

Ближний порядок и парные корреляции в бинарном твердом растворе с квадратной решеткой

© С.И. Садовников, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 8 декабря 2006 г.)

На примере неупорядоченного твердого раствора A_yB_{1-y} , атомы которого распределены по узлам квадратной решетки, показано, что корреляции в первой координационной сфере неизбежно приводят к появлению корреляций во второй и последующих координационных сферах. Эти наведенные корреляции затухают в квадратной решетке при достижении девятой координационной сферы. Для разных составов бинарного твердого раствора установлена функциональная зависимость между корреляцией в первой координационной сфере и наведенными корреляциями в последующих координационных сферах. В пределах ошибки расчета эта функциональная зависимость описывается полиномом третьей степени по корреляции в первой координационной сфере. Коэффициенты полинома, определенные в данной работе методом компьютерного моделирования, могут быть использованы при развитии теорий ближнего порядка и для расчета фазовых диаграмм бинарных твердых растворов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 06-03-32047).

PACS: 61.43.-j, 61.43.Bn, 61.82.Bg, 61.46.-w

Распределение атомов разных сортов и структурных вакансий в кристалле твердого раствора характеризуют с помощью дальнего и ближнего порядка [1–7]. Дальний порядок определяет вероятность заполнения той или другой кристаллической подрешетки атомом определенного сорта или структурной вакансией [1,5,7]. Ближний порядок описывает распределение атомов вокруг некоторого узла кристаллической решетки [2] и, в частности, определяет, чему равны двухчастичные атомные [3,4] или атомно-вакансионные корреляции в той или иной координационной сфере (КС) [5–7].

Учет ближнего порядка при описании структуры или свойств твердого раствора особенно важен, если дальний порядок отсутствует, но во взаимном расположении атомов и вакансий есть корреляции. Ближний порядок характеризуется с помощью параметра ближнего порядка a_j и параметра корреляции ε_j в j -й КС [7].

В реальных кристаллах, в которых имеется взаимодействие как между атомами в первой КС, так и между атомами в более удаленных КС, корреляции в удаленных КС не сводятся к корреляциям в первой КС. Однако для объяснения многих свойств реального кристалла очень часто можно пренебречь всеми взаимодействиями кроме взаимодействий между ближайшими соседями.

Взаимодействия между ближайшими соседями приводят к корреляциям не только в первой КС, но и в удаленных сферах. Если для энергетического слагаемого свободной энергии при учете взаимодействия только ближайших соседей корреляции в удаленных сферах неважны, то для энтропийного слагаемого такие корреляции имеют существенное значение [3,4]. Для того чтобы корректно учесть энтропию твердого раствора с парным взаимодействием в первой КС, необходимо иметь

теорию, которая позволяет рассчитывать зависимость параметров корреляции в удаленных КС от известного параметра корреляции в первой КС, причем в случае, когда он изменяется в пределе значений, допустимых геометрией кристаллической решетки твердого раствора. Такие теории в настоящее время отсутствуют даже для бинарных твердых растворов как с трехмерной, так и с двумерной кристаллической решеткой [8–13]. Точные решения задачи Изинга имеются лишь для небольшого количества решеток, как правило, не относящихся к реальным кристаллам [14].

В связи с этим в данной работе была поставлена задача установить зависимость параметров корреляции в j -ч КС ($j \geq 2$) от параметра корреляции ε_1 в первой сфере с помощью компьютерного моделирования. При установлении этой зависимости предполагалось, что в твердом теле имеются взаимодействия только между ближайшими соседями, т.е. взаимодействиями между атомами во второй и более удаленных КС авторы пренебрегли.

Поскольку решение такой задачи во всей области допустимых значений параметров корреляции в первой КС отсутствует даже для простых двумерных решеток, в настоящей работе такая зависимость определена на примере твердого раствора замещения A_yB_{1-y} , атомы которого размещены в узлах квадратной решетки. Часть узлов решетки, занятая атомами A , равна y , а $(1-y)$ узлов занята атомами B .

Расчеты вероятностей парных связей ($A-A$, $A-B$, $B-B$) выполнены в данной работе в пределах первых девяти КС, так как уже по ним можно было судить о влиянии ближнего порядка в первой КС на параметры парной корреляции в удаленных КС, а также об умень-

шении параметров ближнего порядка с увеличением радиуса R_j КС. Расчеты могли бы быть выполнены в сколь угодно удаленных КС, однако в данной работе показано, что к девятой сфере корреляции практически затухают или уменьшаются до величин, сравнимых с ошибкой расчетов.

