

面心立方结构填隙固溶体有序结构的确定

倪 军 王世范

清华大学现代应用物理系, 北京 100084

1992年3月12日收到

应用原子位形概率波理论, 研究了面心立方晶格填隙固溶体中形成的最稳定的超晶格原子排列, 对于八面体填隙固溶体和四面体填隙固溶体分别得出8种和7种基本有序结构。

PACC: 6155H; 6150K; 8130H

一、引 言

许多面心立方金属的间隙化合物近年来受到物理学、化学、材料科学界的重视, 人们对这类材料的结构和性能进行了大量的实验研究, 获得了许多重要结果。人们发现, 这类材料中的填隙原子如金属中的 N, C 填隙原子存在许多有序结构^[1], 并且材料的性能与这类有序结构的形成有关。例如, 实验发现 Ni₃N 的有序结构为填隙 N 原子沿(001)方向有序^[2]。近来, 人们发现 C₆₀ 可以形成面心立方晶体^[3]。C₆₀ 加入填隙原子形成的 A₂C₆₀ (A 表示碱族金属) 具有超导电性, 如超导相 K₃C₆₀ 是由 K 原子占据面心立方结构 C₆₀ 的八面体和四面体填隙位置所形成的^[4,5]。

以上各类体系可能的有序结构是由填隙式原子和空位的有序化构成, 我们需要确定其中最稳定的有序结构。本文将利用原子位形概率波理论^[6-9]研究面心立方填隙式溶质原子形成的最稳定有序结构类型。

二、方 法

对于面心立方填隙式原子的有序化, 可以将它处理为填隙式原子和空位组成的二元体系在填隙位置上的有序化。面心立方晶体中存在两种不同填隙位置, 它们分别是八面体间隙和四面体间隙(图1)。每个面心立方晶格位置有一个对应的八面体间隙, 它相对于面心立方晶格格点位移 $\mathbf{h}_0 = \frac{1}{2} \mathbf{a}_1$, 这样面心立方晶体的八面体间隙位置构成面心立方晶体结构, 对于四面体间隙, 每个面心立方晶格位置有两个对应的四面体间隙位置, 它们由两个平移矢量 $\mathbf{h}_1 = \frac{1}{4}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$ 和 $\mathbf{h}_2 = \frac{3}{4}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$ 决定。这两个四面体间隙是等价的, 它们构成简单立方晶体结构。由于八面体间隙和四面体间隙位置是不等价的, 那么这两种间隙位置具有不同的化学势, 通常填隙原子首先占据某一类间隙位置。现分别考虑八面体和四面体间隙最稳定的有序结构, 再讨论它们的组合。

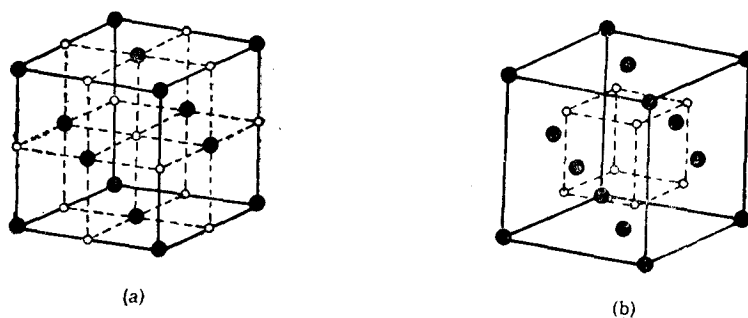


图 1 (a)面心立方晶格中的八面体间隙 (b) 面心立方晶格中的四面体间隙

根据原子位形概率波理论, 晶体的基态结构由引进晶格格点上原子平均占有概率并极小化能量期待值确定^[8,9]. 原子位形概率波由下式表示:

$$P(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}} Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (1)$$

