

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.1:539.21

**РАСЧЕТ ВЕКТОРОВ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ В ОЦК
И ГЦК ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВБЛИЗИ ОДНОГО И ДВУХ
ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТОДОМ
ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА**

В.М. Силонов, А.Ю. Гениев

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: sols333@phys.msu.su

Методом псевдопотенциала вычислены статические смещения в ОЦК и ГЦК твердых растворах замещения вблизи одиночного атома примеси и конфигурации из двух примесных атомов. Выявлены особенности смещений в этих кристаллических структурах и рассчитаны изолинии интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, обусловленного отклонением атомов от идеальных положений вследствие наличия статических искажений.

Различие в размерах атомов компонент твердого раствора приводит к их статическим смещениям и появлению на дифрактограммах дополнительного диффузного рассеяния в виде кривых часто слож-

ной формы. Статические смещения играют важную роль в формировании механических, электронных и атомных свойств сплавов. Аналитический расчет этих смещений возможен лишь в рамках макроско-

пической теории, однако вблизи примесных атомов результаты такого расчета недостоверны. Ответ на вопрос, как смещаются атомы матрицы в непосредственной близости от примеси, может дать только микроскопическая теория, что требует уже не аналитического, а численного расчета.

В работе [1] рассчитаны смещения для ГЦК твердого аргона, а в качестве примесей выбраны атомы благородных газов (неона, криптона или ксенона). Результаты расчета показали, что модуль вектора смещения немонотонно зависит от номера координационной сферы, при этом характер немонотонности определяется параметрами модели. Кроме того, обнаружено, что смещения не всегда являются чисто радиальными. Использованная в работе [1] теория неприменима для расчета смещений вблизи дефектов в металлах, поскольку в ней не учитывается электронная подсистема. В работе [2] интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная наличием статических смещений либо для одиночной примеси, либо для примесей, находящихся далеко друг от друга, рассчитана методом [1]:

$$I_{\text{diff}}(S + q) = f_0^2 N^2 |(S + q)Q(q)|^2.$$

В результате численных расчетов определено, что картина диффузного рассеяния зависит от типа дефекта. В работе [3] в рамках модели Борна–Бегби [4] были рассчитаны статические смещения вблизи одиночных атомов примеси в твердых растворах замещения, имеющих ОЦК, ГЦК и ГПУ структуры. Расчет проведен на примере систем Fe–Al, Al–Mg и Mg–In. Показано, что вблизи атома примеси статические смещения атомов матрицы носят смешанный характер: присутствуют как радиальные, так и тангенциальные смещения. Недостатком модели Борна–Бегби является то, что учитываются взаимодействия лишь между ближайшими соседними атомами. В работе [5] статические смещения вычислялись в рамках микроскопической феноменологической теории для случая примеси внедрения в системе Cu–C, при этом значения силовых постоянных межатомного взаимодействия были получены из упругих постоянных. Расчет смещений проведен для атомов лишь первых двух координационных сфер. Установлен факт неравномерности смещений атомов матрицы: атомы первой координационной сферы сместились к примесному атому, атомы второй — от него.

Целью настоящей работы является расчет методом псевдопотенциала векторов статических смещений атомов матрицы ОЦК и ГЦК твердых растворов замещения вблизи одиночной примеси и конфигурации из двух примесных атомов.

Методика

В микроскопической теории волн статических смещений непосредственно учитывается дискретная структура твердого раствора. Свободная энергия твердого раствора записывается как функция стати-

ческих смещений $\delta \mathbf{R}_{s\gamma}$ (смещение γ -го атома в s -й ячейке от идеального положения). Предполагая линейную связь между $\delta \mathbf{R}_{s\gamma}$ и $c_{\mathbf{q}}$, где $c_{\mathbf{q}}$ — фурье-образ чисел заполнения, и учитывая суперпозиционное приближение, свободную энергию твердого раствора в микроскопической теории можно записать в виде [6]

$$F = F_M^0 - \sum_{s,s'=1} W_{ss'i}(c_{s'} - c)\delta R_{si} + \frac{1}{2} \sum_{s,s'=1} V_{ss'ij}\delta R_{si}\delta R_{s'j}, \quad (1)$$

где F_M^0 — свободная энергия твердого раствора без смещений, W_i, V_{ij} — матрицы силовых постоянных, c — концентрация.

