

Моделирование парных и трехчастичных корреляций в бинарном твердом растворе с гексагональной решеткой

© С.И. Садовников, А.А. Ремпель

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

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 октября 2007 г.)

На примере неупорядоченного твердого раствора A_yB_{1-y} , атомы которого распределены по узлам плоской гексагональной решетки, показано, что парные корреляции в первой координационной сфере неизбежно приводят к появлению парных корреляций во второй и последующих координационных сферах. При этом парные корреляции затухают к десятой координационной сфере. С помощью компьютерного моделирования процесса атомного упорядочения для всех составов твердого раствора показано, что в пределах ошибки расчета функциональная зависимость между парной корреляцией в первой координационной сфере и наведенными парными корреляциями в координационных сферах от второй до девятой описывается полиномом третьей степени. На примере трехчастичных корреляций показано, что результаты компьютерного моделирования согласуются с аналитическим решением для трехчастичных корреляций в первой координационной сфере гексагональной решетки.

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

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

Установление взаимосвязи между дальним и ближним порядками в расположении атомов необходимо для точного расчета фазовых диаграмм и предсказания свойств упорядочивающихся твердых растворов замещения A_yB_{1-y} . Дальний порядок определяет вероятность заполнения того или иного узла кристаллической решетки атомом определенного сорта [1,2], а ближний порядок описывает распределение атомов вокруг некоторого центрального атома и определяет концентрацию атомов определенного сорта в различных координационных сферах (КС) [3,4]. Одновременный учет дальнего и ближнего порядка в упорядочивающихся системах до сих пор является нерешенной задачей статистической теории атомного упорядочения [1,2,5], поэтому необходимо разрабатывать методы, позволяющие устанавливать взаимосвязь между парными, а также многочастичными корреляциями не только в ближайших, но и в удаленных КС. Для решения этой задачи кластерные методы непригодны. В частности, наиболее развитый метод вариации кластеров [6,7] позволяет точно учесть все многочастичные взаимодействия атомов внутри базисного кластера. Однако размер кластера нельзя выбрать таким большим, чтобы с его помощью удовлетворительно описать дальний порядок. Методы среднего поля в свою очередь хорошо описывают дальний порядок, но не позволяют достаточно точно описывать корреляции даже для КС с малыми радиусами.

Для решения указанной проблемы может быть использовано компьютерное моделирование процессов упорядочения. В частности, в рамках моделирования может быть установлена функциональная связь между парными и многочастичными корреляциями в различных КС.

В настоящей работе для иллюстрации возможностей компьютерного моделирования ограничимся твердым

раствором, для которого можно пренебречь всеми взаимодействиями между атомами, кроме парных взаимодействий между ближайшими соседями. В [8] показано, что парного взаимодействия ближайших соседей достаточно для возникновения парных корреляций в более удаленных КС. Такие наведенные корреляции имеют особенно существенное значение для энтропийного слагаемого свободной энергии. В связи с этим, для того чтобы корректно записать энтропию твердого раствора с парным взаимодействием в первой КС, необходимо знать зависимость параметров парных и многочастичных корреляций в удаленных КС от известного параметра корреляции в первой КС. Поскольку теории, позволяющие установить такую зависимость, имеются лишь для небольшого количества решеток [9], в настоящей работе эта задача была решена на примере гексагональной решетки (пл. гр. $P6mm$).

Ранее в [8] функциональная зависимость между парными корреляциями в различных КС установлена для квадратной решетки. В частности, в [8] с помощью специально разработанного метода компьютерного моделирования установлено, что в квадратной решетке взаимодействия в первой КС приводят к корреляциям, которые затухают по мере увеличения радиуса, но распространяются вплоть до девятой КС.

Выбор гексагональной решетки в настоящей работе связан с тем, что именно для такой решетки имеется точное аналитическое решение для зависимости вероятностей трехчастичных фигур от состава твердого раствора [2,5,10,11]. Это позволяет проверить метод компьютерного моделирования, предложенный в [8]. Предложенный метод позволяет найти зависимость параметров корреляции в j -х КС ($j \geq 2$) от параметра корреляции в первой КС, а также определить любые наведенные многочастичные корреляции.

