

六方密堆二元合金的有序结构*

宋庆功¹⁾ 戴占海¹⁾ 丛选忠²⁾ 魏 环¹⁾ 张庆军¹⁾

¹⁾ 河北理工学院数理系, 唐山 063009

²⁾ 唐山师范学院物理系, 唐山 063000

(2000 年 5 月 14 日收到)

采用晶格气体模型, 用密度波理论确定了六方密堆二元合金的 10 种有序结构类型、14 种完全有序结构, 并对一些典型实验结果给予解释.

关键词: 六方密堆晶格, 二元合金, 有序结构, 密度波

PACC: 6170, 6865, 6860

1 引 言

许多金属元素、合金和金属间化合物呈六方密堆结构或与之相关的有序结构, 并且在一定条件下发生有序—无序相变^[1-5]. 过渡金属二硫族化合物的插层化合物和石墨插层化合物的 Van der Waals 间隙中占据四面体间隙位置的插层金属离子也可呈六方密堆结构或与之相关的有序结构, 并且在一定条件下发生有序—无序相变^[6-9]. 这类有序结构的形成和有序—无序相变的发生对材料的性能均有重要影响. 因此, 研究六方密堆二元合金的有序结构的

形成条件和机制具有重要意义, 可为此类材料的制备、研究开发提供依据. 本文采用晶格气体模型, 用密度波理论确定六方密堆二元合金的有序结构类型, 并对一些典型的实验结果进行解释.

2 理论方法

六方密堆晶格如图 1(a) 所示, 其中 W_i ($i=1-4$) 为第 i 近邻相互作用能参数. 它可视为由两套简单六方 Bravais 格子相互套构成的复式格子, 简单六方 Bravais 格子基矢 a_1, a_2, a_3 如图 1(b) 所示. 任意原胞位置可表示为

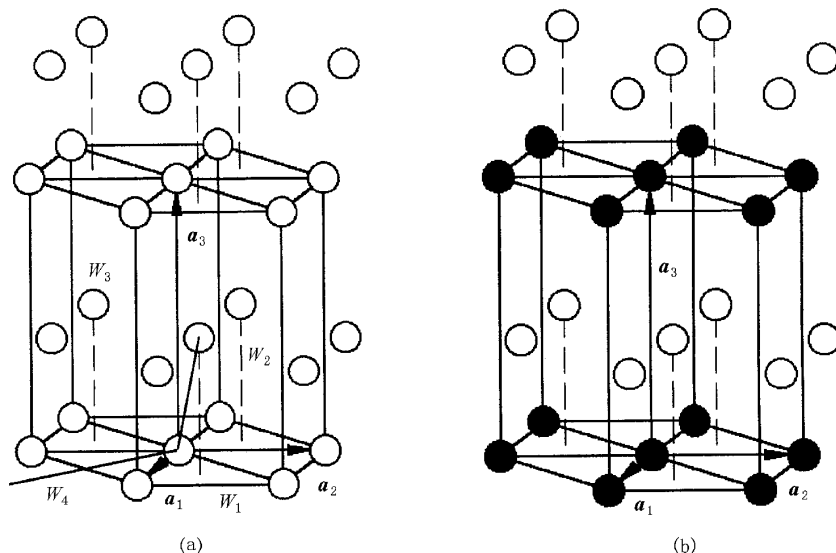


图 1 六方密堆晶格及其 Bravais 格子

* 河北省自然科学基金(批准号: 197221)资助的课题.

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ 为整数}), \quad (1)$$

式中 $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0, |\mathbf{a}_3| = c_0$. 用 \mathbf{h}_α 表示第 α ($\alpha = 1, 2$) 套 Bravais 格子相对原点的位移, 则每一格点的位置可表示为

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R} + \mathbf{h}_\alpha \quad (\alpha = 1, 2). \quad (2)$$

设系统的格点总数为 N , A 和 B 两种离子的数目分别为 N_A 和 N_B , 则 $N_A + N_B = N$, $c (= N_A/N)$ 为 A 种离子的浓度. $P(\mathbf{R}_\alpha)$ 为 A 种离子在格点 \mathbf{R}_α 的占据概率, 在完全无序态, $P(\mathbf{R}_\alpha) = c$; 在有序态, $P(\mathbf{R}_\alpha)$ 将偏离 c . 根据密度波理论^[10, 11], $P(\mathbf{R}_\alpha)$ 表示为

$$P(\mathbf{R}_\alpha) = c + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} U_{\sigma}(\alpha, \mathbf{k}) Q_{\sigma}(\mathbf{k}) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (3)$$

式中 $U_{\sigma}(\alpha, \mathbf{k})$ 为极化矢量, $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ 为密度波振幅. 此二元系统的离子间相互作用哈密顿量的本征值为

$$E = U_0 - \frac{N_A}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{R}} W_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) + \frac{N}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) |Q_{\sigma}(\mathbf{k})|^2, \quad (4)$$

式中 U_0 为纯 A 种离子占据和纯 B 种离子占据情况下系统的相互作用能之和, $W_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ 为相互作用能参数, 它可表示为

$$W_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = W_{AA}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W_{BB}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W_{AB}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (5)$$

式中 $W_{qr}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ (q, r 可取 A 或 B) 为第 α 套 Bravais 格子 \mathbf{R} 位置上的 q 离子与第 β 套 Bravais 格子 \mathbf{R}' 位置上的 r 离子之间的有效相互作用能之和.

