

УДК 548.4:548.313

© 1992

ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АНТИФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ {001} В СВЕРХСТРУКТУРЕ С ПРОИЗВОЛЬНОЙ ПРИМИТИВНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

М. Д. Старостенков, С. В. Дмитриев

Излагается процедура нахождения энергии образования антифазной границы (АФГ) в сверхструктурах и сверхрешетках. Применение данной процедуры позволяет получить аналитическое выражение для энергии АФГ в сверхструктуре с произвольной примитивной ячейкой без ограничения на число координационных сфер, учитываемых во взаимодействии атомов. Разработанный подход может быть расширен применительно к другим типам дефектов.

В общем случае под дефектом кристаллической решетки понимается любое отклонение от периодичности в расположении узлов и в порядке их упаковки атомами. С возникновением дефекта связано изменение энергии кристалла, обусловленное разностью внутренней энергии блока идеального кристалла и аналогичного по числу атомов блока дефектного кристалла. В первом приближении, если не учитывать приграничных релаксаций атомов, энергия дефекта является функцией изменения межатомных расстояний, изменения типов межатомных связей (в многокомпонентных системах) и их количества. При анализе дефекта важно определить закономерности в перестройке упаковки соседей каждого атома.

Вблизи некоторых точечных дефектов, дефектов упаковки, дислокаций, некогерентных границ зерен происходит изменение координационных многогранников по сравнению с идеальной упаковкой: меняются радиусы координационных сфер, числа их заполнения [1, 2]. Данное обстоятельство не позволяет дать простое аналитическое выражение, характеризующее перестройку числа и качества межатомных связей, а следовательно, определить простую формулу, интерпретирующую энергию образования дефекта.

В некоторых случаях образование дефекта влечет не потери в когерентности узлов решетки, а лишь изменение порядка заполнения узлов атомами, что может иметь место в многокомпонентных системах или в структурах с упорядоченным замещением вакансий [3]. Классические примеры подобных ситуаций — это границы между различными типами сверхструктур. В пределах одного типа сверхструктуры возможно образование такого дефекта, как АФГ. Один из вариантов образования АФГ состоит в относительном сдвиге частей многокомпонентного кристалла вдоль плоскости скольжения на вектор, называемый вектором антифазности. Подобный процесс происходит, как правило, в результате расщепления полных дислокаций на частичные, приводящего к блокировке скольжения, а следовательно, к упрочнению материала [4].

Сверхструктуры и сверхрешетки принято характеризовать энергетическим параметром вида

$$\omega = 2\varphi_{A_i A_j} - \varphi_{A_i A_i} - \varphi_{A_j A_j}, \quad (1)$$

где $\varphi_{A_i A_j}$ — парный потенциал взаимодействия атомов сортов A_i и A_j . В зависимости от знака параметра ω система может проявлять склонность к упорядочению или к распаду на отдельные фазы.

Так как образование АФГ не меняет общую кристаллическую решетку, а нарушает лишь упаковку сверхструктуры компонентами, представляется возможным аналитическое описание энергии их образования в терминах изменения типов связей компонент, т. е. как функции энергии упорядочения ω .

В 1960 г. Флинн [5] вывел простое выражение энергии образования АФГ

$$U_{\{hkl\}} = \frac{1}{a^2 \rho_{\{hkl\}}} \omega \eta^2, \quad (2)$$

где $\{hkl\}$ — плоскость залегания АФГ; a — параметр решетки; $\rho_{\{hkl\}}$ — ориентационный множитель, характеризующий вектор относительного сдвига частей кристалла, связанный с вектором Бюргера соответствующей частичной дислокации; η — параметр дальнего порядка.

Выражение (2) применимо только для кристаллов кубической симметрии. Оно выведено с учетом изменения связей в первой или во второй координационных сферах. Последнее обстоятельство не позволяет представить полный спектр ориентационной анизотропии энергий образования АФГ, наблюдаемой в реальном эксперименте [6].

