

УДК 548.4: 548.313

© 1993

ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРУБКИ АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ В УПОРЯДОЧЕННОМ СПЛАВЕ

М. Д. Старостенков, С. В. Дмитриев, С. М. Волкова

В модели твердых сфер получено аналитическое выражение энергии одномерного эффекта сдвигового типа в произвольной сверхструктуре. Методика основана на расслоении сверхструктуры на одномерные монокристаллические упаковки, параллельные линии дефекта, и на использовании выражения потенциальной энергии взаимодействия таких упаковок. Полученные результаты могут быть перенесены на анализ магнитного порядка при многочастичном взаимодействии в решеточной модели Изинга.

Проблемы, связанные с перераспределением дальнего порядка в материалах с магнитным (спиновым) или атомным упорядочением, являются актуальными по крайней мере на протяжении последнего пятидесятилетия [1, 2], так как с ними непосредственно коррелируют задачи получения систем с определенным набором физических и физико-механических свойств. Изменение порядка, как правило, интерпретируется двумя основными вкладками в свободную энергию кристаллической решетки реального материала — энергетическим (имеется в виду внутренняя энергия системы) и энтропийным, причем если рассматривать состояния с низкими температурами, то достаточно учитывать только их конфигурационную часть [3].

Внутреннюю энергию подобных структур принято выражать через параметр $\omega = \varphi_{AA} + \varphi_{BB} - 2\varphi_{AB}$, называемый энергией упорядочения (φ_{rs} — энергия связи пары атомов сорта r и s или энергия обменного взаимодействия спинов направлений r и s) [4]. Задача достаточно просто решается в модели Изинга при ограничении ближайшими, жестко фиксированными связями соседей; попытки включить дальнее взаимодействие значительно усложняют проблему [5].

Разработанный авторами метод практической кристаллографии, базирующийся на пересчете последовательностей распределения семи правильных многогранников, вершины которых соответствуют заполнению координационных сфер (для кристаллов кубической симметрии) [6, 7], позволяет значительно упростить проблему посредством применения аппарата теории θ -рядов и квадратичных форм решеток [8].

В [9, 10] развитая методика была успешно апробирована при выводе расчетных формул, определяющих дальнедействующие вклады в конфигурационную энергию планарных дефектов, таких как сдвиговая граница в порядке упаковок компонент сверхструктуры, называемой антифазной границей (АФГ) [11]. В настоящей работе приводится вывод выражений, определяющих энергию образования в базовой фазе бесконечного параллелепипеда шириной d_1 и высотой d_2 с измененным порядком в заполнении атомами (спинами) узлов основной кристаллической решетки. Для «магнитных» материалов это аналог цилиндрического магнитного домена [4], а для упорядоченных сплавов или сверхструктур — трубка антифазных границ [11]. Последняя образуется в материалах при несовпадении

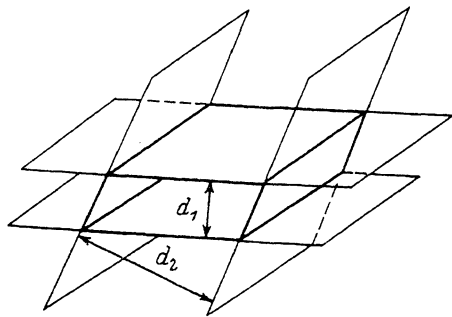


Рис. 1. Трубка антифазных границ.

Рассмотрим две пары параллельных плоскостей, определяемых индексами Миллера $[h_1k_1l_1]$ и $[h_2k_2l_2]$ и удаленных на расстояния d_1 и d_2 соответственно (рис. 1). Эти плоскости вырезают в пространстве бесконечно длинный параллелепипед. Трубка АФГ образуется путем сдвига атомов, лежащих внутри параллелепипеда, на некоторый вектор ξ , параллельный бесконечному ребру.

Энергию дефекта U определим разностью

$$U = U_{ик} - U_{дк},$$

где $U_{ик}$ и $U_{дк}$ — энергии идеального и дефектного кристаллов соответственно.

Пусть атомы, принадлежащие параллелепипеду, представляют собой блок 1, а не принадлежащие — блок 2.