(4) 式中 $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$ 为 \mathbf{k} 空间相互作用能参数 $V_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 的本征值. $V_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 满足

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} W_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (6)$$

$\lambda_{\sigma}(\mathbf{k}), V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), U_{\sigma}(\alpha, \mathbf{k})$ 满足

$$\sum_{\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) U_{\sigma}(\beta, \mathbf{k}) = \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) U_{\sigma}(\alpha, \mathbf{k}). \quad (7)$$

最稳定的有序结构对应 E 的极小值, 由 (4) 式可知, 这对应 $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$ 的极小值. 它由 \mathbf{k} 空间 Brillouin 区的高对称点 (k 星) 和极化矢量 $U_{\sigma}(\alpha, \mathbf{k})$ 决定, 并且不受相互作用能参数 $W_{qr}^{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ 的影响. 考虑到能量的简并和系统无序态在 \mathbf{k} 空间的对称性, 并利用 $Q_{\sigma}(\mathbf{K}_{js}) = \eta_{js} \gamma_{js}(\mathbf{K}_{js})$ (\mathbf{K}_{js} 为 k 星波矢)^[12], 密度波函数 $P(\mathbf{R}_\alpha)$ 可表示为

$$P(\mathbf{R}_\alpha) = c + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{\sigma} \eta_{js} \sum_{js} [\gamma_{js}(js)]$$

$$\cdot U_{\sigma}(\alpha, \mathbf{K}_{js}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) + \gamma_{js}^*(js) \cdot U_{\sigma}^*(\alpha, \mathbf{K}_{js}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})], \quad (8)$$

式中 s 为 k 星, σ 为能量支, η_{js} 为对应 k 星 s 和能量支 σ 的长程序参量, $\gamma_{js}(js)$ 为相应的第 js 个对称性参数. 根据 (8) 式可确定稳定的有序结构类型.

3 有序结构类型的确定

简单六方 Bravais 格子的倒格子仍为简单六方格子, 其基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 和第一 Brillouin 区以及高对称点如图 2 所示. 不等效高对称点在 \mathbf{k} 空间的坐标 (即有序波矢) 可表示为

$$\{\Gamma\} \text{星}: (0, 0, 0),$$

$$\{M\} \text{星}: (1/2, 0, 0), (0, -1/2, 0), (-1/2, 1/2, 0),$$

$$\{K\} \text{星}: (1/3, 1/3, 0),$$

$$\{A\} \text{星}: (0, 0, 1/2),$$

$$\{L\} \text{星}: (1/2, 0, 1/2), (0, -1/2, 1/2), (-1/2, 1/2, 1/2),$$

$$\{H\} \text{星}: (1/3, 1/3, 1/2).$$

据此, 可确定有序结构类型如下.

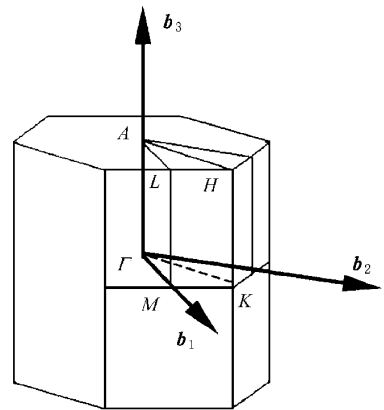


图 2 简单六方 Bravais 格子的倒格子基矢、第一 Brillouin 区和高对称点

由于第 3 和第 4 近邻间距差别不大, 仅考虑第 4 近邻范围内的相互作用, 则由 (6) 式可得

$$V_{11}(\mathbf{k}) = V_{22}(\mathbf{k}) = 2W_1 \{ \cos(2\pi l_1) + \cos(2\pi l_2) + \cos[2\pi(l_1 + l_2)] \} + 2W_3 \cos(2\pi l_3) + 2W_4 \{ \cos[2\pi(2l_1 + l_2)] + \cos[2\pi(l_1 + 2l_2)] + \cos[2\pi(l_1 - l_2)] \}, \quad (9)$$

$$V_{12}(\mathbf{k}) = V_{21}^*(\mathbf{k}) = W_2 [1 + \exp(-i2\pi l_2)]$$

+ exp[- i2π(l₁ + l₂)] }
× [1 + exp(- i2πl₃)]. (10)

(9)和(10)式中 l₁, l₂, l₃ 分别为波矢 k 的三个分量.

3.1 λ_σ(k)在 Γ 星取极小值

将波矢 (0 , 0 , 0)代入(9)和(10)式 ,得到 V_{αβ}(Γ)(α , β = 1 , 2).求解方程(7),得到本征值和极化矢量

λ₁(Γ)= 2 (3 W₁ + W₃ + 3 W₄ - 3 W₂) ,
U₁ = $\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, (11)

λ₂(Γ)= 2 (3 W₁ + W₃ + 3 W₄ + 3 W₂) ,
U₂ = $\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$. (12)

λ₁(Γ)和 λ₂(Γ)均可为极小值. 在 W₂ > 0 条件下 , λ₁(Γ) < λ₂(Γ) , λ₁(Γ)使 E 为极小值 ,可得到与之相应的密度波函数为

P(R₁) = c + $\frac{\sqrt{2}}{2}$ η_{Γ1} γ_{Γ1} , (13)

P(R₂) = c - $\frac{\sqrt{2}}{2}$ η_{Γ1} γ_{Γ1} . (14)

这确定了 A (或 B)离子在两套 Bravais 格子有不同的占据概率. 在完全有序条件下 , η_{Γ1} = 1 , P(R_α) = 1 或 0 ,可得到 c = 1/2 , γ_{Γ1} = $\sqrt{2}/2$. 第一套 Bravais 格子完全被 A 离子占据 ,另一套格子完全被 B 离子占据 ,如图 3 (a)所示. 这种有序结构类型属于复式简单六方晶格 ,即六方密堆晶格 ,其原胞为 a₀ × a₀ × c₀.

