

二元晶体中缺陷所引起的位移畴

杨 正 举

(南京大学物理系)

1982年9月9日收到

提 要

借助于应变晶体的弹性偶极子模型,把二元晶体中的每一个原子都视为一弹性偶极子。它们有不同的等效偶极矩,在晶体内其他强内应力源,如位错、包裹物等所产生的应力场中受到不同的作用力,因而产生不同的位移,形成了不同形状的畴。它决定于永久偶极矩及感生偶极矩的相对大小和内应力源所产生的应力场的分布。本文分别给出了二元晶体中在刃位错、螺位错、包裹物和挤列等的应力场作用下出现的畴图样。它们呈各种形式排列的花瓣状图形。在适当的条件下,它们可以被观察到。结果还表明了压力对相变的影响。

一、引 言

过去,在以连续弹性理论讨论晶体中缺陷的性质时,即使晶体是由两种或两种以上的原子所组成,也不考虑由于原子不同而来的微观不均匀性所引起的效应。但此时,缺陷的引入常会引起某些重要现象的出现。如在铌酸钡钠及铌酸锂晶体中的刃位错及包裹物周围观察到有铁电畴图样存在^[1],就是一个证明。

显然,这一类问题的点阵静力学^[2-4]计算,由于其过分繁复还不可能,但可借助于应变晶体的弹性偶极子模型^[5]研究之。把二元晶体中的每一个原子都视为一力偶极子^[6,7],但不同原子具有不同的等效偶极矩,它们在其它缺陷所产生的应力场中将受到不同的力而产生相对位移,而可能导致“位移畴”图样的出现。本文将依据这一模型给出在几种有较大强度的缺陷的周围可能出现的位移畴的图样。可以相信,这一类问题的研究不仅对缺陷本身,而且对缺陷和相变之间的交互作用问题的了解也是有帮助的。

二、理 论 计 算

设晶体为由两种原子或原子集团 A 及 B 所组成。(对于原子集团,如原子组成的四面体,八面体等,则认为其中原子的相对位置保持固定,作为一个整体参与晶体中的某些过程。某些铁电晶体常发生这样的情况。)它们具有不同的半径和弹性性质。考虑在缺陷所产生的应力场中(认为此应力场与晶体是由单一元素组成时完全相同)由于介质存在的

1) 李齐,全国固体中缺陷学术讨论会报告,1979年4月,南京。

这种微观不均匀性所造成的影响, 可以写出 A, B 两原子的等效偶极矩为^[6]

$$p_{ij}^A = \tilde{p}_{ij}^A + (\alpha^A - 1)Q^A\sigma_{ij}. \quad (1)$$

原子 B 的式子, 把角标 A 改为 B 即可, 下同. 其中两项分别是原子的永久偶极矩和感生偶极矩, 各量的意义同文献 [5]. 显然, A, B 原子的偶极矩的数值一般较小, 只在近程内才相互影响. 而当缺陷对微观不均匀性所产生的影响能被观察到时, 它应为有较大强度的缺陷如位错、包裹物等. 故在计算中不考虑 A, B 偶极子间的相互作用, 以及它们对强应力源的弛豫作用. 故 Kröner 公式^[8]的修正形式^[5]可以化简, 给出原点的缺陷与 $\mathbf{r}$ 点的偶极子 A 间的互作用能为

$$U_A = - \sum_{ij} E_{ij}(\mathbf{r}) \left[\tilde{p}_{ij}^A + \frac{1}{2} (\alpha^A - 1) Q^A \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \right]. \quad (2)$$

因为永久偶极矩只决定于该原子和基底的固有性质, 故偶极子 A 所受的力为

$$\mathbf{F}_A = \sum_{ij} \tilde{p}_{ij}^A \nabla E_{ij}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (\alpha^A - 1) Q^A \nabla \sum_{ij} E_{ij}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

在缺陷附近的某一区域内, 在此力的作用下, 偶极子 A, B 要发生相对于它们是相同原子时所处的位置的位移. 此位移不大, 可认为它与原子所受的力成正比. 这样产生了 A, B 原子间的相对位移, 而产生了某种“极化”现象. 这样, 在缺陷附近的原子组态将与远离缺陷区域的原子组态不同. 我们称 A, B 原子发生了较大相对位移的区域为“位移畴”.