В (1) отброшены члены третьего и более высокого порядков относительно δR_{si} , что для малых смещений справедливо. Выражение для средней силы f_{si} , действующей на s -й атом, получим из свободной энергии (1), дифференцируя ее по δR_{si} :

$$f_{si} = -\frac{\partial F_M}{\partial \delta R_{si}} = \sum_{s'=1}^N W_{ss'i}(c_{s'} - c) - \sum_{s'=1}^N V_{ss'ij}\delta R_{s'j}. \quad (2)$$

В состоянии равновесия $f_{si} = 0$ и

$$\sum_{s'=1}^N W_{ss'i}(c_{s'} - c) = \sum_{s'=1}^N V_{ss'ij}\delta R_{s'j}. \quad (3)$$

Вводя фурье-образы чисел заполнения от концентрации и записывая смещения через коэффициенты $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}$:

$$c_{\mathbf{q}\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N (c_s - c) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{s\gamma}}, \quad (4)$$

$$c_s - c = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_s}, \quad \delta \mathbf{R}_s = i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_s},$$

получим

$$\sum_{s'=1}^N \sum_{\mathbf{q}} W_{ss'i} c_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_s} = \sum_{s'=1}^N \sum_{\mathbf{q}} V_{ss'ij} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_s}.$$

В результате для q -й флуктуационной волны можно записать систему трех уравнений для нахождения коэффициентов $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}$:

$$D_{\mathbf{q}ij} \mathbf{A}_{\mathbf{q}j} = F_{\mathbf{q}i} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (5)$$

где

$$D_{\mathbf{q}ij} = \sum_{s'=1}^N V_{ss'ij} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})},$$

$$F_{\mathbf{q}i} = -i \sum_{s'=1}^N W_{ss'i} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})}.$$

Из выражения (5) видно, что, если известны константы межатомного взаимодействия произвольной координационной сферы, можно находить значения

коэффициентов \mathbf{A}_q . Однако волны статических смещений рассматривались без учета граничных условий для напряжений на границах кристалла. Поэтому полученный результат справедлив, только если длины волн много меньше размера кристалла Λ , и неверен при $q\Lambda \approx 1$. Но нарушение зависимости $A_q \sim 1/q$ при таких малых q , затрагивающее очень малую часть объема интегрирования в (4), не может сильно повлиять на величины смещений на небольших расстояниях от примеси.

В настоящей работе расчет динамической матрицы сплава и фурье-образа квазиупругой силы производится с помощью метода псевдопотенциала, который позволяет учесть взаимодействие атомов в произвольной координационной сфере. Для разбавленных бинарных твердых растворов замещения с одним атомом на элементарную ячейку в приближении «среднего» кристалла (т.е. считая, что динамическая матрица сплава зависит от среднего по концентрации формфактора псевдопотенциала) выражения для динамической матрицы и фурье-образа квазиупругой силы можно записать в виде [7]

$$D_{ij}(\mathbf{q}) = 2 \sum_{\mathbf{G}} \{ (\mathbf{G} + \mathbf{q})_i (\mathbf{G} + \mathbf{q})_j [F_{es}^{ev}(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|) + F_{bs}^{ev}(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)] - 2 \sum_{\mathbf{G}} \{ (\mathbf{G})_i (\mathbf{G})_j [F_{es}^{ev}(|\mathbf{G}|) + F_{bs}^{ev}(|\mathbf{G}|)] \}, \quad (6)$$

