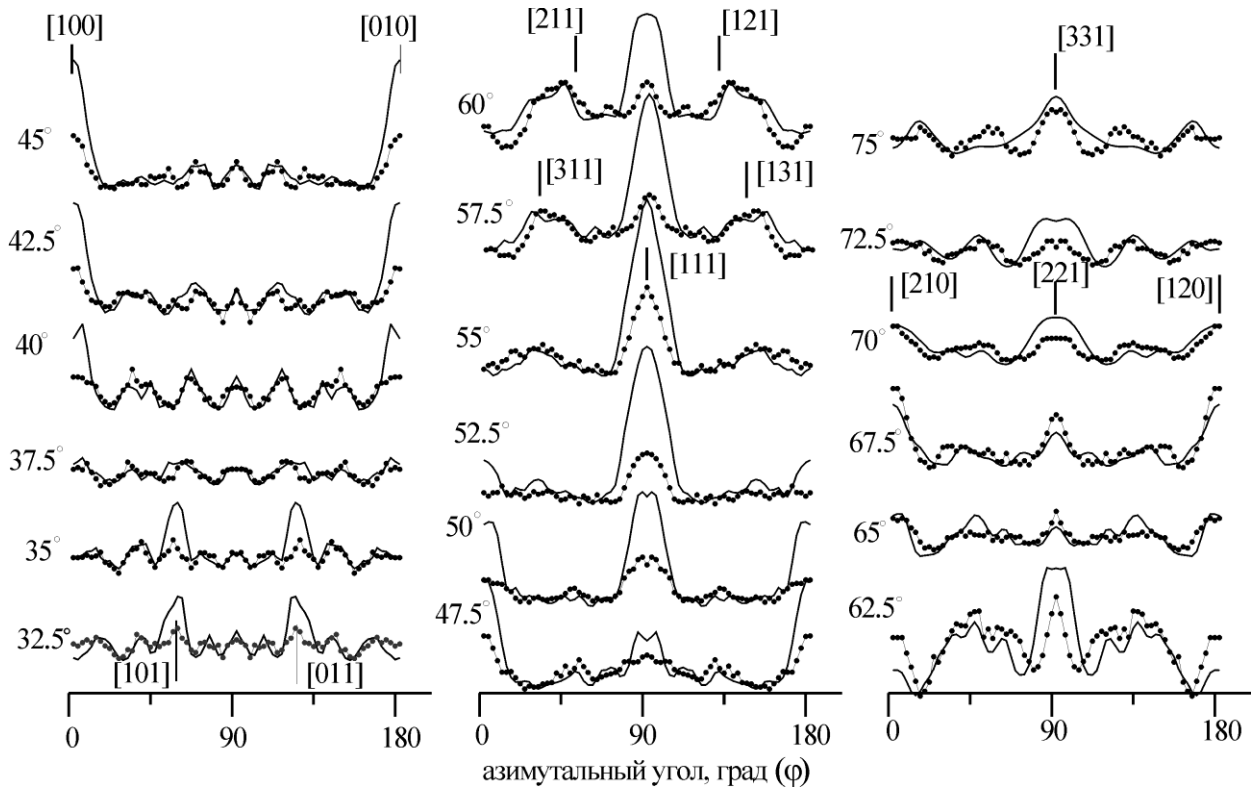


Рис.27. Азимутальные РФД зависимости фотоэмиссии  $Nb3d_{5/2}$  ( $E_{кин} = 1050$  эВ) для грани  $Nb(110)$ : экспериментальные (точечные кривые) и расчетные, SSC-моделирование однократного рассеяния на семислойном ОЦК-кластере с ориентацией  $[110]$  (сплошные кривые). Диапазон полярных углов  $32.5^\circ$ - $75^\circ$ . Указаны выходы наиболее плотноупакованных направлений ОЦК-решетки