Введем понятие параметров корреляции в произвольном твердом растворе $A_y B_{1-y}$ следующим образом. Параметр парной корреляции ε_j есть разность между вероятностью парной связи, образованной одноименными элементами в j -й КС кристаллической решетки с заданным расположением атомов, и вероятностью этой же связи в неупорядоченной решетке, т. е.

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{AA}(R_j) = P_{AA}^{(j)} - P_{AA}^{\text{dis}}. \quad (1)$$

В случае бесконечной решетки вероятностей связей в неупорядоченном состоянии равны биномиальным вероятностям, т. е. $P_{AA}^{\text{dis}} = P_{AA}^{\text{bin}} = y^2$, $P_{BB}^{\text{dis}} = P_{BB}^{\text{bin}} = (1-y)^2$, и корреляции, определения через пары атомов $B-B$, совпадают с корреляцией, определенной через пары атомов $A-A$

$$\varepsilon_{BB}(R_j) = P_{BB}^{(j)} - P_{BB}^{\text{dis}} = \varepsilon_j, \quad (2)$$

где $P_{AA}^{(j)}$, $P_{BB}^{(j)}$ — вероятности одноименных парных связей в j -й КС в решетке с ближним порядком, P_{AA}^{dis} , P_{BB}^{dis} — вероятности тех же связей в неупорядоченной решетке.

Парная корреляция $\varepsilon_{AB}(R_j)$ между разноименными элементами равна

$$\varepsilon_{AB}(R_j) = P_{AB}^{(j)} - P_{AB}^{\text{dis}}. \quad (3)$$

Поскольку пары $A-B$ и $B-A$ при отсутствии анизотропии распределения атомов, выбранного направления в решетке и отсутствии дальнего порядка эквивалентны друг другу, равны и соответствующие им параметры корреляции $\varepsilon_{AB}(R_j) = \varepsilon_{BA}(R_j)$. Вследствие нормировки вероятностей пар атомов различной конфигурации $P_{AA}^{(j)} + 2P_{AB}^{(j)} + P_{BB}^{(j)} = 1$, а также $P_{AA}^{(j)} + P_{AB}^{(j)} = y$ и $P_{AB}^{(j)} + P_{BB}^{(j)} = 1-y$ параметры парной корреляции одноименных и разноименных атомов равны по абсолютной величине и противоположны по знаку $\varepsilon_{AB}(R_j) = -\varepsilon_{AA}(R_j) = -\varepsilon_{BB}(R_j)$. В случае неупорядоченного распределения атомов в бесконечной решетке параметр корреляции точно равен нулю, но его максимальное значение не нормируется.

Параметр ближнего порядка обычно задается в таком виде [7]

$$\alpha_j = 1 - P_{AB}^{(j)}/P_{AB}^{\text{dis}}, \quad (4)$$

чтобы его максимальное значение не превышало единицы. В случае неупорядоченного распределения атомов в бесконечной решетке, так же как и для корреляции, значение ближнего порядка равно нулю. Связь между параметром корреляции и параметром ближнего порядка выражается формулой

$$\alpha_j = \varepsilon_{ij}/P_{AB}^{\text{dis}}. \quad (5)$$

Анализ величин вероятностей связей $A-B$ в любой КС квадратной решетки показывает, что их максимальное значение в интервале составов $0 \leq y \leq 0.5$ равно $P_{AB}^{(j)} = y$, а в интервале составов $0.5 \leq y \leq 1.0$ равно $P_{AB}^{(j)} = 1-y$. Минимальное значение вероятностей разноименной связи во всем интервале составов равно нулю. Из этого следует, что минимальное значение величин двухчастичных корреляций в интервале составов $0 \leq y \leq 0.5$ равно $\varepsilon_j = -y^2$, а в интервале составов $0.5 \leq y \leq 1.0$ равно $\varepsilon_j = -(1-y)^2$. Максимальное значение корреляции во всем интервале составов $0 \leq y \leq 1.0$ равно $\varepsilon_j = y(1-y)$. Так, например, для состава $y = 0.5$ корреляция может изменяться в пределах $-0.25 \leq \varepsilon_j \leq 0.25$, а для состава $y = 0.75$ — в пределах $-0.0625 \leq \varepsilon_j \leq 0.1875$.