下面具体地分析一下(3)式所给的结果:

1. 若 A, B 偶极子等效偶极矩的相差主要来自于永久偶极矩的不同, 即 A, B 两原子半径等差异较大, 而弹性性质的差异较小. 此时, 引起 A, B 原子相对位移的力主要来自于(3)式中的第一项. 忽略第二项, 则 A, B 原子的相对位移为

$$\Delta \mathbf{r}_{\text{para}} = K \Sigma (\tilde{p}_{ij}^A - \tilde{p}_{ij}^B) \nabla E_{ij}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

K 为一常数. 即得顺弹性等位移面满足如下方程:

$$\Sigma (\tilde{p}_{ij}^A - \tilde{p}_{ij}^B) \nabla E_{ij}(\mathbf{r}) = \text{常数}. \quad (5)$$

在通常情形下, $\tilde{p}_{ij}^A$ 及 $\tilde{p}_{ij}^B$ 各向同性, 即 $\tilde{p}_{ij}^A = p_A \delta_{ij}$, $\tilde{p}_{ij}^B = p_B \delta_{ij}$, 则(5)式化为

$$\nabla \Sigma E_{ii}(\mathbf{r}) = \text{常数}. \quad (6)$$

在偶极子不是对称中心时, 其偶极矩的非对角成分也常为零^[6], 则在上式各项前加一系数即可.

2. 若 A, B 偶极子等效偶极矩的相差主要来自于感生偶极矩, 或者, 由于缺陷所产生的应力场的特点, 它与永久偶极矩的相互作用项为零. 此时, A, B 两原子相对位移的主要贡献来自于(3)式中的第二项:

$$\Delta \mathbf{r}_{\text{dia}} = K' [(\alpha^A - 1)Q^A - (\alpha^B - 1)Q^B] \nabla \Sigma E_{ij}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

K' 为一常数. 即得介弹性等位移面满足如下方程:

$$\nabla \Sigma E_{ij}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}) = \text{常数}. \quad (8)$$

三、应 用

上面给出了等位移面的方程式. 现在来看对于几种经常出现的缺陷, 其周围的位移

畴花样。虽然缺陷周围的应力场可以使 A, B 原子的相对位移沿着各个方向发生,但以下我们假定只有某一定方向的相对位移可以诱导晶体结构发生某种变化,而产生可以被观察到的畴图样,其它方向的位移则否。我们把这个方向称为晶体的极化方向。所以,下面给出的畴图样是对应于某一定方向的极化。此时,等位移面成为等极化面,位移畴表现为极化畴了。

1. 刃位错周围的位移畴图样

设在介质中沿 z 轴有一刃位错,由熟知的应力场的表示式^[9],容易得到

$$\Sigma E_{ii} = 2A_1(2\nu - 1)\frac{y}{r^2}, \quad \Sigma \sigma_{ij}E_{ij} = -4A_1^2\frac{\mu\nu y^2}{r^4} + 2A_1^2\frac{\mu}{r^2},$$

其中 $r^2 = x^2 + y^2$, $A_1 = b/4\pi(1 - \nu)$, b 为 Burgers 矢量, ν 为泊松比, 下面我们取 $\nu = 1/3$. 由此可以得到

1) 顺弹性位移畴图样 由(6)式,得到

(1) 当极化方向与刃位错的 Burgers 矢量平行时,其等极化面方程为

$$\frac{xy}{r^4} = c \text{ 或 } r = c\sqrt{\sin 2\theta}.$$

畴图样见图 1.