В серии работ [7-9] уточнено определение энергии АФГ включением связей от трех до восьми координационных сфер. В то же время процедура нахождения выражения энергии АФГ оказывалась методически неопределенной.

В настоящей работе развивается общий подход к определению энергии АФГ с учетом связей атомов в произвольном числе координационных сфер для сверхструктур любого состава с произвольной примитивной ячейкой. Подход применим к дефектам любой размерности, вблизи которых не нарушается кристаллическая структура, а изменяется сверхструктурная упаковка компонент.

Рассмотрим решетку Λ , заданную в n -мерном евклидовом пространстве E^n , т. е. такое подмножество векторов, что $0 \in \Lambda$, и если $x_1 \in \Lambda$ и $x_2 \in \Lambda$, то $x_1 + x_2 \in \Lambda$ и $x_1 - x_2 \in \Lambda$.

Решетке Λ поставим в соответствие Θ -ряд [10]

$$\Theta_\Lambda = \sum_{x \in \Lambda} q^{x \cdot x}. \quad (3)$$

где $x \cdot x$ — квадрат длины вектора x . Из определения (3) следует, что коэффициент ряда при q^m равен числу узлов решетки, удаленных от начала координат на расстояние \sqrt{m} .

Кроме того, введем Θ -ряды нерешетчатых упаковок, например сдвигов решеток.

Через $a\Lambda$ обозначим решетку, полученную путем изотропного растяжения решетки Λ в a раз. Ее Θ -ряд

$$\Theta_{a\Lambda} = \sum_{x \in \Lambda} q^{2x \cdot x}. \quad (4)$$

Θ -ряд упаковки $\Lambda + r$, полученной путем сдвига (параллельного переноса) узлов решетки Λ на вектор r ,

$$\Theta_{\Lambda+p} = \sum_{x \in \Lambda} q^{(x+p)(x+p)}. \quad (5)$$

Если некоторая упаковка Ω представима в виде объединения упаковок

$$\Omega = \bigcup_i (a_i \Lambda_i + p_i),$$

то

$$\Theta_{\Omega} = \sum_i \Theta_{a_i \Lambda_i + p_i}. \quad (6)$$

Обозначим через Z^2 и Z^3 соответственно двумерную и трехмерную решетки целых чисел, заданные в E^3 относительно декартовой системы координат XYZ , причем решетка Z^2 лежит в плоскости XOY .

Запись $(aZ^k + p)_A$ означает, что в узлах данной упаковки расположены атомы сорта A .

Предлагаемая методика расчета энергии образования АФГ основана на использовании выражения потенциальной энергии взаимодействия двух параллельных атомных плоскостей $(aZ^2 + p)_A$ и $(bZ^2 + q)_B$ (рис. 1), где $p = (p_x, p_y, p_z)$, $q = (q_x, q_y, q_z)$ — векторы любого из узлов упаковок.

При рациональном отношении шагов решеток, т. е. если

$$\frac{a}{b} = \frac{tg}{if}, \quad a = tg, \quad b = if,$$

где t — действительное, а f и g — взаимно простые целые числа, будет наблюдаться периодичность во взаимном расположении атомов решеток. Тогда энергия взаимодействия данных атомных плоскостей в расчете на единицу площади может быть представлена в виде суммы энергий взаимодействия атомов упаковки $(bZ^2 + q)_B$, составляющих один период, со всеми атомами упаковки $(aZ^2 + p)_A$ с последующим отношением к площади ячейки периодичности. Заметим, что энергия взаимодействия отдельного атома упаковки $(bZ^2 + q)_B$ со всей упаковкой $(aZ^2 + p)_A$ находится путем суммирования энергий парного взаимодействия. Это суммирование легко провести, выписав Θ -ряд упаковки $(aZ^2 + p)_A$ относительно системы координат с началом в выбранном атоме упаковки $(bZ^2 + q)_B$. Коэффициентами суммы будут выступать коэффициенты Θ -ряда, а аргументами потенциальной функции $\varphi_{AB}(r)$ — квадратные корни из показателей степеней членов Θ -ряда.

