

用原子集团的有序-无序相变理论研究 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统的非晶相形成

王 强

顾秉林 朱嘉麟

(清华大学材料工程系)

(清华大学物理系)

张 孝 文

(清华大学材料工程系)

1988年5月23日收到

借助 Kikuchi 四面体原子集团变分方法, 引入二体相互作用参量, 讨论了 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 合金 fcc 结构的相图, 并估算了在相变区中系统晶格常数的变化, 指出非晶相的形成是由于晶格畸变的结果。

一、引 言

Kikuchi 等人在 70 年代提出原子集团变分方法^[1], 并取最近邻相互作用近似给出了 fcc 结构的 Au-Cu 系统相图。以后在 Kikuchi 原子集团变分方法的基础上, Sanchez 和 R_{aci} 等人又相继引入第二近邻相互作用^[2,3] 和三体相互作用^[4]。虽然多体相互作用这一概念引入到原子集团变分方法中来早在 Kikuchi 之前就已提出^[5], 但没有给出明确的表达式, 即便是唯象的参数表示。最近, Freeman 等人^[6]在 Pd-V 系统中利用组份波方法计算了各级多体相互作用。虽然对不同的系统和组分配比计算结果会不同, 但可以肯定的是, 四体相互作用比二体, 和三体作用都弱得多, 即是说, 利用原子集团方法和二体相互作用参量来讨论某些合金系统的相变问题是足够的。Monte-Carlo 方法的计算结果也证实了这一点^[7-9]。

Kikuchi 在计算 fcc 结构的合金系统相图时, 分成了三种独立的 AB 和 A_3B 有序相及无序相来考虑, 对不同的相利用不同的迭代方程计算出每一相对应应的自由能, 从自由能极小来得到相图。为了明确地给出 fcc 结构系统长程序参量随温度和组份的变化, 本文基于 Kikuchi 原子集团变分方法和二体相互作用参量, 在定义了六个独立的序参量后, 建立了统一的迭代方程。在不同的温度和组份下进行迭代, 给出六个序参量的变化情况。由此, 可判断系统所处的相似及相变。

新近, $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统在 $x = 0.55$ 附近时的非晶化相变和准晶相变已经发现^[10,11]。作为对理论计算的检验, 把上面介绍的方法应用到此系统中, 发现理论结果与实验很好地符合, 并从理论上证实了在相变区中系统的晶体结构发生严重的畸变, 估算了晶格常数的变化。

二、方 法

当 $x \leq 0.7$ 时, $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统处于 fcc 结构^[12], 把 fcc 格子分成四套等价的简单立方格子 A, B, C 和 D (见图 1(a)). 这四套等价格子组成 fcc 结构, 并假设在温度和组份变化过程中, 此 fcc 结构始终不变, 变化的是 Fe 或 Cu 在 A, B, C 和 D 四套格子上的占据几率.

A, B, C 和 D 组成四面体集团, 见图 1(b), 集团上的每一占据位置用 $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$ 和 $\times$ 标记, 每一占据位置可被 Fe 或 Cu 占据, 这样总共有 16 种占据形式, 其出现的几率定义为 w_{ijkl} (其中, i, j, k, l 取 1 (代表 Fe) 或 -1 (代表 Cu)), 同时定义原子集团中的点几率 P_i 和对几率 x_{ij}

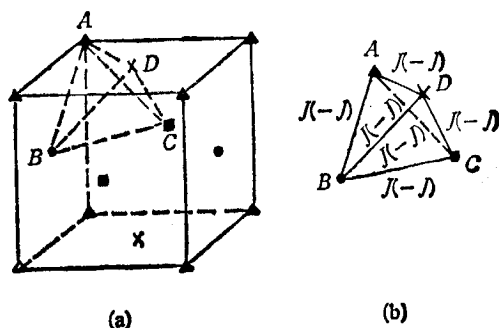


图 1 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统在 $x \leq 0.7$ 时的 fcc 结构

(a) 系统分成四套简单立方格子 (b) 由每一子格子的等价点组成的四面体原子集团

$A(\blacktriangle), B(\bullet), C(\blacksquare)$ 和 $D(\times)$

P_i 在原子集团中的某一点上 Fe 或 Cu 占据的点几率, 有四种情况: P_i^A, P_i^B, P_i^C 和 P_i^D ;

x_{ij} 在原子集团中的某两点上 Fe 或 Cu 占据的对几率, 有六种情况: $x_{ij}, x_{ik}, x_{il}, x_{jk}, x_{jl}$ 和 x_{kl} .

