

ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ РАССЛОЕНИЕ

© А. Ю. Денисов, В. Н. Сыромятников*

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения

Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 июля 1995 г.)

В окончательной редакции 6 февраля 1996 г.)

На примере твердых растворов внедрения при учете парного взаимодействия атомов внедрения не далее чем со вторыми соседями исследуются особенности процессов упорядочения бинарных сплавов и их взаимосвязь с процессами расслоения. Показано, что минимизация свободной энергии приводит к стандартным уравнениям, возникающим при анализе анизотропной модели Изинга в отличном от нуля магнитном поле. По результатам численных расчетов построена серия фазовых диаграмм для различных значений параметров взаимодействия между атомами внедрения. Полученные фазовые диаграммы качественно отражают основные черты реальных фазовых диаграмм упорядочивающихся бинарных сплавов.

Одной из примечательных черт современной феноменологической теории фазовых переходов (ФП) является ее универсальность: ФП различной природы в пространстве параметра порядка могут быть описаны единым образом [1], что позволяет использовать достижения, полученные для одного класса ФП, в исследовании остальных. В настоящее время в рамки единой феноменологической теории ФП хорошо укладываются структурные, магнитные, сегнетоэлектрические, ян-теллеровские, сверхпроводящие и другие ФП. Ряд особенностей физических свойств в окрестности ФП обуславливает более сложный характер ФП типа упорядочения в сплавах замещения и твердых растворах внедрения [2]. Согласно эмпирическим данным, для этого класса веществ фактически нормой является многоступенчатость фазовых превращений в процессе упорядочения, обыкновенно заканчивающемся расслоением, т. е. развалом системы на смесь двух фаз с различной структурой.

Несмотря на сложность фазовых диаграмм (ФД) в таких системах, в них просматриваются некоторые общие закономерности, присущие также ФД магнитных систем с конкурирующим обменным взаимодействием [3]. В магнетиках такого типа возникают спиральные структуры с различными значениями волнового вектора, определяющего

шаг спирали. Такая последовательность модулированных структур получила название «чертовой лестницы» [3]. Функционал свободной энергии упорядочивающегося сплава может быть построен в рамках модели, близкой к магнитной задаче, что может объяснить схожесть в поведении упорядочивающихся и магнитных систем. Указанная аналогия в литературе была отмечена (см., например, [4]), но детального развития не получила. Причиной этого, как нам представляется, является сложность применения аналитических методов при описании таких ФП. Основным инструментом исследования последних являются численные расчеты.

Цель данной работы — в рамках упрощающих предположений исследовать наиболее характерные черты ФД упорядочивающихся систем и выявить основные особенности влияния процессов расслоения на ФД. Под упорядочивающейся системой далее будем понимать твердый раствор внедрения, в котором атомы внедрения располагаются в междоузлиях кристаллической решетки. Влияние атомов, образующих кристаллическую решетку, на атомы внедрения в рамках данной задачи не существенно; его можно включить в химический потенциал системы. Ограничимся «квазиодномерным» случаем, т. е. учтем взаимодействие атома не дальше чем со вторыми соседями вдоль одного из выделенных направлений в кристалле. В других направлениях будем учитывать взаимодействие только с ближайшими атомами. Модель для двухкомпонентного сплава замещения в принципе может быть сформулирована в рамках аналогичных предположений. Свободная энергия имеет вид [2]

$$F = \kappa T \sum_i \{n_i \ln(n_i) + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)\} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum J_{ij} n_i n_j - \mu \sum_i n_i, \quad (1)$$

где n_i — термодинамическое среднее при заданной температуре от числа заполнения i -го узла, J_{ij} характеризует взаимодействие i -го и j -го атомов. Фиксация числа «примесных» атомов определяет условие, накладываемое на химический потенциал

$$\eta_0 = \frac{1}{N} \sum_i n_i, \quad (2)$$

где N — число узлов, η_0 — средняя концентрация атомов «примеси» по образцу. Минимизация свободной энергии по n_i приводит к стандартному уравнению, возникающему при анализе анизотропной модели Изинга с учетом взаимодействия со вторыми соседями (ANNNI-модель [5]) в присутствии внешнего магнитного поля. Некоторое отличие состоит лишь в том, что в рамках данного подхода происходит фиксация числа атомов, которая накладывает определенные ограничения на получающиеся решения.

