

用 Monte-Carlo 方法计算 $L1_2$ 结构的有序度

赵向荣 朱 静

钢铁研究总院,北京,100081

1990年1月21日收到

本文应用 Monte-Carlo 统计物理计算方法,计算了 $L1_2$ 结构有序度随温度的变化。计算中考虑了最近邻有序相互作用 J_1 和次近邻有序相互作用 $J_2 = 0, -0.3J_1, 0.3J_1$ 三种情况。计算结果显示存在有序无序一级相变,临界温度 T_c 与准化学方法等理论结果相符,同时发现次近邻有序相互作用 J_2 敏感地影响到有序无序转变温度 T_c , 为间隙原子对 $L1_2$ 结构金属间化合物塑性的作用提供了一种可能的解释。

PACC: 8130H; 0250

一、引言

晶体物质中塑性有着很大的差别,其间有极明显的规律性,如大多数化合物晶体的塑性是极差的。这有两方面的原因:一是这些晶体中原子间的键合作用有着特别明显的方向性、特异性、饱和性等共价键特征;二是因为其原子占位的高度有序结构。在导致化合物晶体脆性的机制上,二者是相辅相成的。前者的本质在于原子的外层电子结构,而有序结构同时为它的条件和结果。键合的方向性导致晶面滑移和位错运动要克服一个很高的势垒(较之相应的断裂能);有序结构使晶体的周期加长,及键合的饱和性将导致位错等缺陷的能量较之金属键晶体中大得多。

这种机制在金属间化合物中同样起着重要作用,从许多方面来看,金属间化合物是介于化合物和合金之间的物质,本质上是因为它们的键合性质介于两者之间。即便同样是金属间化合物,键合性质这种差异敏感地影响到物质的宏观性质。以 Cu_3Au 和 Ni_3Al 为例,它们都是 $L1_2$ 结构的金属间化合物,其突出的差异在于键合的特异性,更直观地讲就是 $\frac{1}{2}(V^{AA} + V^{BB}) - V^{AB}$ 不同。前者较后者特异性要小,从成键性上看, Cu 和 Au 较 Ni 和 Al 更为相近。因此 Cu_3Au 有较弱的有序结构,在低于熔点的 $405^{\circ}C$ 发生有序-无序转变,并有很好的塑性。由于金属元素的特点,在金属间化合物中键合不存在明显的固有方向性,是按下列的“因果链”:特异性 \rightarrow 有序结构 \rightarrow 方向性,因此有序是研究金属间化合物塑性的重要方面。

二、有顺序的统计物理计算方法

金属间化合物的有序结构是一个统计物理问题，结构材料多数情况下可认为是等温等容系统，平衡态是其自由能最低的状态。一方面严格的有序态是系统能量(内能)最低的状态；另一方面无序状态对应于更大的组态熵(configurational entropy)，平衡态介于二者之间。可以认为对这样一个热力学平衡态问题的计算有两种方法是颇为有效的：一是 CVM(cluster variation method)；二是 MCM (Monte-Carlo method)。

1. CVM

CVM 基于只考虑原子间近程相互作用(最近邻或第二近邻等)，选取包含了这些相互作用而又尽可能小的 cluster，体系的状态用 cluster 上的各位点被特定的原子占据之概率 $Z_{\{c\}}$ 来描述，并将体系的自由能写成 $Z_{\{c\}}$ 的函数，根据自由能取极小值的原则，解出 $Z_{\{c\}}$ 。对于 $L1_2$ ，若只考虑最近邻相互作用，可将 cluster 取成顶点分别由 4 个亚点阵格点构成的四面体，它们分别被 i, j, k, l 类原子占据，因此体系的状态可由 Z_{ijkl} 来描述^[1]。

CVM 是一种解析的方法，计算量较小，给出的结果精确，但难于处理长程和复杂的相互作用，如晶体缺陷等。

2. MCM

统计物理的 MCM 在流体、磁有序、合金相图等计算方面取得了诸多成功^[2]。它从基本的系综统计出发，物理量 $A(x)$ 的平均值为

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_x A(x) \exp[-H(x)/kT]}{\sum_x \exp[-H(x)/kT]}, \quad (1)$$

式中 x 表示微观状态， \sum_x 表示在正则系综内求和， H 为体系的 Hamiltonian， k, T 代表通常的含意。直接数值计算上面的求和显然是不可能的，进而设想在 $\{X\}$ 中等概率地选取适当数量的状态进行统计，不失为一种很好的近似。但考虑到 $\exp[-H(x)/kT]$ 因数在我们感兴趣的温度下，将在许多个数量级间变化，使得求和难以有效地进行。为此以“着重取样”(importance sampling) 代替等概率选取，设以概率 $P(x)$ 取样，可以证明^[3]

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{\sum_x A(x) P^{-1}(x) \exp[-H(x)/kT]}{\sum_x P^{-1}(x) \exp[-H(x)/kT]}. \quad (2)$$