这里 $\mathbf{k}$ 为第一布里渊区中的波矢, $Q(\mathbf{k})$ 为波矢为 $\mathbf{k}$ 的概率波振幅, 它们由能量极小和粒子数守恒来决定, $P(\mathbf{R})$ 表示原子在晶格格点上的占据概率. 傅里叶变换式(1)将确定 $P(\mathbf{R})$ 的问题转化为确定 N 个本征振幅 $Q(\mathbf{k})$ 的问题, 系统哈密顿量的能量期待值可表示为

$$E = U_0 - \frac{x(1-x)}{2} NV(0) + \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}}' V(\mathbf{k}) |Q(\mathbf{k})|^2. \quad (2)$$

这里 x 为填隙原子的浓度,

$$V(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}}' W(\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (3)$$

$W(\mathbf{R})$ 为约化的原子对相互作用能.

对于系统的基态, E 取极小值, 则要求

$$\left. \frac{\partial V(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = 0, \text{ 且 } V(\mathbf{k}_0) \leq 0. \quad (4)$$

此时相应的原子位形概率波为

$$P(\mathbf{R}) = x + \sum_{i=1}^n Q(\mathbf{k}_{0i}) \exp(i\mathbf{k}_{0i} \cdot \mathbf{R}). \quad (5)$$

这里 n 为使 $V(\mathbf{k})$ 相等的 $\mathbf{k}$ 的数目, 即简并度. 相应的基态能量为

$$E = U_0 - \frac{x(1-x)}{2} NV(0) + \frac{N}{2} \sum_{i=1}^n V(\mathbf{k}_{0i}) |Q(\mathbf{k}_{0i})|^2. \quad (6)$$

$V(\mathbf{k}_0)$ 的极小点有两类, 一类是布里渊区的任意点, 它依赖于相互作用能参数 $W(\mathbf{R})$; 根据 Landau-Lifschits 判据^[10], 另一类是布里渊区的高对称点, 它由晶体的对称性所决定. 这样, 在 $\mathbf{k}$ 空间中, 对应最稳定有序结构的 $V(\mathbf{k})$ 的极值点是布里渊区的高对称点. 在第一布里渊区中的高对称点, 相同 $\{\mathbf{k}_i\}$ 的波矢由 $\mathbf{k}_{0i}$ 表示, 振幅 $Q(\mathbf{k})$ 可由两参数乘积表示

$$Q(k_{j_s}) = \eta_s \gamma_s(j_s). \quad (7)$$

这里 η_s 只与 $\{k_s\}$ 星有关, 是描述有序结构的序参量, $\eta_s = 0$ 代表无序相, $\eta_s = 1$ 表示完全有序相. $\gamma_s(j_s)$ 与 $\{k_s\}$ 星中所含特定波矢 k_{j_s} 有关, 这样, 稳定结构的原子位形概率波可进一步表示为

$$P(R) = x + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j_s} \gamma_s(j_s) (\exp(i k_{j_s} \cdot R) + \exp(-i k_{j_s} \cdot R)). \quad (8)$$

下面讨论以特殊点作为波矢所产生的有序结构.