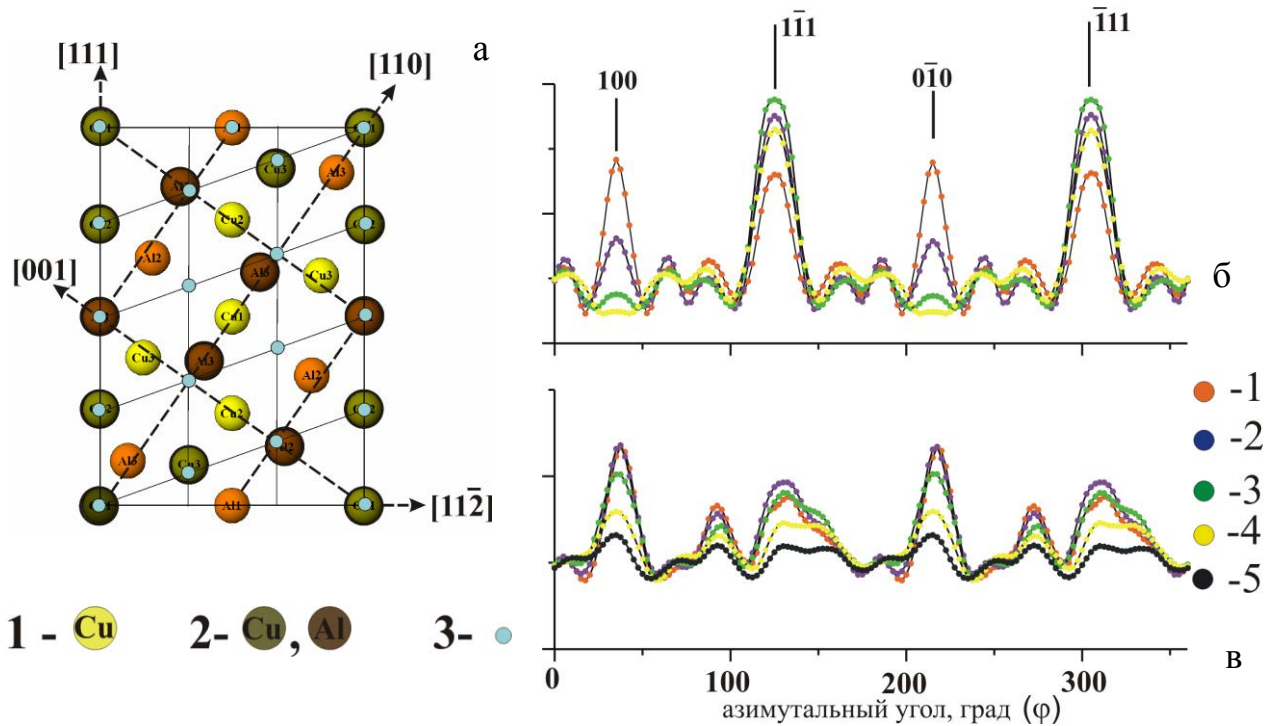


Рис.28. Структура слоя типа  $(010)_{\eta_2}$  рассеивающего кластера  $\eta_2$ -AlCu фазы (а). 1- неэквивалентные атомы-эмиттеры меди, 2- атомы меди и алюминия в первом рассеивающем слое, 3 – позиции атомов в идеальной  $\beta$ -решетке (а). Азимутальные угловые зависимости для кластера с  $\beta$ -решеткой (ориентация по  $(110)_\beta$ ) (б) и для кластера с  $\eta_2$ -решеткой (в). Полярные углы: 1-  $50^\circ$ , 2-  $52.5^\circ$ , 3-  $55^\circ$ , 4 –  $57.5^\circ$ , 5- $60^\circ$ . Расчет в рамках SSC-SW модели,  $s$ - приближение, двухслойный кластер

фазы сопровождается значительными закономерными атомными  $\omega$ -подобными смещениями из позиций  $\beta$ -решетки, и можно полагать, что  $s$ -приближение будет информативно. Ориентация  $\beta$ -фазы выбрана нами в направлении [110], что соответствует направлению  $[010]_{\eta_2}$ . В эксперименте слои поверхностной  $\beta$ -фазы с ориентацией в направлении типа [110] образуются на гранях квазикристаллов Al-Cu-Fe с осями симметрии пятого и второго порядка [3,4].