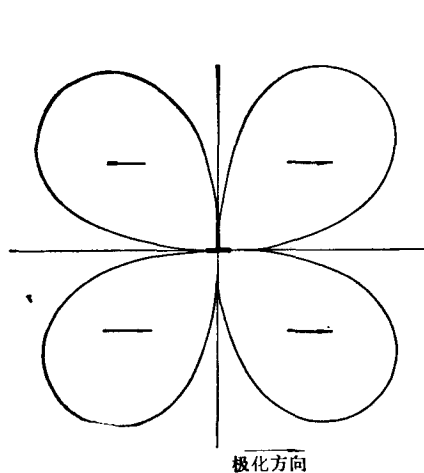


图 1 刃位错周围的顺弹性极化畴图样
极化方向与 Burgers 矢量平行

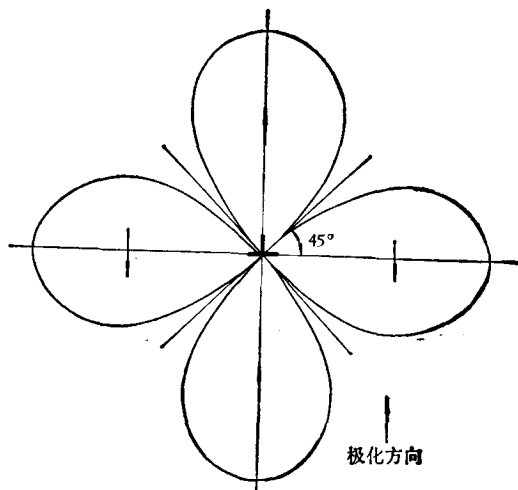


图 2 刃位错周围的顺弹性极化畴图样
极化方向与滑移平面垂直

(2) 当极化方向与刃位错的滑移平面垂直时,其等极化面方程为

$$\frac{x^2 - y^2}{r^4} = c \text{ 或 } r = c\sqrt{\cos 2\theta}.$$

畴图样见图 2.

2) 介弹性位移畴图样 由(8)式,得到

(1) 当极化方向与刃位错的 Burgers 矢量平行时,其等极化面方程为

$$\frac{x(y^2 - 3x^2)}{r^6} = c \text{ 或 } r = c[(1 + 2\cos 2\theta)\cos\theta]^{\frac{1}{3}}.$$

畸图样见图 3.

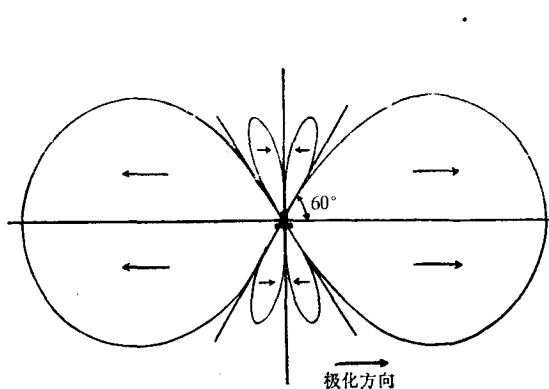


图 3 刃位错周围的介弹性极化畸图样
极化方向与 Burgers 矢量平行

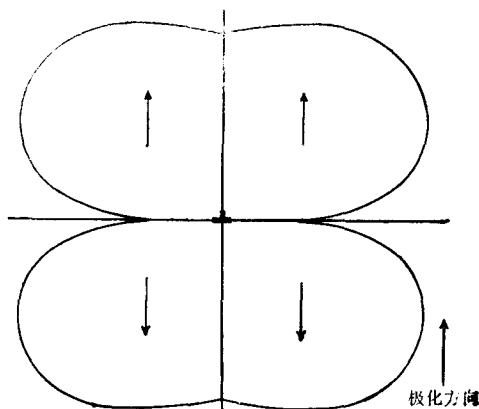


图 4 刃位错周围的介弹性极化畸图样
极化方向与滑移面垂直

(2) 当极化方向与刃位错的滑移面垂直时, 其等极化面方程为

$$\frac{y(5x^2 + y^2)}{r^6} = c \text{ 或 } r = c[\sin\theta(5 - 4\sin^2\theta)]^{\frac{1}{3}}.$$

畸图样见图 4.

2. 螺位错周围的位移畸图样

设在介质中沿 z 轴有一螺位错, 由螺位错的应变场公式^[10], 有

$$\Sigma E_{ii} = 0, \Sigma \sigma_{ij} E_{ij} = 2\mu \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{r^2}.$$

因此, 偶极子的永久偶极矩的差异不在螺位错周围产生位移畸. 若其周围有畸结构出现, 则为由 A, B 偶极子的感生偶极矩的差异所引起. 无论极化方向如何, 只要其垂直位错线, 其等极化面方程为

$$\frac{x}{r^4} = c \text{ 或 } r = c(\cos\theta)^{\frac{1}{3}}.$$

畸图样见图 5.

