Письма в ЖТФ, том 21, вып. 8 26 апреля 1995 г.

01;11

ГРАНИЧНЫЙ РАСПАД В БИНАРНЫХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

С.И.Машаров

Как известно, в ряде многокомпонентных систем при понижении температуры наблюдается явление распада, в результате которого выделяются новые фазы, по составу более близкие к чистым компонентам, чем исходная система. Наиболее простой вид картина распада имеет для бинарных систем, распадающихся на две фазы с концентрациями компонентов в них, подчиняющихся условию $C_\alpha^{(1)} + C_\alpha^{(2)} = 1$. В модели парных взаимодействий ближайших соседей условием распада является отрицательное значение энергии упорядочения.

В квазидвумерных системах–пленках наряду с подобным видом распада, охватывающим всю систему, возможен еще один, специфический только для них тип распада, происходящий лишь на границах.

Мы продемонстрируем существование граничного распада, например, простой модели–бинарной пленки $A-B$ с ОЦК структурой, когерентно связанной с подложкой. Ради упрощения границы пленки с подложкой и с вакуумом примем однoплоскостными, межатомное взаимодействие будем считать только между ближайшими соседями и пренебрежем корреляцией во взаимном расположении атомов разных сортов.

Свободная энергия рассматриваемой системы, отнесенная к числу узлов плоскости, параллельной границе пленки, имеет вид

$$F = -\sum_{\alpha,\beta} v_{\alpha\beta}\left\{\sum_j\left(\frac{z_s}{2}c_\alpha^{(j)}c_\beta^{(j)} + z_1 c_\alpha^{(j)}c_\beta + \frac{z}{2}(l-2)c_\alpha^{(j)}c_\beta\right) + z_1\alpha c_\beta\right\} -$$

$$-\sum_\alpha v_\alpha^* c_\alpha^{(l)} + kT\sum_\alpha\left[\sum_j\left(c_\alpha^{(j)}\ln c_\alpha^{(j)} + (1-c_\alpha^{(j)})\ln(1-c_\alpha^{(j)}) +\right.\right.$$

$$\left.\left. + (l-2)(c_\alpha \ln c_\alpha + (1-c_\alpha)\ln(1-c_\alpha)\right)\right], \qquad (1)$$

где $v_{\alpha\beta}$ — взятая со знаком минус энергия пары атомов $\alpha-\beta(\alpha,\beta = A, B)$; V_α^* — энергия взаимодействия атома сорта α с подложкой (также со знаком минус); $c_\alpha^{(1)}$, $c_\alpha^{(l)}$ и c_α —

концентрации атомов сорта α на границах пленки соответственно с вакуумом и с подложкой и в средней части пленки; z_s и z_1 — числа ближайших соседей атома в плоскости, параллельной границе, и в соседней плоскости; $z = z_s + 2z_1$; l — число атомных слоев пленки; индекс j принимает значения 1 (граница с вакуумом) и l (граница с подложкой). Термодинамические переменные $c_\alpha^{(j)}$ и c_α, описывающие состояние пленки, связаны очевидными условиями

$$\sum_\alpha c_\alpha^{(j)} = 1, \quad \sum_\alpha c_\alpha = 1, \quad \frac{1}{l}\sum_j c_\alpha^{(j)} + \left(1 - \frac{2}{l}\right)c_\alpha = c_\alpha^{(0)}, \tag{2}$$

где $c_\alpha^{(0)}$ — средняя концентрация компонента α в пленке. Отсюда следует, что число независимых термодинамических параметров равно двум; за них удобно принять концентрации $c_A^{(1)}$ и $c_A^{(l)}$. Условия экстремальности F по $c_\alpha^{(1)}$ и $c_\alpha^{(l)}$ приводят к следующим уравнениям равновесия:

$$kT\ln\frac{c_A^{(j)}}{1 - c_A^{(j)}} \cdot \frac{l - 2 - lc_A^{(0)} + c_A^{(1)} + c_A^{(l)}}{lc_A^{(0)} - c_A^{(1)} - c_A^{(l)}} + z_s w c_A^{(j)} -$$

$$- z_1(v_{BB} - v_{AB}) - \frac{l}{l-2} w c_A^{(0)}\left(z_s + z_1 - \frac{2z_1}{l-2}\right) +$$

$$+ \frac{w}{l-2}\left(z_s - \frac{2z_1}{l-2}\right)\left(c_A^{(1)} + c_A^{(l)}\right) + v_j = 0, \tag{3}$$