$\beta$ (CsCl)-твердый раствор в рамках  $s$ -приближения был промоделирован ОЦК-решеткой, без учета упорядочения. Ранее в нашей работе, выполненной на монокристалльной поверхности (110) ОЦК-Nb, было продемонстрировано, что SSC-SW моделирование в рамках  $s$ -приближения очень хорошо аппроксимирует позиции всех дифракционных максимумов экспериментальных РФД-зависимостей ОЦК-решетки для значительного диапазона полярных углов от  $32.5^\circ$  до  $75^\circ$  (рис.27). В качестве эмиттеров для  $\eta$ -решетки выбраны атомы в позициях меди, при этом учтены все структурно неэквивалентные позиции (рис.28.а)

SSC-SW моделирование ( $s$ -приближение) уже на двухслойных кластерах показало, что наличие атомных смещений из позиций идеальной  $\beta$ -решетки, характерных для  $\eta_2$ -фазы, приводит к существенному смещению максимумов рассеяния (до  $10^\circ$ ) и дополнительному пику в направлениях, близких к направлениям типа [111] по сравнению с РФД-зависимостями для идеальной  $\beta$ (ОЦК)-решетки (рис.28.б). Эффект атомных смещений для второй координационной сферы эмиттеров в  $\eta_2$ -структуре можно проследить на расчетных РФД - зависимостях от трехслойных кластеров. Очевидно, что для упорядоченных фаз типа  $\varepsilon$ -Al<sub>2</sub>(Cu,Fe)<sub>3</sub> и  $\zeta$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>4</sub>, для которых характерны более значительные по величине  $\omega$ -подобные атомные смещения (в направлении типа [111]), отличия их РФД угловых зависимостей от соответствующих зависимостей для  $\beta$ -твердого раствора будут еще значительнее.

Таким образом, наши модельные расчеты демонстрируют возможности РФД-метода в рамках  $s$ -приближения (фотоэлектроны с  $E_{кин} > 500$  эВ) для идентификации атомно-упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз (типа  $\eta$ -Al(Cu,Fe),  $\zeta$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>4</sub>,  $\varepsilon$ -Al<sub>2</sub>(Cu,Fe)<sub>3</sub>, образование которых возможно в поверхностных слоях на гранях монокристаллов квазикристаллов Al-Cu-Fe после ионной бомбардировки и последующих изотермических отжигов

В настоящей работе РФД метод в рамках  $s$ -приближения и однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-SW моделирование) развит применительно к различным типам объектов: граням чистых монокристаллов Ti, Nb, упорядоченным адсорбированным монослоям N/(0001)Ti, O/(0001)Ti, C(O)/(0001)Ti, N(O)/(0001)Ti, ионно-модифицированной монокристаллической грани CuInSe<sub>2</sub>, упорядоченным на основе  $\beta$ -твердого раствора фазам системы Al-Cu-Fe. Интерпретированы экспериментальные РФД-картины и решены следующие структурные задачи: определены локализация адсорбированных монослоев, тип и параметры решетки, взаимная ориентация поверхностных структур, их блочность и дефектность.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые с применением просвечивающей электронной микроскопии и электронно-дифракционных методик анализа диффузного рассеяния установлены структурное состояние и структурно-фазовые превращения в ряду  $\beta$ -твердых растворов в двухфазных квазикристаллообразующих (Al<sub>63</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>11</sub>, Al<sub>61</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>) сплавах ( $\beta+1$ ) и в  $\beta$ -сплавах (Al<sub>50</sub>Cu<sub>33</sub>Fe<sub>17</sub>, Al<sub>50</sub>Cu<sub>37</sub>Fe<sub>12</sub>, Al<sub>50</sub>Fe<sub>44</sub>Cu<sub>6</sub>, Al<sub>47</sub>Fe<sub>50</sub>Cu<sub>3</sub>).



а) В области составов 47-53ат.% Al, 49-43ат.% Cu с содержанием Fe менее 5ат.%, с электронной концентрацией  $e/a$  более  $\sim 1.7$ , близкой к  $e/a$   $\iota$ -фазы, состояние  $\beta$ -твердого раствора является гетерогенным. Обнаружено однотипное диффузное рассеяние (д.р), представленное двумя связанными типами сфероидов (большие искаженные и малые сфероиды), которые вписаны в октаэдры с гранями типа  $(111)^*$ , проходящими соответственно через структурные и сверхструктурные узлы ОЦК-решетки. С д.р. связаны диффузные максимумы в несоизмеримых позициях типа  $\sim 1/3\langle 111 \rangle^*_\beta$ ,  $\sim 2/3\langle 111 \rangle^*_\beta$ . В рамках кластерного метода и подхода волн атомных смещений состояние  $\beta$ -твердого раствора характеризуется наличием областей ближнего порядка типа замещения  $s.\omega$ -подобными смещениями атомов.