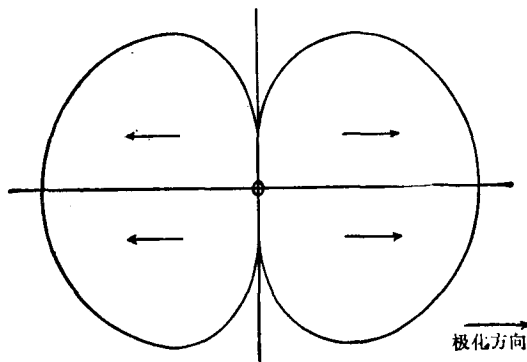


图 5 螺位错周围的介弹性极化畸图样

3. 包裹物周围的位移畸图样

对于各向同性介质中的球形包裹物, 相当于一大强度的各向同性的力偶极子. 由文献[5]中的(11)式, 可以算得偶极矩为 $p_{ij} = p\delta_{ij}$ 的力偶极子所产生的应变场, 而得到

$$\Sigma E_{ii} = 0, \Sigma \sigma_{ij} E_{ij} = 6A_2^2 \mu \left[\frac{1}{r^6} + \frac{9(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2)}{r^{10}} \right],$$

其中 A_2 是与偶极矩强度 p 及介质的弹性常数有关的量. 因此, 偶极子的永久偶极矩的差异不在包裹物的周围产生位移畸. 若在其周围有位移畸出现, 则为由 A, B 偶极子的介弹性质的差异所引起. 由上式及(8)式, 可以得到无论晶体的极化方向如何, 包裹物周围的等极化面方程为

$$\frac{x}{r^{12}} [-x^4 - 15(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) + 3(y^2 + z^2)r^2] = c.$$

若取例如 $z = 0$, 则得到在此截面上的畸图样由

$$\frac{x}{r^{12}} [-x^4 + 2y^2 - 14x^2y^2] = c$$

或

$$r = c [\cos\theta(-13 - 6\cos^2\theta + 15\cos^22\theta)]^{\frac{1}{7}}$$

所决定. 结果如图6所示.

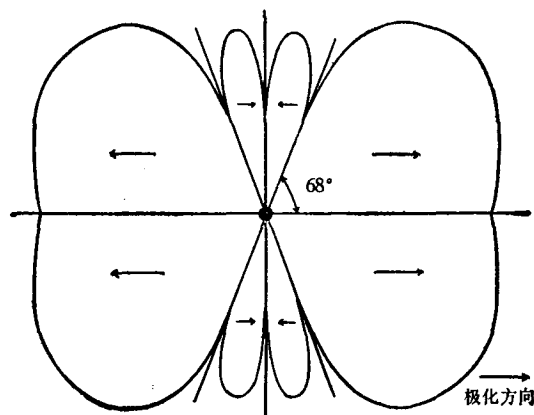


图6 包裹物周围的介弹性极化畸图样

4. 挤列周围的位移畸图样

受有辐照的晶体产生的原子挤列, 是又一种强度较大的线缺陷. 这种线缺陷可以用一只有对角元素成分的偶极矩张量近似地模拟之^[10]. 若我们忽略两个较小的成分, 只保留一个最大的元素, 即以单一成分的力偶极子 p_{11} 近似代表挤列的特征. 则由文献[5]中的(11)式, 可以求得

$$\Sigma E_{ii} = \frac{1}{r^3} - \frac{3x^2}{r^5}.$$

由于计算过于繁复, 不再计算 A, B 原子感生偶极矩的差异所引起的位移畸. 由(6)式, 可以得到

1) 当极化方向与挤列存在的方向一致时, 在挤列周围的顺弹性极化畴的等极化面方程为

$$\frac{-3x}{r^5} + \frac{5x^3}{r^7} = c \text{ 或 } r = \left[\frac{3}{5} \cos \theta + \cos 3\theta \right]^{\frac{1}{4}}.$$

畴图样见图 7.