где $w = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$ — энергия упорядочения; $v_1 = 0$, $v_l = v_B^* - v_A^* = \Delta$.

Система уравнений (3) позволяет найти температурную зависимость концентраций граничных плоскостей $c_A^{(j)} = c_A^{(j)}(T)$. Однако кроме найденного решения возможно существование еще одного решения, которое описывает своеобразный распад в пленке, происходящий только на ее границах.

Вычитая из второго уравнения системы (3) первое, получаем

$$\ln\frac{c_A^{(l)}(1 - c_A^{(1)})}{c_A^{(1)}(1 - c_A^{(l)})} + z_s\frac{w}{kT}\left(c_A^{(l)} - c_A^{(1)}\right) + \frac{\Delta}{kT} = 0. \tag{4}$$

Это уравнение инвариантно относительно замены $C_A^{(1)} \to 1 - c_A^{(l)}$, $c_A^{(l)} \to 1 - c_A^{(1)}$, откуда следует, что в пленке с $c_A^{(0)} \geqslant \frac{1}{l}$ уравнения (4) наряду с решениями $c_A^{(1)}$ и $c_A^{(l)}$ удовлетворяют также решения $1 - c_A^{(1)}$ и $1 - c_A^{(l)}$, причем $c_A^{(1)} = 1 - c_A^{(l)}$.

Ситуация совершенно такая же, как в случае распада бинарного сплава [1]. Вводя параметр μ соотношением

$$\mu = c_A^{(l)} - c_A^{(1)}, \tag{5}$$

так что $c_A^{(1)} = \frac{1}{2}(1-\mu)$, $c_A^{(l)} = \frac{1}{2}(1+\mu)$, приходим вместо (4) к уравнению

$$\ln\frac{1-\mu}{1+\mu} = \frac{z_s}{2}\frac{w}{kT}\mu + \frac{\Delta}{2kT}. \tag{6}$$

Для свободной пленки $\Delta = 0$ и (6) принимает вид обычного уравнения параметра распада бинарного сплава. При этом оно имеет ненулевые решения только при $w < 0$ (распадающаяся система) в области температур $T < T_0 = -z_s w/4$. В средней части пленки с $w < 0$ распад начинается при $T < T_0' = -zw/4$, откуда следует, так как $z > z_s$, что граничный распад на фоне однородного состояния средней части в свободной пленке невозможен.

Иная ситуация возникает в пленке, находящейся на подложке ($\Delta \neq 0$). Уравнение (6) теперь имеет ненулевые решения при всех конечных температурах независимо от знака w. Поэтому ниже T_*, где T — наибольший из корней уравнений

$$\mu(T) = 1 - 2c_A^{(1)}(T), \quad \mu(T) = 2c_A^{(l)}(T) - 1; \tag{7}$$

на границах пленки произойдет своего рода распад на фазы, концентрации компонента A в которых будут связаны соотношением $C_A^{(1)}(T_*) = 1 - c_A^{(l)}(T_*)$ аналогично тому, что имеет место в распадающихся трехмерных бинарных системах [1].

Отметим одно интересное обстоятельство. В пленке с $C_A^{(0)} = \frac{1}{l}$ вследствие граничного распада все атомы сорта A могут перейти из средней части на ее границы.

Список литературы

[1] *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. С. 488.

Уральский государственный
технический университет
УГТУ–УПИ
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
22 ноября 1994 г.