б) Ближний порядок рассматривается как предпереходный к наблюдаемым фазовым превращениям с выделением ряда упорядоченных фаз  $\eta_1$ -Al(Cu,Fe),  $3C$ ,  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe. Предложенная модель ближнего порядка коррелирует со структурой указанных фаз; для них характерно наличие общей особенности -  $\omega$ -подобных атомных смещений, при этом для составов с избыточным содержанием алюминия компонента замещения характеризуется упорядочением вакансионных и  $3d$ -металл слоев ( $\tau_3$ -тип), для составов с избыточным содержанием  $3d$ -металлов – упорядочением алюминиевых и смешанных слоев ( $\eta$ - и  $\phi$ - тип).

в) Измерения физических свойств (высокотемпературной магнитной восприимчивости, низкотемпературной теплоемкости и электросопротивления) подтвердили выделение  $\phi$ - и  $\eta$ - фаз.

**2.** С использованием первопринципных методов (пакет VASP) установлен факт стабилизации упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub> и  $\eta_2$ -AlCu при частичном замещении атомами железа структурных позиций меди. Показано, что энергетически невыгодно замещение Fe  $\rightarrow$  Al (типа антиузельного дефекта), которое сопровождается ростом локальных магнитных моментов на атомах Fe. По результатам расчетов прогнозируется стабилизация ближнего порядка, связанного с выделением указанных фаз в тройных  $\beta$ -сплавах Al-Cu-Fe. Это согласуется с экспериментально наблюдаемыми данными по структуре этих сплавов.

**3.** Впервые проведено систематическое расчетное и экспериментальное электронно-дифракционное исследование ориентационных соотношений  $\beta$ -твердого раствора и  $\iota$ -фазы в квазикристаллообразующих закаленных и отожженных ( $T_{отж}=350C, 450C$ ) сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>.

а) С помощью метода стереографических проекций обнаружено, помимо принятого в литературе ориентационного соотношения  $\beta$ - и  $\iota$ - фаз -  $[110]_\beta \parallel A5_\iota, [\bar{1}1\bar{1}]_\beta \parallel A2_\iota$  (**1**), три дополнительных ориентационных соотношения:  $[110]_\beta \parallel A5_\iota, [\bar{1}10]_\beta \parallel A2_\iota$  (**1\***),  $[11\bar{1}]_\beta \parallel A3_\iota, [\bar{1}10]_\beta \parallel A2_\iota$  (**3**);  $[111]_\beta \parallel A2_\iota, [\bar{1}10]_\beta \parallel A2_\iota$  (**4**), которые близки к основному соотношению (**1**).

б) Предложена электронно-дифракционная методика определения типа ориентационных соотношений и установлено, что в быстрозакаленных сплавах реализуется ориентационное соотношение  $[111]_\beta \parallel A2_\iota, [\bar{1}10]_\beta \parallel A2_\iota$  (**4**), в отожженных образцах - соотношения  $[110]_\beta \parallel A5_\iota, [\bar{1}10]_\beta \parallel A2_\iota$  (**1\***) или  $[110]_\beta \parallel A5_\iota, [\bar{1}1\bar{1}]_\beta \parallel A2_\iota$  (**1**).

В рамках критерия точечной симметрии Маккай и геометрии совпадения плотноупакованных плоскостей  $\beta$ -решетки и квазиплоскостей  $\iota$ -фазы сделано заключение, что экспериментальная реализация низкосимметричных ориентационных соотношений (**1**) или (**1\***) в отожженных сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> является результатом понижения

упругой энергии системы и вклада поверхностной энергии за счет лучшего структурного соответствия квазиплоскости  $A5$  и плоскости  $(110)_\beta$ .

4. Установлены структурно-фазовые трансформации  $\beta \rightarrow \iota$  при изотермических отжигах квазикристаллообразующих сплавов  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ,  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  ( $\beta + \iota$ ).

а) Трансформация  $\beta \rightarrow \iota$  в зависимости от состава происходит либо непосредственно из  $\beta$ -твердого раствора с участием областей ближнего порядка  $\omega$ -типа с последующим известным обратимым превращением  $\iota \leftrightarrow R$ -аппроксимант (сплав  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ), либо - через кристаллическую 3С-фазу (сплав  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ ). Вывод об участии областей ближнего порядка с  $\omega$ -подобными смещениями в превращении  $\beta \rightarrow \iota$  согласуется с более поздней кристаллогеометрической моделью формирования взаимно-пересекающихся икосаэдров из кластеров  $\omega$ -фазы (модель Ван Янцзин).

