

Соотношение между тройными и двойными корреляциями в твердом растворе A_yB_{1-y} с плоской гексагональной решеткой

© А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2008 г.
В окончательной редакции 8 апреля 2008 г.)

В аналитической форме найдено соотношение, устанавливающее функциональную связь тройных корреляций в твердом растворе A_yB_{1-y} с плоской гексагональной (пл.гр. *рбтт*) решеткой с ближайшими парными корреляциями. Определена область изменения тройной корреляции в зависимости от состава твердого раствора A_yB_{1-y} и величины парной корреляции. Высказано предположение, что периодически упорядоченные плоские гексагональные и квадратные островковые наноструктуры можно рассматривать как твердые растворы состава $A_{1/4}\square_{3/4}$ с вакантными узлами \square и узлами, занятыми наночастицами А. В этом случае упорядоченное распределение наночастиц по узлам плоской решетки обусловлено отрицательной по знаку и максимальной по абсолютной величине ближайшей парной корреляцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32047а)

PACS: 05.50.+q, 64.60.Cn, 64.70.Kb

Распределение разноименных атомов и атомов и вакансий в решетке кристалла описывают параметрами ближнего и дальнего порядка. Ближний порядок характеризует только радиальное распределение атомов, т.е. флуктуации концентрации атомов в разных координационных сферах (КС) [1–3]. Дальний порядок включает в себя также угловое распределение и позволяет определить сорт атома, находящегося в любом узле кристаллической решетки [3,4]. Учет ближнего порядка важен в тех случаях, когда дальний порядок отсутствует, но во взаимном расположении атомов имеются корреляции. Наличие корреляций — следствие разницы в энергиях взаимодействия одноименных и разноименных атомов. Корреляции могут быть парными (двухчастичными) и многочастичными, при этом следует учитывать также радиус их распространения: корреляции могут наблюдаться не только между ближайшими соседями, т.е. в первой КС, но и в удаленных координационных сферах.

Задача аналитического учета корреляций второго и более высоких порядков в вероятностях многочастичных фигур твердого раствора A_yB_{1-y} (или $A_y\square_{1-y}$, где \square — вакансия (незанятый атомом узел решетки)) до сих пор в общем виде не решена. К настоящему времени точное аналитическое решение получено только для плоской гексагональной решетки и частные решения — для квадратной и ГЦК-решеток [5–7].

Чаще решение задач об учете корреляций осуществляют в численном виде с помощью компьютерного моделирования [8–11]. Так, в работе [8] методом Монте-Карло был смоделирован предельный ближний порядок в дефектной неметаллической ГЦК-подрешетке нестехиометрического карбида титана TiC_y . Это позволило найти зависимости вероятностей десяти различных

конфигураций базисного октаэдрического кластера от состава виртуального кристалла и с использованием экспериментальной концентрационной зависимости энтальпии образования рассчитать энергии E_i всех десяти конфигураций. Было установлено, что учет ближнего порядка в неупорядоченной фазе отожженного виртуального кристалла приводит к разным энергиям кластеров с одинаковым числом вакансий, но с различающимся расположением вакансий. Это стало важным уточнением метода функционала параметров порядка [12,13], в котором предполагается, что кластеры с одинаковым числом вакансий независимо от их взаимного расположения имеют одинаковую энергию.

Компьютерное моделирование ближнего порядка в бинарном твердом растворе, для которого можно пренебречь всеми межатомными взаимодействиями кроме парных взаимодействий между ближайшими соседями, выполнили авторы работ [9–11]. При рассмотрении бинарного твердого раствора с квадратной [9,10] и гексагональной [11] решетками они показали, что парного взаимодействия ближайших соседей достаточно для возникновения парных корреляций в более удаленных КС (вплоть до десятой). Такие наведенные корреляции весьма существенны для энтропийного слагаемого свободной энергии. Действительно, для корректной записи конфигурационной энтропии твердого раствора с парным взаимодействием в первой координационной сфере нужно знать зависимость параметров парных и многочастичных корреляций в удаленных КС от известного параметра парной корреляции в первой КС. Поскольку теории, позволяющие установить такие зависимости, имеются для небольшого количества решеток [14], задачу решают компьютерным моделированием.