对此有严格的数学证明，也不难直观地理解，即取样概率大的状态，对其结果加一个小小的权重(概率的倒数)，使平均结果与等概率一致。

为了得到按一定概率分布的状态集合 $\{x\}$ ，采用了无规行走(random walk)序列。一个由变换概率 $W(x_v \rightarrow x_{v'})$ 控制的无规行走，当 W 满足

$$P_{eq}(x_v) W(x_v \rightarrow x_{v'}) = P_{eq}(x_{v'}) W(x_{v'} \rightarrow x_v), \quad (3)$$

式中

$$P_{eq}(x) \propto \exp[-H(x)/kT], \quad (4)$$

所得到的序列 $\{x_v\}$ ($v = 1, 2, \dots, m$), 且 $m \rightarrow \infty$ 时, $\{x_v\}$ 中 x 出现的概率 $P(x) = P_{eq}(x)$, 这样的过程称为 Markov process 行走^[2], 将(4)式代入(2)式得

$$\langle A \rangle \approx (1/m) \sum_{v=1}^m A(x_v). \quad (5)$$

(3) 式并不能确定 $W(x_v \rightarrow x_{v'})$ 的函数形式, 通常将之取成

$$W(x_v \rightarrow x_{v'}) = \frac{\exp[-\delta H/kT]}{1 + \exp[-\delta H/kT]} \quad (6)$$

式中 $\delta H = H(x_{v'}) - H(x_v)$.

MCM 是一种更多地依赖于计算的方法, 计算量较大。且由于它模拟热力学过程, 难免有统计误差, CVM 和 MCM 在许多方面给出了相互支持的结果^[4]。MCM 的优点是对体系的 Hamiltonian 的函数形式, 没有什么限制, 原则上适用于能够对 $H(x)$ 进行数值计算的所有体系。因此特别有利于含晶界、杂质等体系的计算。本文作为最初步的工作, 给出了用 MCM 对完整 $L1_2$ 结构有序度的计算结果。

3. 二元体系的相互作用能^[6]

A, B 两类原子, i, j 格点间的相互作用能为 $V_{ij}^{AA}, V_{ij}^{BB}, V_{ij}^{AB}$, 设 C_i 为 i 格点上 B 原子的浓度 $C_i = \begin{cases} 0 & \text{A} \\ 1 & \text{B}, \end{cases}$ 则总的相互作用能

$$H = \sum_{i < j} \{(1 - C_i)(1 - C_j)V_{ij}^{AA} + [C_i(1 - C_j) + C_j(1 - C_i)]V_{ij}^{AB} + C_i C_j V_{ij}^{BB}\} + \sum_i [(1 - C_i)\mu_A + C_i \mu_B], \quad (7)$$

式中 μ_A, μ_B 为化学势, 取 $S_i = 1 - 2C_i = \begin{cases} 1 & \text{A} \\ -1 & \text{B} \end{cases}$ 代入(7)式, 并略去与 $\{S_i\}$ 无关的项

$$H' = \sum_{i < j} S_i S_j \left(\frac{V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}}{4} \right) + \sum_i S_i \left[\left(\sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}^{AA} - V_{ij}^{BB}}{4} \right) + \frac{\mu_A - \mu_B}{2} \right]. \quad (8)$$

在作正则系综统计时, 体系的成分不发生变化, $\sum_i S_i$ 为常数, 所以 $(\mu_A - \mu_B)/2$ 可以不考虑。对无缺陷且只有一类晶位的晶体才能满足 $\sum_{j \neq i} (V_{ij}^{AA} - V_{ij}^{BB})/4$ 与 i 无关的条件, 从而可略去此项。这时有效的相互作用能可写成

$$H'' = J_1 \sum_{\langle nn \rangle} S_i S_j + J_2 \sum_{\langle nnn \rangle} S_i S_j + \dots, \quad (9)$$

式中 $\sum_{\langle nn \rangle}, \sum_{\langle nnn \rangle}$ 分别代表对所有的最近邻和次近邻对求和, J_1, J_2 分别对应于最近邻和次

近邻 $(V^{AB} + V^{BB} - 2V^{AB})/4$ 的值。可以证明只考虑到次近邻的相互作用，理想的反相畴界 (APB) 能 $\varepsilon = -4J_2$ (单胞面积⁻¹)。

三、 $L1_2$ 结构的有序度定义

由于测量方法的着眼点不同，关于有序合金的有序度使用了不同的定义，尽管对此有颇为经典的定义(长程序 Bragg 和 Williams^[11]，短程序 Cowley 等人^[10,12])。就是有些计算工作使用的有序度，也因关系到对体系的不同描述方法，不能被另一些工作所通用^[9]。本文根据 MCM 的特点对 $L1_2$ 结构定义以下两个有序度参量。