Представим энергии в виде

$$U_{ик} = U_1 + U_2 + U_{1-2},$$

$$U_{дк} = U_1 + U_2 + U_{1-2}(\xi),$$

где U_1 и U_2 — энергии связи атомов в соответствующих блоках, а U_{1-2} и $U_{1-2}(\xi)$ — энергии связи блоков до и после сдвига на вектор ξ . Тогда

$$U = U_{1-2} - U_{1-2}(\xi), \quad (1)$$

т. е. при вычислении энергии данного дефекта можно не учитывать связи атомов внутри жестких блоков.

Для любой сверхструктуры можно найти примитивную ячейку — область наименьшего объема, трансляцией которой восстанавливается весь кристалл. Пусть векторы v_i определяют данную область относительно некоторой декартовой системы координат XYZ . Линейное преобразование с матрицей V^{-1} , где строками матрицы V являются v_i , переводит примитивную ячейку в куб с единичным ребром, другими словами, базис v_i в ортонормированный базис e_j . В этом базисе любая сверхструктура Ω может быть представлена объединением конечного числа I моноатомных кубических упаковок вида $(Z^3 + p_i)_{A_i}$

$$\Omega = \bigcup_{i=1}^I (Z^3 + p_i)_{A_i}, \quad (2)$$

где Z^3 — система узлов вида $re_1 + se_2 + te_3$, r, s, t — целые числа; нижний индекс A_i означает, что в узлах i -й упаковки расположены атомы сорта A_i ; p_i —

радиус-вектор любого узла i -й упаковки. Для определенности в качестве p_i будем выбирать векторы с неотрицательными координатами и минимальной длиной.

Удобно разложить рассматриваемую сверхструктуру на одномерные упаковки (атомные прямолинейные цепочки), параллельные вектору сдвига. Эта процедура выполняется путем выбора новой примитивной ячейки, опирающейся на векторы u_i , такие, что $u_1 \parallel \xi$, $u_2 \parallel [h_1 k_1 l_1]$, $u_3 \parallel [h_2 k_2 l_2]$, при сохранении объема примитивной ячейки. Будем предполагать, что наибольший общий делитель чисел h_1 , k_1 , l_1 и чисел h_2 , k_2 , l_2 равен 1 и что плоскости $[h_1 k_1 l_1]$ и $[h_2 k_2 l_2]$ непараллельны. При данных предположениях выбор искомой примитивной ячейки всегда возможен.

Для построения базиса u_i рассмотрим системы уравнений

$$\begin{bmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{bmatrix} x_1^T = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$[h_1 k_1 l_1] x_2^T = 0, \quad (4)$$

$$[h_2 k_2 l_2] x_3^T = 0, \quad (5)$$

которые всегда имеют целочисленные решения, представимые в виде

$$x_1^T = W_1 r, \quad x_2^T = W_2 \begin{Bmatrix} t_1 \\ t_2 \end{Bmatrix}, \quad x_3^T = W_3 \begin{Bmatrix} s_1 \\ s_2 \end{Bmatrix},$$

где $W_1 - (3 \times 1)$, а $W_2, W_3 - (3 \times 2)$ целочисленные матрицы; r, t_i, s_i — любые целые числа.

Геометрически решение x_1 представляет собой радиус-векторы точек с целыми координатами, лежащими на линии пересечения плоскостей $[h_1 k_1 l_1]$, $[h_2 k_2 l_2]$, проходящих через начало координат, а x_2 и x_3 — целочисленные точки, лежащие на самих этих плоскостях.

За начальную точку базиса u_i выберем точку $(0, 0, 0)$. Тогда в качестве u_1 , который по условию должен быть параллелен вектору сдвига или линии пересечения плоскостей, возьмем вектор x_1 при $r = 1$

$$u_1 = (W_{11}, W_{12}, W_{13}).$$

В качестве u_2 возьмем вектор, лежащий в плоскости $[h_1 k_1 l_1]$ и непараллельный u_1 . Векторы

$$W_2 \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad W_2 \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}$$

неколлинеарны, и в качестве u_2 возьмем тот из них, для которого

$$u_1 \times u_2 \neq 0. \quad (6)$$

Третий вектор найдем из условия сохранения объема примитивной ячейки

$$|U| = 1, \quad (7)$$

где строками матрицы U являются векторы u_i . Первые две строки уже определены, это компоненты векторов u_1 и u_2 , а вместо третьей подставим общее выражение вектора x_3 , поскольку u_3 должен быть параллелен $[h_2 k_2 l_2]$.

