05

Влияние двойниковой границы на теплоемкость и диффузное рассеяние кристаллом

© В.Н. Думачев

Воронежский институт МВД РФ, Воронеж
E-mail: dumv@comch.ru

Поступило в Редакцию 17 сентября 2004 г.

В рамках макроскопической динамической теории рассматривается влияние когерентных двойниковых границ на теплоемкость и диффузное рассеяние кристаллом.

Успехи современных нанотехнологий в синтезе структур произвольной размерности делают актуальной задачу изучения естественных низкоразмерных образований кристалла, таких как дислокации и доменные границы и их влияние на механические и кинетические свойства материалов. В настоящей работе показано существенное влияние когерентных двойниковых границ кристалла на его термодинамические свойства.

Рассмотрим упругий континуум с включенным в него дефектом — источником поля пластической деформации. Локальное изменение положения поверхности этого дефекта ведет к изменению величины несовместности вокруг него, которое в случае плоских дефектов проявляется как движение дислокаций несоответствия. Возникающие при этом конфигурационные или поверхностные силы пытаются привести границу дефекта к равновесному положению, а сама несовместность, вследствие инерционных свойств среды, становится источником излучения упругих волн. Учитывая, что полная деформация кристалла u_{lm} при наличии дефекта структуры складывается из упругой ε_{lm} и пластической s_{lm} части, лагранжиан упругого континуума имеет вид

$$L = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}dt\,\left(\rho(\dot{u}_i)^2 - (u_{ik} - s_{ik})\lambda_{iklm}(u_{lm} - s_{lm})\right). \qquad (1)$$

Будем рассматривать когерентную границу раздела как самостоятельный объект кристалла, который имеет собственную динамическую переменную $\varsigma(\mathbf{r}_\parallel, t)$ — прогиб границы относительно своего габитуса. Тогда, записывая пластическую деформацию, возникающую при прогибе границы в виде

$$s_{ij} = \varsigma(\mathbf{r}_\parallel, t)\delta(z)\lfloor S_{ij} \rfloor$$

и подставляя ее в лагранжиан (1), после варьирования по динамическим переменным $u_i(\mathbf{r}, t)$ и $\varsigma(\mathbf{r}_\parallel, t)$ получим систему дифференциальных уравнений [1]

$$\rho\ddot{u}_i - \lambda_{iklm}\partial^2_{kl}u_m + \partial_k\left(\lambda^s_{ik}\delta(z)\varsigma(\mathbf{r}_\parallel, t)\right) = 0,$$

$$\left(\lambda^s_{ik}\partial_k u_m - \lambda^s\delta(z)\varsigma(\mathbf{r}_\parallel, t)\right)_{z=0} = 0,$$

условием самосогласованного решения которых является дисперсионное уравнение [2]

$$\frac{q_y^2 - \omega^2/c_t^2}{\sqrt{\mathbf{q}_\parallel^2 - \omega^2/c_t^2}} + \frac{4q_x^2}{\omega^2/c_t^2}\left(\sqrt{\mathbf{q}_\parallel^2 - \omega^2/c_l^2} - \sqrt{\mathbf{q}_\parallel^2 - \omega^2/c_t^2}\right) = 0. \qquad (2)$$

Здесь предполагается, что габитусная плоскость границы перпендикулярна оси $0z$, $[S_{ik}] = 1/2(n_iS_k + n_kS_i)$ — скачок тензора пластической деформации при переходе через границу, $n_i = (0, 0, 1)$ — вектор нормали, $S_i = (S_x, 0, 0)$ — вектор смещения границы, $\lambda^s = S_{ik}\lambda_{iklm}S_{lm} = S_{ik}\lambda^s_{ik}$. Корни дисперсионного уравнения (2) определяют соотношение между собственным волновым вектором $\mathbf{q}_\parallel$ и собственной частотой ω изгибных колебаний границы [3]: $\omega = \xi(\varphi)c_t\mathbf{q}_\parallel$.

