

ВОЗМОЖНЫЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

В.И.Марченко

Показано, что из-за стрикционных эффектов на поверхности кристаллов не могут происходить двумерные фазовые переходы первого рода. Получены ограничения на симметрию равновесных структур на поверхности. Отмечена принципиальная возможность существования своеобразных паркетных структур.

Предположим, что на поверхности кристалла сосуществуют две различные фазы. Это могут быть как собственные структуры поверхности так и структуры адсорбированных атомов. Если фазы находятся в термодинамическом равновесии, то поверхностные энергии кристалла в обоих состояниях для данной грани совпадают. Однако, поскольку эти фазы различны, нет причины чтобы были одинаковыми компоненты тензора поверхностных натяжений.

Тензор поверхностных натяжений $\beta_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, 2$) определяет [1] линейную зависимость поверхностной энергии кристалла от компонент тензора деформаций u_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$)

$$\int \beta_{\mu\nu} u_{\mu\nu} d^2 x; \quad \mu, \nu = 1, 2. \quad (1)$$

Полная энергия деформации с учетом объема равна

$$\frac{1}{2} \int \sigma_{ik} u_{ik} d^3 x + \int \beta_{\mu\nu} u_{\mu\nu} d^2 x, \quad (2)$$

где σ_{ik} — тензор напряжений. Если $\beta_{\mu\nu}$ является функцией координат на плоской поверхности, то варьируя (2) по вектору смещения получим

граничное условие

$$\sigma_{nn} = 0, \quad \sigma_{\mu n} = \frac{\partial \beta_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} . \quad (3)$$

Ограничимся рассмотрением изотропного случая, тогда $\beta_{\mu\nu} = \beta \delta_{\mu\nu}$. Пусть в первой фазе $\beta = \beta_1$, во второй — $\beta = \beta_2$, тогда условия (3) можно представить в виде

$$\sigma_{nn} = 0, \quad \sigma_{yn} = 0, \quad \sigma_{xn} = (\beta_1 - \beta_2) \delta(x) \quad (4)$$

x, y — декартова система координат в плоскости поверхности, причем ось x нормальна к границе раздела между поверхностными фазами.

Решение уравнений теории упругости с граничными условиями (4) приводит к следующему результату для величины энергии (2) на единицу длины линии раздела в некоторой макроскопической области радиуса R вокруг этой линии

$$- \frac{(\beta_1 - \beta_2)^2 (1 - \sigma^2)}{\pi E} \ln \frac{R}{a} . \quad (5)$$

Здесь E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона, a — величина порядка атомного расстояния. Логарифмическая расходимость энергии связана с тем, что тензор деформаций спадает по закону R^{-1} . Тот факт, что энергия отрицательна очевиден и без вычислений, так как деформация в данной ситуации энергетически выгодна, а энергия (2) в отсутствии деформаций равна нулю.

Таким образом, образование границ между фазами приводит к значительному понижению энергии. Обе фазы следовательно стремятся к перемешиванию, т.е. не могут существовать как отдельные фазы. Очевидным следствием этого факта является невозможность двумерных фазовых переходов первого рода на поверхности кристаллов.

Будем называть основной симметрией структуры поверхности симметрию обусловленную объемными элементами симметрии. Ясно, что фактическая симметрия поверхности может либо совпадать с основной, либо быть ниже. В силу рассмотренной стрикционной неустойчивости необходимо полное совпадение компонент тензора поверхностных натяжений в сосуществующих фазах. Например, пусть точечная группа основной симметрии будет C_4 , тогда точечная группа фактической симметрии может быть только C_4 . Действительно, пусть фактической будет C_2 . На такой грани тензор поверхностных натяжений имеет две независимые компоненты в главных осях. Другое возможное эквивалентное состояние отличается от первого поворотом на C_4 . Компоненты тензора поверхностных натяжений при этом меняются местами и, поэтому, на произвольной линии раздела между фазами испытывают скачок. Следовательно, фактическая точечная группа должна совпадать с основной. Такая же ситуация в группах C_1, C_3, C_{1v} . Симметрия на таких гранях может быть ниже основной только за счет увеличения трансляций. В остальных основных группах возможна пониженная фактическая симметрия: $C_2 - C_2, C_1; C_{2v} - C_{2v}, C_{1v}$, так как тензор $\beta_{\mu\nu}$ не меняется при повороте C_2 ,

$C_{3v} - C_{3v}, C_3; C_{4v} - C_{4v}, C_4; C_6 - C_6, C_3; C_{6v} - C_{6v}, C_6,$
 $C_{3v}, C_3,$ так как тензор поверхностных натяжений в этих случаях сводится к $\beta\delta_{\mu\nu}$.

Ясно, что полученные ограничения имеют место на любых плоских дефектах в кристалле — бикристаллических границах, дефектах упаковки.

Отметим, что слабая логарифмическая расходимость энергии (5) может привести к следующей интересной ситуации. К деформационной энергии (5) прибавим энергию ϵ единицы длины линии раздела. Сумму энергий можно записать в виде (5) с перенормированной величиной $a \rightarrow a^*$. Если ϵ заметно больше множителя перед логарифмом в (5) то $a^* \gg a$. Тогда дробление структуры остановится на размере порядка a^* . Естественно, что в условиях термодинамического равновесия должна образоваться правильная периодическая структура типа паркета. Каждая "плитка" этого паркета будет представлять собой фазу с симметрией запрещенной выше для фазы неограниченных размеров. В каждой элементарной ячейке паркета будут содержаться все "плитки" отличающиеся ориентацией, так что в целом паркет обладает одной из разрешенных симметрий для данной грани.

Во избежание недоразумений отметим, что если $a^* \gg a$, то в двумерных системах с размерами меньше a^* возможно наблюдение фазового перехода первого рода (нетрудно убедиться, что совершенно аналогичная ситуация и в одномерном случае [2]).

Благодарю М.В.Инденбома за полезное замечание.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 января 1981 г.

Литература

- [1] В.И.Марченко, А.Я.Паршин. ЖЭТФ, 79, 257, 1980.
[2] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. М., изд. Наука, 1976, часть 1, §163.