В данной работе все вероятности рассчитываются на основе модели конечной решетки. Вероятности связей в неупорядоченной решетке близки к биномиальным вероятностям $P_{AA}^{\text{dis}} = y^2$, $P_{BB}^{\text{dis}} = (1-y)^2$, однако не равны им из-за ограниченного размера решетки и вклада от связей, лежащих на границе двумерного кристалла.

В случае ближнего упорядочения, когда в ближайшей КС атома сорта A находятся преимущественно атомы сорта B (или в окружении атома B преимущественно находятся атомы сорта A) и $P_{AA}^1 < P_{AA}^{\text{bin}}$, параметр корреляции ε_1 отрицателен. При ближнем расслоении, когда в окружении атома A находятся преимущественно атомы A (или в окружении атома B преимущественно находятся атомы B), $P_{AA}^1 > P_{AA}^{\text{bin}}$ и корреляция является положительной величиной ($\varepsilon_1 > 0$).

Для установления зависимости между параметрами корреляции в различных КС была написана программа, которая моделирует двумерную квадратную решетку фиксированного размера с заданным содержанием атомов A и B . Расчеты проводили для квадратных решеток 23×23 и 32×32 , содержащих 529 и 1024 узлов соответственно.

На первом этапе расчета для решетки заданного размера проводился компьютерный синтез неупорядоченного твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с заранее заданным составом y . Состав кристалла определяется количеством n атомов сорта A в кристаллической решетке, содержащей N узлов. В этом случае вероятность нахождения атома в узле бесконечной неупорядоченной кристаллической решетки равна $y = n/N$, а относительное число атомов сорта B определяется как $(1-y)$. Состав варьировался в пределах от 0.1 до 0.9 с шагом 0.1.

Для моделирования кристалла с заданным параметром корреляции в первой КС были заданы корреляционные блуждания атомов по узлам решетки. Начальным состоянием кристалла при виртуальном отжиге служило неупорядоченное состояние синтезированного на первом этапе кристалла. При отжиге в произвольных узлах решетки вводились флуктуации энергии, которые могли приводить к переходу атомов в ближайшие или более далекие узлы в зависимости от величины флуктуации.

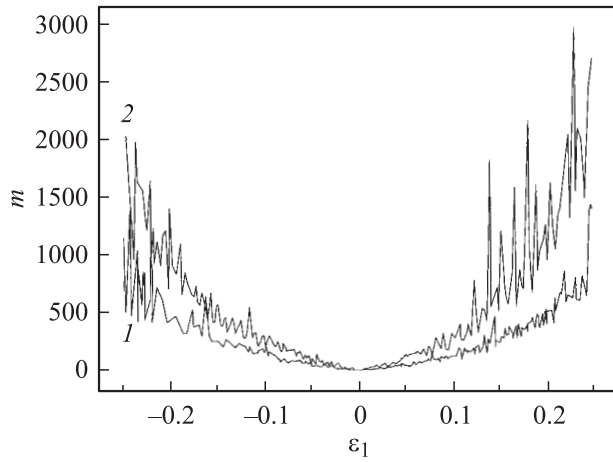


Рис. 1. Зависимость числа флуктуаций m , необходимого для достижения заданной величины парной корреляции $\varepsilon_{AA}(R_1) \equiv \varepsilon_1$ в первой координационной сфере твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.5$) с квадратной решеткой, от ε_1 . Увеличение размера (числа узлов) решетки также ведет к росту числа флуктуаций: 1 — размер решетки 23×23 , 2 — размер решетки 32×32 .

Процесс отжига заключался в перестановке атомов, зависящей от начального значения параметра корреляции ε_1 в первой КС. Направление перемещения атома выбиралось с помощью генератора случайных чисел. Это направление перемещения зависело от того, в какую КС перемещался атом. Так, например, если атом перемещался в первую КС, то вероятность перемещения атома в каждую из сторон квадратной решетки была одинакова и равна 0.25. Если атом был расположен на границе кристалла и генератор случайных чисел выбирал направление, которое приводило бы к выходу атома за границы кристалла, то атом не перемещался и запускалась подпрограмма флуктуаций энергии.

В зависимости от знака ε_1 программа работала различным образом. При $\varepsilon_1 > 0$, т.е. при ближнем расщеплении, программа стремилась уменьшить вероятность разноименных связей, а при $\varepsilon_1 < 0$ — увеличить. Перестановка атомов осуществлялась до тех пор, пока не достигалось состояние решетки с заданным значением параметра корреляции ε_1 .