Раскрывая определитель, получим уравнение

$$q_1 s_1 + q_2 s_2 = 1$$

относительно неизвестных s_1 и s_2 . Решая его, определяем u_3 в виде

$$u_3^T = W_3 \begin{Bmatrix} s_1 \\ s_2 \end{Bmatrix}. \quad (8)$$

Матрица U^{-1} преобразует базис u_i к ортонормированному базису e'_j .

Относительно системы координат $X'Y'Z'$, определяемой базисом e'_j , трубка АФГ будет иметь бесконечное ребро, параллельное оси OX' , плоскость $[h_1 k_1 l_1]$ переходит в $X'OY'$, $[h_2 k_2 l_2]$ в $X'OZ'$, а примитивная ячейка будет иметь форму куба с единичным ребром.

Обозначим через Z систему точек оси OX' с целыми координатами; через $Z + p$ обозначим точки, полученные путем параллельного переноса точек Z на вектор p . Расслоение сверхструктуры Ω в системе координат $X'Y'Z'$ на одномерные упаковки, параллельные оси OX' , имеет вид

$$\Omega' = \bigcup_{i=1}^I \bigcup_{m,n=-\infty}^{\infty} (Z + p_i U^{-1} + (0, m, n))_{A_i}.$$

Решим вспомогательную задачу определения погонной энергии взаимодействия двух одномерных упаковок $(Z + p)_A$ и $(Z + g)_B$. Для этого нужно просуммировать энергии связи любого атома одной из упаковок со всеми атомами второй. Упаковка $Z + p$ имеет следующий θ -ряд [8]:

$$\theta_{Z+p} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} q^{|p+(m,0,0)|^2}.$$

Несложно заметить, что коэффициент θ -ряда при q^r равен числу узлов упаковки $Z + p$, расположенных на расстоянии \sqrt{r} от начала координат. Это позволяет записать искомую энергию

$$U \left((Z + p)_A \leftrightarrow (Z + g)_B \right) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \varphi_{AB} (|\psi|), \quad (9)$$

где

$$\psi = p - g + (m, 0, 0).$$

Рассмотрим частный случай, когда поперечные размеры трубки в базисе e'_j определяются целым числом; например, ребро, параллельное e'_2 , пусть имеет длину M , а ребро, параллельное e'_3 , — длину N .

Погонная энергия сдвига параллелепипеда на вектор $\xi' = \xi V^{-1} U^{-1}$ относительно базиса e'_j может быть найдена, согласно (1), в виде разности энергий одномерных упаковок, входящих в блоки 1 и 2 до и после сдвига. Используя при этом выражение (9), получим

$$U_{e'_j} = \sum \left[\sum_1 F + \sum_2 F + \sum_3 F + \sum_4 F \right], \quad (10)$$

где обозначено

$$\Sigma = \sum_{i,j=1}^I \sum_{k,l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N, \quad \Sigma_1 = \sum_{r=-\infty}^{\infty} \sum_{s=-\infty}^0,$$

$$\Sigma_2 = \sum_{r=-\infty}^0 \sum_{s=1}^N, \quad \Sigma_3 = \sum_{r=M+1}^{\infty} \sum_{s=1}^N, \quad \Sigma_4 = \sum_{r=-\infty}^{\infty} \sum_{s=N+1}^{\infty},$$

$$F = \varphi_{A_i A_j}(|\mathbf{x}|) - \varphi_{A_i A_j}(|\mathbf{x} - \xi'|),$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j + (k - l, m - r, n - s).$$

Здесь l, m, n пробегает номера примитивных ячеек, принадлежащих параллелепипеду; k, r, s — номера ячеек окружающего пространства.

Для перехода к исходному базису \mathbf{v}_i достаточно векторы, входящие в (10), умножить справа на произведение матриц UV и весь результат разделить на $|\mathbf{u}_1 V|$ для приведения энергии к единице длины трубки.

Пример. Рассмотрим образование трубки АФГ с плоскостями залегания $[101], [011]$ в сверхструктуре $B2$ с параметром решетки a . При $|\mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}_3| = a$ имеем

$$V = aE, \quad V^{-1} = (1/a)E,$$

где E — единичная матрица. С помощью матрицы V^{-1} отобразим примитивную ячейку в куб с единичным ребром.