三、稳定的有序结构

面心立方结构有两种填隙位置, 如图 1(b) 所示, 四面体间隙构成简单立方晶格, 它的

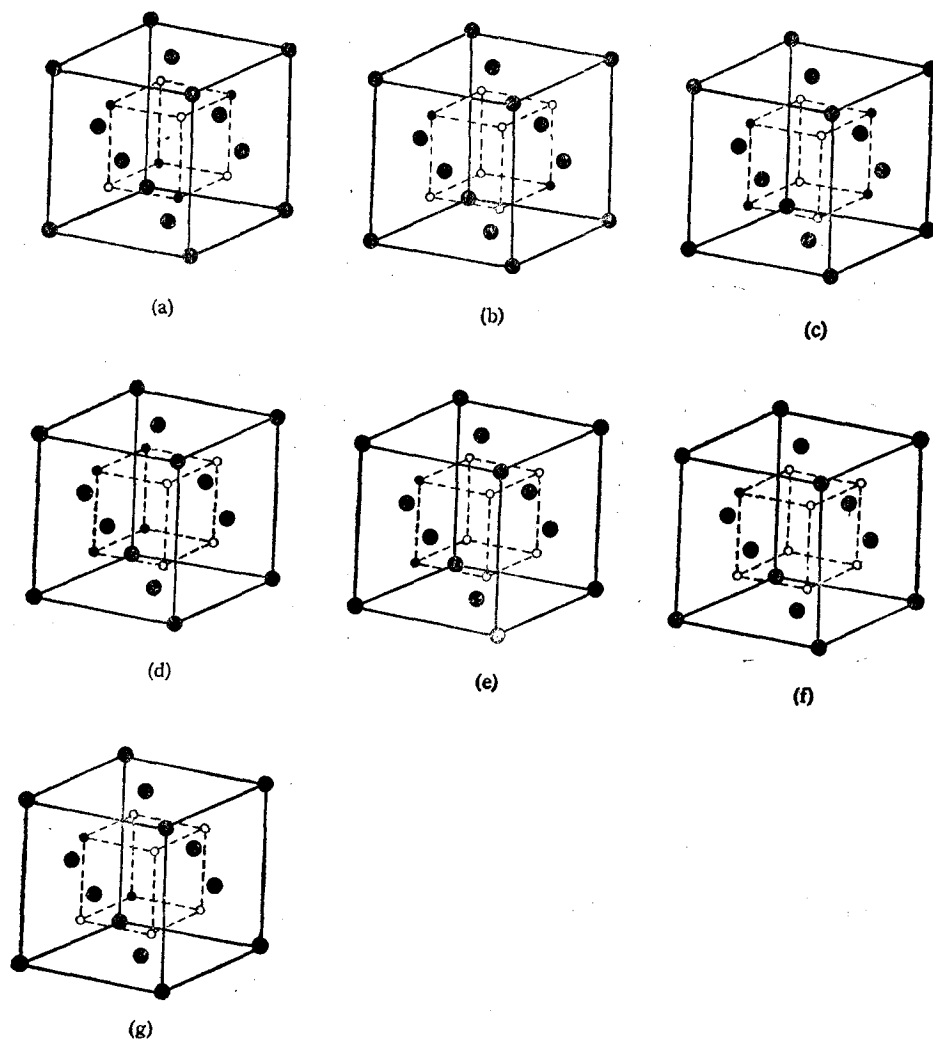


图 2 四面体填隙所形成的稳定的有序结构 (a) $[111]$ 超晶格 (b) $[110]$ 超晶格; (c) $\langle 110 \rangle$ 超晶格; (d) $[100]$ 超晶格; (e) $[100]$, $[010]$ 和 $[110]$ 超晶格; (f) $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, 和 $[110]$ 超晶格; (g) $[100]$, $[110]$, 和 $[111]$ 超晶格

有序化类似于文献[8]中的情况,存在 7 种最稳定的有序结构,图 2 表示相应的有序结构。下面考虑面心立方结构的八面体间隙(图 1(a)), 由于八面体间隙位置构成面心立方结构,所以它相当于面心立方结构中二元体系的有序化。晶格位置由

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2} m_1 \mathbf{a}_1 + \frac{1}{2} m_2 \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} m_3 \mathbf{a}_3 \quad (9)$$

表示。这里 m_1, m_2 , 和 m_3 为整数,并且 $(m_1 + m_2 + m_3)$ 为偶数, Γ, X, L, W 分别为布里渊区中的高对称点。

1. 若 $V(L)$ 为极小并且 $V(L) < 0$, 方程(8)化为

$$(a) \quad P(\mathbf{R}) = x + \eta_L \gamma_L \cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \\ = \begin{cases} x + \eta_L \gamma_L & \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为偶数;} \\ x - \eta_L \gamma_L & \text{其它情况。} \end{cases} \quad (10)$$