б) Новая 3С-фаза обнаружена при низкотемпературных отжигах ( $450^\circ$ ) в области составов  $Al_{50-x}Cu_{45+x}Fe_5$  ( $-5 < x < 3$ ) в результате гомогенного выделения в  $\beta$ -твердом растворе. 3С фаза имеет утроенный параметр элементарной ячейки  $3a_\beta$ , принадлежит к группе  $\eta$ -фаз и характеризуется электронной концентрацией  $e/a \sim 1.75-1.95$ , близкой к электронной концентрации икосаэдрической фазы.

в) Совершенная икосаэдрическая структура формируется из 3С фазы в рамках следующих ориентационных соотношений:  $[10\bar{1}]_{3c} \parallel A5_i, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{3c} \parallel A2_i, (1)$ , или  $[10\bar{1}]_{3c} \parallel A5_i, [101]_{3c} \parallel A2_i, (1^*)$  через стадию высокодефектной  $\iota$ -структуры с вращением 2D-квазипериодической структуры. Трансформация 3С  $\rightarrow \iota$  может быть охарактеризована механизмом превращения кристалл  $\rightarrow$  квазикристалл с промежуточной стадией квазикристалла, насыщенного двумерными дефектами ростового происхождения.

5. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что для полизеренного отожженного квазикристаллообразующего сплава  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  проявляется характерное для совершенной икосаэдрической структуры сужение и уменьшение асимметрии основного уровня  $Fe2p$ , а также снижение плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми (по сравнению со сплавом  $\beta$ (CsCl)- $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ). Эти результаты полностью согласуются с оценками  $N(E_F)$ , полученными из измерений низкотемпературной теплоемкости для квазикристаллообразующего сплава  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  и  $\beta$ -сплавов  $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$ ,  $Al_{50}Cu_{44}Fe_6$ . Проведенное исследование впервые продемонстрировало возможности метода РФЭС для выявления высокорезистивных аномалий полизеренных икосаэдрических сплавов  $i$ -Al-Cu-Fe по основным электронным спектрам.

6. РФД метод в рамках  $s$ -приближения и однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-SW моделирование) развит применительно к различным типам объектов.

а) Интерпретированы РФД-картины чистых поверхностей монокристаллов  $Ti(0001)$ ,  $Nb(110)$ , упорядоченных адсорбированных монослоев  $Ti-N$ ,  $Ti-O$ ,  $Ti-C(O)$ ,  $Ti-N(O)$  и ионно-модифицированной монокристаллической грани  $(112)CuInSe_2$ ; определены следующие структурные характеристики поверхности: локализация адсорбированных монослоев, тип и параметры решетки поверхностной структуры, блочность и дефектность.