它们满足如下的关系:

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_{jkl} w_{ijkl}, \quad P_j = \sum_{ikl} w_{ijkl}, \\ P_k &= \sum_{ijl} w_{ijkl}, \quad P_l = \sum_{ijk} w_{ijkl}; \\ x_{ij} &= \sum_k w_{ijk}, \quad x_{ik} = \sum_l w_{ijl}, \quad x_{il} = \sum_k w_{ijk}, \\ x_{jk} &= \sum_l w_{ijl}, \quad x_{jl} = \sum_k w_{ijk}, \quad x_{kl} = \sum_{ij} w_{ijkl}, \\ 1 &= \sum_{ijkl} w_{ijkl}. \end{aligned}$$

设当相同原子处于近邻时, 其相互作用为 J ; 当不相同原子处于近邻时, 其相互作用

为 $-J$ 。这样, 所考虑的原子集团的能量为^[13]

$$E_{ijkl} = -J_0 + J/2(\sigma_i\sigma_j + \sigma_i\sigma_k + \sigma_i\sigma_l + \sigma_j\sigma_k + \sigma_j\sigma_l + \sigma_k\sigma_l),$$

式中 $\sigma_i = 1, \sigma_{-i} = -1$ 。

整个系统是由 N 个这样的原子集团组成的, 所以系统内能为

$$E = N \sum_{ijkl} E_{ijkl} w_{ijkl};$$

系统熵为^[1]

$$S = k \ln [\{P_{\text{site}}\}_N^6 N! \{\text{Tetrahedron}\}_N^{-2} \{P_{\text{oint}}\}_N^{-3}].$$

利用斯特令公式, Grand 势 $G = E - TS - \mu N_A$ 可写为

$$\begin{aligned} \phi \equiv \beta G/N &= \beta \sum_{ijkl} E_{ijkl} w_{ijkl} \\ &+ \frac{5}{4} \left[\sum_i \mathcal{L}(P_i) + \sum_j \mathcal{L}(P_j) + \sum_k \mathcal{L}(P_k) + \sum_l \mathcal{L}(P_l) \right] \\ &- \sum_{ij} \mathcal{L}(x_{ij}) - \sum_{ik} \mathcal{L}(x_{ik}) - \sum_{il} \mathcal{L}(x_{il}) \\ &- \sum_{jk} \mathcal{L}(x_{jk}) - \sum_{jl} \mathcal{L}(x_{jl}) - \sum_{kl} \mathcal{L}(x_{kl}) \\ &+ 2 \sum_{ijkl} \mathcal{L}(w_{ijkl}) + 1 - \frac{1}{4} \beta \mu \sum_{ijkl} a_{ijkl} w_{ijkl} \\ &+ \beta \lambda \left(1 - \sum_{ijkl} w_{ijkl} \right). \end{aligned}$$

系统稳定的态应该是 ϕ 取极小的态, 因此 ϕ 对 w_{ijkl} 的微分取零, 可得几率迭代方程

$$w_{ijkl} = \exp(\beta \lambda / 2) \cdot \exp(\beta \mu a_{ijkl} / 8) \cdot \exp(-\beta \varepsilon_{ijkl} / 2) \cdot (x_{ij} x_{ik} x_{il} x_{jk} x_{jl} x_{kl})^{1/2} \cdot (P_i P_j P_k P_l)^{-5/8},$$

式中 μ 为化学势, a_{ijkl} 取如下形式:

$$a_{ijkl} = \begin{cases} 0 & i = j = k = l = 1; \\ 1 & i, j, k, l \text{ 中有一个为 } -1; \\ 2 & i, j, k, l \text{ 中有二个为 } -1; \\ 3 & i, j, k, l \text{ 中有三个为 } -1; \\ 4 & i = j = k = l = -1. \end{cases}$$

当 Fe 或 Cu 在原子集团内的每一格点上占据几率相等时, 定义为无序态 $M = 0$; 当这种占据几率不相等时, 定义为有序态 $M \neq 0$ 。定义如下六种序参量:

$$\begin{aligned} M_1 &= |P_1^A - P_1^B|; \quad M_2 = |P_1^A - P_1^C|; \\ M_3 &= |P_1^A - P_1^D|; \quad M_4 = |P_1^B - P_1^C|; \\ M_5 &= |P_1^B - P_1^D|; \quad M_6 = |P_1^C - P_1^D|. \end{aligned}$$