$$F_i(\mathbf{q}) = 2 \sum_{\mathbf{G}} \{ (\mathbf{G} + \mathbf{q})_i [F_{es}^L(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|) + F_{bs}^L(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)] \}, \quad (7)$$

$$F_{es}^{ev}(q) = \frac{2\pi \langle Z \rangle^2}{\Omega q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right),$$

$$F_{bs}^{ev}(q) = \frac{\Omega q^2 \langle W^\circ(q) \rangle^2}{8\pi} \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)},$$

$$F_{es}^L(q) = \frac{2\pi \Delta Z \langle Z \rangle}{\Omega q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right),$$

$$F_{bs}^L(q) = \frac{\Omega q^2}{8\pi} \Delta W^\circ(q) \langle W^\circ(q) \rangle \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)},$$

где $\langle W^\circ(q) \rangle = W_A^\circ(q)C_A + W_B^\circ(q)C_B$; $\langle Z \rangle = Z_A C_A + Z_B C_B$; $\Delta W^\circ(q) = W_B^\circ(q) - W_A^\circ(q)$; $\Delta Z = Z_B - Z_A$; $D_{ij}(\mathbf{q})$ — динамическая матрица сплава; $F_i(\mathbf{q})$ — фурье-образ квазиупругой силы; \mathbf{G} — вектор обратной решетки сплава; Z_A, Z_B — валентности ионов компонент сплава; C_A, C_B — атомные концентрации компонент сплава; $W_A^\circ(q), W_B^\circ(q)$ — неэкранированные формфакторы псевдопотенциалов компонент сплава; Ω — атомный объем сплава; $\varepsilon(q)$ и $\varepsilon^*(q)$ — диэлектрическая проницаемость соответственно без учета обмена и корреляции электронов проводимости и с их учетом; η — параметр Эвальда.

В настоящей работе используется модельный потенциал, предложенный Хейне и Абаренковым [8],

параметры которого были определены Анималу для ряда простых, благородных и переходных металлов [9–11].

В соответствии с (4) при наличии одиночной примеси замещения в начале координат статические смещения атомов матрицы можно найти как

$$\delta \mathbf{R}_s = \frac{1}{N} \sum_{q \in BZ} \mathbf{A}_q \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (8)$$

Сумма берется по всем волновым векторам, лежащим в первой зоне Бриллюэна, N — число точек суммирования. Если учесть симметрию первой зоны Бриллюэна, то объем интегрирования можно ограничить неприводимой частью этой зоны.

Расчет статических смещений и построение изодиффузных линий для ГЦК твердого раствора проводились для одиночной примеси палладия в матрице никеля, а для ОЦК твердого раствора — на примере одиночной примеси калия в матрице натрия.

Вычислив коэффициенты \mathbf{A}_q , можно также построить изолинии относительной интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, обусловленного смещениями атомов твердого раствора от идеальных положений:

$$\frac{I_{\text{diff}}(\mathbf{S} + \mathbf{q})}{f_0^2 N^2} = |(\mathbf{S} + \mathbf{q})\mathbf{A}_q(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{r}_d^l} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_d^l) \right|,$$

\mathbf{S} — вектор узла обратной решетки, f_0 — атомный фактор рассеяния, \mathbf{r}_d^l — радиус-вектор дефекта.

Результаты расчетов

Точность расчетов амплитуд волн статических смещений проверялась путем сравнения рассчитанных формфакторов экранированных псевдопотенциалов Анималу с результатами [12] и рассчитанных фононных спектров в высокосимметричных направлениях с экспериментальными данными.

Результаты расчета векторов статических смещений атомов никеля и натрия, лежащих в базовой плоскости, вблизи одиночной, находящейся в начале координат примеси палладия и калия соответственно и вблизи конфигурации из двух атомов примеси в узлах $[[100]]$ и $[[−100]]$, приведены на рис. 1. Масштаб статических смещений в целях наглядности был выбран больше масштаба межплоскостных расстояний кристаллической решетки.