1) 短程有序度 η_s

考查化学配比 $(75\%A + 25\%B)L1_2$ 严格有序结构的最近邻配置：A 原子 12 个最近邻中 $8A + 4B$ ；B 原子 12 个最近邻中 $12A$ 。取最近邻对 $S_{AB} = S_{BA} = -1$ ； $S_{AA} = S_{BB} = 1$ ； \bar{S}_{nn} 为整个体系平均于 6 个最近邻对的值。对于严格有序的体系 $\bar{S}_{nn} = 0$ ，完全无序的体系 $\bar{S}_{nn} = 1.5$ 。设 A 的浓度为 C_A 的体系，完全无序状态 $S_{nn} = 6(2C_A - 1)^2$ ；对一般的情况，定义短程有序度

$$\eta_s = 1 - \frac{\langle \bar{S}_{nn} \rangle}{6(2C_A - 1)^2}, \quad (10)$$

式中 $\langle \bar{S}_{nn} \rangle$ 代表 \bar{S}_{nn} 的系综统计平均值。这样有 $\eta_s = \begin{cases} 0 & \text{完全无序;} \\ 1 & \text{严格有序。} \end{cases}$

2) 长程有序度 η_l

化学比严格有序 $L1_2$ 结构的特点是 4 个亚点阵之一为 B 原子占据，另外 3 个均被 A 原子占据。但 B 原子究竟占据哪一个亚点阵，有 4 种情况是等价的微观状态。为此定义

$$P_B^i = P\{C_B^i\}, \quad (11)$$

式中 $P\{ \}$ 表示对 $i = 1, \dots, 4$ 各亚点阵上 B 原子浓度按大小排列，借鉴有关信息和熵的定义，取

$$\eta_l = 1 - \frac{\sum_{i=1}^4 \langle P_B^i \rangle \ln \langle P_B^i \rangle}{\sum_{i=1}^4 \langle P_{B\infty}^i \rangle \ln \langle P_{B\infty}^i \rangle}, \quad (12)$$

式中 $\langle P_{B\infty}^i \rangle$ 表示温度 $T \rightarrow \infty$ 的热力学平均值(与成分有关，由计算得到)。显然，当 $T \rightarrow \infty$ ， $\eta_l \rightarrow 0$ ，对于严格有序状态 $\langle P_B \rangle = (1, 0, 0, 0)$ ，得 $\eta_l = 1$ 。

四、计算结果与讨论

取 $L1_2$ 结构 $5 \times 5 \times 5$ 单胞共 500 原子，采用周期边界条件，用随机交换原子法从 x 给出下一个微观态 x' (从有序状态出发，经与计算温度相适应的随机交换次数，作为初始状态)。由(6)式算出 W 与随机数 R 比较，决定是否进行一次行走，并确定 x' 还是 x 计入统计^[6]。每一温度点共计算 6000 次，而取后面 5000 次的统计结果，以消除初始态带来的

影响。为了了解计算的体系大小对结果的影响，计算了 $10 \times 10 \times 10$ 单胞 4000 原子系统的两个温度点，统计的行走次数 $> 10^5$ ，得到与前者相近的结果。由于系统的增大，其状态数大为增加，统计的次数要相应地增加才有相当的统计精度。系统增大，微观态各物理量的精度会提高，以能量为例，设一个反位置缺陷的能量为 ΔE ，对于 N 原子系统最低无序态能量为 $(\Delta E/N)$ 每个原子)。

对 75% A 和 76% A 两种成分(分别见图 1 和图 2)，每种成分计算了 $J_2 = 0, -0.3J_1, 0.3J_1$ 三种相互作用。结果可见短程序随温度变化较为平缓，特别是当 η_s 降到 0.3 以下后，在大温度范围内变化很小，直到 $T = 10J_1/k$ 仍有 $\eta_s \sim 0.2$ (对大多数有序合金此温度已在其熔点以上)。这说明直到液相转变以前，还保持一定量的短程有序。

$L1_2$ 结构有序—无序转变是一级相变，其长程序随温度在相变点应有不连续变化。由于突变量较小和临界现象给计算结果造成的误差，这一点不明显。为此在图 1(c) 中给