Представим концентрационную волну, отвечающую волновому вектору $k_0 = s/m$ (m не делится нацело на s), в виде набора гармоник

$$n_i = \sum_{k=0}^{\max} \eta_k \cos \left(2\pi \frac{k}{m} (i + s\varphi_k) \right), \quad (3)$$

где $\max = m/2$ (m — четное), $(m-1)/2$ (m — нечетное), ∞ (m — иррациональное). Тогда свободная энергия (1) может быть записана как

$$F = \kappa T \sum_i \{n_i \ln(n_i) + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)\} - \frac{N}{2} \eta_0^2 V(0) + N \sum_{k=0}^{\max} \frac{\eta_k^2}{4} V(k_0 k) (1 + \delta_{m/2, k} \cos(2\pi s \varphi_{m/2})) + \mu \eta_0, \quad (4)$$

и система уравнений примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\kappa T}{N} \sum_i \cos \left(2\pi \frac{k}{m} (i + s \varphi_k) \right) \ln \left(\frac{n_i}{1 - n_i} \right) = \\ = \frac{\eta_k}{2} V(k_0 k) (1 + \delta_{0, k} + \delta_{m/2, k} \cos(2\pi s \varphi_{m/2})) + \delta_{0, k} \mu, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{\kappa T}{N} \sum_i \sin \left(2\pi \frac{k}{m} (i + s \varphi_k) \right) \ln \left(\frac{n_i}{1 - n_i} \right) = \frac{\eta_k}{2} V(s/2) \delta_{m/2, k} \sin(2\pi s \varphi_{m/2}). \quad (6)$$

При этом использовалось соотношение

$$V(k) = q_{\perp} J_0 + 2J_1 \cos(2\pi k) + 2J_2 \cos(4\pi k). \quad (7)$$

Ниже ограничимся наиболее интересным случаем, когда J_1 и J_2 имеют противоположные знаки. В результате конкуренции между J_1 и J_2 помимо тривиального решения $\eta_k = 0$ ($k > 0$), отвечающего неупорядоченной фазе, в уравнениях состояния для температур ниже

$$T_{k_{\min}} = \kappa^{-1} \eta_0 (1 - \eta_0) V(k_{\min}) \quad (8)$$

(k_{\min} отвечает минимуму потенциала $V(k)$ и $k_{\min} \neq 1/3$) возникают решения, отвечающие упорядоченной фазе. Далее мы сделаем ряд упрощающих предположений, которые качественно не ухудшат получающиеся результаты.

При анализе структуры уравнений (6), (7) и вида свободной энергии (4) естественным образом выделяется класс решений для фаз $\varphi_k = \varphi$, для которого в случае четных m фазы гармоник равны $1/2$, а для иррациональных m фаза φ произвольна (в дальнейшем для иррациональных значений k_0 выбираем $\varphi = 0$). Фаза для нечетных m демонстрирует более сложное поведение. Оценки, проведенные для одной гармоники ($m > 3$), позволяют разделить область существования упорядоченного состояния в сплаве на две: с $\varphi = 0$ и с $\varphi \neq 0$ (рис. 1). Далее для простоты ограничиваемся учетом одной гармоники

$$n_i = \eta_0 + \eta_1 \cos \left(\frac{2\pi}{m} (i + s \varphi) \right), \quad (9)$$

что оправдано в случае концентрационных волн с периодом, близким к четырем, так как в этом случае число гармоник в (3) мало. Учитывая

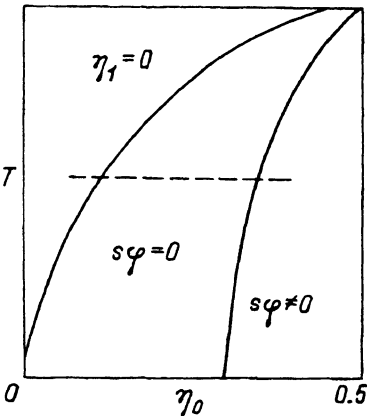


Рис. 1. Граница раздела двух состояний с нечетным периодом, отличающихся фазой.

$s\varphi = 0$ — состояние с нулевой фазой, $s\varphi \neq 0$ — состояние с отличной от нуля фазой.

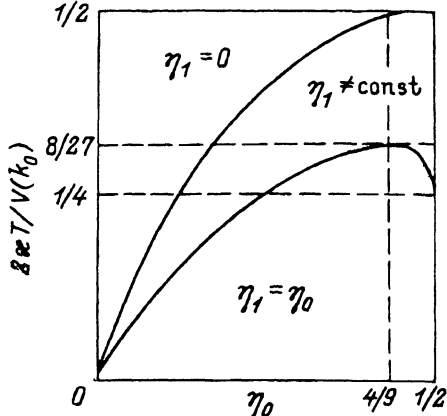


Рис. 2. Фазовая диаграмма упорядочивающегося сплава для иррационального значения волнового вектора k_0 .