б) С использованием  $s$ -приближения и однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-SW моделирование) проведены модельные расчеты и продемонстрированы возможности РФД метода для идентификации атомно-упорядоченных на основе  $\beta$ -твердого раствора фаз (типа  $\eta$ -Al(Cu,Fe),  $\zeta$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>4</sub>,  $\varepsilon$ -Al<sub>2</sub>(Cu,Fe)<sub>3</sub>). Образование этих фаз возможно в поверхностных слоях на гранях монозеренных квазикристаллов Al-Cu-Fe после ионной бомбардировки и последующих изотермических отжигов.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physical properties of quasicrystals / Ed. Stadnik Z. M. - Berlin Heidelberg New York.: Springer-Verlag, 1999. – 440 P.
2. Steurer W. Structural phase transitions from and to the quasicrystalline state // *Acta Crystallogr. A.* - 2005. – Vol.61. – P.28-38.
3. Naumovic D. Structure and electronic structure of quasicrystal and approximant surfaces: a photoemission study // *Surf. Sci. Rep.* – 2004. – V.75. – P. 205-225.
4. Shen Z. et al. Crystalline surface structures induced by ion sputtering of Al-rich icosahedral quasicrystals // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol.58. – P.9961-9971.
5. Calvayrac Y. et.al. Icosahedral AlCuFe alloys: towards ideal quasicrystals // *J. Phys. France.* – 1990. – Vol.51. – P.417-431.
6. Fadout F. The Al-Cu-Fe phase diagram: aluminium-rich corner and icosahedral region // *Ann. Chim. France.* – 1993. – Vol.18. – P.445-456.
7. Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P. A novel catalyst fabricated from Al-Cu-Fe quasicrystal for steam reforming of methanol // *Catalysis Today.* – 2006. – Vol.111. – P.153-157.
8. Van Tandeloo G., Amelinckx S. The origin of diffuse intensity in electron diffraction patterns // *Phase Trans.* – 1998. – V.67. – P. 101-135.
9. Welberry T.R., Butler B.D. Diffuse X-ray scattering from disordered crystals // *Chem. Rev.* -1995. – V.95. – P.2369-2403.
10. Hume-Rothery phases with constant  $e/a$  value and their related properties in Al-Cu-Fe-(Cr) quasicrystalline systems / Dong C., Perrot A., Dubois J.M., Belin E. // *Materials Scie. Forum* – 1994. – Vol.150-151. – P.403-416.
11. Prekul A.F., Kuz'min N.Yu., Shchegolikhina N.I. Electronic structure of icosahedral quasicrystals: role of defects // *J. Alloys & Comp.* – 2002. – Vol.342. – P.405-409.
12. Сасовская И.И., Сударева С.В., Маевский В.М., Корабель В.П. Структура сплавов Cu-Zn в предпереходном состоянии и особенности их оптических свойств в ИК области спектра // *ФММ.* – 1988. – Т.65. – С.94-103.
13. Wang Z., Yang X., Wang R. Ar<sup>+</sup>-ion irradiation induced phase transformation in an Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> icosahedral quasicrystal // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1993. – Vol.5. – P.7569-7576.
14. Belli C., Ishimasa T., Nissen H.U. Orientation relation between icosahedral and crystalline phase in Al-Mn alloys // *Phil. Mag. B.* – 1988. – V.57. – P.599-608.
15. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. - М.: Наука, 1974. - 384 с.
16. Лясоцкий И.В., Дьяконова Н.Б., Тяпкин Ю.Д. К вопросу о кристаллической структуре твердых растворов переходных металлов с оцк решеткой // *Докл. АН СССР.* – 1977. – Т. 237. – С. 577-580.
17. Zhang L., Schneider J., Luck R. Phase transformations and phase stability of AlCuFe alloys with low Fe content // *Intermetallics.* – 2005. – Vol.13. – P.1195-1206.
18. Kresse G., Furthmuller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P.11169-11186.
19. Perdew J.P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V.46. – P.6671- 6687.
20. Apinaniz E., Plazaola F., Garitaonandia J.S. Electronic structure calculations of Fe-rich ordered and disordered Fe-Al alloys // *Eur. Phys. J. B.* - 2003. – Vol.31. – P.167-177.
21. Zhang Z., Li N.C. Orientation relationship between the icosahedral quasicrystalline and the B2-based crystalline phases in Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> alloys // *Scrip. Metall.* – 1990. – Vol.24. – P.1329-1334.
22. Duneau M., Qouey C. Displacive transformations and quasicrystalline symmetries // *J. Phys. France* – 1990. – Vol.51. – P.5-19.
23. Янцзинь В. Структура  $\omega$ -фазы как промежуточная конфигурация при полиморфных превращениях в сплавах на основе титана и железа // Автореферат диссертации на соискание степени к.ф.-м.н. Московский Технический Университет. им. Н.Е Баумана, 2005.
24. Kraposhin V.S., Talis A.L., Lam H.T., Dubois J.M. Model for the transformation of an icosahedral phase into a B2 crystalline phase // *J.Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V.20.- art. 235215 (1-8).
25. Кацнельсон М.И, Трефилов А.В. Локальные искажения, диэлектрические области и природа высокорезистивного состояния в метастабильных сплавах на основе титана и циркония // *Письма ЖЭТФ.* - 1994. – Т.59. – С.198-201.