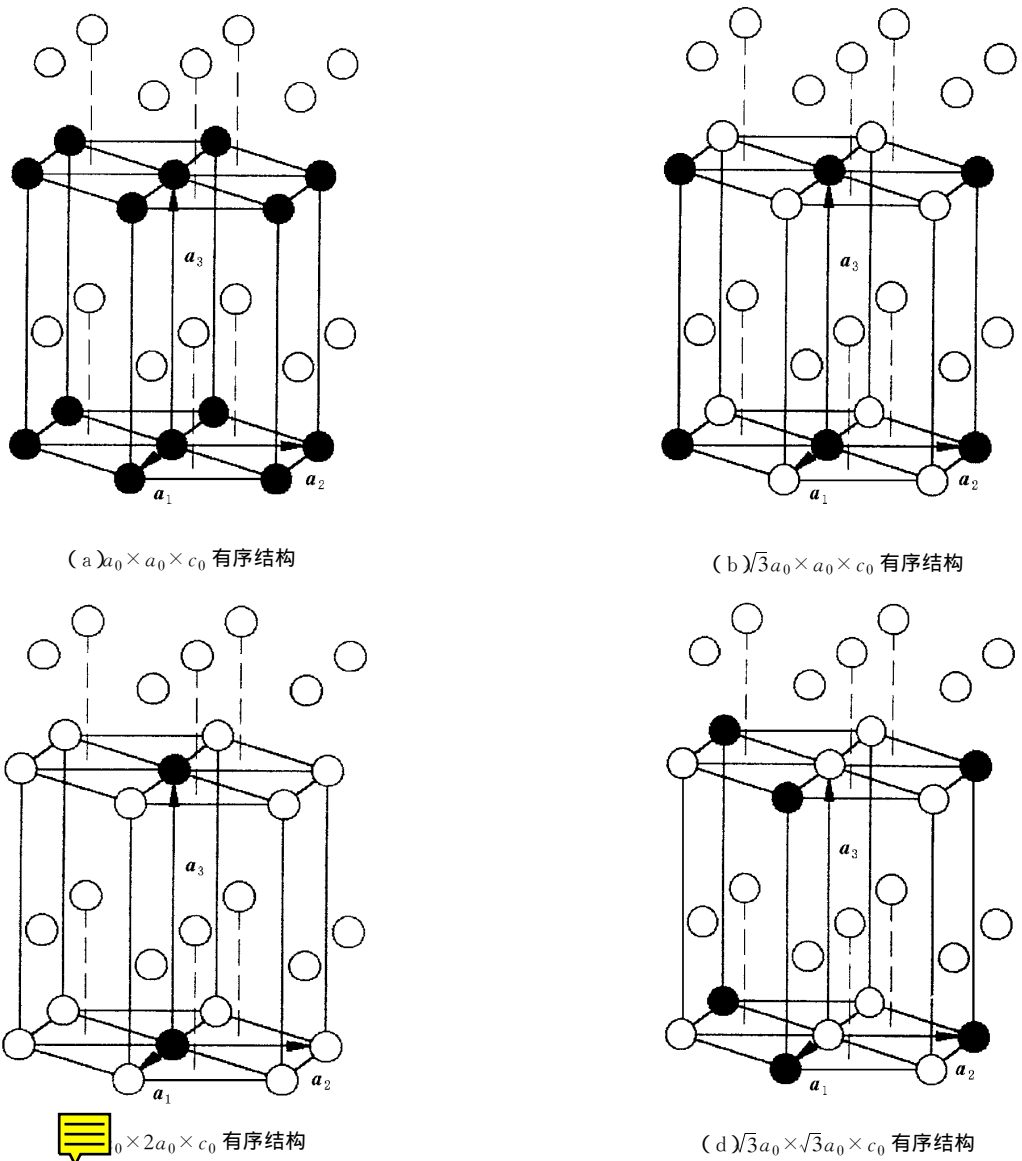
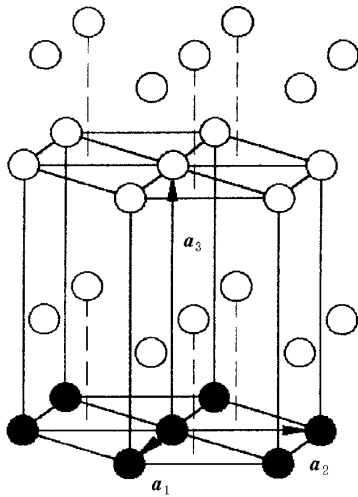


图 3 六方密堆晶格的有序结构(1)

