

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭНЕРГИЯ ЛОКАЛЬНО УПОРЯДОЧЕННЫХ УЧАСТКОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Д. А. Вуль, М. А. Кривоглаз, О. В. Мартыненко

УДК 539.2 : 548.313

Рассмотрена электронная энергия упорядоченной частицы, расположенной в неупорядоченной матрице. Исследован случай, когда имеются сверхструктурные векторы обратной решетки, близкие к диаметрам поверхности Ферми. Определена перестройка спектра вблизи граней зоны Бриллюэна при образовании упорядоченного участка. Для поверхностей Ферми различной формы выделена особая часть электронной энергии (которая не сводится к поверхностному и объемному слагаемым) и рассчитаны ее зависимости от размеров частицы. Проанализирована возможность образования выше T_c равновесной гетерогенной структуры, содержащей локально упорядоченные участки.

В металлических системах межатомное взаимодействие испытывает фриделевские осцилляции с периодом $\sim \pi/k_F \sim a$ (a — параметр решетки). Вследствие интерференционного подавления взаимодействие двух участков кристалла определяется их поверхностями (a не объемами), т. е. обычно является эффективно короткодействующим. Однако в упорядоченных сплавах или магнетиках, имеющих сверхструктурные векторы обратной решетки G' , близкие к диаметрам поверхности Ферми (ПФ) $2k_F$, фазы энергий взаимодействия атомов одной подрешетки почти совпадают и между упорядоченными участками возникают дальнедействующие силы с радиусом $D' \sim |k_F - G'/2| \gg a$. При этом электронная энергия (или электронная часть термодинамического потенциала) Φ_e имеет характерные особенности, проявляющиеся тем резче, чем более уплощена ПФ [1, 2].

Особенности Φ_e при $G' \approx 2k_F$ могут играть важную роль также при образовании небольших локально упорядоченных участков в неупорядоченной матрице. Такие участки возникают, например, при распаде твердых растворов или при формировании гетерогенных равновесных структур с крупномасштабными неоднородностями локального порядка [3]. В этих случаях электронная энергия может существенно влиять на кинетику распада раствора или на стабильность гетерогенных структур. Это влияние связано с наличием дальнедействующих сил, которые приводят к характерной нетривиальной зависимости Φ_e от размеров упорядоченных частиц D при $D \leq D'$, так что Φ_e не сводится просто к объемному и поверхностному вкладу, как в случае короткодействующих сил.

Близость границы зоны Бриллюэна массивного упорядоченного кристалла к ПФ приводит к смешиванию электронных состояний с импульсами $p \approx \pm G'/2$ ($\hbar/2\pi = 1$) и к существенной перестройке спектра у ПФ. В случае $V \geq u |k_F - G'/2|$, где V — характерное изменение потенциальной энергии электронов при упорядочении, u — их скорость на ПФ, особую часть Φ_e , связанную с областями импульсного пространства $p \approx \pm G'/2$, вообще говоря, нельзя рассчитывать во втором порядке теории возмущений даже при $V \ll E_F$, а необходимо вычислять точно. Такой анализ был проведен в работах [4, 5] для геликоидальных и гомогенно упорядоченных структур, а в [6, 7] для длиннопериодической упорядоченной структуры со ступенчатой зависимостью параметра порядка. Учет перестройки спек-

тра приводит к тому, что в области $V \geq u |\mathbf{k}_F - \mathbf{G}'/2|$ радиус дальнедействующих сил «обрезается» и становится равным $D' \sim u/V$. С другой стороны, при достаточно малых размерах упорядоченных частиц $D \ll D'$ смешивания электронных состояний с $p \approx \pm \mathbf{G}'/2$ не происходит и результаты теории возмущений применимы.

В данной работе рассмотрена электронная энергия изолированных упорядоченных участков с постоянным параметром порядка, находящихся в неупорядоченной матрице. Подробно проанализирована Φ_e для упорядоченного слоя. Исследованы системы с плоскими, цилиндрическими и эллипсоидальными участками ПФ.

1. Электронный спектр неоднородно упорядоченной структуры

Рассмотрим сначала электронный спектр в случае постоянной концентрации и произвольного плавно меняющегося по амплитуде (с возможными разрывами первого рода) параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$. Примем в качестве нулевого приближения задачу со средней потенциальной энергией электрона в высокосимметричной фазе. Тогда возмущением будет изменение средней потенциальной энергии электронов при упорядочении

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \eta(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где функция $W(\mathbf{r})$ имеет период сверхрешетки. При этом мы отбросили флуктуационную часть потенциала, которая не вносит вклада в особую часть электронной энергии [6].