Если после перестановки атома вероятность связи $A-B$ уменьшалась (при $\varepsilon_1 > 0$) или увеличивалась (при $\varepsilon_1 < 0$), то программа запоминала новое состояние решетки и запускалась подпрограмма флуктуаций энергии. В обратном случае атом возвращался в исходное положение.

Поскольку задача должна была решаться в ограниченное время, в программе задавалось предельное количество флуктуаций, т.е. предельное число возможных переходов атомов в другие узлы решетки. Это ограничение позволило избежать бесконечных циклов при моделировании. Бесконечные циклы могут возникнуть в ситуациях, когда вероятность благоприятного перехода очень мала: например, при степени упорядочения, близкой к максимальной, или в случае, когда заданное значение параметра корреляции недостижимо (например, заданное значение параметра корреляции ε_1 больше значения, возможного для решетки данного состава). Предельное число флуктуаций m принималось равным 9000, хотя проведенные расчеты показали, что для достижения заданной величины параметра корреляции в первой КС ε_1 достаточно уже $\sim 1500-2000$ флуктуаций (рис. 1). Ясно, что число флуктуаций m , достаточное для достижения заданной величины параметра корреляции ε_1 , пропорционально абсолютной величине $|\varepsilon_1|$, с одной стороны, и размеру (т.е. числу узлов) модельной решетки, с другой стороны.

При проведении расчетов использовался кластерный подход: границы решетки были абсолютно жесткими и ни один атом не мог выйти за пределы решетки.

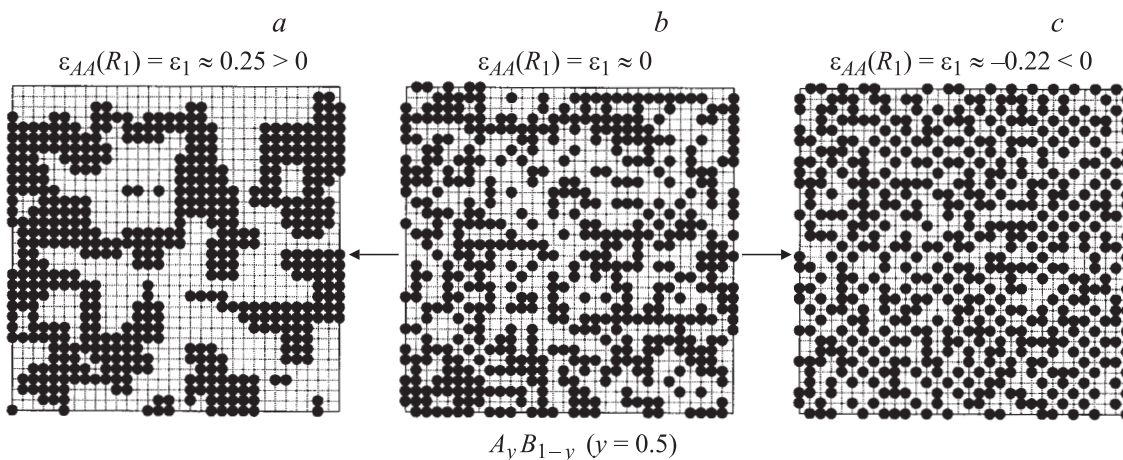


Рис. 2. Распределение атомов в квадратной решетке твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.5$), достигнутое с помощью виртуального отжига. *a* — расщепление твердого раствора при положительной корреляции $\varepsilon_1 \approx 0.25$, *b* — неупорядоченный твердый раствор, *c* — ближнее упорядочение твердого раствора при отрицательной парной корреляции $\varepsilon_1 \approx -0.22$.

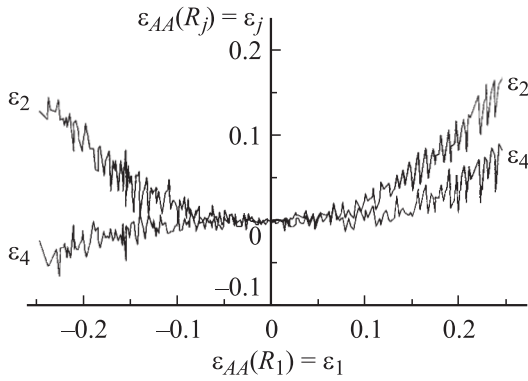


Рис. 3. Изменение параметров парной корреляции ϵ_j во второй и четвертой координационных сферах твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.5$) с квадратной решеткой в зависимости от величины параметра корреляции ϵ_1 в первой координационной сфере.