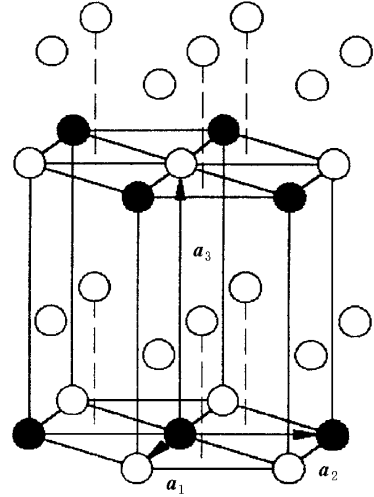
在二元合金中, A, B 两种离子的数量比例可以连续变化, A (或 B) 离子的浓度往往小于 $1/2$, 此情况下 Γ 星不能使 A, B 完全有序, 但可以保证这两套 Bravais 格子的不等效性. 根据二次有序化理论, 可以考虑第二套格子优先被 B 离子完全占据并可保持不动, 第一套格子被 A 和 B 离子以一定概率占据, 在完全有序条件下发生二次有序化^[13]. 仅考虑简单六方晶格的 k 空间 Brillouin 区的高对称点对

应的二次有序化波矢, 已经确定 10 种完全有序结构^[11, 14]. 将这些结果用到六方密堆晶格上, 给出 10 种三维有序结构, 如图 3(b)–(d), 图 4(a)–(d), 图 5(a)–(c) 所示.

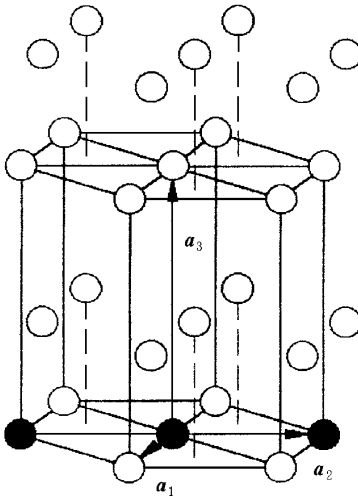
在 $W_2 < 0$ 条件下, $\lambda_2(\Gamma) < \lambda_1(\Gamma)$, $\lambda_2(\Gamma)$ 使 E 为极小值, 两套 Bravais 格子等效, A (或 B) 离子在两套 Bravais 格子上有相同的占据概率, 不能形成有序结构, 如图 1(a) 所示.



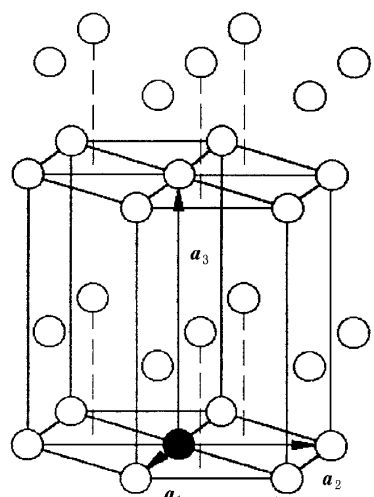
(a) $2 \times 1 \times 2$ 有序结构



(b) $\sqrt{3} \times 1 \times 2$ 有序结构



(c) $2 \times 2 \times 2$ 有序结构



(d) $2 \times 2 \times 2$ 有序结构

图 4 六方密堆晶格的有序结构(2)

3.2 $\lambda_\sigma(k)$ 在 M 星取极小值

将波矢 k 代入(9)和(10)式, 得到 $V_{\alpha\beta}(M)$, $\beta=1, 2$. 求解方程(7), 得到本征值和极化矢量

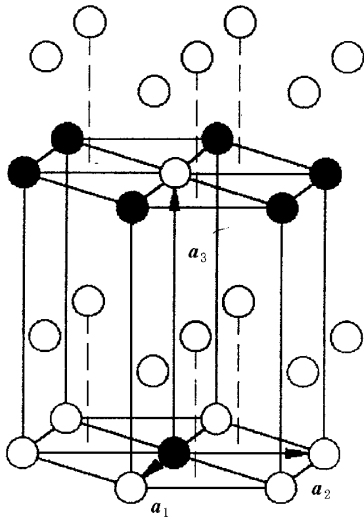
$$\lambda_1(M) = \chi - W_1 + W_3 - W_4 - W_2,$$

$$U_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

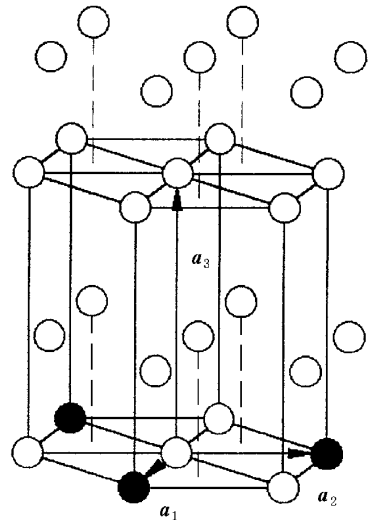
$$\lambda_2(M) = \chi - W_1 + W_3 - W_4 + W_2,$$

$$U_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

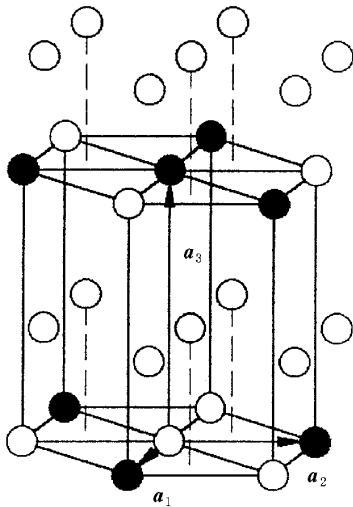
3.2.1 在 $W_2 > 0$ 条件下, $\lambda_1(M) < \lambda_2(M)$,