Далее будем рассматривать случай не очень больших возмущающих потенциалов, когда $|W(\mathbf{r})| \ll E_F$, где E_F — энергия Ферми. Вместе с тем, учитывая возможную близость одного из сверхструктурных векторов \mathbf{G}' и $2\mathbf{k}_F$, не будем считать малым $|W(\mathbf{r})|$ по сравнению с $E_F |\mathbf{k}_F - \mathbf{G}'/2| k_F^{-1}$. Такое возмущение приводит к значительной перестройке спектра в особых областях импульсов электронов $p \approx \pm \mathbf{G}'/2$. Для ее рассмотрения можно использовать обычную схему теории возмущений для электронов у границ зоны Бриллюэна. Ограничимся системами, у которых диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\mathbf{G}') \approx 1$, и воспользуемся одноэлектронным приближением (роль экранирования обсуждается в работе [8]).

Примем для простоты, что диаметр $2\mathbf{k}_F$ параллелен нормали к ПФ. В нулевом приближении блоховские волновые функции $|\mathbf{p}\rangle = \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r})u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, а электронный спектр при $p \approx \pm \mathbf{G}'/2$ имеет вид

$$E_0(\mathbf{p}) = E^0 + E_1(p_{\perp}) \pm u(p_3 \mp G'/2), \quad \mathbf{p} \approx \pm \mathbf{G}'/2. \quad (2)$$

Здесь ось p_3 выбрана вдоль $\mathbf{G}' \parallel 2\mathbf{k}_F$, p_{\perp} — проекция \mathbf{p} на перпендикулярную плоскость, $E^0 = E_0(\mathbf{G}'/2)$, u — скорость электрона с $p = \mathbf{G}'/2$. Матричный элемент возмущения (1) на состояниях $\mathbf{p} \approx \mathbf{G}'/2$ и $\mathbf{p}' \approx -\mathbf{G}'/2$ можно записать в виде

$$(\mathbf{p} | \Delta V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}') = (W/\Omega_0) \int \eta(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{p}' - \mathbf{p} + \mathbf{G}')\mathbf{r}] d\mathbf{r},$$

$$W = \frac{\Omega_0}{v_0} \int_{v_0} W(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}'\mathbf{r}) u_{\mathbf{G}'/2}^*(\mathbf{r}) u_{-\mathbf{G}'/2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3)$$

где Ω_0 , v_0 — объемы кристалла и элементарной ячейки сверхструктуры (точнее, в формулу для W должны входить функции $u_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})$ и $u_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r})$; и если размеры особой области велики, как и в случае уплощенных участков ПФ, то под W следует понимать значение, некоторым образом усредненное по особой области).

Поскольку, согласно (3), матричный элемент перехода между состояниями \mathbf{p} и $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{G}'$ для возмущения $\Delta V(\mathbf{r})$ таков же, как и для потенциальной энергии $\eta(\mathbf{r})[W \exp(i\mathbf{G}'\mathbf{r}) + \text{с. с.}]$ на плоских волнах, то задача определения спектра в особых областях сводится к вспомогательной задаче с модельным гамильтонианом

$$\hat{H}_M = E^0 + E_1(\hat{p}_1) + (u/G') \hat{p}_3^2 - (uG'/4) + \eta(\mathbf{r}) [W \exp(iG'\mathbf{r}) + \text{к. с.}] \quad (4)$$

Он принимает наиболее простую форму в одномерном случае, если $\eta(\mathbf{r})$ меняется только вдоль оси z , параллельной G' . В этом случае гамильтониан (4) имеет собственные значения

$$E(\mathbf{p}) = E^0 + E_1(p_1) + E_3(p_3), \quad (5)$$

где $E_3(p_3)$ — спектр одномерного уравнения

$$\hat{H}_3 \Psi(z) = E_3 \Psi(z), \quad \hat{H}_3 = (u/G') \hat{p}_3^2 - (uG'/4) + \eta(z) [W \exp(iG'z) + \text{к. с.}] \quad (6)$$

Пусть, например, $\eta(z)$ является периодической функцией с периодом D_0 , кратным периоду сверхструктуры ($G'D_0 = 2\pi n$, n — целое число). Тогда решение уравнения (6) при $p_3 \approx G'/2$ можно записать в виде блоховской функции

$$\Psi = \exp(ip_3 z) [\Psi_1(z) + \Psi_2(z) \exp(-iG'z)], \quad (7)$$

где $\Psi_{1,2}$ — плавная функция с периодом D_0 . Учтем, что

$$\eta |W|, \quad u |x|, \quad u/D \ll E_F, \quad x = p_3 - G'/2, \quad (8)$$

но соотношения между $\eta |W|$, $u(p_3 - G'/2)$ и u/D , вообще говоря, произвольны. Подставляя выражение (7) в уравнение (6), пренебрегая членами с производными $\Psi'_{1,2}$ и приравнивая нулю коэффициенты при быстро осциллирующих функциях $\exp(ip_3 z)$, $\exp[i(p_3 - G')z]$, получим систему уравнений

$$(E_3 - ux) \Psi_1 + iu \Psi'_1 = W \eta(z) \Psi_2, \quad (E_3 + ux) \Psi_2 - iu \Psi'_2 = W^* \eta(z) \Psi_1. \quad (9)$$

Удобно ввести вместо Ψ_1, Ψ_2 новые функции

$$y_{\pm} = \exp(ixz) (\Psi_1 \pm \Psi_2 W / |W|). \quad (10)$$

Учитывая (9), легко убедиться, что $y_{\pm}(z)$ удовлетворяют одинаковым уравнениям

$$u^2 y'' + [E_3^2 - V^2(z) - uV'(z)] y = 0, \quad y(z + D_0) = e^{ixD_0} y(z), \quad (11)$$

где $V(z) = |W| \eta(z)$. Это уравнение позволяет найти $E_3(p_3)$.