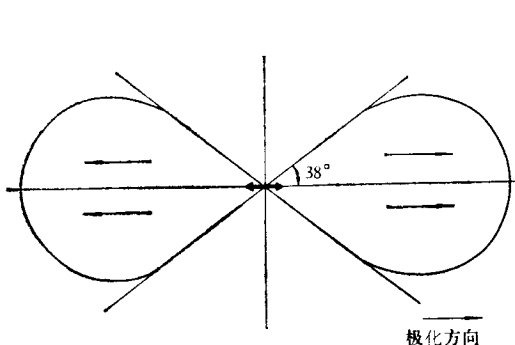


图 7 挤列周围的顺弹性极化畴图样
极化方向与挤列存在的方向一致

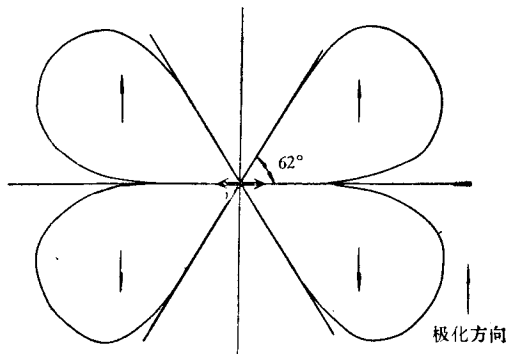


图 8 挤列周围的顺弹性极化畴图样
极化方向与挤列存在的方向垂直

2) 当极化方向与挤列存在的方向相垂直时, 在挤列周围的顺弹性极化畴的等极化面方程为

$$\frac{-y}{r^3} + \frac{5x^2y}{r^7} = c \text{ 或 } r = c \left[\frac{1}{5} \sin \theta + \sin 3\theta \right]^{\frac{1}{4}}.$$

畴图样见图 8.

四、讨 论

以上对几种有较大强度的缺陷给出了其周围可能出现的顺弹性和介弹性位移畴的图样. 当原子的等效偶极矩的永久的及感生的成分具有同等的重要性时, 则应将相应的图形按比例叠加. 对于挤列, 当它的偶极矩张量有一个以上的对角成分时, 位移畴也可以利用图 7 及图 8 的结果直接叠加得到.

如上所述, 在二元晶体中的缺陷的周围有可能出现位移畴. 如对铁电晶体, 当晶体处于高温顺电相时, 正负离子的相对位移可以导致电极化现象. 若位移较大而晶体温度又不太高时, 则可导致铁电相的出现而被观察到. 若晶体的温度较高或位移较小, 则此相对位移可能只形成一小的弱极化区域. 但当晶体的温度降低到相变点以下时, 它可以成为铁电相的诱发核心, 而在缺陷周围形成铁电畴并被观察到.

李齐等对铁电晶体中缺陷的实验观察发现, 对铌酸钡钠, 在刃位错及包裹物周围分别有图 3 及图 6 所示形状的极化畴 (但二者都没有中间部分的四小瓣极化区域). 对铌酸锂, 在刃位错周围看到有图 1 或图 2 所示的四花瓣状的极化畴, 但没有看到在包裹物的周围有任何形状的畴图样出现, 如在铌酸钡钠中所看到的.

上述结果可由缺陷的力学效应给予解释. 首先, 本文计算给出的缺陷周围的畴图样

与实验结果基本一致。同时,对铌酸钡钠,在刃位错附近的观察结果表明介弹效应有较大的重要性,则在包裹物附近应有图 6 形状的极化畴存在。对铌酸锂,在刃位错附近的观察结果表明顺弹效应是主要的,则应在包裹物附近看不到(或只有很弱的)畴图样。这些又都与实验结果一致。至于实验中没有看到有图 3 及图 6 中所示的中央部分的四小瓣极化畴,可以由畴的界面能来解释¹⁾,这在本文的计算中是完全忽略了。同样,在图 6 所示的图形中,两侧的畴界应略向外突出。这样,实验结果得到了合理解释。

容易表明,缺陷在其周围产生的正负离子的不均匀的相对位移本身并不能引起电极化畴的出现。但电极化畴是否可能是带电缺陷的静电效应所引起?实际上,假如缺陷的静电效应是主要的,则由带电缺陷电荷分布的对称性,缺陷周围的畴图样应呈二花瓣状(一个方向极化)或四花瓣状(两个方向极化),且各畴的极化方向在互相垂直的矢径方向上,如图 9。对于铌酸锂,它只有一个极化方向,这就难以解释为什么在刃位错的周围有四花瓣的畴图样,而每个畴又不是在矢径方向极化而是正、负相间,以及为什么在包裹物的周围看不到有畴图样存在等实验结果^[1]。这表明,畴的出现不是静电效应所引起。可能这是由于^[11]离子所组成的晶体中的位错也有的是不带电的,而带电的位错则常常由于高价离子的吸附而使静电场不强且在短距离内即被屏蔽所致。