对于无序态: $M_1 = M_2 = M_3 = M_4 = M_5 = M_6 = 0$; 对于 XY 有序态: $M_2 = M_3 = 0, M_1 = M_4 \neq 0, M_5 = M_6 \neq 0$; 对于 X_3Y (或 XY_3) 有序态: $M_1 = M_2 = M_4 = 0, M_3 = M_5 = M_6 \neq 0$ 。

三、结 果

对 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统, 当 x 和温度变化时, 可计算 M 与 x, T 的关系曲线, 由此而得 Fe-Cu 系统的相图, 见图 2. 由相图可知: 在组分 $x = 0.55$ 附近, 温度 $kT/J = 0.8$ 附近, 系统处于三相混合点, 即 XY 相, X_3Y 相和有序相. 实验结果给出, 在此区域内, $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统会出现非晶化相变和准晶相, 虽然, 系统中的非晶相和准晶相是否就对应理论计算中的那二相还不肯定, 但是, 理论指出在此区域一定会发生相变是与实验结果一致的.

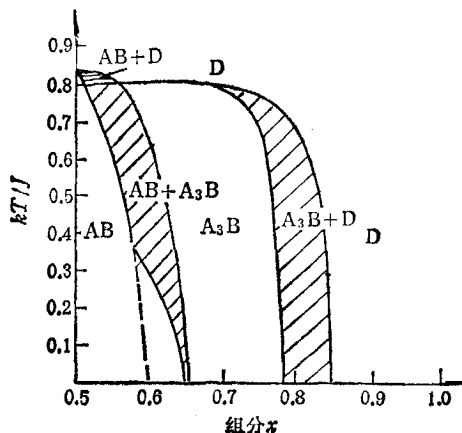


图2 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ 系统的相图 AB 为 XY 有序相; A_3B 为 X_3Y 有序相; D 为无序相; kT/J 为约化温度

进一步来讨论晶格畸变, 这种畸变是非晶相和准晶相形成的有力证据. 作为虚晶格近似, 开始假设了在组份和温度的变化过程中其格子始终保持不变, 但是这一假设并不妨碍讨论晶格畸变, 由于畸变很小, 这种近似讨论是可以进行的. 由于 Fe 和 Cu 在格子上占据的几率不同, 使得晶格常数发生变化, 作为一级近似定义四面体集团的每一边的长度作为组份和温度的函数

$$\begin{aligned} d(AB) &= (P_{\text{Fe}}^A + P_{\text{Fe}}^B)d_{\text{Fe}} + (P_{\text{Cu}}^A + P_{\text{Cu}}^B)d_{\text{Cu}}, \\ d(AC) &= (P_{\text{Fe}}^A + P_{\text{Fe}}^C)d_{\text{Fe}} + (P_{\text{Cu}}^A + P_{\text{Cu}}^C)d_{\text{Cu}}, \\ d(AD) &= (P_{\text{Fe}}^A + P_{\text{Fe}}^D)d_{\text{Fe}} + (P_{\text{Cu}}^A + P_{\text{Cu}}^D)d_{\text{Cu}}, \\ d(BC) &= (P_{\text{Fe}}^B + P_{\text{Fe}}^C)d_{\text{Fe}} + (P_{\text{Cu}}^B + P_{\text{Cu}}^C)d_{\text{Cu}}, \\ d(BD) &= (P_{\text{Fe}}^B + P_{\text{Fe}}^D)d_{\text{Fe}} + (P_{\text{Cu}}^B + P_{\text{Cu}}^D)d_{\text{Cu}}, \\ d(CD) &= (P_{\text{Fe}}^C + P_{\text{Fe}}^D)d_{\text{Fe}} + (P_{\text{Cu}}^C + P_{\text{Cu}}^D)d_{\text{Cu}}, \end{aligned}$$

式中 d_{Fe} , d_{Cu} 为 Fe 和 Cu 的原子半径, $P_{\text{Fe}}^{A(B,C,D)}$ 和 $P_{\text{Cu}}^{A(B,C,D)}$ 为 Fe 和 Cu 在 A 或 B, C, D 格子上的占据几率, 它是组份和温度的函数. 计算得 d 与组份 x 和约化温度 T 的关系曲线 (见图 3).