Найдем спектр электронов в случае, когда $\eta(z)$ состоит из чередующихся областей с толщинами D_1, D_2 и значениями $\eta(z) = \eta_1, \eta_2$. Тогда в каждой области $y(z)$ описывается суммой экспонент

$$y_{1,2} = C_{1,2} \exp(i\mu_{1,2} z) + C'_{1,2} \exp(-i\mu_{1,2} z), \quad \mu_{1,2} = \frac{1}{u} (E_3 - |W|^2 \eta_{1,2}^2)^{1/2}. \quad (12)$$

Функция $y(z)$ должна иметь блоховский вид (11) и удовлетворять условиям непрерывности на границе области. Производные же $y(z)$ испытывают скачки, связанные с δ -образным поведением $V'(z)$ на границах. Таким образом можно получить систему четырех уравнений для $C_{1,2}, C'_{1,2}$. Их секулярное уравнение определяет в неявной форме спектр $E_3(p_3)$

$$\cos x D_0 = \cos \mu_1 D_1 \cos \mu_2 D_2 - v \sin \mu_1 D_1 \sin \mu_2 D_2,$$

$$v(E_3) = (E_3^2 - |W|^2 \eta_1 \eta_2) / u^2 \mu_1 \mu_2. \quad (13)$$

Используя далее схему расширенных зон, будем выбирать решение $E_3(p_3)$ (или $E_3(x)$), соответствующее монотонному росту E_3 с p_3 . Формула (13) описывает серию разрешенных и запрещенных зон $E_3(p_3)$, связанных с модулированным параметром порядка (в дальнейшем будем считать, что в интервале скачкообразного изменения E_3 обратная функция $p_3(E_3)$ постоянна). Для длиннопериодической ступенчатой упорядоченной структуры, когда $D_1 = D_2$, $\eta_1 = -\eta_2$, формула (13) приводит к уравнению для E_3 , найденному в [6]. В случае гомогенного упорядочения ($\eta_1 = \eta_2 = \eta$) $v = 1$, $\cos x D_0 = \cos \mu D_0$ и

$$E_3 = E'_3 = (u^2 x^2 + V^2)^{1/2} \operatorname{sign} x, \quad V = |W| \eta. \quad (14)$$

В дальнейшем будем рассматривать далеко отстоящие друг от друга упорядоченные участки толщиной $D_1 \equiv D$ с $\eta_1 \equiv \eta$ в неупорядоченной матрице, т. е. $\eta_2 = 0$, $D_0/D \rightarrow \infty$. Предельный переход удобно провести для уравнения (13), записанного (с учетом определения μ (12)) в виде

$$\cos x D_0 = A \left(\frac{E_3}{V} \right) \cos \left[\frac{E_3 D_0}{u} + \theta \left(\frac{E_3}{V} \right) \right], \quad A(t) = \left[1 + \frac{\sin^2 \beta \sqrt{t^2 - 1}}{t^2 - 1} \right]^{1/2},$$

$$\theta(t) = \operatorname{arctg} [(t/\sqrt{t^2 - 1}) \operatorname{tg} (\beta \sqrt{t^2 - 1})] - \beta t, \quad \beta = VD/u. \quad (15)$$

Здесь используются значения arctg , при которых $\theta(t)$ — непрерывная функция и $\theta(0) = 0$. Формула для $\theta(t)$ справедлива и при $|t| < 1$. В пределе $D_0 \rightarrow \infty$ решение уравнения (15) является суммой нулевого приближения $E_3 = ux$ и поправки, пропорциональной $1/D_0$

$$E_3 = ux + (u/D_0) [-\theta(ux/V) + \Delta(x)], \quad (16)$$

где $\Delta(x)$ определяется уравнением

$$\cos x D_0 = A(ux/V) \cos(x D_0 + \Delta). \quad (17)$$

Можно выбрать $\Delta(x)$ в интервале $|\Delta(x)| < \pi$ (что приводит к правильному предельному переходу $\Delta \rightarrow 0$ при $V \rightarrow 0$). Согласно (17), $\Delta = 0$ в точках $x_n = (n+1/2)\pi/D_0$, $\Delta(x + \pi/D_0) = \Delta(x) + O(D_0^{-1})$, $\Delta(x_n + \delta) = -\Delta(x_n - \delta) + O(D_0^{-1})$ (где $\delta < \pi/2D_0$). Отсюда следует, что $\Delta(x)$ быстро осциллирует и его среднее значение по периоду π/D_0 пропорционально D_0^{-1} . Поэтому в пределе $D_0 \rightarrow \infty$ при вычислении интегралов от функции E_3 можно пренебречь членом с $\Delta(x)$ в (16), учитывая влияние упорядоченных областей на спектр только слагаемым $-u\theta/D_0$.