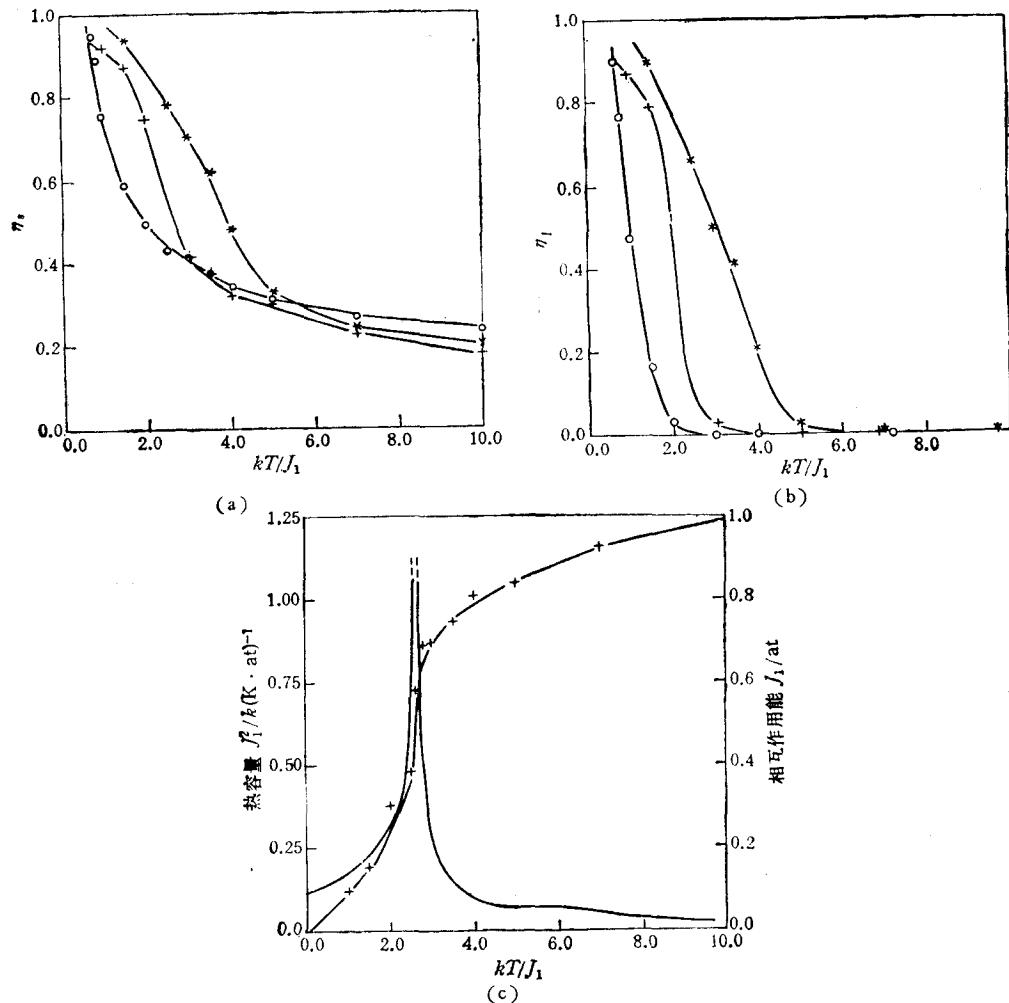


图 1(a) 75%Al $L1_2$ 结构短程序 η_s 随温度的变化
+ 为 $J_2 = 0$; * 为 $J_2 = -0.3J_1$;
○ 为 $J_2 = 0.3J_1$

图 1(c) 75%A $L1_2$ 结构相互作用及其对热容量的贡献

图 1(b) 75%Al $L1_2$ 结构长程序 η_l 随温度的变化 图注同图 1(a)

出了 75% A, $J_2 = 0$ 情况下, 相互作用能的计算结果, 并在同一张图上画出了它对热容量的贡献。热容量随温度有尖锐的峰是一级相变的重要特征, 由此定出相变温度为 $T_c \approx 2.6J_1/k$ 。关于这个问题有不少统计物理理论工作都说明一级相变的存在, 其中杨振宁用准化学方法 (quasi-chemical method) 所得的结果为 $T_c = 1.646J_1/k^{[7]}$; Bragg 和 Williams 近似为 $T_c = 3.285J_1/k^{[8]}$; Peierls 近似为 $T_c = 1.95J_1/k^{[9]}$ 。另外, Chassagne 等人^[13]用 X 射线漫散射方法对 Ni₃Al 定出的 $J_1 \approx 50\text{meV}$, 计算出的有序一无序转变温度为 1728K, 由此可得 $T_c \approx 2.99J_1/k$ 。

原子最近邻作用 J_1 决定着图中横坐标与实际温度的对应关系, 在有序度随温度的变化中起主导作用。通过对 3 种 J_2 的计算结果可以看到, 第二近邻相互作用敏感地影响到有序一无序转变温度 $\Delta T_c \sim 3J_2/k$ (当 $|J_2| < J_1/3$)。 J_2 可称作简单立方亚点阵上的有序相互作用能, $J_2 > 0$ 则能量趋于亚点阵上 A, B 原子交替出现; $J_2 < 0$ 则有利于亚点阵被单一原子占据。另一方面反相畴界能与 J_1 无关, J_2 是它的主要项。所以 J_2 对材料塑性的影响显得特别突出, 由此可以导出通过加入间隙原子的方法, 改变有效的次近邻相互作用 J_2 , 是改变材料塑性的有效途径。