Таким образом, определение Θ -ряда (3) и его свойства (4) — (6) позволяют получить требуемый результат

$$U = \frac{1}{(tgf)^2} \sum_{n,r=0}^{t-1} \sum_{k,l=-\infty}^{\infty} \varphi_{AB}(|\psi|), \quad (7)$$

где $|\psi|$ — длина вектора ψ с компонентами

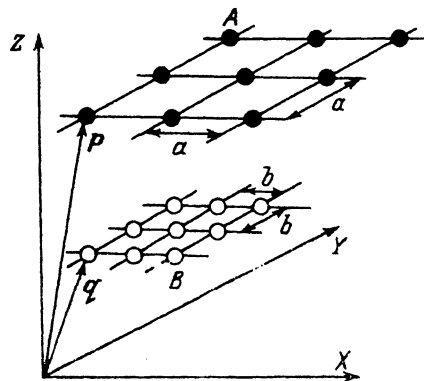


Рис. 1. Схематическое изображение двух параллельных атомных плоскостей $(aZ^2 + p)_A$ и $(bZ^2 + q)_B$ для расчета энергии их взаимодействия.

$$\psi = (ak + p_x - q_x + nb, al + p_y - q_y + rb, p_z - q_z).$$

Произвольная примитивная ячейка кристалла с помощью линейного преобразования может быть взаимно однозначно отображена на куб с единичным ребром. Найдем энергию образования энергии АФГ {001} для этого стандартного вида ячейки. Очевидно, что в этом случае любая сверхструктура может быть представлена в виде совокупности конечного числа моноатомных трехмерных упаковок вида $(Z3 + p_i)_{A_i}$, $i = 1, \dots, I$, где A_i — сорт атомов, находящихся в узлах i -й упаковки; $p_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$ — радиус-вектор любого узла i -й упаковки. Для определенности в качестве p_i выбирается вектор с неотрицательными компонентами и с минимальной длиной.

Пусть АФГ {001} образуется путем сдвига атомов полупространства $Z < 0$ на вектор $\xi = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$.

Каждую из упаковок $(Z3 + p_i)_{A_i}$ представим в виде объединения бесконечного числа двумерных упаковок $(Z^2 + (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} + m_i))_{A_i}$, $m \in \mathcal{Z}$, где \mathcal{Z} — множество целых чисел, причем выполнено условие $m \geq 0$ для плоскостей атомов, принадлежащих полупространству $Z \geq 0$. Это условие означает, что сдвигаются плоскости атомов с отрицательными номерами m относительно плоскостей с отрицательными номерами.

Энергия дефекта может быть определена в два этапа. На первом этапе рассчитывается работа, затрачиваемая на удаление полупространств на бесконечно большое расстояние, а на втором этапе рассчитывается работа сближения полупространств со сдвигом на вектор ξ . На первом этапе работа положительна, на втором — отрицательна. Их сумма и дает энергию образования АФГ.

Суммируя энергии взаимодействия отдельных плоскостей, определяемые выражением (7) при $a = b = 1$, получим работу, совершаемую на первом этапе в расчете на единицу площади

$$U_1 = \sum^* \varphi_{A_i A_j} (|\mathbf{x}|),$$

где

$$\mathbf{x} = (k + p_{xi} - p_{xj}, l + p_{yi} - p_{yj}, m + n + p_{zi} - p_{zj})$$

и введено обозначение

$$\sum^* = \sum_{i,j=1}^I \sum_{k,l \neq -\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-1}^{\infty}.$$

Аналогично находится работа на втором этапе

$$U_2 = - \sum^* \varphi_{A_i A_j} (|\mathbf{x} - \xi|).$$

Таким образом, энергия образования АФГ {001} в расчете на единицу площади для стандартной примитивной ячейки