根据完全有序条件, $\eta_L = 1$, $P(\mathbf{R}) = 1$ 或 0。完全有序时,系数 γ_L 和相应的组分 x 为 $\gamma_L = 1/2$, $x = 1/2$ 。相应的结构由图 3(a) 表示。

$$(b) \quad P(\mathbf{R}) = x + \eta_L \gamma_L \left[-\cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 + m_3) + \cos \frac{\pi}{2} (-m_1 + m_2 + m_3) \right. \\ \left. + \cos \frac{\pi}{2} (m_1 - m_2 + m_3) + \cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 - m_3) \right] \\ = \begin{cases} x + 2\eta_L \gamma_L & \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为偶数及所有 } m_i \text{ 为偶数,} \\ & \text{或 } \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为奇数及某个 } m_i \text{ 为偶数;} \\ x - 2\eta_L \gamma_L & \text{其它情况。} \end{cases} \quad (11)$$

完全有序时, γ_L 和组分 x 分别为 $\gamma_L = 1/4$, $x = 1/2$ 。图 3(b) 表示相应的 [111] 超晶格。

2. 若 $V(X)$ 为极小并且 $V(X) < 0$, 方程(8)化为

$$P(\mathbf{R}) = x + \eta_X [\gamma_X(1) \cos(\pi m_1) + \gamma_X(2) \cos(\pi m_2) + \gamma_X(3) \cos(\pi m_3)]. \quad (12)$$

存在两种情况:

(a) $\gamma_X(1) = \gamma_X \neq 0$, $\gamma_X(2) = \gamma_X(3) = 0$.

$$P(\mathbf{R}) = x + \eta_X \gamma_X \cos(\pi m_1) \\ = \begin{cases} x + \eta_X \gamma_X & m_1 \text{ 为偶数;} \\ x - \eta_X \gamma_X & m_1 \text{ 为奇数。} \end{cases} \quad (13)$$

完全有序时, γ_X 和组分 x 分别为 $\gamma_X = 1/2$, $x = 1/2$ 。图 3(c) 表示相应的 [100] 超晶格。

(b) $\gamma_X(1) = \gamma_X(2) = \gamma_X(3) = \gamma_X$.

$$P(\mathbf{R}) = x + \eta_X \gamma_X [\cos(\pi m_1) + \cos(\pi m_2) + \cos(\pi m_3)] \\ = \begin{cases} x + 3\eta_X \gamma_X & m_i \text{ 全为偶数;} \\ x - \eta_X \gamma_X & \text{其它情况。} \end{cases} \quad (14)$$

完全有序时, γ_x 和组分 x 分别为 $\gamma_x = 1/4$, $x = 1/4$. 图 3(d) 表示相应的 $\langle 100 \rangle$ 超晶格.

3. 若 $V(W)$ 为极小并且 $V(W) < 0$.

$$P(R) = x + \eta_W \gamma_W \left(\cos \pi \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) + \sin \pi \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) \right) \\ = \begin{cases} x + \frac{1}{2} \eta_W \gamma_W & \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) \text{ 或 } \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 - \frac{1}{2} \right) \text{ 为偶数;} \\ x - \frac{1}{2} \eta_W \gamma_W & \text{其它情况.} \end{cases} \quad (15)$$

完全有序时, 系数 γ_W 和组分 x 分别为 $\gamma_W = 1$, $x = 1/2$. 图 3(e) 表示相应的沿 $\left[10 \frac{1}{2} \right]$ 的超晶格.

另外还存在三种退化情况下的有序结构.

4. $V(X) = V(W) = V_{\min}(k) < 0$, 这时

$$P(R) = x + \eta_X \gamma_X \cos(\pi m_3) + \eta_W \gamma_W \cos \pi \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) \\ = \begin{cases} x + \eta_X \gamma_X + \eta_W \gamma_W & m_3 \text{ 和 } \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) \text{ 为偶数;} \\ x + \eta_X \gamma_X - \eta_W \gamma_W & m_3 \text{ 为偶数, } \left(m_1 + \frac{1}{2} m_3 \right) \text{ 为奇数;} \\ x - \eta_X \gamma_X & \text{其它情况.} \end{cases} \quad (16)$$

完全有序时, 系数 γ_X, γ_W 和组分 x 分别为 $\gamma_X = 1/4$, $\gamma_W = 1/2$, $x = 1/4$. 图 3(f) 表示相应的 $[001]$ 和 $\left[10 \frac{1}{2} \right]$ 超晶格.