为了反映反相畴界能与有序度之间的关系, 基于 $P_B = (a, b, b, b)$ 和 $P_\infty = (C_B, C_B, C_B, C_B)$ 的假设, 根据 η_1 解出 a, b 。这样的状态相当于严格有序下作

$$A \rightarrow (1-b)A + bB, \quad B \rightarrow (1-a)A + aB \quad (13)$$

的替换, 由此导出

$$V^{AA} + V^{BB} - 2V^{AB} \rightarrow (a-b)^2(V^{AA} + V^{BB} - 2V^{AB}) \quad (14)$$

因此反相畴界能可写成 $\epsilon = -4(a-b)^2J_2$ 。依照 $J_2 = -0.3J_1$ 的计算结果, 在图 3 中画出估算的反相畴界能随温度的变化。

比较 75% A 和 76% A 的计算结果, 发现 76% A 的有序一无序转变温度略低于 75% A, 76% A 的 η_s , 也较 75% A 的为低, 这些都是对提高塑性有利的。在一定程度上能够说明 Ni₃Al 等材料中, 非化学比的样品塑性较好。

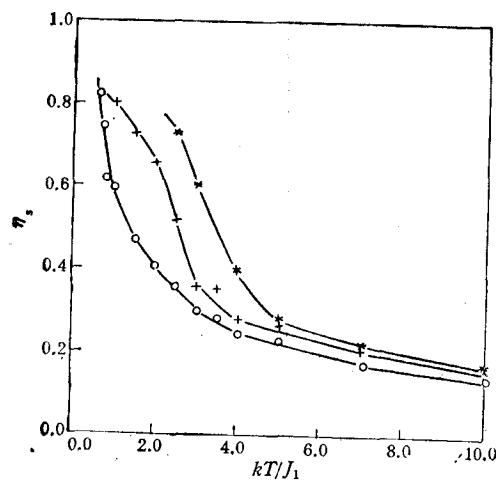


图 2(a) 76% AL1₂ 结构短程序 η_s 随温度的变化 图注同图 1(a)

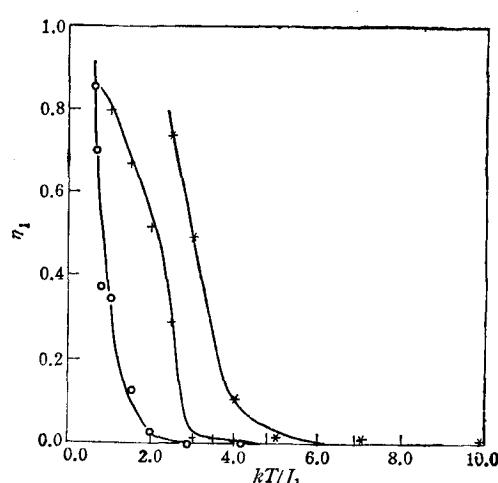


图 2(b) 76% AL1₂ 结构长程序 η_l 随温度的变化 图注同图 1(a)

五、结 论

1. 建立了用 Monte-Carlo 方法进行统计物理计算的程序 (IBM-PC FORTRAN), 通过对 $L1_2$ 结构有序度的计算实践, 证明程序正确地实现了计算方法, 所给出的结果可信。

2. 参考 Cowley, Bragg 和 Williams 有序度的经典定义, 根据 MCM 的特点, 充分利用此方法给出的信息, 定义了关于 $L1_2$ 结构的有序度参量 η_1 , η_s , 分别代表长、短程有序度。它们复合有序的概念, 对变化反映敏感, 并突出了有序度的统计物理特性。

3. 通过对有序度的计算表明, $L1_2$ 结构原子间次近邻相互作用 J_2 敏感地影响到有序无序转变温度、反相畴界能等直接与机械性能相关的量, 能够解释加入适当的间隙原予以降低有效的 J_2 (绝对值) 以提高塑性的可能性。