Если под D_0 понимать размер кристалла вдоль оси $z \parallel G'$, то формулы (5) и (16) (без $\Delta(x)$) определяют $E(p)$ в особой области для изолированного упорядоченного слоя с нормалью вдоль z . Они допускают обобщение на случай произвольной трехмерной упорядоченной частицы с постоянным $\eta(r)$. В особой области $u \gg |\partial E_{\perp} / \partial p_{\perp}|$. Поэтому для подавляющего большинства состояний $p' \approx \pm G'/2$, которые связаны с невозмущенным состоянием $p \approx G'/2$, разность $E_0(p) - E_0(p') \approx E_0(p_3) - E_0(p'_3)$. Используя это обстоятельство, можно показать, что спектр гамильтониана (4) имеет вид (5) с

$$E_3(p_3) = ux - \frac{u}{\Omega_0} \int \theta(ux/V) dr_{\perp}, \quad \beta = \beta(r_{\perp}) = VD_z(r_{\perp})/u. \quad (18)$$

Здесь интегрирование проводится по площади проекции частицы на плоскость r_{\perp} , перпендикулярную оси $z \parallel G'$; функция θ задается выражением (15) с параметром $\beta = \beta(r_{\perp})$; $D_z(r_{\perp})$ — расстояние между точками поверхности частицы, имеющими равные координаты r_{\perp} . В частности, для упорядоченного слоя, нормаль к поверхности которого образует угол γ с осью z , справедлива формула (16) с $\beta = VD/u |\cos \gamma|$.

2. Выделение особой части электронной энергии

Рассмотрим изменение электронной части термодинамического потенциала Φ_e (или энергии) системы при образовании изолированного упорядоченного слоя произвольной ориентации с площадью поверхности S и объемом $\Omega = SD/2$. Ее можно разбить на особую часть Φ_{oc} , резко зависящую от параметров V , $E_F - E^0 = u(k_F - G'/2)$ и связанную с перестройкой спектра в особых областях p -пространства $u|x| \leq V$, $E_{\perp}(p_{\perp}) \leq V$, и на неособую часть, обусловленную вкладом электронов в неособых областях [4]. Если спектр при $p \approx G'/2$ имеет аддитивную форму (5), то вклад в Φ_{oc} от пары областей $p \approx \pm G'/2$ определяется формулой [5, 6]

$$\Phi_{oc} = -\frac{\Omega_0}{2\pi^3} \int d\mathbf{p}_\perp \int_{-u k_F}^{E_F - E^0 - E_\perp} [x(E_3) - x_0(E_3)] dE_3, \quad x - x_0 = \frac{1}{D_0} \Theta\left(\frac{E_3}{V}\right). \quad (19)$$

Здесь интегрирование по \mathbf{p}_\perp проводится по площади проекции участка ПФ в особой области на плоскость $p_3=0$; $x(E_3)$ является функцией, обратной $E_3(x)$ (16), а $x_0(E_3)=E_3/u$ соответствует неупорядоченной фазе. Для гомогенно упорядоченного раствора объемом Ω_0 в формуле (19) для $\Phi_{oc}=\Phi'_{oc} x(E_3)$ задается выражением (14) (см. [5, 6]). Разность $\Delta\Phi_{oc}=\Phi_{oc}-\Phi'_{oc}$ особых частей электронной энергии частицы и участка объемом Ω в гомогенно упорядоченном сплаве, согласно (14), (15), можно представить в виде $\Delta\Phi_{oc}=\Delta\Gamma(\beta)$, где

$$\Gamma(\beta) = \frac{V |\cos \gamma|}{4\pi^3} \int d\mathbf{p}_\perp \int_{h(\mathbf{p}_\perp) - \tau}^{\infty} f(t) dt, \quad \tau = (E_F - E^0)/V, \quad h(\mathbf{p}_\perp) = E_\perp(\mathbf{p}_\perp)/V, \\ f(t) = \arctg [(t/\sqrt{t^2-1}) \operatorname{tg}(\beta \sqrt{t^2-1})] - \beta \operatorname{Re} \sqrt{t^2-1} \operatorname{sign} t, \quad \beta = VD/u |\cos \gamma|. \quad (20)$$