Однако результаты численных модельных решений имеют ограниченную область применения, а статистические погрешности расчета зависят от числа узлов модельной решетки и составляют до десяти процентов. По этой причине компьютерное моделирование представляет собой аппроксимацию, а не точный расчет.

Являются ли многочастичные корреляции следствием наличия парных корреляций или же парные и многочастичные корреляции существуют независимо друг от друга? В литературе (см., например, [15,16]) без каких-либо доказательств или обсуждения предполагается, что парные и многочастичные корреляции ничем между собой не связаны. Это вызывает сомнение, так как существуют методы [17], позволяющие свести многочастичные корреляции в неупорядоченных системах к парным. Вместе с тем такой переход от многочастичных корреляций к парным часто является всего лишь формальным математическим упрощением задачи. Авторы [18] полагают, что связь между парными и многочастичными корреляциями имеется, но парных корреляций недостаточно для полного описания системы, так как корреляции более высоких порядков не сводятся только к парным корреляциям.

Рассмотрим неупорядоченный твердый раствор A_yB_{1-y} , атомы которого распределены по узлам двумерной гексагональной решетки, соответствующей плоской кеплеровской [19] сетке 3^6 (рис. 1). Плоская группа (пл. гр.) симметрии такой решетки — $р6mm$. Пусть во взаимном размещении атомов имеется парная корреляция ϵ ($\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} \equiv \epsilon$ и $\epsilon_{AB} \equiv -\epsilon$) в первой КС. Существует ли функциональная связь между парными и трехчастичными корреляциями? Попробуем это определить, поскольку уже при наличии парной корреляции вероят-

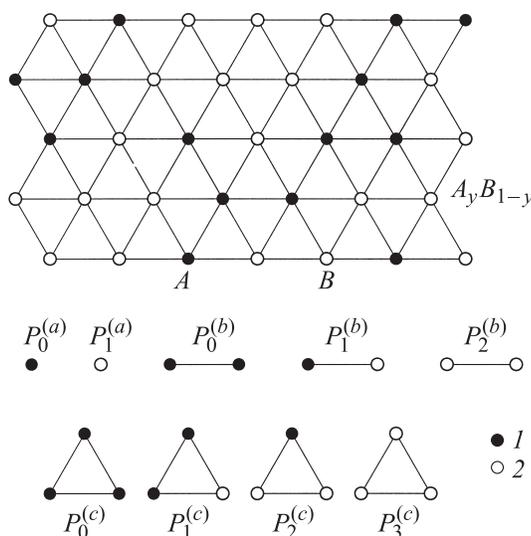


Рис. 1. Плоская гексагональная (пл. гр. $р6mm$) решетка типа 3^6 и неэквивалентные конфигурации и вероятности $P_i^{(s)}$ фигур a (узел), b (парная связь) и c (треугольный кластер) последовательности $\{s\}$, используемой для описания твердого раствора A_yB_{1-y} . 1 — атом A, 2 — атом B.

ности трехчастичных фигур будут отличаться от биномиальных значений вероятностей этих же фигур, соответствующих неупорядоченному распределению атомов. Вероятность обнаружения i -конфигурации кластерной фигуры s в твердом растворе A_yB_{1-y} обозначим как $P_i^{(s)}$.

Для описания двумерной гексагональной (пл. гр. $р6mm$) решетки используем кластер в виде равностронного треугольника, включающий три узла решетки и имеющий четыре неэквивалентных конфигурации i (рис. 1): $P_0^{(c)}$ (все три узла заняты атомами A), $P_1^{(c)}$ (два узла заняты атомами A, один узел — атомом B), $P_2^{(c)}$ (один узел занят атомом A, два узла — атомами B) и $P_3^{(c)}$ (все три узла заняты атомами B) с мультиплетностями $\lambda_0^{(c)} = 1$, $\lambda_1^{(c)} = 3$, $\lambda_2^{(c)} = 3$ и $\lambda_3^{(c)} = 1$. Вероятности $P_i^{(c)}$ по определению положительны и не могут быть больше единицы, поэтому в самом общем случае они могут меняться лишь в интервале $(1/\lambda_i^{(c)}) \geq P_i^{(c)} \geq 0$. Фигурами перекрытия треугольных кластеров являются парные связи A–A, A–B и B–B с вероятностями $P_i^{(b)}$, а фигурами перекрытия связей — узлы, которые с вероятностью $P_i^{(a)}$ заняты атомами A и B. Треугольный кластер и фигуры перекрытия образуют последовательность $\{s\}$ фигур, однозначно описывающую обсуждаемую решетку.