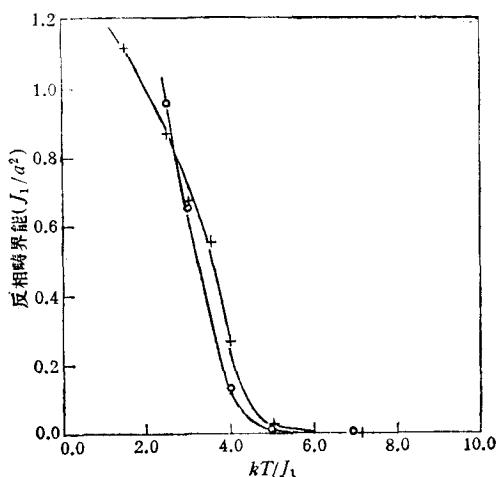


图 3 反相畴界能随温度的变化
(根据 $J_2 = -0.3J_1$ 的计算结果; 所用单位中 a 为晶格常数) + 为 75% A; o 为 76% A

- [1] J. M. Sanchez *et al.*, *Acta Met.*, **32**(1984), 1519.
- [2] K. Binder, *Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Springer Berlin, (1979).
- [3] L. D. Fosdick, *Phys. Rev.*, **116**(1959), 565.
- [4] J. M. Sanchez, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 1465.
- [5] J. M. Sanchez *et al.*, *Met. Res. Soc. Symp. Proc.*, **81**(1987), 57.
- [6] K. Binder, *Acta Met.*, **29**(1981), 1655.
- [7] C. N. Yang, *J. Chem. Phys.*, **13**(1945), 66.
- [8] W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A145**(1934), 699; **A151**(1935), 540; **A152**(1935), 231.
- [9] R. Peierls, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**(1936), 207.
- [10] J. Cowley, *Phys. Rev.*, **77**(1950), 669.
- [11] W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A145**(1934), 669.
- [12] H. A. Bethe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A150**(1935), 552.
- [13] F. Chassagne *et al.*, *Acta Met.*, **37**(1989), 2329.

CALCULATION OF ORDERED PARAMETERES IN $L1_2$ STRUCTURE BY MONTE-CARLO METHOD

ZHAO XIANG-RONG ZHU JING

Central Iron and Steel Research Institute, Beijing, 100081

(Received 21 January 1990)

ABSTRACT

The calculation of order parameteres with variant temperature in $L1_2$ structure has been carried out in this work by means of Monte Carlo method statistical physics. The order interaction of the nearest neighbour J_1 and three kinds of order interaction of next nearest neighbour $J_2=0, -0.3J_1$ as well as $0.3J_1$ were considered in this calculation. The results show that the calculation value of the critical temperature T_c (order-disorder transition temperature) of the first order phase transformation is in good agreement with that obtained by some other theories, such as quasi-chemical method; and T_c is sensitively affected by J_2 , that may be regarded as an interpretation about the action of interstitial atoms in $L1_2$ structure.