симметричные свойства свободной энергии относительно замены η_0 на $1 - \eta_0$, будем рассматривать в дальнейшем концентрацию «примесного» элемента до значения $\eta_0 = 0.5$. При концентрациях, превышающих значение 0.5, получающиеся решения будут аналогичны с точностью до замены параметра η_0 на $1 - \eta_0$ для четных или иррациональных m , и η_0 на $1 - \eta_0$, а также фазы $s\varphi$ на $0.5 - s\varphi$ для нечетных m .

Следует отметить, что в приближении (9) для иррациональных величин k_0 задача определения параметра порядка может быть решена полностью. В этом случае уравнение для η_1 (5) (уравнение (6) выпадает, так как фаза равна нулю) сводится к кубическому в области значений

$$T_{k_0}^s \leq T \leq T_{k_0}, \quad (10)$$

где

$$T_{k_0}^s = \frac{V(k_0)}{8\pi} \frac{(1 - |1 - 2\eta_0|)^2}{1 - (|1 - 2\eta_0|)^{1/2}}. \quad (11)$$

Для температур ниже T^s несоизмеримая фаза находится в режиме «насыщения», которому соответствует максимально возможное значение амплитуды концентрационной волны (9). На рис. 2 представлена диаграмма для иррационального значения волнового вектора k_0 .

Что касается рациональных значений k_0 , то в приближении (9) аналитическое исследование системы (4)–(6) во всем диапазоне температур и концентраций является затруднительным. Поэтому ФД в области промежуточных температур, где применение теории возмущений невозможно, исследовались численно. Наиболее характерные диаграммы приведены на рис. 3–5 при различных значениях J_1 и J_2 . Следует отметить, что получающиеся диаграммы для нерасслоенного случая при $\eta_0 = 0.5$ в целом находятся в качественном согласии с результатами, полученными в модели ANNNI [3]. Рис. 3–5 позволяют проследить трансформацию ФД в зависимости от изменения параметра

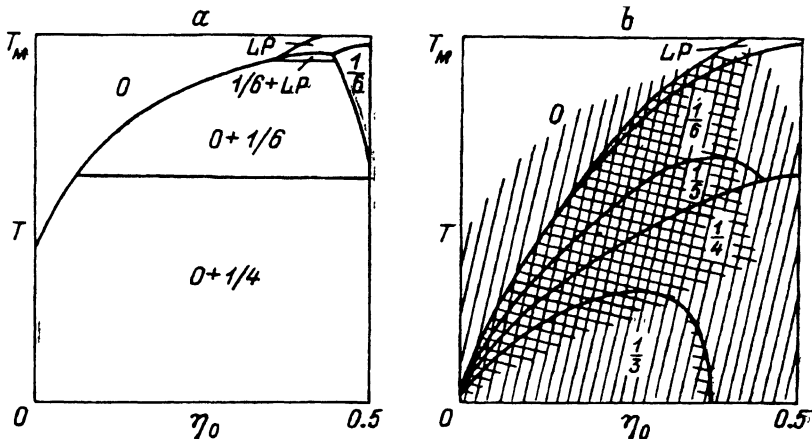


Рис. 3. Фазовая диаграмма для $|J_1/J_2| = 0.5$.

a — без учета процессов расслоения, b — с учетом процессов расслоения. Одиной штриховкой выделены метастабильные области, двойной штриховкой выделены области спинодали, LP — длиннопериодическая структура, 0 — неупорядоченная фаза.

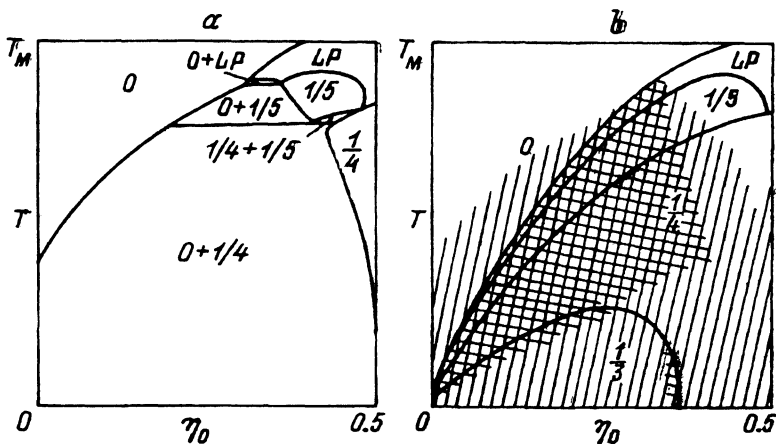


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для $|J_1/J_2| = 0.95$.