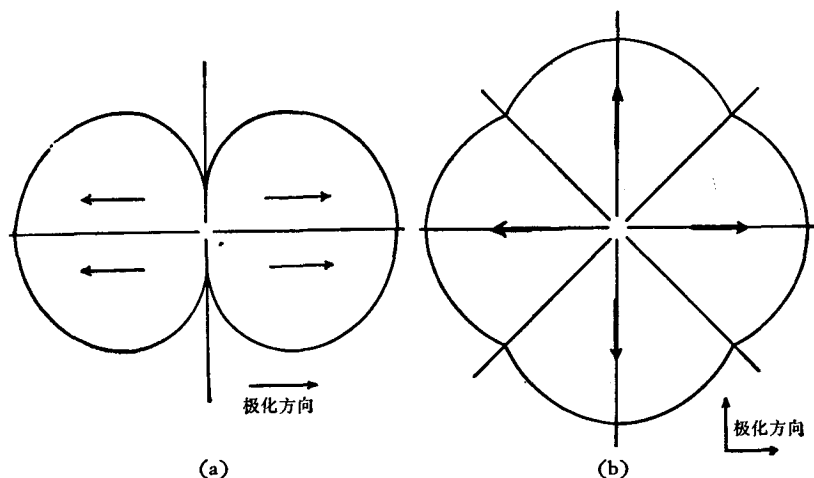


图 9 刃位错及包裹物的静电场所产生的电极化畴的图形

(a) 只存在一个极化方向; (b) 存在有两个极化方向

但静电效应必然存在,李齐等人所观察到的铁电畴较大可能是力学效应诱发了铁电畴核心,而静电效应则使其加强和扩大。在铁电相变点以下,更是如此。还需要说明,虽然本文的计算结果不依赖于具体的晶体结构,但由于采用的模型比较简单,所以本文仅试图把李齐等人的实验结果作为本文提出的缺陷引起位移畴这一机制的一个可能的例证。可以注意到,在某些金属和合金中可以发生马氏体相变^[12]、 ω 相变^[13],以及一些非导体晶体可以发生铁扭曲型相变^[14],它们都是位移型相变,在适当条件下,也有可能在其中大缺陷附近观察到这样的畴图样。

近来,大量的实验事实表明了外应力对相变的影响^[15]。本文在理论上从一个方面给

1) 张杏奎,全国固体中缺陷学术讨论会报告,1979年4月,南京。

予了说明. 本文表明了应力场可以导致位移畴, 这进而表明了应力场可以造成或压抑新相的出现. 或者, 可以导致一些小区域的形成, 而这些小区域可以作为其后发生相变的核, 即所谓胚芽或先驱核. 也许这对于相变与缺陷间的交互作用问题的研究不是没有意义的.

作者谨对冯端教授的指导, 张杏奎、李齐等同志的有益的讨论和李齐同志提供新的实验结果, 致以衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] 李齐、冯端, 中国科学, (8)(1980), 740.
- [2] J. R. Hardy, *Phys. Chem. Solids*, 15(1960), 39.
- [3] J. R. Hardy, *Phys. Chem. Solids*, 23(1962), 113.
- [4] J. R. Hardy and A. B. Lidiard, *Phil. Mag.*, 15(1967), 825.
- [5] 杨正举, 物理学报, 32(1983), 1416.
- [6] U. Dehlinger und E. Kröner, *Z. Metallkunde*, 51(1960), 457.
- [7] E. Kröner, Theory of Crystal Defects, Proceedings of the Summer School held in Hrazany, (1964), p. 215.
- [8] E. Kröner, *Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen*, Berlin, Springer-Verlag, (1958).
- [9] F. R. N. Nabarro, Theory of Crystal Dislocations, Oxford, The Clarendon Press, (1967).
- [10] W. Schen, W. Frank and H. Kronmüller, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 82(1977), 523.
- [11] R. W. Whitworth, *Adv. in Phys.*, 24(1975), 203.
- [12] N. Nakanishi, *Progress in Material Science*, 24(1979), 145.
- [13] A. Prasetyo, F. Reynaud and H. Warlimont, *Acta Met.*, 24(1976), 1009.
- [14] B. Dorner, Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering, Eds. S. W. Lovesey and T. Springer, (1977), p. 127.
- [15] G. A. Samara, *Ferroelectric*, 20(1978), 87.

THE DISPLACEMENT DOMAINS CAUSED BY DEFECTS IN BINARY CRYSTALS

YANG ZHENG-JU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

By using the elastic dipole model of strained crystals, we regard every atom in a binary crystal as an elastic dipole, which has various effective moment. On various kinds of atoms, different force will be acted by the stress field due to other stronger internal stress sources such as dislocation, inclusion, etc. Thus different displacement will take place and some domains of various shape depending on the relative magnitude of permanent moment and induced moment will form. In the present paper, the domain patterns produced by internal stress field of edge dislocation, screw dislocation, inclusion and crowdion are obtained by calculation, they look like rosettes. Under proper condition the patterns of these domains might be observed. The result also shows the effect of pressure on phase transition.