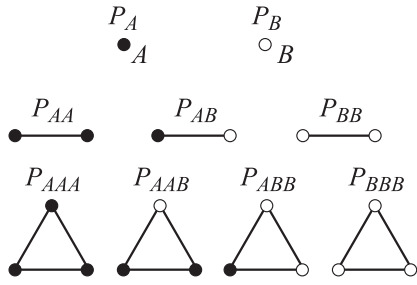


Рис. 1. Конфигурации фигур, используемых для описания твердого раствора A_yB_{1-y} , атомы которого размещены на узлах гексагональной решетки. Атомы A обозначены темными кружками, атомы B — светлыми.

Параметр парной корреляции ε_j в твердом растворе A_yB_{1-y} есть разность между вероятностью парной связи, образованной одноименными элементами в j -й КС кристаллической решетки с ближним порядком, и вероятностью этой же связи в неупорядоченной решетке. Для бесконечной решетки в неупорядоченном состоянии вероятность пар определяется биномиальным распределением, поэтому, согласно [4],

$$\varepsilon_{AA}(R_j) = P_{AA}^{(j)} - P_{AA}^{dis} = P_{AA}^{(j)} - P_{AA}^{bin} = P_{AA}^{(j)} - y^2 \quad (1)$$

или

$$\begin{aligned} \varepsilon_{BB}(R_j) &= P_{BB}^{(j)} - P_{BB}^{dis} = P_{BB}^{(j)} - P_{BB}^{bin} \\ &= P_{BB}^{(j)} - (1-y)^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $P_{AA}^{(j)}$, $P_{BB}^{(j)}$ — вероятности одноименных парных связей в решетке с ближним порядком в j -й КС (рис. 1); в соответствии с биномиальным распределением вероятности тех же связей в бесконечной неупорядоченной решетке равны $P_{AA}^{dis} = P_{AA}^{bin} = y^2$, $P_{BB}^{dis} = P_{BB}^{bin} = (1-y)^2$.

Согласно [1], при наличии ближнего порядка и отсутствии дальнего

$$\begin{cases} P_{AA}^{(j)} = y^2 + y(1-y)\alpha_j, \\ P_{BB}^{(j)} = (1-y)^2 + y(1-y)\alpha_j, \end{cases} \quad (3)$$

где α_j — параметр ближнего порядка в j -й КС.

Из (1)–(3) следует, что при отсутствии дальнего порядка корреляции между одноименными атомами равны друг другу:

$$\varepsilon_{AA}(R_j) \equiv \varepsilon_{BB}(R_j) \equiv \varepsilon_j = y(1-y)\alpha_j. \quad (4)$$

Поскольку пары $A-B$ и $B-A$ при отсутствии: 1) анизотропии распределения атомов; 2) преимущественного (выделенного) направления в решетке; 3) дальнего порядка эквивалентны друг другу, то равны и соответствующие им параметры корреляции $\varepsilon_{AB}(R_j) = \varepsilon_{BA}(R_j)$. Вследствие выполнения условия нормировки вероятностей пар атомов различной конфигурации $P_{AA}^{(j)} + 2P_{AB}^{(j)} + P_{BB}^{(j)} = 1$, а также условий

нормировки вероятностей на состав твердого раствора ($P_{AA}^{(j)} + P_{AB}^{(j)} = y$ 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. В случае упорядоченного распределения атомов максимальное значение параметров корреляции не нормируется.