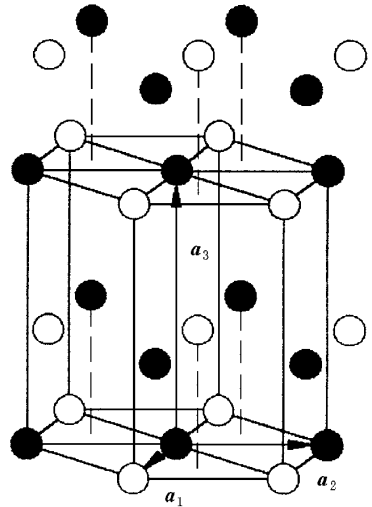
(a) $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ 有序结构



(b) $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 2c_0$ 有序结构



(c) $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 2c_0$ 有序结构



(d) $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ 有序结构

图5 六方密堆晶格的有序结构(3)

$\lambda_i(M)$ 使 E 为极小值,根据对称性参数 $\gamma_{M1}(1)$, $\gamma_{M1}(2)$, $\gamma_{M1}(3)$ 的不同选取,有以下两种情况:

(1) $\gamma_{M1}(1) = \gamma_{M1} \neq 0$, $\gamma_{M1}(2) = \gamma_{M1}(3) = 0$. 与 (15) 式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1} \cos n_1 \pi, \quad (17)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1} \cos n_1 \pi. \quad (18)$$

当 $n_1 = 2m$ (m 为整数) 时, $P(\mathbf{R}_1) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$;

$P(\mathbf{R}_2) = c - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$. 当 $n_1 = 2m + 1$ 时, $P(\mathbf{R}_1) = c - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$; $P(\mathbf{R}_2) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$. 这确定了

对称性较低、原胞为 $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times c_0$ 的三维有序结构,如图 5(d) 所示.

(2) $\gamma_{M1}(1) = \gamma_{M1}(2) = \gamma_{M1}(3) = \gamma_{M1} \neq 0$. 与 (15) 式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1} [\cos n_1 \pi + \cos n_2 \pi + \cos(n_1 - n_2) \pi], \quad (19)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1} [\cos n_1 \pi + \cos n_2 \pi + \cos(n_1 - n_2) \pi]. \quad (20)$$

当 $n_1 = 2m$ 且 $n_2 = 2l$ (m, l 为整数) 时, $P(\mathbf{R}_1) = c + \frac{3\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$; $P(\mathbf{R}_2) = c - \frac{3\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$. 其他情

况 $P(\mathbf{R}_1) = c - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$; $P(\mathbf{R}_2) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M1} \gamma_{M1}$. 这确定了原胞为 $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ 的有序结构, 如图 6 (a) 所示.

3.2.2 在 $W_2 < 0$ 条件下, $\lambda_2(M) < \lambda_1(M)$, $\lambda_2(M)$ 使 E 为极小值, 根据对称性参数 $\gamma_{M2}(1)$, $\gamma_{M2}(2)$, $\gamma_{M2}(3)$ 的不同选取, 有以下两种情况:

(1) $\gamma_{M2}(1) = \gamma_{M2} \neq 0$, $\gamma_{M2}(2) = \gamma_{M2}(3) = 0$. 与 (16) 式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_2) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M2} \gamma_{M2} \cos n_1 \pi. \quad (21)$$

当 $n_1 = 2m$ (m 为整数) 时, $P(\mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_2) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M2} \gamma_{M2}$. 当 $n_1 = 2m + 1$ 时, $P(\mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_2) = c$

$-\frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M2} \gamma_{M2}$. 这确定了对称性较低、原胞为 $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times c_0$ 的有序结构, 如图 6 (b) 所示.

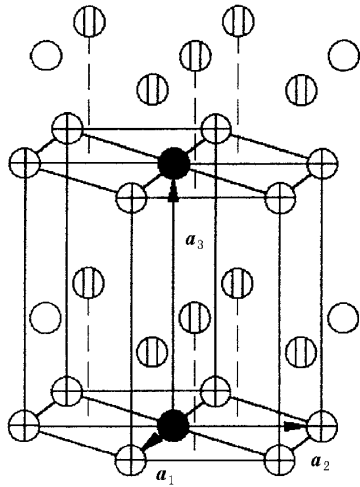
(2) $\gamma_{M2}(1) = \gamma_{M2}(2) = \gamma_{M2}(3) = \gamma_{M2} \neq 0$. 与 (16) 式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_2) = c + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M2} \gamma_{M2} [\cos n_1 \pi + \cos n_2 \pi + \cos(n_1 - n_2) \pi]. \quad (22)$$

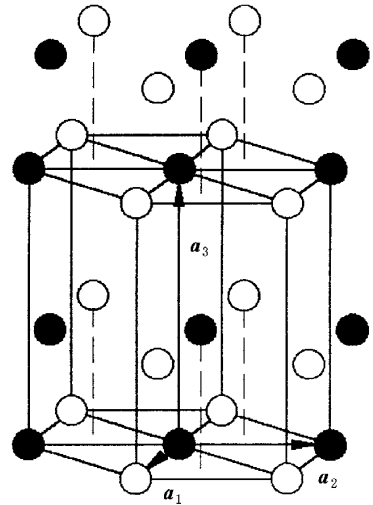
当 $n_1 = 2m$ 且 $n_2 = 2l$ (m, l 为整数) 时, $P(\mathbf{R}_1) =$