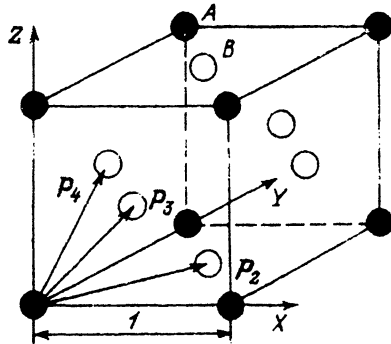
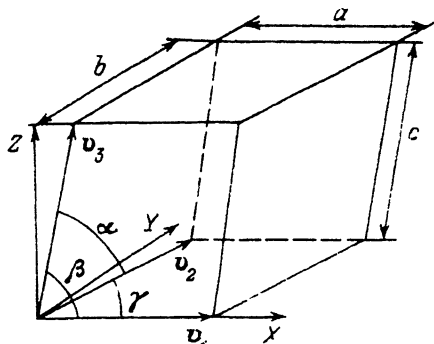


Рис. 2. Прimitives ячейка общего вида в декартовой системе координат.

Рис. 3. Разложение сверхструктуры Li_2 на четыре простые кубические упаковки. Атомы сорта A принадлежат решетке с вектором сдвига $p_1 = b$.

$$U_{\text{АФГ}} = \sum^* [\varphi_{A_i A_j}(|\mathbf{x}|) - \varphi_{A_i A_j}(|\mathbf{x} - \xi|)]. \quad (8)$$

Для primitive ячейки общего вида (рис. 2) построим преобразование, переводящее ортонормированный базис в базис v_1, v_2, v_3 , где $|v_1| = a, |v_2| = b, |v_3| = c, \hat{v}_1 v_2 = \gamma, \hat{v}_2 v_3 = \alpha, \hat{v}_3 v_1 = \beta$. Пусть v_1 направлен вдоль оси Ox , а v_2 лежит в плоскости XOy . Тогда любой вектор x , заданный относительно ортонормированного базиса, преобразуется к новому базису следующим образом:

$$x^* = xV,$$

где

$$V = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ b \cos \gamma & b \sin \gamma & 0 \\ c \cos \beta & s & \sqrt{c^2 \sin^2 \beta - s^2} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

$$s = (a \cos \alpha - c \cos \gamma \cos \beta) / \sin \gamma.$$

Площадь основания primitive ячейки при данном преобразовании изменится в $|v_1 \times v_2|$ раз.

С учетом сказанного энергия АФГ, рассчитанная для случая стандартной ячейки (8), может быть перевычислена на случай произвольной ячейки.

В расчете на единицу площади получаем

$$U_{\text{АФГ}}^i = \frac{1}{|v_1 \times v_2|} \sum^* [\varphi_{A_i A_j}(|\mathbf{x}^*|) - \varphi_{A_i A_j}(|\mathbf{x}^* - \xi^*|)]. \quad (10)$$

Пример. Рассмотрим образование АФГ $\{001\}$ в сверхструктуре Li_2 (рис. 3). Идеальная упаковка со стандартной primitive ячейкой представима в виде четырех упаковок $(Z3 + p_i)_{A_j}$, $i = 1, \dots, 4$, причем $p_1 = (0, 0, 0), p_2 = (1/2, 1/2, 0), p_3 = (1/2, 0, 1/2), p_4 = (0, 1/2, 1/2), A_1 = A, A_2 = A_3 = A_4 = B$.

Пусть полупространство $Z < 0$ сдвигается на вектор $\xi = (1/2, 1/2, 0)$.

Выражение (8) после раскрытия суммы по $i, j = 1, \dots, 4$ с учетом (2) и легко проверяемого тождества

$$\sum_{k, l = -\infty}^{\infty} \varphi (|k \pm 1, l \pm 1, m + n|) = \sum_{k, l = -\infty}^{\infty} \varphi (|k, l, m + n|)$$

дает

$$U_{\text{АФГ}} = \sum_{k, l = -\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\omega (|\boldsymbol{\eta} + \mathbf{p}_2|) - \omega (|\boldsymbol{\eta} + \mathbf{p}_1|)], \quad (11)$$

где

$$\boldsymbol{\eta} = (k, l, m + n).$$

Решетки, определяемые векторами \mathbf{p}_3 и \mathbf{p}_4 , не вошли в выражение (11) в силу того, что при их смещении на вектор $\boldsymbol{\xi}$ не происходит смены сортов атомов.