Для вероятностей P_i трехчастичных фигур (рис. 1) должны выполняться условия нормировки, которые, согласно [2,5,10], имеют вид

$$\begin{cases} P_{AAA} + 3P_{AAB} + 3P_{ABB} + P_{BBB} = 1, \\ P_{AAA} + 2P_{AAB} + P_{ABB} = y, \\ P_{AAA} + P_{AAB} = P_{AA} = y^2 + \varepsilon_1. \end{cases} \quad (5)$$

Решение системы уравнений (5) с учетом максимума конфигурационной энтропии [10,11] можно представить в следующем виде:

$$P_{AAA} = y(y^2 + \varepsilon_1) + \varepsilon_1 - [y(1-y) - \varepsilon_1]A, \quad (6)$$

$$P_{AAB} = y[y(1-y) - \varepsilon_1] + [y(1-y) - \varepsilon_1]A, \quad (7)$$

$$P_{ABB} = (1-y)[y(1-y) - \varepsilon_1] - [y(1-y) - \varepsilon_1]A, \quad (8)$$

$$P_{BBB} = (1-y)[(1-y)^2 + \varepsilon_1] + \varepsilon_1 + [y(1-y) - \varepsilon_1]A, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \left\{ \frac{\varepsilon_1(1-2y)}{2} + \frac{1}{18} \left[81\varepsilon_1^2(1-2y)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 12(y-y^2+2\varepsilon_1)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3} + \left\{ \frac{\varepsilon_1(1-2y)}{2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{18} \left[81\varepsilon_1^2(1-2y)^2 + 12(y-y^2+2\varepsilon_1)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3}. \end{aligned} \quad (10)$$

Найденное решение справедливо для всех составов твердого раствора A_yB_{1-y} и во всей области допустимых значений ε_1 — парной корреляции в первой КС.

Введем параметры корреляции для трехчастичных фигур, или треугольных кластеров (рис. 1), следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AAA}^{(3)} &\equiv \varepsilon^{(3)} = P_{AAA} - P_{AAA}^{dis} \\ &= P_{AAA} - P_{AAA}^{bin} = P_{AAA} - y^3, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AAB}^{(3)} &= P_{AAB} - P_{AAB}^{dis} = P_{AAB} - P_{AAB}^{bin} \\ &= P_{AAB} - y^2(1-y), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ABB}^{(3)} &= P_{ABB} - P_{ABB}^{dis} \\ &= P_{ABB} - P_{ABB}^{bin} = P_{ABB} - y(1-y)^2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{BBB}^{(3)} &= P_{BBB} - P_{BBB}^{dis} \\ &= P_{BBB} - P_{BBB}^{bin} = P_{BBB} - (1 - y)^3.\end{aligned}\quad (14)$$

Трехчастичная корреляция обозначается надстрочным индексом $^{(3)}$. Решив систему уравнений, включающую уравнения (5), а также (11)–(14), получим

$$\varepsilon_{AAB}^{(3)} = -\varepsilon^{(3)} + \varepsilon_1, \quad (15)$$

$$\varepsilon_{ABB}^{(3)} = \varepsilon^{(3)} - 2\varepsilon_1, \quad (16)$$

$$\varepsilon_{BBB}^{(3)} = -\varepsilon^{(3)} + 3\varepsilon_1, \quad (17)$$

т. е. все парциальные трехчастичные корреляции выражаются через одну трехчастичную, например $\varepsilon_{AAA}^{(3)} \equiv \varepsilon^{(3)}$, и парную корреляцию в первой КС, т. е. ε_1 . Необходимо отметить, что уравнения (15)–(17) справедливы исключительно для трехчастичных фигур или треугольных кластеров, которые включают в себя только ближайшие узлы гексагональной решетки (рис. 1).

При моделировании твердого раствора с гексагональной решеткой возникает проблема, связанная с нецелочисленными координатами узлов в прямоугольной системе координат. Из-за нецелочисленных координат атомов возникает погрешность в определении расстояния между атомами. Эта погрешность незначительна при рассмотрении корреляций в первых двух или трех КС. При описании корреляций в более удаленных КС, когда приращение радиуса при переходе от n -й к $(n + 1)$ -й КС происходит на сравнительно небольшую величину, сравнимую с погрешностью расположения атомов, появляется вероятность того, что узел, принадлежащий n -й КС, окажется в $(n \pm 1)$ -й КС. Учесть такую погрешность при моделировании довольно сложно, а дополнительные условия точного расчета положения узлов решетки сокращают скорость работы программы в несколько раз. В связи с этим при моделировании гексагональной решетки предложен и использован простой алгоритм преобразования координат узлов гексагональной решетки к координатам гипотетической квадратной решетки. Такое преобразование позволяет производить расчеты в целочисленных координатах и исключает описанную выше погрешность.