Уравнения (3)–(5) принимают вид

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{x}_1^T = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad [1 \ 0 \ 1] \mathbf{x}_2^T = 0, \quad [0 \ 1 \ 1] \mathbf{x}_3^T = 0.$$

Их общие решения соответственно

$$\mathbf{x}_1^T = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} r = (r, r, -r),$$

$$\mathbf{x}_2^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} t_1 \\ t_2 \end{Bmatrix} = (t_1, t_2, -t_1),$$

$$\mathbf{x}_3^T = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} s_1 \\ s_2 \end{Bmatrix} = (s_2, s_1, -s_1).$$

В качестве \mathbf{u}_1 выберем \mathbf{x}_1 при $r = 1$

$$\mathbf{u}_1 = (1, 1, -1),$$

в качестве \mathbf{u}_2 выберем \mathbf{x}_2 при $t_1 = 0, t_2 = 1$

$$\mathbf{u}_2 = (0, 1, 0),$$

при этом условие (6) выполнено.

Для выбора u_3 используем условие (7), подставляя вместо u_3 вектор x_3

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ s_2 & s_1 & -s_1 \end{vmatrix} = 1,$$

откуда

$$-s_1 + s_2 = 1,$$

что выполняется, например, при $s_1 = 0$, $s_2 = 1$.

Таким образом, согласно (8),

$$u_3 = (1, 0, 0)$$

и искомый базис найден.

Матрица преобразования u_i к e'_i

$$U^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Сверхструктура $B2$ с объемноцентрированной кубической решеткой с параметром a в базисе e_i может быть представлена в виде (2)

$$\Omega = (Z^3 + p_1)_A \cup (Z^3 + p_2)_B,$$

где $p_1 = (0, 0, 0)$, $p_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$.

Векторы p_1 , p_2 в базисе e'_i имеют вид

$$p'_1 = p_1 U^{-1}, \quad p'_2 = p_2 U^{-1}$$

или после приведения компонент к условию $0 < p'_{ij} < 1$

$$p'_1 = (0, 0, 0), \quad p'_2 = (1/2, 0, 0).$$

На рис. 2 представлена примитивная ячейка в базисе e'_i . Очевидно, что возможен один вектор сдвига $\xi' = (1/2, 0, 0)$, приводящий к смене сортов атомов при сохранении решетки, который в базисе v_i имеет вид

$$\xi = \xi' UV = a(1/2, 1/2, -1/2).$$

Используя (10), выпишем энергию дефекта в базисе e'_i через энергию упорядочения, предварительно проведя суммирование по i, j

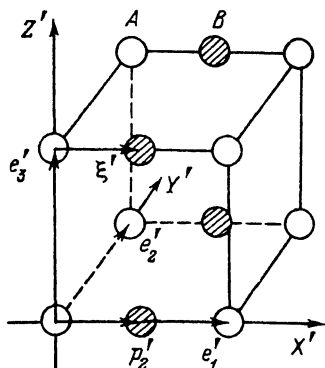


Рис. 2. Прimitives ячейка сверхструктуры $B2$ в базисе e_j .

$$U_{c_j} = \sum_{k,l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N \left[\sum_1 Q + \sum_2 Q + \sum_3 Q + \sum_4 Q \right], \quad (11)$$

где

$$Q = w(|\eta|) - w(|\delta|),$$

$$\eta = (k - l + \frac{1}{2}, m - r, n - s),$$

$$\delta = (k - l, m - r, n - s).$$

Для перехода к исходному базису векторы η и δ в выражении (11) умножим на UV и определим множитель, нормирующий энергию дефекта к единице длины

$$|u_1 V| = \sqrt{3} a.$$

Окончательный результат есть

$$U_{v_j} = (\sqrt{3} a)^{-1} \sum_{k,l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N \left[\sum_1 R + \sum_2 R + \sum_3 R + \sum_4 R \right],$$

где

$$R = w(|\eta UV|) - w(|\delta UV|).$$

Таким образом, предлагаемый подход позволяет оценивать энергетику образования достаточно сложных одномерных дефектов произвольной ориентации в любых сверхструктурах.

Список литературы

- [1] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [2] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 559 с.
- [3] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
- [4] Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
- [5] Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985. 232 с.
- [6] Старостенков М. Д. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 7. С. 11—15.
- [7] Старостенков М. Д. // Кристаллография. 1992. № 3. С. 62—66.
- [8] Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990. Т. 1. 415 с.
- [9] Старостенков М. Д., Дмитриев С. В., Голобокова С. И. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 5. С. 74—78.
- [10] Старостенков М. Д., Дмитриев С. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 10—15.
- [11] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
- [12] Глезер А. М., Молотилов Б. В. Упорядочение и деформация сплавов железа. М.: Metallurgy, 1984. 168 с.