Таким образом, решетка не смещалась в пространстве, а количество атомов того и другого сорта в ней всегда оставалось постоянным. Если бы этого ограничения не было, то при $\epsilon < 0$ решетка начала бы увеличиваться в размерах, так как при этом вероятность разноименных связей $A-B$ имеет максимальное значение. Поскольку модельная решетка мала в размерах и число атомов на границе решетки сопоставимо с количеством атомов во всей решетке, увеличение решетки происходило бы слишком быстро и решить эту задачу о функциональной зависимости параметров корреляции в различных сферах с достаточной степенью точности было бы невозможно.

Результаты расчетов показывают, что могут наблюдаться два принципиально разных процесса (рис. 2): расслоение твердого раствора A_yB_{1-y} , когда корреляция положительна ($\epsilon_1 > 0$), или его упорядочение, когда корреляция отрицательна ($\epsilon_1 < 0$).

На рис. 3 в качестве примера для твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.5$) показаны рассчитанные зависимости параметров корреляции во второй и четвертой КС ϵ_2 и ϵ_4 от величины параметра корреляции в первой КС ϵ_1 . В пределах ошибок расчета все зависимости $\epsilon_j(\epsilon_1)$ вплоть до девятой КС проходят через начало координат (рис. 4), что подтверждает адекватность модели и правильность работы программы.

Как видно из рис. 5, корреляции, имеющиеся в первой КС твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.5$) с квадратной решеткой, распространяются, постепенно затухая, до девятой КС, т.е. на расстояние не менее $4a$, где a — период решетки. В случае ближнего упорядочения $\epsilon_1 < 0$ параметры корреляции ϵ_j осциллируют, меняя знак, и асимптотически приближаются к нулю по абсолютной величине, т.е. $|\epsilon_j| \rightarrow 0$ при $j \rightarrow \infty$. Причем параметры корреляции в первой, четвертой и шестой КС имеют один и тот же знак, а параметры корреляции во второй, третьей и пятой КС по знаку противоположны

параметру ϵ_1 . При ближнем расслоении, когда $\epsilon_1 < 0$, параметры корреляции ϵ_j положительны во всех КС и с увеличением радиуса КС уменьшаются, приближаясь к нулю.

Анализ параметров корреляций для всех составов твердого раствора показал, что функциональная зависимость между корреляцией в первой КС и наведенными корреляциями в последующих КС в пределах ошибки расчета могут быть описаны полиномом третьей степени с равным нулю свободным членом

$$\epsilon_j = c_1\epsilon_1 + c_2\epsilon_1^2 + c_3\epsilon_1^3. \quad (6)$$

Благодаря тому что свободный член равен нулю все кривые проходят через нуль, что обеспечивает адекват-

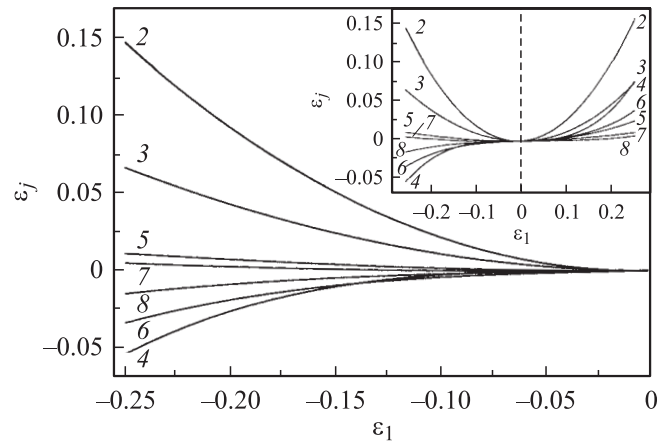


Рис. 4. Сглаженные зависимости параметров парной корреляции ϵ_j в j -х координационных сферах ($j = 2-8$) твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.5$) с квадратной решеткой от параметра корреляции ϵ_1 в первой координационной сфере. На вставке показаны корреляции ϵ_j в сферах от второй до восьмой ($j = 2-8$) во всем интервале изменения корреляции ϵ_1 в первой сфере (номера координационных сфер указаны около кривых).