Для случая одиночной примеси в соответствии с размерами атомов (по Титуму, Гшнейдеру и Уоберу $R_{\text{Ni}} = 1.246 \text{ \AA}$, $R_{\text{Pd}} = 1.376 \text{ \AA}$, $R_{\text{Na}} = 1.911 \text{ \AA}$, $R_{\text{K}} = 2.376 \text{ \AA}$ [13]) векторы смещений атомов матрицы, принадлежащих первым координационным сферам, направлены от примесного атома, хотя по мере удаления от примеси встречаются атомы матрицы, смещающиеся в направлении примеси. Например, атомы никеля в узлах $[[−\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0]]$, $[[−120]]$,

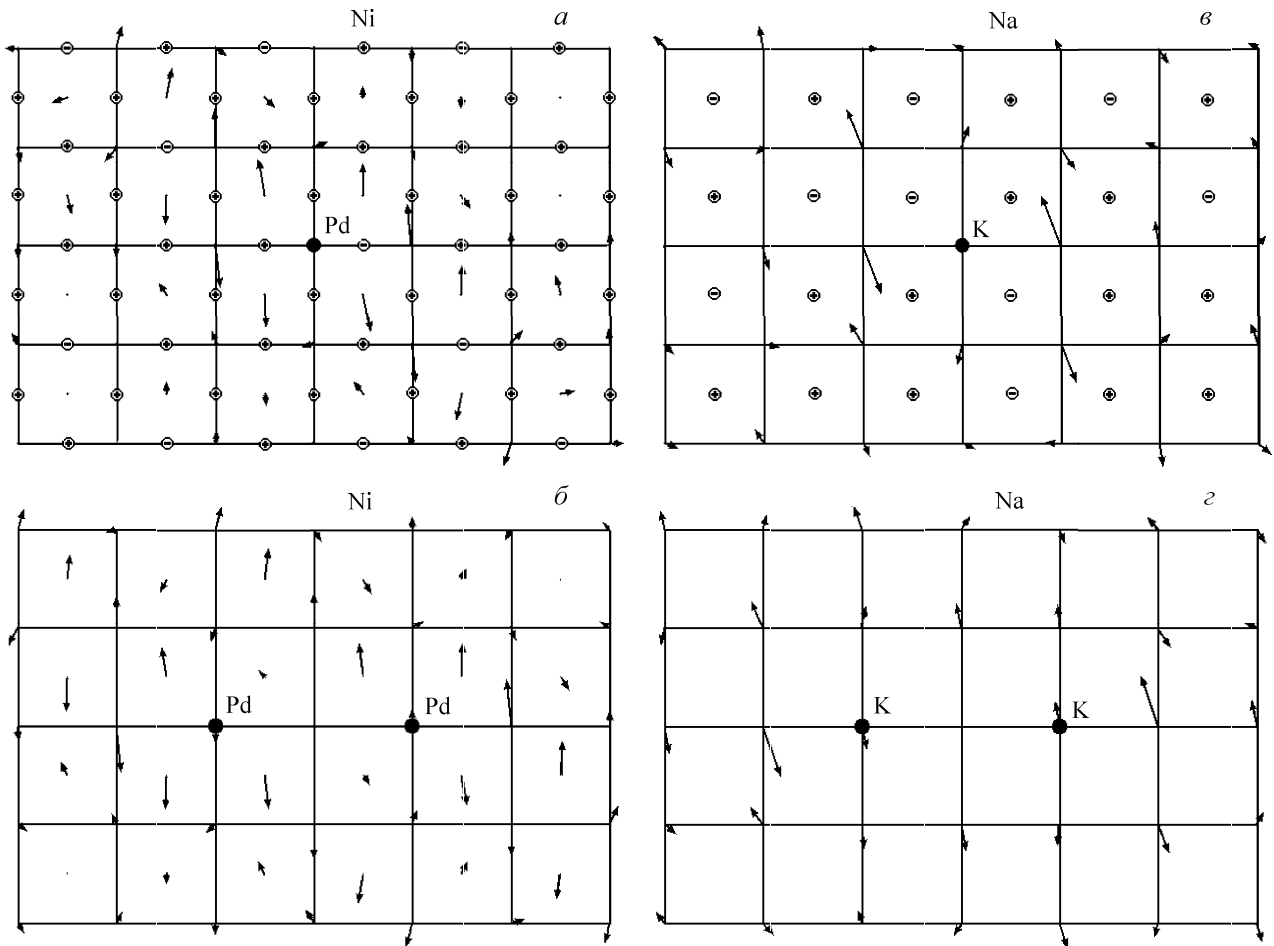


Рис. 1. Проекция статических смещений атомов никеля (а, б) и натрия (в, г), лежащих в плоскости $z = 0$, вблизи одиночной примеси палладия (а) и калия (в) в начале координат и вблизи конфигурации из двух атомов палладия (б) и калия (г) в узлах $[[100]]$, $[[−100]]$ на плоскость $z = 0$. На рис. а, в обозначены атомы следующей плоскости ($z = 0.5$); знак «плюс» означает, что z -компонента вектора смещения больше нуля, «минус» — меньше

$[[−\frac{3}{2} − \frac{3}{2} 0]]$ и атомы натрия в узлах $[[−2 − 10]]$, $[[2 10]]$ смещаются по направлению к атому примеси, а не от него.

В соответствии с (10) векторы смещений centrosимметричны (с центром симметрии в начале координат), таким образом, сумма всех этих векторов равна нулю. Существуют атомы, смещения которых практически чисто тангенциальные, например, находящиеся в узлах $[[111]]$, $[[−1 − 1 − 1]]$ для Ni-Pd и $[[001]]$ и $[[00−1]]$ для Na-K: отношение радиальной и тангенциальной компонент векторов смещений для них $(\delta R_s)_{rad}/(\delta R_s)_{tan} = 0.051$ и 0.026 соответственно; и атомы, смещения которых близки к радиальным, например, находящиеся