Для вероятностей $P_i^{(c)}$ трехчастичных фигур должны выполняться стандартные условия нормировки, которые в рассматриваемом случае можно записать

$$\sum \lambda_i^{(c)} P_i^{(c)} = P_0^{(c)} + 3P_1^{(c)} + 3P_2^{(c)} + P_3^{(c)} = 1, \quad (1)$$

$$\sum l_i^{(A)} \lambda_i^{(c)} P_i^{(c)} = P_0^{(c)} + 2P_1^{(c)} + P_2^{(c)} = y, \quad (2)$$

$$\sum n_i^{(AA)} \lambda_i^{(c)} P_i^{(c)} = P_0^{(c)} + P_1^{(c)} = P_0^{(b)} = y^2 + \epsilon. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) (нормировках вероятностей на состав y твердого раствора A_yB_{1-y} и на относительное число парных связей A–A среди всех пар i -конфигурации базисного треугольного кластера c) коэффициент $l_i^{(c)}$ есть доля узлов, занятых атомами сорта A в i -конфигурации фигуры c ($l_0^{(c)} = 1$, $l_1^{(c)} = 2/3$, $l_2^{(c)} = 1/3$ и $l_3^{(c)} = 0$), а коэффициент $n_{i(AA)k}^{(s)}$ — относительное число парных связей A–A среди всех пар первой КС i -конфигурации фигуры c ($n_{0(AA)k}^{(s)} = 1$, $n_{1(AA)k}^{(s)} = 1/3$, $n_{2(AA)k}^{(s)} = 0$, $n_{3(AA)k}^{(s)} = 0$).

При учете тройной корреляции вероятности $P_i^{(c)}$ имеют вид

$$P_0^{(c)} = y^3 + \epsilon_0^{(3)}, \quad (4)$$

$$P_1^{(c)} = y^2(1-y) + \epsilon_1^{(3)}, \quad (5)$$

$$P_2^{(c)} = y(1-y)^2 + \epsilon_2^{(3)}, \quad (6)$$

$$P_3^{(c)} = (1-y)^3 + \epsilon_3^{(3)}. \quad (7)$$

Из совместного решения уравнений (3)–(5) следует, что

$$\varepsilon_1^{(3)} = -\varepsilon_0^{(3)} + \varepsilon. \quad (8)$$

Далее, комбинируя условия нормировки (2) и (3) с формулами (5) и (6) и учитывая найденное выражение (8), получим следующее соотношение:

$$\varepsilon_2^{(3)} = \varepsilon_0^{(3)} - 2\varepsilon. \quad (9)$$

Аналогично, решая совместно уравнения (1)–(3), (6) и (7) и заменяя тройную корреляцию $\varepsilon_2^{(3)}$ ее значением (9), получим

$$\varepsilon_3^{(3)} = -\varepsilon_0^{(3)} + 3\varepsilon. \quad (10)$$

Формулы (8)–(10) позволяют выразить тройные корреляции $\varepsilon_1^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(3)}$ и $\varepsilon_3^{(3)}$ через тройную корреляцию $\varepsilon_0^{(3)}$ комплектной кластерной фигуры и парную корреляцию ε . Заметим, что для корреляций $\varepsilon_i^{(n)}$ любого порядка, относящихся к i -конфигурациям фигуры s , выполняется следующее условие нормировки:

$$\sum \lambda_i^{(s)} \varepsilon_i^{(n)} = 0. \quad (11)$$

Конфигурационную энтропию S_c некоторого макросостояния твердого раствора $A_y B_{1-y}$ можно представить как

$$S_c(P_i^{(s)}) = -k_B N_A \sum_{s=a}^c y^{(s)} \sum_{i=s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \ln P_i^{(s)}. \quad (12)$$