тра J_2/J_1 , который меняется от -1.25 до -0.5 . Каждая из диаграмм представлена в двух видах. На рис. 3, a , 4, a , 5, a представлены ФД без учета процессов расслоения. Каждая из них состоит из стабильных областей, которые не заштрихованы, метастабильных областей, отмеченных косой штриховкой. Области спинодальной неустойчивости заштрихованы дважды.

Общим для диаграмм в рамках выбранной модели является следующее.

- 1) Наибольшую площадь занимает фаза с $k_0 = 1/4$.
- 2) Наблюдается характерное чередование модулированных фаз с волновыми векторами $k_0 = 1/3, 1/4, 1/5, 1/6$ и т. д. с ростом температуры T .
- 3) Фазы с нечетными m ($k_0 = 1/3, 1/5, 1/7$ и т. д.) при $\eta_0 \rightarrow 0.5$ исчезают, как это и должно быть согласно симметрии уравнений состояния.

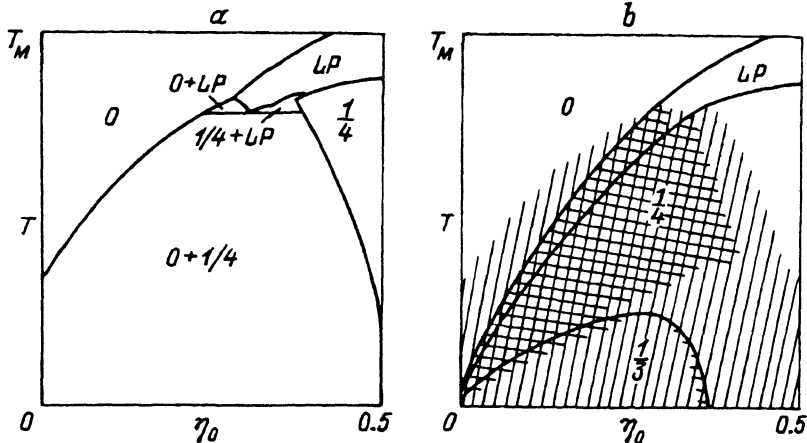


Рис. 5. То же, что на рис. 3, для $|J_1/J_2| = 1.25$.

4) Область спинодали имеет характерную форму (см., например, [2]), которая, как видно из представленных диаграмм, слабо зависит от значений параметра J_2/J_1 . Верхняя граница спиновальной области совпадает с границей образования упорядоченных фаз $T_{k_{\min}}$ (8).

5) По мере увеличения параметра J_2/J_1 фазы с «большими» периодами становятся «уже»; так, на рис. 4 фаза с $k_0 = 1/6$ уже неразличима.

6) Граница между упорядоченной и неупорядоченной фазами имеет типичную колоколообразную форму, как и на экспериментальных ФД (см., например, [2,6]).

Области метастабильных состояний, приведенные на рис. 3–5, позволяют увидеть, через какие промежуточные фазы будет происходить расслоение системы. Следы этих фаз можно зафиксировать в ряде систем с медленным процессом расслоения или при помощи специальных экспериментальных методов в некоторых системах, где этот процесс протекает быстро.

Интересно отдельно рассмотреть случай $T = 0$. Обобщив результаты [7], полученные в модели ANNNI при нуле температур, на случай системы «примесных» атомов с произвольной концентрацией, можно легко определить тип равновесных фаз. Интересующий нас случай конкурирующих взаимодействий $J_1 > 0$ и $J_2 < 0$ обуславливает энергетическую невыгодность образования конфигураций типа $\dots + + - + + \dots$ и $\dots - - + - - \dots$, где $+$ и $-$ означают наличие или отсутствие атома внедрения соответственно. Представив свободную энергию для случая $T = 0$ в виде

$$F/N = -\frac{q_1}{2} J_0 - \frac{J_1}{2} \eta_0 \left\{ 1 - 2\delta \left(1 - 2 \frac{S}{N_0} \right) \right\},$$

$$J_2 = -J_1(0.5 + \delta) \quad (12)$$

(где N_0 — общее число плоскостей, заполненных атомами, S — число слоев в образце), можно выделить следующие возможности.