$P(\mathbf{R}_2) = c + \frac{3\sqrt{2}}{2} \eta_{M2} \gamma_{M2}$. 其他情况 $P(\mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_2) =$

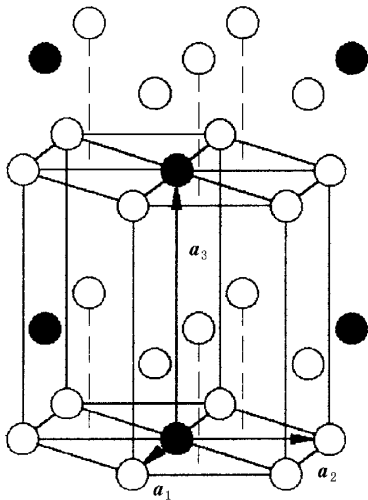
$c - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta_{M2} \gamma_{M2}$. 这确定了原胞为 $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ 的有序结构, 如图 6 (c) 所示, 这种有序结构类型仍属于六方密堆结构.



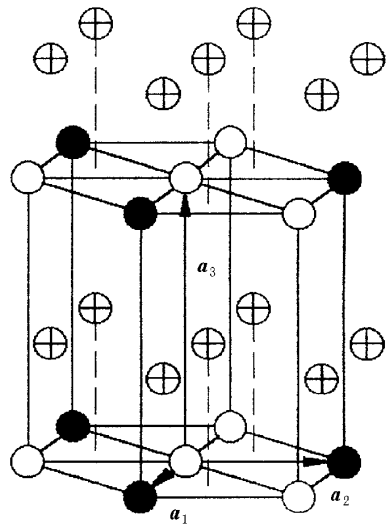
(a) $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ 有序结构



(b) $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times c_0$ 有序结构



(c) $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ 有序结构



(d) $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c_0$ 有序结构

图 6 六方密堆晶格的有序结构(4)

3.3 $\lambda_{\sigma}(k)$ 在 K 星取极小值

同理,将波矢 k 代入(9)和(10)式,得到 $V_{\alpha\beta}(K) (\alpha, \beta=1, 2)$. 求解方程(7),得到本征值和极化矢量

$$\lambda_1(K) = -3W_1 + 2W_3 + 6W_4, \quad U_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (23)$$

$$\lambda_2(K) = -3W_1 + 2W_3 + 6W_4, \quad U_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (24)$$

与(23)式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \eta_{K1} \gamma_{K1} \cos\left[(n_1 + n_2) \frac{2\pi}{3}\right] \quad (25)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c. \quad (26)$$

此情况下 A 离子在第一套 Bravais 格子上有序排列,在第二套 Bravais 格子上随机排列,这确定了原胞为 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c_0$ 的三维有序结构类型,如图 6(d)所示.

3.4 $\lambda_{\sigma}(k)$ 在 A 星取极小值

同理,可得到本征值和极化矢量

$$\lambda_1(A) = -3W_1 - W_3 + 3W_4, \quad U_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (27)$$

$$\lambda_2(A) = -3W_1 - W_3 + 3W_4, \quad U_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

与(27)式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \eta_{A1} \gamma_{A1} \cos n_3 \pi, \quad (29)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c. \quad (30)$$

此情况下 A 离子在第一套 Bravais 格子上有序排列,在第二套 Bravais 格子上随机排列,这确定了原胞为 $a_0 \times a_0 \times 2c_0$ 的三维有序结构类型,如图 7(a)所示.这种有序结构类型属于六方密堆晶格.

3.5 $\lambda_{\sigma}(k)$ 在 L 星取极小值

同理,可得到本征值和极化矢量

$$\lambda_1(L) = -3W_1 + W_3 + W_4, \quad U_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (31)$$

$$\lambda_2(L) = -3W_1 + W_3 + W_4, \quad U_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (32)$$

(1) 选取对称性参数 $\gamma_{L1}(1) = \gamma_{L1} \neq 0, \gamma_{L1}(2) = \gamma_{L1}(3) = 0$. 与(31)式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \eta_{L1} \gamma_{L1} \cos[(n_1 + n_3)\pi], \quad (33)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c. \quad (34)$$

此情况下 A 离子在第一套 Bravais 格子上有序排列,在第二套 Bravais 格子上随机排列,这确定了原胞为 $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ 的三维有序结构类型,如图 7(b)所示.系统的对称性降低.

(2) 选取对称性参数 $\gamma_{L1}(1) = \gamma_{L1}(2) = \gamma_{L1}(3) = \gamma_{L1} \neq 0$. 与(31)式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \eta_{L1} \gamma_{L1} \{ \cos[(n_1 + n_3)\pi] + \cos[(n_2 + n_3)\pi] + \cos[(n_1 - n_2 + n_3)\pi] \}, \quad (35)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c. \quad (36)$$

此情况下 A 离子在第一套 Bravais 格子上有序排列,在第二套 Bravais 格子上随机排列,这确定了原胞为 $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ 的三维有序结构类型,如图 7(c)所示.这种有序结构仍为六方密堆晶格.