PACC: 8130H; 0250

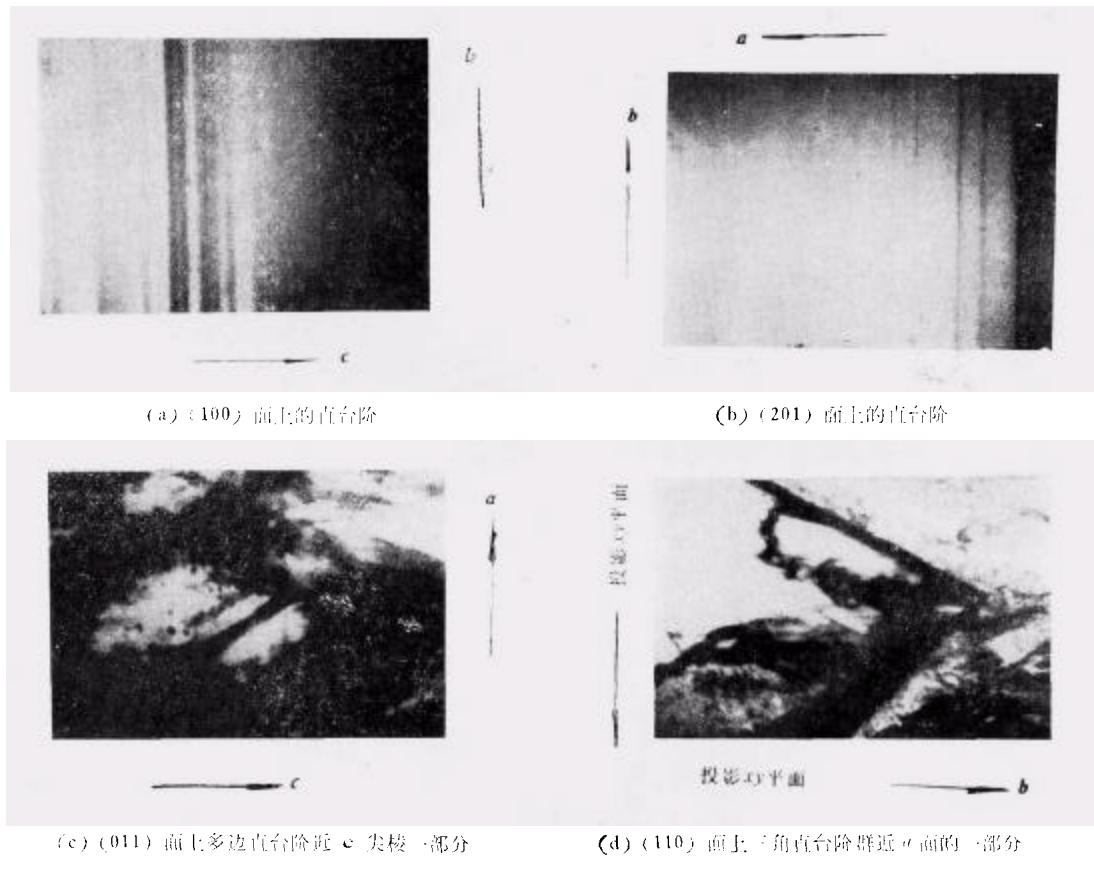


图 2 熔盐 KTP 晶体各晶面的表面形态

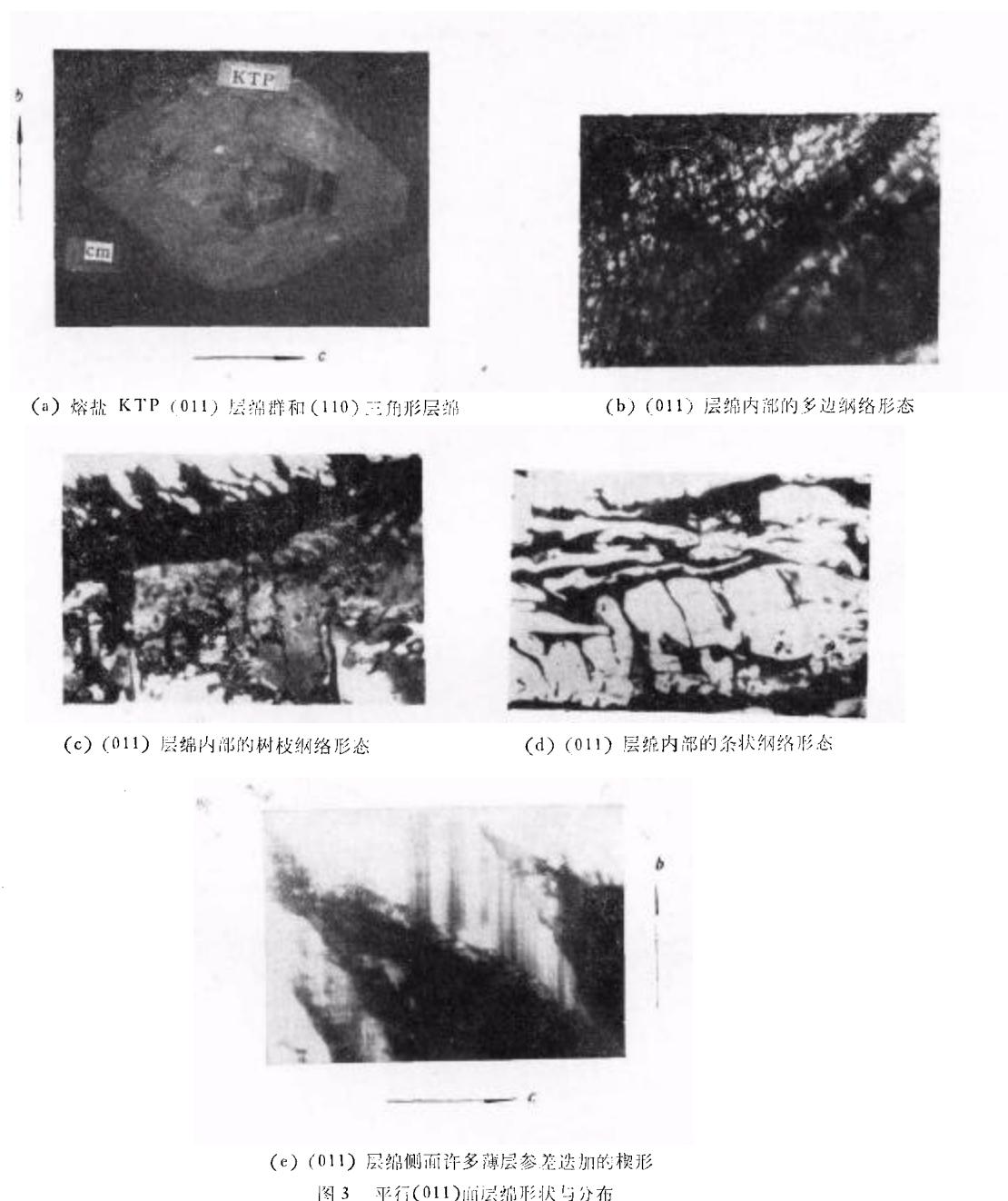
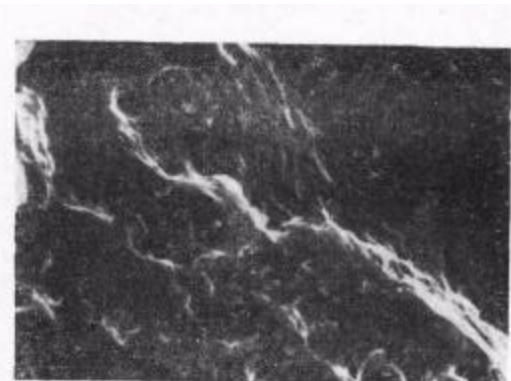