в узлах $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]]$, $[[−\frac{1}{2} − \frac{1}{2} − 1]]$ для Ni-Pd и $[[010]]$, $[[0−10]]$ для Na-K: для них $(\delta R_s)_{rad}/(\delta R_s)_{tan} = 4.105$ и 2.591 соответственно. Смещения других атомов носят смешанный характер, хотя в среднем у смещений атомов ближайших координационных сфер преобладает тангенциальная составляющая.

Отсутствует существенный разброс в модулях статических смещений атомов, принадлежащих первой координационной сфере, отклонение от среднего

значения по данной координационной сфере не превышает 25–30%, однако уже для второй координационной сферы величины смещений различных атомов отличаются очень сильно. Так, атом никеля $[[100]]$ сместился от идеального положения на 0.23 \AA , а $[[010]]$ — на 0.04 \AA , т. е. модули смещений этих атомов различаются более чем в пять раз. Аналогичная картина наблюдается и в ОЦК решетке.

Из рис. 2 видно, что величина среднего по данной координационной сфере модуля смещений убывает по мере удаления от примеси, однако это убывание для ближайших координационных сфер носит немонокотонный характер. Так, в случае системы Ni-Pd для четвертой координационной сферы средний модуль векторов статических смещений больше, чем для третьей. Закон, по которому убывает средний модуль векторов статических смещений, как это видно из рис. 2, близок к c/r . Следует также отметить, что статические смещения атомов, принадлежащих соседним плоскостям, согласованы. Это хорошо видно на рис. 1, а, в, где изображены проекции векторов статических смещений атомов, лежащих в плоскости $z = 0$, на эту же плоскость, а также положения атомов следующей плоскости $z = \frac{1}{2}$ (в единицах