从图 3 可知, 在同一温度下, 在不同的组份区间, 四面体各边的取值不同, 它实际上对应于不同组份下系统不同的相. 另一方面, 在同一组份下, 当温度变化时, 边长也会发生变化, 它显示了系统随温度的相变. 下面分三种情况讨论四面体各边的长度变化:

1) 无序态

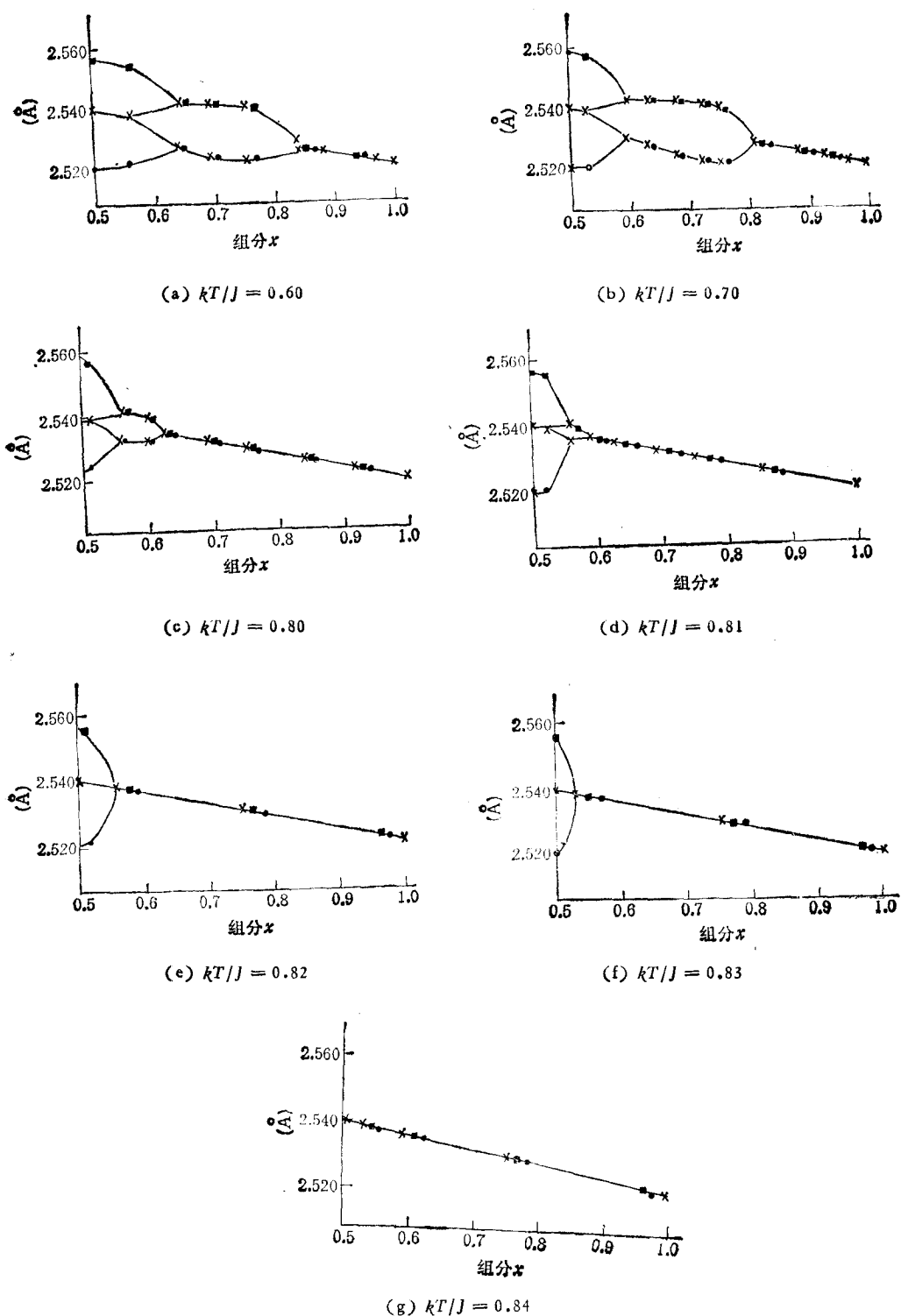


图3 在不同温度 kT/J 下, 四面体各边长度与组分 x 之间的关系
 ■ 为 $d(\text{BD})$; ● 为 $d(\text{AC})$; × 为 $d(\text{AB})$, $d(\text{AD})$, $d(\text{BC})$, $d(\text{CD})$

$$P_{Fe}^A = P_{Fe}^B = P_{Fe}^C = P_{Fe}^D; P_{Cu}^A = P_{Cu}^B = P_{Cu}^C = P_{Cu}^D.$$

所以

$$d(AB) = d(AC) = d(AD) = d(BC) = d(BD) = d(CD) \\ = 2[d_{Cu} + P_{Fe}^A(d_{Fe} - d_{Cu})].$$

$$\text{纯 Cu } d(AB) = 2d_{Cu}; \quad \text{纯 Fe } d(AB) = 2d_{Fe}.$$

从 $d(x, T)$ 曲线上看这种态对应 d 的单值函数.