Величина $\Gamma(\beta)$ играет роль особой части эффективной удельной поверхностной энергии частицы. В отличие от случая короткодействующих сил $\Gamma(\beta)$ существенно зависит от толщины слоя D или параметра β . При $\beta \gg 1$ или $D \gg D' \sim u/V$, где D' — радиус далекодействующих сил, $\Gamma(\beta)$ стремится к особой части удельной поверхностной энергии межфазной границы $\sigma_{oc}=\Gamma(\beta \rightarrow \infty)$. В области $\beta \gg 1$ функция $f(t)$ быстро осциллирует при $|t| > 1$ и вклад в интеграле (20) вносит лишь интервал $|t| < 1$ (где $f(t)=\arcsin t$), так что

$$\sigma_{oc} = \Gamma(\beta \rightarrow \infty) = \frac{V |\cos \gamma|}{4\pi^3} \int d\mathbf{p}_\perp \omega[\tau - h(\mathbf{p}_\perp)],$$

$$\omega(x) = (\pi/2) - x \arcsin x - \sqrt{1-x^2} \quad (|x| < 1); \quad \omega(x) = 0 \quad (|x| \geq 1). \quad (21)$$

В противоположном предельном случае $\beta \ll 1$

$$f(t) = f^{(2)}(t) + \beta \left[t - \frac{1}{2t} - \operatorname{Re} \sqrt{t^2-1} \operatorname{sign} t \right], \quad f^{(2)}(t) = \frac{\sin 2\beta t}{4t^2} \quad (22)$$

и $\Gamma(\beta)$ вычисляется в явном виде. Отметим, что область $\beta \ll V/E_f$ не имеет физического смысла, так как в ней $D \ll a$.

Если расчет электронной энергии проводить во втором порядке теории возмущений, то $\Gamma(\beta)=\Gamma^{(2)}(\beta)$ будет иметь вид (20) с $f(t)=f^{(2)}(t)$. Для величины $\Gamma(\beta)$ (или $\Delta\Phi_{oc}$) теория возмущений справедлива в области $|\tau| \gg \gg 1$, β , но для Φ_{oc} (19) (или спектра (16)) она верна также при $\beta \ll 1$ и любом τ .

3. Анализ особой части электронной энергии

Формулы (21)—(22) определяют зависимость $\Gamma(\beta)$ при больших и малых β , а в области $\beta \sim 1$ ее можно найти с помощью численных расчетов. Характер поведения $\Gamma(\beta)$ существенно зависит от формы ПФ. Рассмотрим его на примерах плоской, цилиндрической и эллипсоидальной формы участков ПФ (ниже нумеруемых индексом $n=1, 2, 3$). В этих случаях $h(\mathbf{p}_\perp)$ в особых областях соответственно равно

$$h_1(\mathbf{p}_\perp) = 0, \quad h_2(\mathbf{p}_\perp) = p_1^2/2m_1V, \quad h_3(\mathbf{p}_\perp) = (p_1^2/2m_1V) + (p_2^2/2m_2V), \quad (23)$$

где m_1, m_2, m — эффективные массы; p_1, p_2 — компоненты \mathbf{p}_\perp (ось цилиндра выбрана вдоль p_2). С учетом (23) выражение (20) можно преобразовать к виду

$$\Gamma(\beta) = a_n \int_{-\tau}^{\infty} (t + \tau)^{(n-1)/2} f(t) dt, \quad a_1 = V S_D |\cos \gamma| / 4\pi^3,$$

$$\alpha_2 = (2m)^{1/2} V^{1/2} p_0^2 |\cos \gamma| / 2\pi^3, \quad \alpha_3 = (m_1 m_2)^{1/2} V^2 |\cos \gamma| / 2\pi^2. \quad (24)$$

Здесь S_p — площадь плоского участка ПФ, а p_0^0 — высота цилиндра.

Для плоской ПФ предельное значение $\sigma_{oc} = \Gamma(\beta \rightarrow \infty)$ имеет явный вид (21). Зависимость σ_{oc} от τ приведена на рис. 1. Графики разности $\delta\Gamma(\beta) = \Gamma(\beta) - \Gamma(\beta \rightarrow \infty)$ при различных значениях τ показаны на рис. 2. Для $|\tau| > 1$, когда $\sigma_{oc} = 0$, функция $\delta\Gamma(\beta) > 0$ при малых β и осциллирует вокруг нуля при $\beta \geq 1$. Она имеет абсолютный отрицательный минимум в точке $\beta = \beta_m(\tau)$ глубиной $-\delta\Gamma_m = -\delta\Gamma(\beta_m)$. Графики β_m и $-\delta\Gamma_m$ от τ приведены на рис. 3. Величина $-\delta\Gamma_m$ принимает наибольшее значение $0.034\alpha_1$ при $|\tau| = 1.35$. Для $|\tau| < 1$ величина $\sigma_{oc} \sim \alpha_1$, а $\delta\Gamma(\beta)$ в зависимости от τ либо имеет максимум (при $|\tau| > 0.6$), либо монотонно возрастает.