В формуле (12) $y^{(s)}$ — коэффициенты переоценки. Для выбранной последовательности фигур (узел a , парная связь b , треугольный кластер c из ближайших трех узлов), описывающих гексагональную решетку 3^6 , коэффициенты переоценки $y^{(s)}$ в соответствии с [3,20] равны $y^{(a)} = 1$, $y^{(b)} = -3$ и $y^{(c)} = 2$. В пределе высоких температур $T \rightarrow \infty$ свободная энергия F твердого раствора пропорциональна конфигурационной энтропии, взятой с обратным знаком, т.е. $F \sim -S$. Таким образом, минимуму свободной энергии соответствует максимум энтропии. При достижении максимума конфигурационной энтропии

$$\partial S_c(P_i^{(s)}) / \partial P_0^{(c)} \equiv \partial S_c(y, \varepsilon, P_0^{(c)}) / \partial P_0^{(c)} = 0. \quad (13)$$

Из уравнений (12), (13) методом максимизации конфигурационной энтропии S_c плоской гексагональной решетки было получено [5,7,21] точное аналитическое решение для зависимости вероятностей $P_i^{(c)}$ трехчастичных фигур от состава твердого раствора $A_y B_{1-y}$ и от парной корреляции ε в первой КС. Из этого решения следует, что

$$P_0^{(c)} = y(y^2 + \varepsilon) + \varepsilon - [y(1-y) - \varepsilon]A, \quad (14)$$

где $A = [\varepsilon(1-2y)/2 + B/18]^{1/3} + [\varepsilon(1-2y)/2 - B/18]^{1/3}$ и $B = [81\varepsilon^2(1-2y)^2 + 12(y-y^2+2\varepsilon)^3]^{1/2}$. С другой

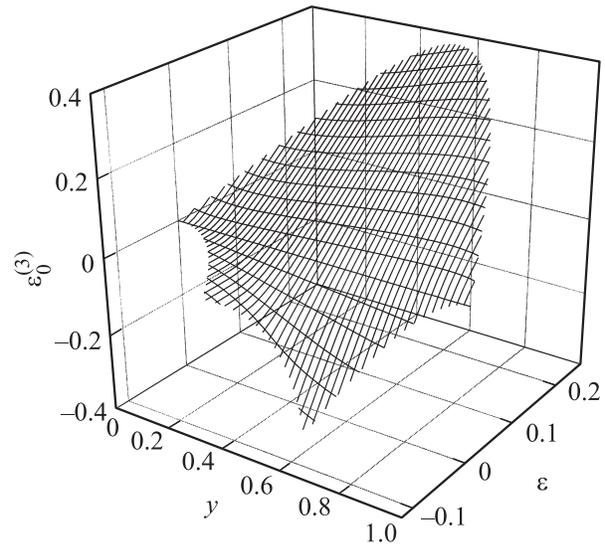


Рис. 2. Зависимость тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ от парной корреляции ε и состава y твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с плоской гексагональной (пл. гр. *рбтт*) решеткой 3^6 .

стороны, вероятность $P_0^{(c)}$ комплектной кластерной фигуры описывается формулой (4). Приравняв правые части формул (4) и (11), получим аналитическую зависимость тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ от парной корреляции ε и от состава твердого раствора $A_y B_{1-y}$ (относительного содержания y компонента A в растворе)

$$\varepsilon_0^{(3)} = \varepsilon(1+y) - [y(1-y) - \varepsilon]A. \quad (15)$$

Согласно [6], физически допустимая область изменения парной корреляции ε в плоской гексагональной решетке имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} -(1-y)^2 \\ -1/3 + y(1-y) \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 2/3 \\ \text{если } 1/3 \leq y \leq 2/3. \\ \text{если } y \leq 1/3 \end{array} \quad (16)$$

Найденное решение (15) является общим для всех y и ε , которые удовлетворяют граничным условиям (16). Фактически это те решения, при которых вероятности $P_i^{(c)}$ любой конфигурации треугольного кластера положительны и не обращаются в нуль одновременно.

Зависимость тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ комплектной кластерной фигуры от парной корреляции ε и состава y твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с плоской гексагональной (пл. гр. *рбтт*) решеткой типа 3^6 показана на рис. 2. Как видно, наличие физических ограничений (16) на пределы изменения ближайшей парной корреляции непосредственно определяет границы изменения тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$.