26. Fournie V. et al. Electronic structure of quasicrystalline surfaces: effects of surface preparation and bulk structure // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V.62. – P.14049-14060.
27. Fadley C.S. Diffraction and holography with photoelectrons and Auger electrons: some new directions // *Surf. Sci. Rep.* – 1993. – V.19. – P.231-264.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Shalaeva E.V., Kuznetsov M.V., Baryshev R.S., Mitrofanov B.V. Synthesis and structure of nonstoichiometric  $\delta$ -NbN<sub>1+y</sub> films // *J. De Phys.IV.Suppl.* – 1991. – V.1. P.209-216.
2. Shalaeva E.V., Baryshev R.S., Kuznetsov M.V., Mitrofanov B.V. Structure of epitaxial  $\delta$ -NbN films deposited by cathode reactive sputtering // *Thin Solid Film.* – 1995. – V.261. – P.64-69.
3. Shalaeva E.V., Mitrofanov E.V., Shveikin G.P. Structure and stability of nonstoichiometric cubic phase  $\delta$ -NbN<sub>1.2</sub>(C,O) // *phys. stat. sol. (a).* -1996. – V.154. – P.505-515.
4. Shalaeva E.V. Diffuse scattering in nonstoichiometric cubic phase  $\delta$ -NbN<sub>1.2</sub>(O,C) // XVII European Crystallographic Meeting, Lisboa, 24-28 August 1997. Abstracts. – P.71.
5. Келлерман Д.Г., Шалаева Е.В. Катионное упорядочение в кубических твердых растворах в LiFe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> // VIII Всероссийское совещание “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов”. Тезисы докладов. С-Петербург, 19-21 ноября 2002.- С.253
6. Келлерман Д.Г., Шалаева Е.В., Гусев А.И. Образование кластеров в LiNi<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> // *Физика твердого тела* - 2004. – Т.46. – С.1633-1639.
7. Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Шалаева Е.В., Щеголихина Н.И. Увеличение объема и усиление признаков диэлектрического поведения при высокотемпературном отжиге закаленных квази-кристаллообразующих сплавов // *Письма в ЖЭТФ* -1998. – Т.67. – С.190-196.
8. Shalaeva E.V. Structural state of CsCl-solid solution in quenched quasicrystal-forming alloys of AlCuFe // International conference on Quasicrystals, Stuttgart, 20-24 September, 1999. Abstracts. – P.37.
9. Shalaeva E.V., Prekul A.F. Structural state of  $\beta$ -solid solution of quenched quasicrystal-forming alloys of Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub> // *phys.stat.sol. (a).* – 2000. – V.180. – P.411-425.
10. Shalaeva E.V. The role of  $\omega$ -like displacements in the  $\beta$ -solid solution (CsCl)→  $\tau$ -phase transformation // *Quasicrystals 2001. Abstracts.* Sendai, Japan, 24-28 September 2001. – P.40.
11. Shalaeva E.V. On mutual transformation of icosahedral phase and  $\beta$ -solid solution with participation of ordered  $\omega$ -like displacements in quenched alloys of Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub> // *J. Alloys and Comp.* - 2002. – V.342. – P.134-138.
12. Шалаева Е.В., Прекул А.Ф. Ориентационные соотношения икосаэдрической фазы и  $\beta$ -твердого раствора в квазикристаллообразующих закаленных сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub> // *Физика металлов и металловедение* – 2006. - Т.101. – С.158-170.
13. Шалаева Е.В., Прекул А.Ф. Структурное состояние квазикристаллообразующих сплавов Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub> и возможный механизм превращения  $\beta$ → икосаэдрическая фаза // *Материаловедение* – 2006. - № 1. – С.34-40.
14. Шалаева Е.В., Прекул А.Ф., Панкратов А.А. Фазовые превращения и дефекты отожженных квазикристаллообразующих сплавах Al<sub>61</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>13</sub>, полученных быстрой закалкой // Пятый семинар СО РАН-УрО РАН. Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов. Новосибирск, 26-28 сентября 2005, - с.153.
15. Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Шейн И.Р. Первопринципные расчеты стабильности и структурных дефектов фаз В2-Cu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al // *ФТТ.* – 2007. – Т.49. – С.1195-1201.
16. Шалаева Е.В., Медведева Н.И. Первопринципные расчеты стабильности и эффектов замещения в упорядоченных на основе CsCl-твердого раствора фазах  $\tau$ -Al<sub>3</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>,  $\eta$ -Al(Cu,Fe) // Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы-2008”. Тезисы. Екатеринбург, 21-24 октября 2008. – С.397.