2) XY 有序态

$$P_{Fe}^A = P_{Fe}^C, P_{Cu}^A = P_{Cu}^D;$$

$$P_{Fe}^B = P_{Fe}^D, P_{Cu}^B = P_{Cu}^C.$$

所以有 $d(AC)$, $d(BD)$ 和 $d(AB)(=d(AD)=d(BC)=d(CD))$ 三个不同值, 多值函数.

3) X₂Y 有序态

$$P_{Fe}^A = P_{Fe}^B = P_{Fe}^C \neq P_{Fe}^D, P_{Cu}^A = P_{Cu}^B = P_{Cu}^C \neq P_{Cu}^D.$$

所以有

$$d(AB) = d(AC) = d(BC), d(AD) = d(BD) = d(CD).$$

共有两个不同的值.

由于在实际相图中存在多相共存的情况, 所以会在同一组份出现四值或更多值(见图 3).

四、讨 论

从图 3 中可以看到, 在较低温度下(图 3(a), 图 3(b)), $x = 0.55$ 附近, 出现了多相共存, 晶格发生畸变, 这种畸变如果足够厉害, 即会造成晶格失稳, 而导致相变的发生. 所以作者认为, 非晶相和准晶相的形成可能是由于完整晶格的畸变, 伴随晶格常数的多样化, 从而导致的一种新相.

用原子集团变分方法处理合金系统的相变热力学问题已被广泛采用, 近期发展相当快, 人们既可以在保持最近邻近的基础上把所讨论系统的晶体结构分成更多的子晶格, 揭示出许多尚未发现的新相, 也可以在保持原来所分子晶格的基础上, 引入多级相互作用(第二近邻, 甚至第三近邻相互作用)或多体相互作用(三体, 四体相互作用), 使相图的计算更为精细和完整. 这种方法目前在超导领域^[14]和半导体合金领域^[15]中讨论结构相变时已经应用得较为广泛.

本校材料工程系柳百新教授和黄立基同学与作者进行过有益讨论, 谨此感谢.

- [1] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1071.
- [2] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 1759.
- [3] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 216.
- [4] Z. Racz and M. F. Collins, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 229.
- [5] C. M. Van Boal, *Physica*, **64**(1973), 571.

- [6] A. Gonis, X. -G. Zhang, A. J. Freeman, P. Turchi, G. M. Stocks and D. M. Nicholson, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 4630.
- [7] J. M. Sanchez, D. de Fontaine and W. Teitler, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 1465.
- [8] M. K. Phoni, J. L. Lebowitz and M. H. Kalos, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 4027.
- [9] K. Binder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 811.
- [10] L. J. Huang, B. X. Liu and H.-D. Li *Appl. Phys. A*, **44**(1987), 269.
- [11] L. J. Huang *et al.*, Preprint.
- [12] C. L. Chien, S. H. Liou, Gang Xiao and M. A. Gatzke, Preprint.
- [13] E. H. Lieb and Fa Yueh Wu, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, Academic, New York, (1972), Vol. 1, p. 332.
- [14] Bing-Ling Gu *et al.*, *Physica C+B*, (1988).
- [15] Bing-Lin Gu, K. E. Newman and P. A. Fedders, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 9135.

THEORETICAL STUDY ON THE FORMATION OF AN AMORPHOUS PHASE IN $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ BINARY ALLOY SYSTEM

WANG QIANG

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University)

GU BING-LIN ZHU JIA-LIN

(Department of Physics, Tsinghua University)

ZHANG XIAO-WEN

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University)

ABSTRACT

An order-disorder phase diagram of fcc $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ binary alloy system was obtained by using tetrahedron cluster variation method with nearest-neighbour interaction. A calculation of lattice parameters as functions of composition and temperature in the phase transition region was carried out. The results showed that the formation of an amorphous phase in the FE-CU system is probably attributed to the lattice distortion.