С учетом (15) из формул (8)–(10) следует, что тройные корреляции $\varepsilon_1^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(3)}$ и $\varepsilon_3^{(3)}$ также непосредственно зависят только от состава y твердого раствора $A_y B_{1-y}$ и

парной корреляции ε :

$$\varepsilon_1^{(3)} = -\varepsilon y + [y(1-y) - \varepsilon]A, \quad (17)$$

$$\varepsilon_2^{(3)} = -\varepsilon(1-y) - [y(1-y) - \varepsilon]A, \quad (18)$$

$$\varepsilon_3^{(3)} = \varepsilon(2-y) + [y(1-y) - \varepsilon]A. \quad (19)$$

Правильность полученных выражений для тройных корреляций $\varepsilon_i^{(3)}$, относящихся к i -конфигурациям фигуры базисного треугольного кластера c , подтверждается выполнением условия нормировки (11). На рис. 3 в качестве примера показано изменение тройных корреляций $\varepsilon_0^{(3)}$, $\varepsilon_1^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(3)}$ и $\varepsilon_3^{(3)}$ в зависимости от состава твердого раствора A_yB_{1-y} с плоской гексагональной (пл. гр. $р6mm$) решеткой при фиксированной величине парной корреляции ε .

Таким образом, в плоской гексагональной решетке типа 3^6 трехчастичные корреляции $\varepsilon_i^{(3)}$ являются производными от ближайших парных корреляций ε . Согласно [10,11], взаимодействия ближайших соседей в плоских квадратной и гексагональной решетках приводят к появлению парных корреляций в удаленных (вплоть до десятой) КС. С учетом полученных результатов и данных [10,11] можно показать, что не только трехчастичные, но и многочастичные корреляции в плоской гексагональной решетке 3^6 можно представить через парные корреляции в первой КС. Аналогичный результат можно получить и для двумерной квадратной (пл. гр. $р4mm$) решетки типа 4^4 .

В последние годы активно изучается самоорганизация наноструктур, т.е. спонтанное возникновение периодически упорядоченных наноструктур и, в частности, упорядоченных массивов когерентно напряженных островков на поверхности подложек. Экспериментальные исследования массивов когерентно напряженных пирамидальных островков в системах InGaAs/GaAs(001) и InAs/GaAs(001) обнаружили, что в расположении островков наблюдается корреляция, характерная для квадратной решетки, т.е. возникает спонтанно упоря-

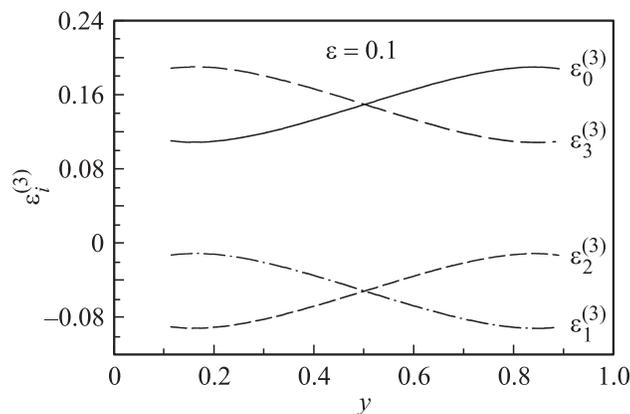


Рис. 3. Зависимость тройных корреляций $\varepsilon_0^{(3)}$, $\varepsilon_1^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(3)}$ и $\varepsilon_3^{(3)}$ от состава y твердого раствора A_yB_{1-y} с плоской гексагональной решеткой при фиксированной величине парной корреляции $\varepsilon = 0.1$.

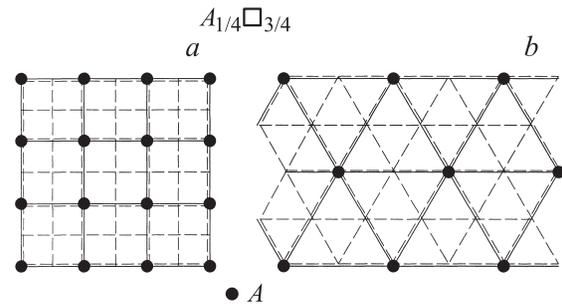


Рис. 4. Упорядоченное распределение вакантных узлов и узлов, занятых частицами A , в плоских квадратной (a) и гексагональной (b) решетках. Формальный состав твердого раствора $A_{1/4}\square_{3/4}$, где \square — обозначение вакантного узла. Штриховые линии — базисные неупорядоченные решетки, сплошные линии — упорядоченные решетки.