17. Shalaeva E.V. et al. Phase transformations in quasicrystal-forming quenched alloys  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$  subjected to annealing // *Aperiodic'06. Abstracts. Zao Miyagi, Japan, 17-22 September 2006.* – P.64.
18. Shalaeva E.V, Prekul A.F. Structural transformations in quasicrystal-forming quenched alloys of  $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$  subjected to isothermal annealing // *Phil. Mag.* -2007. – V.87. – P.2913-2919.
19. Шалаева Е.В., Прекул А.Ф., Назарова С.З. Структура и низкотемпературные фазовые превращения  $\beta$ -твердого раствора в сплавах квазикристаллообразующей системы Al-Cu-Fe // Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы-2008“. Тезисы. Екатеринбург, 21-24 октября 2008. – С.396.
20. Прекул А.Ф., Щеголихина Н.И., Шалаева Е.В. Особенности температурного поведения магнитной восприимчивости и парамагнетизм электронов проводимости икосаэдрического квазикристалла  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  // *Физика металлов и металловедение.* – 2008. - Т.106. - №2. – С.157-163.
21. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Прекул А.Ф., Щеголихина Н.И. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии квазикристаллического  $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$  и кристаллического  $\beta$ - $Al_{50}Cu_{33}Fe_{17}$  сплавов // *Известия РАН. Серия физическая.* - 2007. - Т.71. - №5. - С. 552-555.
22. Kuznetsov M.V., Shalaeva E.V., Borisov B.V. et al. Metastable  $TiSi_xN_yO_z$  films of B1-type structure prepared by the arc process // *Thin Solid Films.* – 1996. – V.279. – P.75-81.
23. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Борисов С.В., Медведева Н.И., Митрофанов Б.В., Ивановский А.Л., Швейкин Г.П. Метастабильные кубические твердые растворы  $TiSiN(C,O)$ : синтез, экспериментальное и теоретическое исследование // *Журнал Неорганической Химии.* – 1998. – Т.43. – С.217-228.
24. Shalaeva E.V. et al. Metastable phase diagram Ti-Si-N(O) films ( $C_{Si} < 30$  at.%) // *Thin Solid Films.* – 1999. –V.339. – P.129-136.
25. E.V.Shalaeva, M.V.Kuznetsov, S.V.Borisov, N.I.Medvedeva Metastable solid solution of Ti-Si-N-O: synthesis, structure and stability // *Abstract's book of NATO Advanced Study Institute, "Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides", St.Petersburg, August 12-22, 1998.* – P1-9.
26. Д.П.Фриккель, В.Кузнецов, Е.В.Шалаева Реконструктивная хемосорбция кислорода на поверхности  $Ti(0001)$ : РФЭС и РФД исследование// *Физика металлов и металловедение* – 1998. –Т.85. – P.452-462.
27. D.P.Frickel, M.V.Kuznetsov, E.V.Shalaeva XPS and XPD analysis of nitrogen adsorption on  $Ti(0001)$  surface // *Surface Review and Letters.* – 1997. – V.4. –P.1309-1314.
28. M.V.Kuznetsov, D.P.Frickel, E.V.Shalaeva Adsorption of carbon monoxide on  $Ti(0001)$  // *J.Electron Spectros.Relat.Phenom.* – 1998. – V.96. – P. 29-36.
29. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л. Химия поверхности раздела титан-газ. – Екатеринбург.: УрО РАН, 1999. – 380 с.
30. Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция. Возможности структурного анализа поверхности // *Журнал Структурной Химии.* – 2003. – Т.44. – С.518-552.
31. Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция на поверхности  $Nb(110)$  // *Физика металлов и металловедение.* – 2003. – Т.96. – С.79-86.
32. Kuznetsov M.V., Shalaeva E.V., Yakyshev M.V, Tomlinson R.D. Evaluation of  $CuInSe_2$  (112) surface due to annealing: XPS study // *Surf. Sci. Letters.* -2003. – V.530. P.297-301.
33. Kuznetsov M.V., Shalaeva E.V., Panasko A.G., Yakushev M.V. XPS and XPD investigation of (112)  $CuInSe_2$  and  $Cu(InGa)Se_2$  surfaces // *Thin Solid Films.* – 2004. – V.451-452. – P.137-140.
34. Medvedeva N.I., Shalaeva E.V., Kuznetsov M.V., Yakushev M.V. First-principles study of deformation behavior and structural defects in  $CuInSe_2$  and  $Cu(In,Ga)Se_2$  // *Phys. Rev. B.* - 2006. - V. 73. - art. 035207 (1-6).