Если $|\tau| < 1$, т. е. $|E_F - E_0 \times (G'/2)| < V$, то сверхструктурный

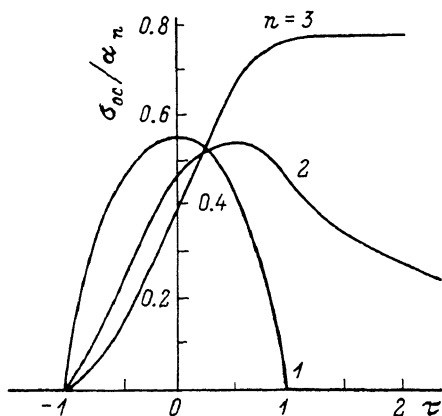


Рис. 1. Зависимость особой части поверхностной энергии $\sigma_{oc} = \Gamma(\beta \rightarrow \infty)$ от τ .

Значения $n=1, 2, 3$ соответствуют плоским, цилиндрическим и эллипсоидальным участкам ПФ.

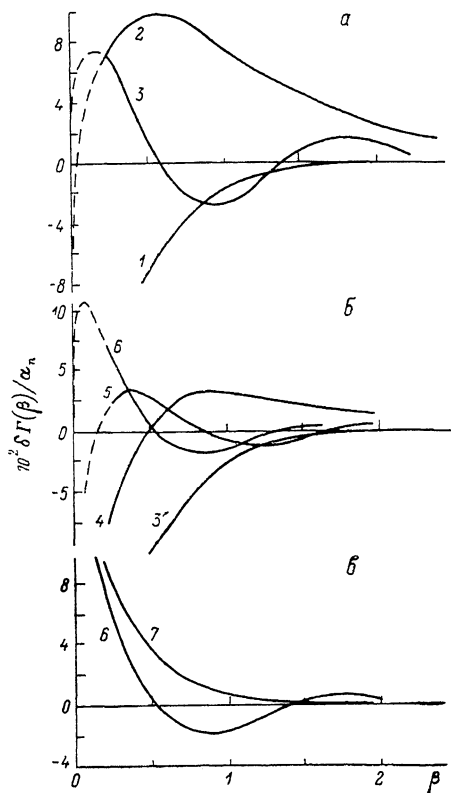


Рис. 2. Графики функций $\delta\Gamma(\beta)$ для плоского (а), цилиндрического (б) и эллипсоидального (в) участков ПФ ($n=1, 2, 3$).

$|\tau| = 0.5$ (1), 0.9 (2), 2 (3), $\tau = 0.4$ (3'), 1 (4), 2 (5), -1.8 (6), -0.2 (7). Штриховые линии отмечают область нефизических значений β для типичного значения $V/E_F \sim 0.1$.

вектор G' лежит вблизи минимума зависимости электронной энергии от волнового вектора возмущающего потенциала [5] и его размытие за счет конечности толщины слоя D увеличивает Φ_{oc} , так что $\Gamma(\beta)$ всегда больше нуля. Если же $|E_F - E_0 (G'/2)| > V$, т. е. G' лежит в области отрицательной кривизны указанной зависимости, то это размытие может привести к уменьшению Φ_{oc} и сделать $\Gamma(\beta) < 0$.

Аналогичным образом можно рассмотреть $\Gamma(\beta)$ для цилиндрической и эллипсоидальной ПФ. Значения $\sigma_{oc}(\tau)$ находятся из (21), (23) и приведены на рис. 1, а область $\beta \ll 1$ можно исследовать по формулам (24), (22). Графики $\delta\Gamma(\beta)$ для различных τ показаны на рис. 2. (В случае эллипсоидальной ПФ справедливо соотношение $\delta\Gamma(-\tau, \beta) = -\delta\Gamma(\tau, \beta)$). При $|\tau| > 1$ функция $\delta\Gamma(\beta)$ в области $\beta \geq 1$ осциллирует, а при $|\tau| < 1$ она либо монотонно изменяется, либо (если $|\tau|$ близок единице) имеет один или два экстремума. Минимум функции $\delta\Gamma(\beta)$ (рис. 3) при $\tau < -1$, когда $\sigma_{oc} = 0$, является абсолютным, а при $\tau > 1$ относительным (хотя в области β , имеющей физический смысл, он часто будет также абсолют-

ным). Глубины минимумов $-\delta\Gamma_m$ в размерных единицах пропорциональны $\alpha_n \sim (V/E_F)^{(n+1)/2} E_F/a^2$, т. е. минимум выражен наиболее резко в случае плоских участков ПФ.