доченная наноструктура [22,23]. По своим характерным линейным размерам (~ 15 nm) островки являются квантовыми точками. Теоретический анализ взаимодействия между островками [24] показал, что если изменение поверхностной энергии системы при образовании одного островка отрицательно, то в системе возможно существование равновесного массива квантовых точек, имеющих некоторый оптимальный размер и образующих квадратную решетку. Осаждением селенида кадмия из коллоидного раствора на углеродную [25] пленку получают гексагональные массивы наночастиц CdSe со средним размером 5 nm. Симметрия плоской решетки, образуемой наночастицами, определяется природой подложки.

Однако подобные массивы наночастиц можно рассматривать не только как квадратную и гексагональную плоские решетки, все узлы которых заняты одинаковыми наночастицами. Их можно обсуждать и как спонтанно упорядоченные структуры, т.е. сверхструктуры, если наряду с узлами, занятыми наночастицами, рассматривать вакантные узлы, расположенные между ближайшими занятыми узлами (рис. 4).

В этом случае и в квадратной (рис. 4, a), и в гексагональной (рис. 4, b) решетках распределение наночастиц по узлам соответствует упорядоченному твердому раствору состава $A_{1/4}\square_{3/4}$, где A обозначает узел, занятый наночастицей, а \square — вакантный узел. Формирование подобных упорядоченных плоских структур обусловлено наличием отрицательной по знаку и максимальной по абсолютной величине (для твердого раствора указанного состава $A_{1/4}\square_{3/4}$) ближайшей парной корреляции $\varepsilon = -0.0625$, приводящей к появлению отрицательной тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ в гексагональной решетке и отрицательной четверной корреляции $\varepsilon_0^{(4)}$ в квадратной решетке.

Корреляционный анализ плоских упорядоченных наноструктур может быть полезен для выяснения особенностей взаимодействия между наночастицами на подложке.

Список литературы

- [1] J.M. Cowley. *Phys. Rev.* **77**, 669 (1950).
- [2] B.E. Warren, B.L. Averbach, B.W. Roberts. *J. Appl. Phys.* **22**, 1493 (1951).
- [3] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides.* Springer, Berlin (2001). 607 p.
- [4] W.L. Bragg, E.J. Williams. *Proc. Roy. Soc. London A* **145**, 855, 699 (1934).
- [5] А.И. Гусев. *ФТТ* **48**, 613 (2006).
- [6] А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 2, 117 (2007).
- [7] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний беспорядок в твердом теле.* Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [8] А.В. Сафонов, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Изв. вузов. Физика* **43**, 11 (прил.), 214 (2000).
- [9] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *ФТТ* **49**, 1470 (2007).
- [10] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 1207 (2007).
- [11] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *ФТТ* **50**, 1085 (2008).
- [12] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Status Solidi A* **163**, 273 (1997).
- [13] А.И. Гусев. *УФН* **170**, 3 (2000).
- [14] Р. Бэкстер. *Точно решаемые модели в статистической механике.* Мир, М. (1985). 488 с.
- [15] Ф.А. Сидоренко. *ФТТ* **23**, 3514 (1981).
- [16] F.A. Sidorenko, P.V. Geld, V.Ya. El'ner, B.V. Ryzhenko. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 297 (1982).
- [17] А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов. *Изв. Челяб. науч. центра* **1**, 14 (1998).
- [18] D.M.C. Nicholson, R.I. Barabash, G.E. Ice, C.J. Sparks, J.Lee Robertson, C. Wolverton. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 11 585 (2006).
- [19] J. Kepler. *Weltharmonic.* II. Buch. der Weltharmonic. Verlag R. Oldenbourg, Munchen–Berlin (1939).
- [20] J. Hijmans, J. de Boer. *Physica* **21**, 471 (1955).
- [21] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Докл. АН* **400**, 323 (2005).
- [22] M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4043 (1995).
- [23] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, С.В. Иванов, Б.Я. Мельцер, М.В. Максимов, П.С. Копьев, Д. Бимберг, Ж.И. Алфёров. *УФН* **166**, 423 (1996).
- [24] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, D. Bimberg. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2968 (1995).
- [25] D. Bertram, H. Weller. *Phys. J.* **1**, 2, 47 (2002).