Рассчитаем фононную теплоемкость кристалла [4]. Приближение Эйнштейна для этой задачи предполагает использование линейной зависимости частоты волны ω от волнового вектора $\mathbf{q}$. Использование уравнения (2) позволяет учесть влияние нелинейной дисперсии, связанной с наличием в кристалле планарного дефекта. Так, для числа всех полевых осцилляторов с волновым числом, меньшим $\mathbf{q}$, имеем

$$N(\omega) = \int\limits_0^q d\mathbf{q}_\parallel = \int\limits_0^{\omega/c_t\xi(\varphi)} q\,dq\,d\varphi = \frac{\omega^2}{2c_t^2}\int\limits_0^{\pi/2}\frac{d\varphi}{\xi^2(\varphi)} = \frac{\omega^2}{2c_t^2}\frac{\pi}{2}\Omega,$$

где $\Omega \cong 1.074$. Отсюда находим значение дебаевской частоты ω_0 для связанных фононных состояний

$$\omega_0^2 = \frac{4Nc_t^2}{\Omega\pi} = \frac{\omega_\theta^2}{3\Omega},$$

где ω_θ — дебаевская частота объемных волн. Такое значительное уменьшение частоты Дебая двойниковой границы связано со смягчением фононных мод при смещении атомов решетки вдоль направления вектора сдвига S_i.

Использование спектрального распределения (2) позволяет найти среднюю энергию локализованных колебаний при низких температурах $(T \ll T_0)$ в дебаевском приближении

$$\langle E_0 \rangle = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \, dN(\omega) = \frac{\hbar}{c_t^2} \frac{\pi}{2} \Omega \omega_0^3 2\xi(3) = \frac{1}{\sqrt{3\Omega}} \langle E_\theta \rangle,$$

где $\xi(3) = 1.202057$ — дзета-функция Римана, $\langle E_\theta \rangle$ — средняя энергия объемных волн бездефектного кристалла.

Теплоемкость определяется формулой $c_v^0 = \partial E/\partial T$. Однако в нашем случае удобнее сразу найти ее отношение к теплоемкости бездефектного материала

$$\frac{c_v^0}{c_v^\theta} = \frac{\partial E_0/\partial T}{\partial E_\theta/\partial T} = \frac{\partial E_0}{\partial E_\theta} = \frac{1}{\sqrt{3\Omega}} \quad \text{или} \quad c_v^0 = \frac{c_v^\theta}{\sqrt{3\Omega}}.$$

Очевидно, что такое уменьшение теплоемкости вызывается двумя факторами: во-первых, 3-кратным уменьшением количества объемных колебательных мод кристалла, из которых формируется поверхностный волновой пакет, а во-вторых — анизотропией скорости собственно поверхностного волнового пакета при распространении вдоль двойниковой границы.

Появление в кристалле единичной когерентной двойниковой границы не изменяет положения дифракционных максимумов электронного или рентгеновского рассеяния. Ансамбль параллельных двойников может привести лишь к возникновению сателлитов сверхструктуры. Однако изменение спектра колебаний кристалла вблизи двойниковой границы приводит к существенному уменьшению интегральной интенсивности бормановского рассеяния за счет увеличения диффузного рассеяния [5].

Представляя тепловые колебания атомов двойниковой границы как систему упругих стоячих волн, описываемых уравнением (2), учтем их влияние на интенсивность селективных максимумов через фактор Дебая–Уэллера

$$2M = \frac{16\pi^2 \langle u^2 \rangle}{3} \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}.$$

Здесь среднеквадратичное смещение атомов кристалла можно выразить через уже полученное выражение для средней энергии

$$\langle u_0^2 \rangle = \int\limits_0^\infty \frac{E_0}{\omega^2}\, dN(\omega) = \int\limits_0^\infty \frac{\hbar}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}\, \frac{dN(\omega)}{\omega} = \sqrt{3\Omega}\, \langle u_\theta^2 \rangle.$$

Как и в предыдущем случае, наличие в кристалле когерентной двойниковой границы приводит к $\sqrt{3\Omega} \approx 1.8$ кратному изменению исследуемого эффекта.

Список литературы

[1] *Рощупкин А.М., Нечаев В.Н., Думачев В.Н.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 1995. Т. 59. В. 10. С. 108.
[2] *Нечаев В.Н., Рощупкин А.М.* // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 8. С. 77.
[3] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
[4] *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. М.: Высш. шк., 1994. 350 с.
[5] *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 278 с.