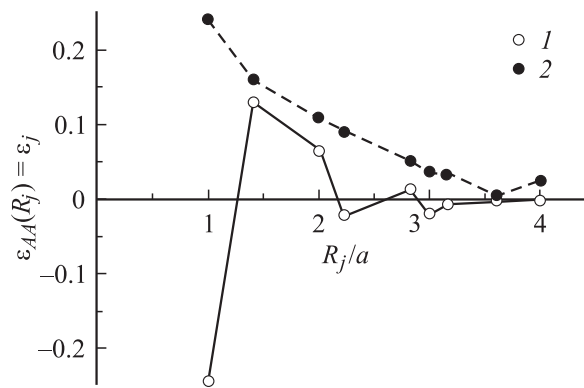


Рис. 5. Последовательность изменения параметров корреляции ϵ_j в зависимости от относительного радиуса R_j/a координационной сферы твердого раствора $A_{0.5}B_{0.5}$ с квадратной решеткой (a — период решетки). 1 — ближнее упорядочение с $\epsilon_1 = -0.246$, 2 — ближнее расслоение с $\epsilon_1 = 0.242$.

Таблица 1. Значение коэффициентов полинома для состава $A_{0.5}B_{0.5}$ в области $-0.25 \leq \varepsilon_1 \leq 0.25$

Корреляция	Радиус КС	c_1	c_2	c_3
ε_2	$\sqrt{2}a$	0.0295	2.467	-0.150
ε_3	$2a$	0.00188	1.153	0.251
ε_4	$\sqrt{5}a$	0.00081	0.199	4.176
ε_5	$2\sqrt{2}a$	0.00867	0.306	0.324
ε_6	$3a$	0.0250	0.0553	1.935
ε_7	$\sqrt{10}a$	0.0105	0.134	0.0
ε_8	$\sqrt{13}a$	0.00608	-0.0602	0.557
ε_9	$4a$	0.0152	0.154	0.0

Таблица 2. Значение коэффициентов полинома для состава $A_{0.75}B_{0.25}$ в области $-0.0625 \leq \varepsilon_1 \leq 0.1875$

Корреляция	Радиус КС	c_1	c_2	c_3
ε_2	$\sqrt{2}a$	0.00131	5.175	-8.794
ε_3	$2a$	-0.0195	1.285	4.954
ε_4	$\sqrt{5}a$	-0.0150	-0.509	10.760
ε_5	$2\sqrt{2}a$	-0.0687	0.374	4.683
ε_6	$3a$	0.0278	-0.657	6.141
ε_7	$\sqrt{10}a$	0.0172	-0.902	7.161
ε_8	$\sqrt{13}a$	-0.00406	0.309	0.644
ε_9	$4a$	0.00888	0.258	1.322

ность модели. Коэффициенты c_1, c_2, c_3 для корреляций от второй до девятой сферы для составов $y = 0.5$ и 0.75 приведены в табл. 1 и 2. Коэффициенты полинома справедливы во всей области изменения параметра корреляции в первой КС. Область изменения указана в названии таблицы.

Таким образом, моделирование корреляций во взаимном расположении атомов при наличии только ближайших взаимодействий (радиус a) показало, что взаимодействия приводят к корреляциям в удаленных КС, которые затухают лишь при радиусе КС, равном $4a$. Численные данные по корреляциям в различных КС, полученные в результате моделирования, могут быть использованы как для проверки результатов вероятностных теорий, описывающих корреляции, так и для точной записи конфигурационной энтропии кристалла, используемой при расчете фазовых равновесий. Модельная решетка имеет конечные размеры, которые соизмеримы с размерами частиц в наноматериалах. Поэтому рассчитанные данные могут быть использованы и для анализа экспериментальных результатов, полученных на тонких пленках и нанокристаллических веществах.

Авторы выражают благодарность А.И. Гусеву и РФФИ за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] W.L. Bragg, E.J. Williams. Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934).
- [2] J.M. Cowley. Phys.Rev. **77**, 669 (1950).
- [3] R. Kikuchi. Phys. Rev. **81**, 434 (1951).
- [4] J. Hijmans. J. de Boer. Phys. **21**, 471 (1955).
- [5] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФММ **60**, 847 (1985).
- [6] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **32**, 16 (1990).
- [7] А.А. Ремпель. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Наука, Екатеринбург (1992). 231 с.
- [8] A. Von Heilmann, W. Zinn. Z. Metallkunde **58**, 113 (1967).
- [9] O. Brümmer, G. Dräüger, I. Mistol. Ann. Phys. 7F, **28**, 135 (1972).
- [10] Ф.А. Сидоренко. ФТТ **23**, 3514 (1981).
- [11] М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Наука, М. (1966). 454 с.
- [12] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [13] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [14] Р. Бэкстер. Точно решаемые модели в статистической механике. Мир, М. (1985). 488 с.