1) При $\delta < 0$ отношение S/N_0 должно быть минимальным, т.е. $S = 1$: атомы (плоскости) стремятся собраться вместе («ферромагнитное» вкрапление в образце).

2) Точка $\delta = 0$ является точкой вырождения (возможны произвольные конфигурации).

3) При $\delta > 0$ отношение S/N максимальное, т.е. приоритетной становится структура типа $\dots - - + + - - + + - - \dots$, обозначаемая в литературе как (2). В пределе $\eta_0 = 0.5$ образуется монофазное состояние с волновым вектором $1/4$. Отклонение концентрации от этого значения приводит к расслоению и вытеснению структуры (2) неупорядоченной фазой.

Представленные выше аналитические результаты (в случае $T = 0$) находятся в хорошем согласии с данными численных расчетов.

Полученные результаты показывают, что описание ФП в бинарных сплавах и ФП в магнитных системах имеет много общего. Формально выражения для свободной энергии в этих случаях совпадают с точностью до замены обозначений. В обоих случаях учет энтропийного слагаемого в свободной энергии является необходимым условием для реализации ФП типа «чертова лестница» [3].

Использование при описании упорядочивающихся систем функционала свободной энергии, близкого к функционалу в модели ANNNI, позволило отразить основные особенности ФД упорядочивающихся систем, а именно: 1) граница зарождения упорядоченных фаз имеет характерную куполообразную форму; 2) в окрестности концентрации $\eta_0 = 0.5$ получена типичная область упорядоченной фазы с волновым вектором $k = 1/4$.

Фаза с $k = 1/4$ присутствует и на ФД для магнитных систем с конкурирующими обменами на плоскости ($T, J_2/J_1$) [5], начиная с $|J_2/J_1| = 0.5$. Для $|J_2/J_1| < 0.5$ как и в магнитных системах, фаза с $k = 1/4$ не реализуется.

Сравнение диаграмм на рис. 3–5 показывает, что процессы расслоения в упорядочивающихся системах «вытесняют» большую часть упорядоченных фаз с большими периодами. В зависимости от состава упорядочивающихся сплавов процесс «вытеснения» может быть более или менее растянут во времени, и тогда можно наблюдать более сложные ФД, содержащие метастабильные состояния, которые на рис. 3,а–5,а выделены кривой штриховкой. Метастабильные состояния можно зафиксировать также различными специальными методами обработки сплавов, например быстрой закалкой.

Очень важным, на наш взгляд, является следующий момент. В использованном выше подходе к описанию упорядочивающихся сплавов существенную роль играет дополнительный (по сравнению с магнитной задачей) параметр — концентрация η_0 , которую можно рассматривать как третью координату фазового пространства ($\eta_0, T, J_2/J_1$). Аналогично модель ANNNI может быть реализована в трехмерном пространстве ($H, T, J_2/J_1$) [8].

Теоретическое описание ФД в обоих случаях, как отмечалось выше, очень близко. Экспериментальная же реализация ФД совершенно разная. Для того чтобы получить магнитную ФД, содержащую достаточно широкий набор ступеней «чертовой лестницы» (фаз, харак-

теризуемых различными значениями волновых векторов), необходимо исследовать магнитную систему в отличном от нуля магнитном поле, что представляет собой исключительно сложную задачу. ФД упорядочивающихся систем, как правило, исследуются в пространстве (η_0, T) , которое в определенном смысле можно рассматривать как аналог пространства (H, T) для магнитных систем. Поэтому исследования упорядочивающихся систем, аналогичные представленному в данной статье, могут помочь в понимании поведения магнитных систем с конкурирующими обменами в магнитном поле.

Из литературы решения с изменяющейся фазой нам неизвестны. Использование выбранной нами модели позволяет получать и исследовать решения этого класса.

Список литературы

- [1] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М. (1984). 248 с.
- [2] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структур твердых растворов. М. (1979). 284 с.
- [3] Изюмов Ю.А. Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах. М. (1987). 200 с.
- [4] Seike W., Fisher M.E. Phys. Rev. **B20**, 257 (1979).
- [5] Bak P., von Boehm J. Phys. Rev. **B21**, *II*, 5297 (1980).
- [6] Водород в металлах / Под ред. Г. Альфреда, И. Фелькля. М. (1981). 430 с.
- [7] Fisher M.E., Seike W. Phil. Tran. R. Soc. **A302**, 1463, 1 (1981).
- [8] Szpilka A.M. J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 569 (1985).