5. $V(X) = V(L) = V_{\min}(k) < 0$, 有两种情况:

(a) $P(R) = x + \eta_X \gamma_X \cos(\pi m_3)$

$$+ \eta_L \gamma_L \left[\cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 + m_3) + \cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 - m_3) \right] \\ = \begin{cases} x + \eta_X \gamma_X + 2\eta_L \gamma_L & m_3 \text{ 和 } \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为偶数;} \\ x + \eta_X \gamma_X - 2\eta_L \gamma_L & m_3 \text{ 为偶数, } \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为奇数;} \\ x - \eta_X \gamma_X & \text{其它情况.} \end{cases} \quad (17)$$

完全有序时, 系数 γ_X, γ_L 和组分 x 分别为 $\gamma_X = 1/4$, $\gamma_L = 1/4$, $x = 1/4$. 图 3(g) 表示相应的有序结构.

(b) $P(R) = x + \eta_X \gamma_X [\cos(\pi m_1) + \cos(\pi m_2) + \cos(\pi m_3)]$

$$+ \eta_L \gamma_L \left[\cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 + m_3) + \cos \frac{\pi}{2} (-m_1 + m_2 + m_3) \right. \\ \left. + \cos \frac{\pi}{2} (m_1 - m_2 + m_3) + \cos \frac{\pi}{2} (m_1 + m_2 - m_3) \right]$$

$$= \begin{cases} x + 3\eta_x\gamma_x + 4\eta_L\gamma_L & m_i \text{ 和 } \frac{1}{2}(m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为偶数;} \\ x + 3\eta_x\gamma_x - 4\eta_L\gamma_L & m_i \text{ 为偶数, } \frac{1}{2}(m_1 + m_2 + m_3) \text{ 为奇数;} \\ x - \eta_x\gamma_x & \text{其它情况.} \end{cases} \quad (18)$$

完全有序时, 系数 γ_x, γ_L 和组分 x 分别 $\gamma_x = 1/8, \gamma_L = 1/8, x = 1/8$. 图 3(h) 表示相应的有序结构.