4. Обсуждение результатов

Обозначим через Φ изменение термодинамического потенциала системы при образовании изолированного упорядоченного участка объемом Ω в неупорядоченной матрице. Разность $\Delta\Phi = \Phi - \Omega\psi(\eta, T)$ между Φ и термодинамическим потенциалом $\Omega\psi$ участка объемом Ω гомогенно упорядоченной фазы является суммой особой и неособой частей $\Delta\Phi_{oc}$ и $\Delta\Phi_n$. Величина $\Delta\Phi_n$, связанная с неособой частью электронной энергии и другими короткодействующими силами, вносит чисто поверхностный вклад

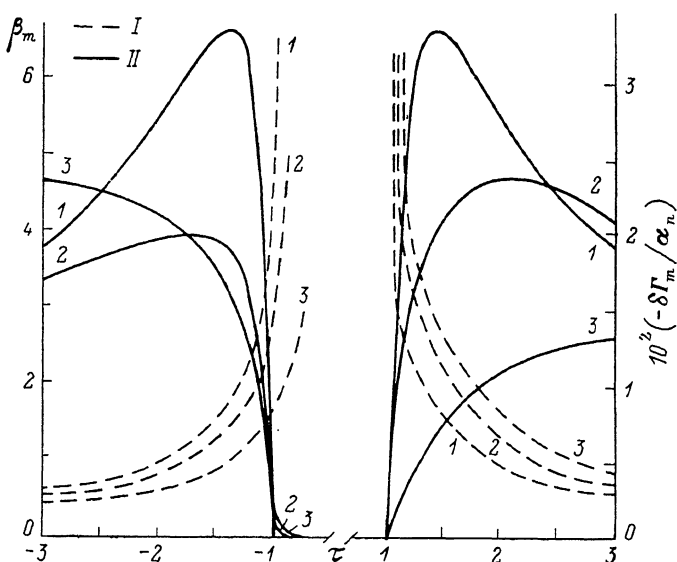


Рис. 3. Зависимость от τ положения минимума β_m (I) и глубины минимума $-\delta\Gamma_m$ (II) функции $\delta\Gamma(\beta)$ для плоских, цилиндрических и эллипсоидальных участков ПФ ($n=1, 2, 3$).

$\Delta\Phi_n = \int \sigma_n dS$, где σ_n — неособая часть удельной поверхностной энергии, а интегрирование проводится по поверхности частицы. Выше была рассмотрена $\Delta\Phi_{oc}$ для одной пары векторов $\pm\mathbf{G}'$. В случае упорядоченного слоя $\Delta\Phi_{oc} = S\Gamma(\beta)$. Для частицы произвольной формы, используя выражения (18), (19), можно найти, что $\Delta\Phi_{oc} = \int \Gamma(\beta) dS$, где $\Gamma(\beta)$ определяется формулой (20) с $\beta = \beta(r_{\perp})$ из (18) (γ — угол между нормалью к участку поверхности частицы и осью $z \parallel \mathbf{G}'$). Тогда выражение для Φ с учетом определения $\Gamma(\beta) = \delta\Gamma(\beta) + \sigma_{oc}$ имеет вид

$$\Phi = \int dS \left[\sigma_n + \sum_{\mathbf{G}'} \Gamma(\beta) \right] + \Omega\psi(\eta, T) = \int dS \left[\sigma + \sum_{\mathbf{G}'} \delta\Gamma(\beta) \right] + \Omega\psi(\eta, T). \quad (25)$$

Здесь $\sigma = \sigma_n + \sum \sigma_{oc}$ — полная удельная поверхностная энергия межфазной границы; суммирование проводится по всем парам векторов $\pm\mathbf{G}'$, близких к $2k_F$ (для каждой пары величины β и $|\cos \gamma|$ в (20) в общем случае свои). Выражение для Φ несколько видоизменяется при учете перераспределения концентрации [3].

Из формулы (25) видно, что в области параметров, где первое слагаемое в (25) отрицательно, образование упорядоченной частицы может быть термодинамически выгодно даже при $\psi > 0$ (если ψ невелико), когда гомоген-

ное упорядочение не происходит. Оптимальная форма и размер частицы определяются минимизацией Φ , а температура перехода T^0 полностью неупорядоченной фазы в гетерогенное состояние — из условия $\min \Phi = 0$. Взаимодействие упорядоченных участков (которое будет рассмотрено в другой работе) приводит к зависимости Φ от расстояния между частицами и стабилизирует гетерогенное состояние с конечной долей p упорядоченных частиц. С понижением температуры $p(T)$ растет, а при некоторой T_0 система перейдет в гомогенно упорядоченную или длиннопериодическую структуру.

Пусть, например, частица имеет форму слоя толщиной D (это завышает оценку Φ по сравнению с оптимальной формой) и $|\cos \gamma|$ для всех пар $\pm G'$ (их число обозначим ν) одинаков. Тогда, согласно (25), (20),

$$\Phi = S [\tau + \nu \delta \Gamma(\beta) + (D/2) \psi(\eta, T)], \quad \beta = VD/u |\cos \gamma|. \quad (26)$$