Если параметр решетки равен a , то из (9) при условии $b = c = a$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ получим

$$V = aE,$$

где E — единичная матрица.

Кроме того, $|v_1 \times v_2| = a^2$ и энергия образования АФГ {001} в расчете на единицу площади, согласно (10) и (11), равна

$$U_{\text{АФГ}}^i = \frac{1}{a^2} \sum_{k, l = -\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\omega (a |\boldsymbol{\eta} + \mathbf{p}_2|) - \omega (a |\boldsymbol{\eta} + \mathbf{p}_1|)]. \quad (12)$$

Суммы в выражениях для энергии следует раскрывать, монотонно увеличивая абсолютные значения индексов k, l, m, n начиная с их наименьших значений. Приведем двадцать первых слагаемых выражения (12)

$$\begin{aligned} U_{\text{АФГ}}^i = & \frac{1}{a^2} \left[0\omega \left(a \sqrt{\frac{1}{2}} \right) - 1\omega (a\sqrt{1}) + 4\omega \left(a \sqrt{\frac{3}{2}} \right) - 4\omega (a\sqrt{2}) + \right. \\ & + 0\omega \left(a \sqrt{\frac{5}{2}} \right) - 4\omega (a\sqrt{3}) + 8\omega \left(a \sqrt{\frac{7}{2}} \right) + 2\omega (a\sqrt{4}) + 8\omega \left(a \sqrt{\frac{9}{2}} \right) - \\ & - 12\omega (a\sqrt{5}) + 4\omega \left(a \sqrt{\frac{11}{2}} \right) - 16\omega (a\sqrt{6}) + 16\omega \left(a \sqrt{\frac{13}{2}} \right) + 0\omega (a\sqrt{7}) + \\ & + 8\omega \left(a \sqrt{\frac{15}{2}} \right) - 8\omega (a\sqrt{8}) + 8\omega \left(a \sqrt{\frac{17}{2}} \right) - 23\omega (a\sqrt{9}) + \\ & \left. + 20\omega \left(a \sqrt{\frac{19}{2}} \right) - 16\omega (a\sqrt{10}) + \dots \right]. \end{aligned}$$

Отметим, что начальный отрезок суммы совпадает с результатом работы [9], где $U_{\text{АФГ}}^i$ вычислялась с учетом взаимодействия атомов до восьмой координационной сферы.

Таким образом, выражение (10) позволяет вычислять энергию образования АФГ {001} для сверхрешеток с любым стехиометрическим составом и с произвольной примитивной ячейкой.

Список литературы

- [1] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
- [2] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967, 643 с.
- [3] Попов Л. Е., Конева Н. А., Терешко И. В. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. М.: Metallurgia, 1979. 256 с.
- [4] Гринберг Б. А., Сюткина В. И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Metallurgia, 1985. 176 с.
- [5] Flinn P. A. // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. V. 218. N 1. P. 145—157.
- [6] Douin J., Veysiere P., Beauchamp P. // Phil. Mag. A. 1986. V. 54. N 3. P. 375—393.
- [7] Старостенков М. Д., Горлов Н. В. // Изв. СО АН СССР. 1987. Т. 14. В. 6. С. 91—93.
- [8] Старостенков М. Д., Еськов А. Н. // ФММ. 1985. Т. 60. № 5. С. 1023—1025.
- [9] Старостенков М. Д. // ФММ. 1991. № 11. С. 53—61.
- [10] Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1. М.: Мир, 1990. 415 с.

Алтайский политехнический институт
им. И. И. Ползунова
Барнаул

Поступило в Редакцию
18 ноября 1991 г.
В окончательной редакции
21 января 1991 г.