3.6 $\lambda_{\sigma}(k)$ 在 H 星取极小值

同理,可得到本征值和极化矢量

$$\lambda_1(H) = -3W_1 - 2W_3 + 6W_4, \quad U_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (37)$$

$$\lambda_2(H) = -3W_1 - 2W_3 + 6W_4, \quad U_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

与(37)式相应的密度波函数为

$$P(\mathbf{R}_1) = c + \eta_{H1} \gamma_{H1} \cos\left[(n_1 + n_2) \frac{2\pi}{3} + n_3 \pi\right], \quad (39)$$

$$P(\mathbf{R}_2) = c. \quad (40)$$

此情况下 A 离子在第一套 Bravais 格子上有序排列,在第二套 Bravais 格子上随机排列,这确定了原胞为 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 2c_0$ 的有序结构类型,如图 7(d)所示.

综上所述,本文确定了 10 种可能的三维有序结构类型,如图 3(a),5(d),6(a)~(d),7(a)~(d)所示.确定了 14 种完全有序结构,如图 3(a)~(d),4(a)~(d),5(a)~(d),6(b)和(c)所示.

4 分析与讨论

对六方密堆晶格,用密度波理论确定了 14 种完

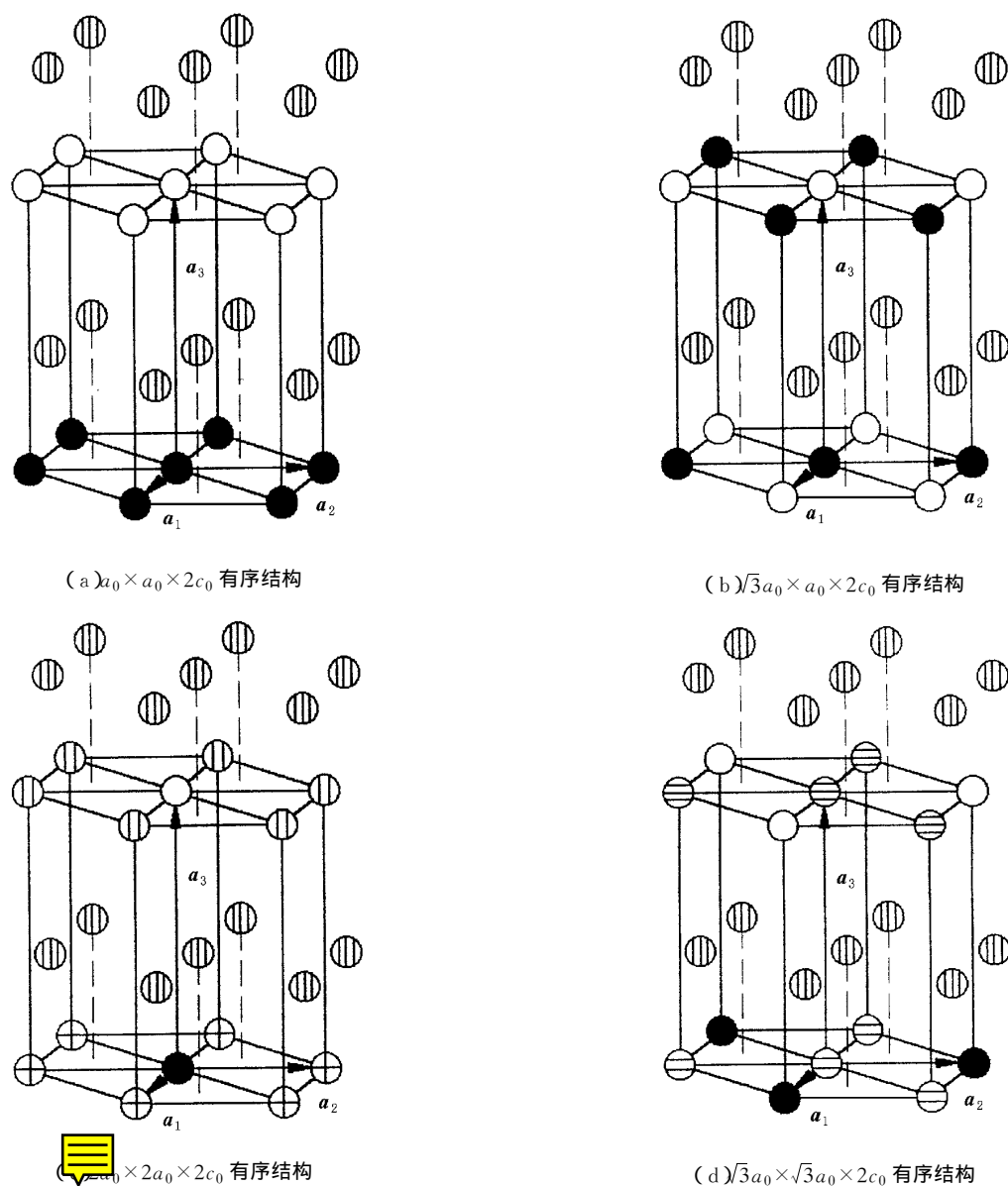


图7 六方密堆晶格的有序结构(5)

全有序结构. 实验上已发现一些典型的三维有序结构与本文的理论结果相符.

1. 众所周知, 属于六方晶系的许多晶体的基本结构为六方密堆晶格^[1-9], 与图 3(a)一致. 这表明此情况下离子间相互作用能参数满足 $3W_1 + W_3 + 3W_4 < 3W_2$ 这一基本关系.