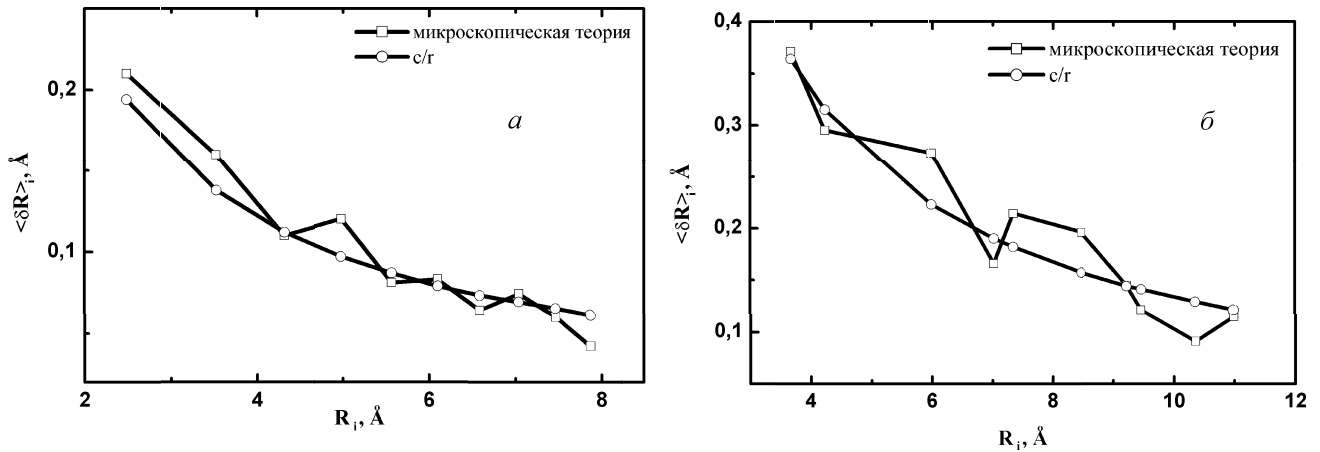


Рис. 2. Зависимость среднего по координационной сфере модуля векторов статических смещений атомов никеля (а) и натрия (б) от радиуса координационной сферы