图 3 平行(011)面层绵形状与分布



(a) 扫描电子显微镜观察层绵内部高度不均匀图象一



(b) 扫描电子显微镜观察层绵内部高度不均匀图象二

图4

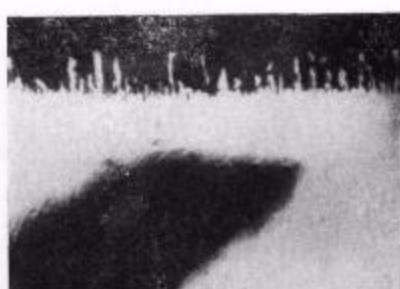


图5 (110)层绵靠近(100)晶面的穗状边和斜靠(011)层绵的楔状边



图 6 (110) 后期层绵有断续凹凸条纹的扫描电子显微镜像

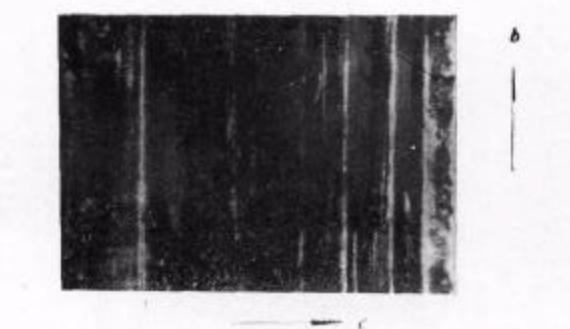


图 7 (201) 阶梯状层绵

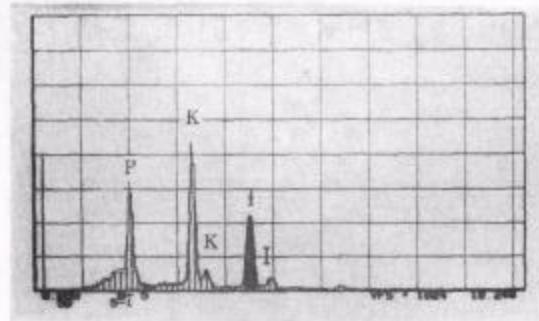


图 8 层绵扫描电子显微镜的能谱图

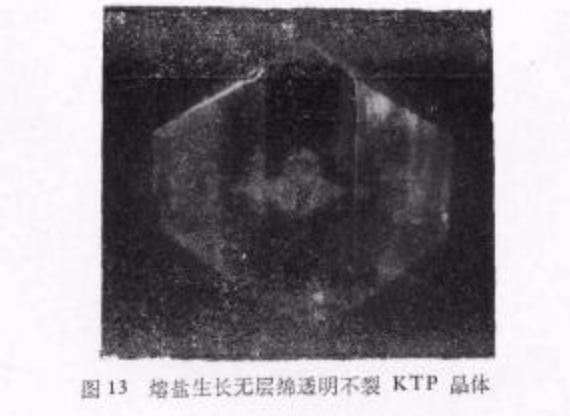


图 13 熔盐生长无层绵透明不裂 KTP 晶体

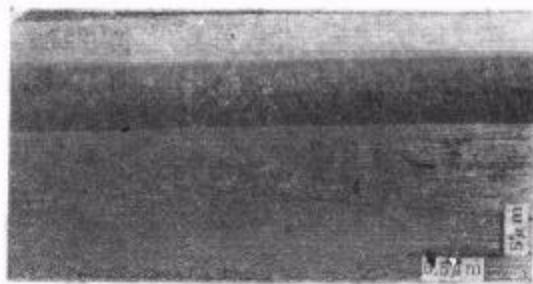


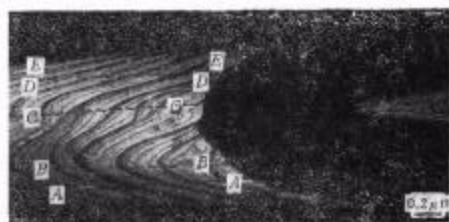
图 1 铂单晶(111)面上的生长台阶 箭头指出了一个很小的原子平台



图 2 小面边缘非均匀分布的台阶



(a) 高度较大的高台



(b) 高度较小的高台



(c) 示意图

图 3 不同高度上出现(111)小面所形成的高台



(a) 螺型位错滑移留下的痕迹 AA' , BB' , A , B 为螺型位错的露头点, 箭头标出了刀型位错露头点



(b) 螺型位错从 A 滑移到小角晶界 A' 处, 形成滑移台阶 AA' , BB' 为小角晶界



(c) 刃型位错滑移留下的痕迹, 箭头标出了刃型位错的原始位置

图 4 (111) 小面上的滑移台阶