2. 属于六方晶系的金属间化合物(或合金) Mg_3Cd , Ti_3Al , Cd_3Mg , Mn_3Sn 和 Ti_3Sn 等稳定的三维有序结构^[5]与图 6(c)所示的原胞为 $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ 的有序结构一致. 这表明, 此类晶体中离子间相互作用能参数满足 $W_1 + W_4 > W_2 + W_3$ 这一基本关系.

3. 石墨插层化合物 LiC_6 中 Li 离子沿 ab 面形成 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 有序结构, 沿 c 轴与 C 层堆垛顺序为 $AaAa\ldots$ ^[8]. 这一结构与图 3(d)相似, 其基本结构如图 3(a)所示, 两个 C 原子为基元占据一套简单六方晶格, Li 离子与空位共同占据另一套简单六方晶格. 二次有序化后, Li 离子与空位形成有序结构.

由于六方晶系晶体结构的复杂性, 三维有序结构的实验结果相对缺乏. 本文确定的三维有序结构还有待实验结果的验证.

上面确定的一些有序结构类型不属于完全有序结构, 但它们不等同于无序状态. 在离子浓度偏离理论预期值、温度较高的条件下, 材料极可能呈现这些结构, 或经二次有序化形成与之相关的有序结构. 本

文确定的各种有序结构在理论上是可能的,但在具体材料上不一定均能实现. 本文确定的一些理论结果还未得到实验证实,这可能恰恰意味着晶体中的离子浓度和离子间相互作用能参数未满足有序结构的形成条件. 不同材料呈现不同的晶体结构,恰恰表明材料中粒子间相互作用能参数的不同.

需要指出的是,本文根据系统无序态在波矢 k 空间的对称性确定的有序结构是由 Billouin 区中心和边界高对称点对应的有序波矢决定的,但能量究竟在哪一点为极小值最终取决于相互作用能参数 $W(R)$,而 $W(R)$ 既与具体材料中 A 离子(杂质)的种类和浓度有关,也与 B 离子(基质)的种类有关,因为金属原子的电负性各不相同. 因而,同一种金属原子掺入不同的基质可形成不同的有序结构. 同种基质掺入不同金属原子也可形成不同的有序结构. 同种基质掺入同种金属原子,但浓度不同,也会导致不同的离子间相互作用能参数,可形成不同的有序结构. 因此,所确定的有序结构仅仅是可能的. 只有在能量的极小值确定之后,才能最终确定稳定的有序结构. 由于材料的结构对其性能有重要影响,从理论上确定材料结构的形成机制和条件(如相互作用能参数等)对新型材料的制备、研究开发具有重要意义. 要从理论上确定一些具有重要应用前景的新型材料的结构将成为材料设计的重要方面.

[1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston Inc., New York, 1976).

[2] J. Dubois, T. Epicier, C. Esnouf, G. Fantozzi, P. Convert, *Acta Metall.* **36** (1988), 1891.

[3] T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantozzi, P. Convert, *Acta Metall.* **36** (1988), 1903.

[4] A. L. Gusev, *Phys. Stat. Sol. (b)* **163** (1991), 17.

[5] Shankou Zhengzhi, Mayue Youji, *Intermetallic Compounds*, translated by S. S. Ding (Science Press, Beijing, 1991), p. 8 (in Chinese) [山口正治、马越佑吉(丁树深译), *金属间化合物* (科学出版社, 北京, 1991), 第8页].

[6] Y. Kuroiwa *et al.*, *Phys. Rev.* **B42** (1990), 11591.

[7] G. A. Wiegiers *et al.*, *J. Solid State Chem.* **67** (1987), 9.

[8] D. S. Robinson, M. B. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982), 156.

[9] R. Clarke, N. Caswell, S. A. Solin, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979), 61.

[10] Bing-lin Gu, Zhi-feng Huang, Jun Ni *et al.*, *Phys. Rev.* **B51** (1995), 7104.

[11] Bing-lin Gu, Qing-gong Song, Jun Ni, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999), 819.

[12] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd ed., Part I (Pergamon Press, Oxford, 1980), p. 419.

[13] A. G. Khachatryan, *Progress in Materials Science* **22** (1978), 1.

[14] Q. G. Song, B. L. Gu, *J. Tsinghua University* **33** (6) (1993), 35 (in Chinese) [宋庆功、顾秉林, *清华大学学报*, **33** (6) (1993), 35].

ORDERED STRUCTURES OF BINARY ALLOY WITH HEXAGONAL CLOSE-PACKED LATTICE *

SONG QING-GONG¹⁾ DAI ZHAN-HAI¹⁾

CONG XUAN-ZHONG²⁾ WEI HUAN¹⁾ ZHANG QING-JUN¹⁾

¹⁾ Department of Mathematics and Physics, Hebei Institute of Technology, Tangshan 063009, China)

²⁾ Department of Physics, Tangshan Normal Institute, Tangshan 063000, China)

(Received 14 May 2000)

ABSTRACT

We have determined 10 ordered structure types and 14 perfect ordered structures of binary alloys with hexagonal close-packed lattice by using concentration-wave theory, and proposed an explanation for several typical experimental results.

Keywords: hexagonal close-packed lattice, binary alloy, ordered structure, concentration-wave

PACC: 6170, 6865, 6860

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. 197221).