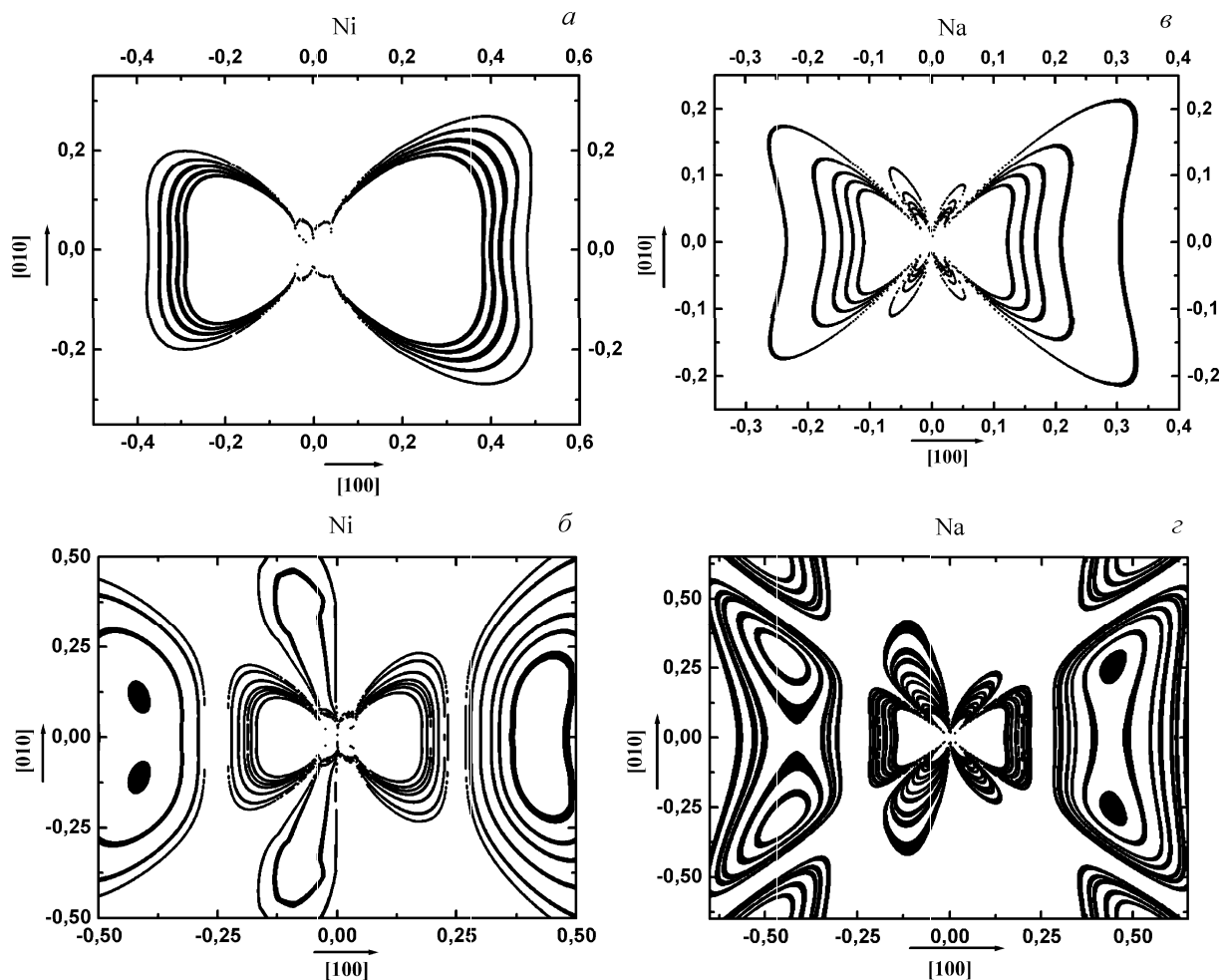


Рис. 3. Изолинии относительной интенсивности диффузного рассеяния, обусловленного наличием статических смещений атомов никеля (а, б) и натрия (в, г) при наличии одиночной примеси палладия (а) и калия (в), конфигурации из двух атомов палладия (б) и калия (г)

параметра решетки), для которых поставлены знаки z -компоненты смещений атомов, лежащих в плоскости $z = \frac{1}{2}$. Так, для Ni-Pd атомы в узлах $[-2\ 1\ 0]$, $[-\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[-1\ 1\ 0]$, $[-\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ 0]$ сместились в сторону от атома $[-\frac{3}{2}\ 1\ \frac{1}{2}]$, причем атом $[-\frac{3}{2}\ 1\ \frac{1}{2}]$ сместился по оси z в направлении к образовавшейся «яме».

Аналогичная картина наблюдается и для ОЦК решетки.

Изолинии относительной интенсивности диффузного рассеяния, обусловленного наличием статических искажений, вблизи узла $[[2\ 0\ 0]$ обратной решетки показаны на рис. 3, а, в. Интенсивность диф-

фузного фона увеличивается по мере приближения к узлам обратной решетки.

Результаты расчета векторов статических смещений атомов никеля вблизи двух атомов палладия и атомов натрия вблизи двух атомов калия приведены на рис. 1, б, г. Отчетливо видна суперпозиция статических смещений от двух примесных атомов. При симметричном расположении дефектов относительно начала координат ($[[100]]$ и $[[\bar{1}00]]$) смещения атомов никеля и натрия, как и для случая одиночной примеси, centrosymmetricны. Атом никеля, как и атом натрия, находящийся в начале координат, не смещается, при этом сами примесные атомы смещаются на 0.04 \AA для Ni-Pd и 0.18 \AA для Na-K.