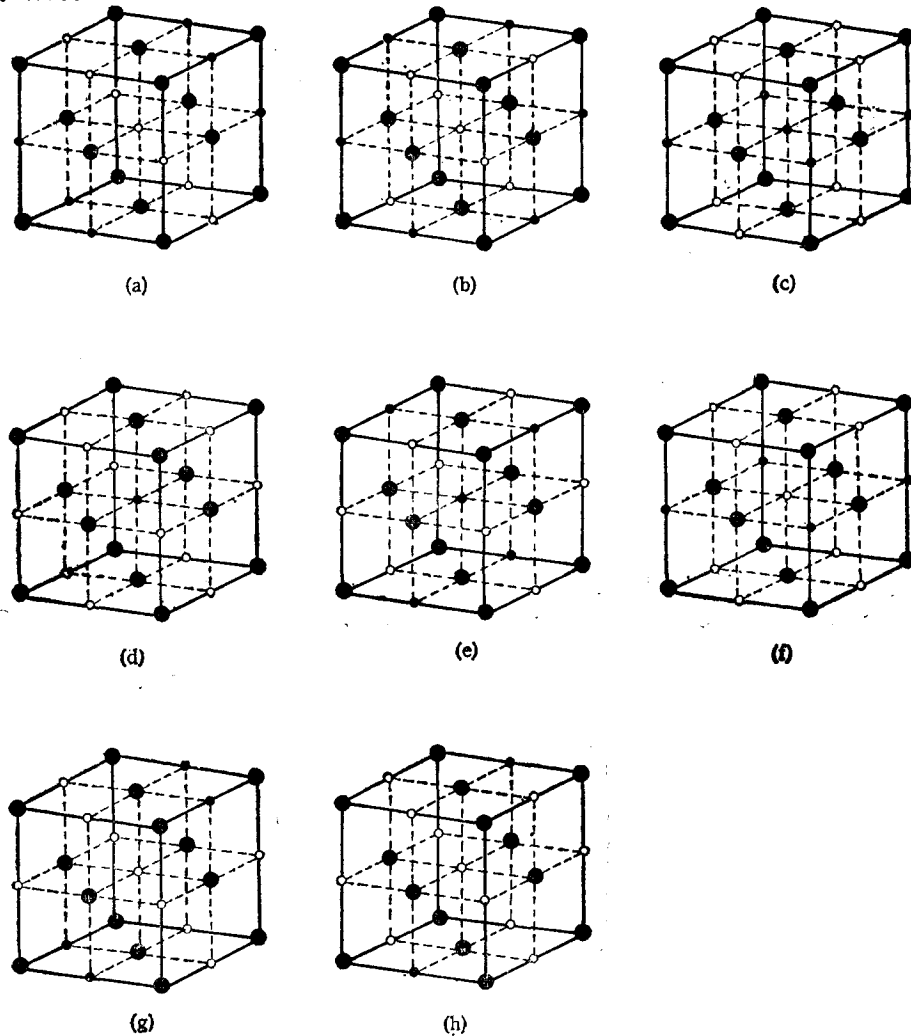


图3 八面体填隙所形成的稳定有序结构 (a) $[111]$ 超晶格; (b) $\langle 111 \rangle$ 超晶格; (c) $[100]$ 超晶格; (d) $\langle 100 \rangle$ 超晶格; (e) $[10 \frac{1}{2}]$ 超晶格; (f) $[100]$ 和 $[10 \frac{1}{2}]$ 超晶格; (g) $[001]$ 和 $\langle 111 \rangle$ 超晶格; (h) $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 超晶格

四、讨 论

考虑了面心立方四面体和八面体间隙位置上溶质原子的有序化, 四面体填隙情况下

最稳定的有序结构有 7 种, 八面体填隙情况下最稳定的有序结构有 8 种。填隙原子既可占据八面体间隙又可占据四面体间隙, 严格处理应采用原子位形概率波同时考虑填隙原子占据八面体间隙和四面体间隙来处理它的有序化情况。由于八面体填隙位置与四面体填隙位置是不等价的, 处理起来较为复杂, 简化的考虑可以认为, 由于八面体填隙与四面体填隙的化学势不同, 因而这两种位置的占据概率不同, 通常填隙原子总是先填满一种间隙位置后, 再占据另一类间隙位置, 最稳定的有序结构由以上导出的八面体填隙和四面体填隙的稳定有序结构组合而成。

- [1] A. I. Gusev, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 163(1991), 17.
- [2] N. Terao, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 15(1960), 227.
- [3] P. A. Heiney *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 66(1991), 2911.
- [4] R. Tycko *et al.*, *Science*, 253(1991), 884.
- [5] P. W. Stephens *et al.*, *Nature*, 351(1991), 632.
- [6] 顾秉林、张孝文, 中国科学(A辑), (10)(1990), 1057.
- [7] 顾秉林、张孝文、王强、朱嘉麟, 中国科学(A辑), (12)(1990), 1296.
- [8] Binglin Gu, Jun Ni and Xiaowen Zhang, *J. Appl. Phys.*, 70(1991), 4224.
- [9] A. G. Khachatryan, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 60(1973), 9.
- [10] E. M. Lifshitz, *Fiz. Zh.*, 7(1942), 61; 251.

DETERMINATION OF ORDERED STRUCTURES IN FACE-CENTRED CUBE INTERSTITIAL SOLUTIONS

NI JUN WANG SHI-FAN

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084

(Received 12 March 1992)

ABSTRACT

The probability wave theory of atomic configuration is employed to study the most stable superlattices formed in fcc interstitial solutions. Eight basic ordered structures are deduced for octahedral interstices and seven basic ordered structures are deduced for tetragonal interstices.

PACC: 6155H; 6150K; 8130H