Гетерогенное состояние будет возникать, если в области физически значимых D (или β) функция $\Phi = \Phi(D)$ имеет абсолютный отрицательный минимум, положение которого определяет равновесное значение D^* . При $\sigma > 0$ это условие выполняется, когда $\delta \Gamma(\beta)$ имеет минимум (рис. 3) и $\sigma < -\nu \delta \Gamma_m$. При достаточно малых ψ (значительно ниже точки T^0) D^* определяется из условия минимума $\delta \Gamma(\beta)$ и может быть найдено из рис. 3, а при больших ψ (более высоких T) D^* уменьшается. Как видно из рис. 3, для рассмотренных ПФ $\delta \Gamma(\beta)$ имеет минимум при $|\tau| > 1$. Например, для слоев со структурой $L1_2$, нормальных направлению $[100]$ в ГЦК сплавах и узлов $G' = \{110\}$ ($\nu = 4$, $\gamma = \pi/4$) в случае плоских участков ПФ с $S_p = \pi k_F^2/2 = 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, $V = 2$ эВ и $|\tau| = 1.5$ с учетом (24) $\nu \delta \Gamma_m = -70$ эрг/см 2 , а в случае цилиндрических участков ПФ при $p_2^0 = 10^8$ см $^{-1}$, $m = 9 \cdot 10^{-28}$ г, $V = 2$ эВ, $\tau = -1.5$ получим $\nu \delta \Gamma_m = -20$ эрг/см 2 .

Если $\sigma < 0$, то при $|\tau| > 1$ всегда существует температурный интервал существования гетерогенной структуры (более широкий, чем при $\sigma > 0$). Кроме того, гетерогенизация возможна и при меньших $|\tau|$, когда $\delta \Gamma(\beta)$ не имеет минимума, но $\delta \Gamma'(\beta) < 0$ при $\beta \geq 1$ (см., например, случаи $|\tau| = 0.9$ ($n=1$) и $\tau = -0.2$ ($n=3$) на рис. 2). Для того чтобы минимум $\Phi(D)$ был абсолютным, на границе физически допустимых D , т. е. при $D \sim a$, должно выполняться условие $\Phi(D \sim a) > \Phi(D^*)$. (Иначе будет происходить дробление упорядоченных слоев до толщины $\sim a$ и возникнет другая структура).

В системах, где возникает гетерогенная структура, она может захватывать значительный интервал температур. Например, если при $D = D^* = 20$ Å величина $\nu \delta \Gamma(\beta) + \sigma = -30$ эрг/см 2 , а $\psi = 0.1 \nu^{1/2} k_B (T - T_c)$ (ν — атомный объем), то, согласно (26), $T^0 - T_c \approx 200$ К.

Ряд факторов может существенно расширить область возможных значений σ , допускающих образование гетерогенной структуры, и температурный интервал ее существования. Так, величина Φ значительно понижается при учете возможности перераспределения концентрации между упорядоченными и неупорядоченными участками и при учете искажений [3]. Образование частиц оптимальной формы обычно приводит к заметному понижению Φ . При периодическом расположении участков происходит расщепление сверхструктурных узлов обратной решетки вместо их размытия для изолированной частицы, и при подходящем выборе периода структуры (зависящем от τ) термодинамический потенциал Φ существенно уменьшается.

Размытие границы между упорядоченной и неупорядоченной областями также значительно облегчает образование гетерогенной структуры. Если толщина границы $l \ll D$, то, как показывает анализ, вследствие размытия резко уменьшается $\sigma_{oc} = \Gamma(\beta \rightarrow \infty)$, а величина $\delta \Gamma(\beta)$ меняется относительно слабо, т. е. Φ понижается за счет уменьшения σ .

Из приведенных оценок следует, что уже в простейшей модели упорядоченного слоя, рассмотренной выше, гетерогенная структура может быть термодинамически выгодной, если σ невелико. С учетом упомянутых факторов в духе вариационного принципа должна реализоваться более

сложная трехмерная структура скоррелированных упорядоченных участков с размытыми границами, приводящая к меньшим значениям Φ , более широким областям возможных значений σ и температурного интервала гетерогенной структуры.

Образование гетерогенной структуры может изменить закономерности кинетики упорядочения ниже точки T_0 перехода в гомогенно упорядоченную фазу. Даже если гетерогенное состояние не возникает, резкая зависимость электронной энергии упорядоченного участка от его размеров D существенно влияет на вероятность образования зародышей новой фазы и скорость их роста, т. е. на кинетику упорядочения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Афанасьев А. М., Каган Ю. ЖЭТФ, 1962, т. 43, № 4, с. 1456—1463.
- [2] Roth L. M., Zeiger H. J., Kaplan T. A. Phys. Rev., 1966, vol. 149, N 2, p. 519—525.
- [3] Кривоглаз М. А. ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 1, с. 355—369.
- [4] Дзялошинский И. Е. ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 1, с. 336—348.
- [5] Вуль Д. А., Кривоглаз М. А. ФММ, 1981, т. 52, № 6, с. 1127—1140.
- [6] Вуль Д. А., Кривоглаз М. А. ФММ, 1981, т. 51, № 2, с. 231—245.
- [7] Вуль Д. А., Кривоглаз М. А. ФММ, 1983, т. 55, № 5, с. 869—881.
- [8] Vaks V. G., Trefilov A. V. J. Phys. F, 1988, vol. 18, N 2, p. 213—235.

Институт металлофизики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
17 июня 1988 г.