Из сравнения результатов расчетов для статических смещений атомов никеля вблизи двух атомов палладия и вблизи одиночного атома палладия видно, что смещения атомов $[[-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$, $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$ в сравнении с эквивалентными им по отношению к примеси в случае одиночного дефекта атомами в узлах $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$ и $[[-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0]]$ стали заметно меньше (0.03 \AA и 0.15 \AA соответственно). В то же время смещения атомов, расположенных в узлах $[[200]]$, $[[\bar{2}00]]$, стали больше, чем смещения эквивалентных им в случае одиночной примеси атомов $[[100]]$, $[[\bar{1}00]]$ (0.27 \AA и 0.23 \AA соответственно). То есть наблюдается «интерференция» статических смещений атомов матрицы. Похожая картина наблюдается и в ОЦК решетке.

На рис. 3, б, г построены изолинии относительной интенсивности диффузного рассеяния, обусловленного наличием статических искажений, возникающих из-за присутствия двух атомов примеси вблизи узла обратной решетки $[[200]]$. Из сопоставления их с изолиниями *a, в* на этом же рисунке можно заключить, что появление второго атома примеси на небольшом расстоянии от первого приводит, во-первых, к искажению изолиний вблизи узла, и, во-вторых, к появлению дополнительных диффузных максимумов с координатами $(0.4 \ 0.1 \ 0)$, $(-0.4 \ 0.1 \ 0)$, $(0.4 \ -0.1 \ 0)$, $(-0.4 \ -0.1 \ 0)$ и $(0.4 \ 0.3 \ 0)$, $(-0.4 \ 0.3 \ 0)$, $(0.4 \ -0.3 \ 0)$, $(-0.4 \ -0.3 \ 0)$ для Ni-Pd и Na-K соответственно. За начало координат взят узел обратной решетки $[[200]]$.

Выводы

1. В рамках микроскопической теории с использованием метода псевдопотенциала вблизи одиночных примесей рассчитаны статические смещения атомов твердых растворов замещения с кубической объемно- и гранцентрированной решеткой. Использованный метод расчета позволяет вычислять статические смещения атомов матрицы твердого раствора замещения вблизи произвольной конфигурации примесных атомов.

2. Установлен неравномерный характер статических смещений атомов матрицы твердого раствора: одни атомы смещаются в направлении к примеси, другие — от примеси.

3. Вблизи примеси смещения убывают по закону, близкому к c/r .

4. Построены изолинии интенсивности диффузного рассеяния, обусловленного наличием статических искажений для случаев одной и двух примесей. Наличие второй примеси на небольшом расстоянии от первой приводит к искажению изодиффузных линий и появлению дополнительных диффузных максимумов.

Литература

1. Kanzaki H. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. **2**. С. 24.
2. Kanzaki H. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. **2**. С. 107.
3. Силонов В.М., Харламова И.В., Гениев А.Ю. Препринт физ. ф-та МГУ. 2001. № 7.
4. Begbie G.H., Born M. // Proc. Roy. Soc. 1947. **A188**. P. 179.
5. Fuks D., Dorfman S. // Phys. Rev. 1997. **B55**. P. 3461.
6. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
7. Кацнельсон А.А., Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В. Деп. ВИНТИ. М., 1984. № 4751.
8. Heine V., Abarenkov I.V. // Phil. Mag. 1964. **9**. P. 451.
9. Animalu A.O.E. // Phil. Mag. 1965. **11**. P. 379.
10. Animalu A.O.E., Heine V. // Phil. Mag. 1965. **12**. P. 1249.
11. Animalu A.O.E. // Phys. Rev. 1973. **B8**. P. 3542.
12. Силонов В.М. Деп. ВИНТИ. М., 1976. № 1171-76.
13. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977.

Поступила в редакцию
21.12.01