Обозначим координаты узлов гексагональной решетки через x_r и y_r , а координаты узлов квадратной решетки через x и y . Тогда

$$\begin{aligned}x_r &= x + y \cos(\pi/3) = x + y/2, \\ y_r &= y \cos(\pi/6) = (\sqrt{3}/2)y.\end{aligned}\quad (18)$$

Заметим, что для определения расстояния между атомами i -й и j -й КС удобнее пользоваться квадратом расстояний

$$\begin{aligned}R^2 &= (x_{r_i} - x_{r_j})^2 + (y_{r_i} - y_{r_j})^2 \\ &= (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 - (x_i - x_j)(y_i - y_j).\end{aligned}\quad (19)$$

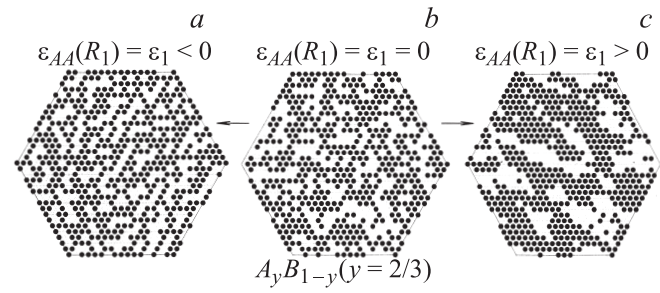


Рис. 2. Распределение атомов в гексагональной решетке твердого раствора $A_y B_{1-y}$ ($y = 0.66$), достигнутое с помощью виртуального отжига. a — ближнее упорядочение твердого раствора при отрицательной парной корреляции в первой КС $\varepsilon_1 < 0$, b — неупорядоченный твердый раствор, c — расслоение твердого раствора при положительной парной корреляции в первой КС $\varepsilon_1 > 0$.

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

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

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. Вероятность перемещения атома в каждую из сторон гексагональной решетки была одинакова.

При моделировании процесса упорядочения границы решетки твердого раствора являлись абсолютно жесткими. Благодаря этому границы решетки не смещались в пространстве, а количество атомов того и другого сорта в ней всегда оставалось постоянным. Расчеты проводили для решетки 33×33 , содержащей 1089 узлов.

Компьютерное моделирование показало, что при отрицательном знаке парной корреляции $\varepsilon_1 < 0$ в твердом растворе $A_y B_{1-y}$ наблюдается упорядочение, а при положительном знаке $\varepsilon_1 > 0$ — распад. Упорядоченное состояние и состояние распада наряду с исходным неупорядоченным состоянием показаны на рис. 2 для состава $y = 2/3$.

Таблица 1. Значения коэффициентов полинома (20) для твердого раствора $A_{0.66}B_{0.33}$ в области $-0.11 \leq \varepsilon_1 \leq 0.22$

Корреляция	Радиус КС	c_1	c_2	c_3
ε_2	$\sqrt{3}a$	0.101	3.198	17.468
ε_3	$2a$	0.101	2.308	8.786
ε_4	$\sqrt{6}a$	0.0926	0.327	23.181
ε_5	$3a$	-0.0406	1.312	12.240
ε_6	$2\sqrt{3}a$	0.118	-0.205	14.872
ε_7	$\sqrt{13}a$	0.016	0.114	24.360
ε_8	$4a$	-0.037	0.524	17.308
ε_9	$\sqrt{19}a$	0.0713	-0.296	24.042

Таблица 2. Значение коэффициентов полинома (20) для корреляций во второй и третьей КС твердых растворов A_yB_{1-y} разного состава

Состав y	Вторая КС			Третья КС		
	c_1	c_2	c_3	c_1	c_2	c_3
0.25	-0.014	5.948	0.634	0.148	1.722	18.421
0.33	-0.032	4.296	3.897	0.058	3.650	-2.720
0.50	0.065	4.480	-1.122	0.108	2.020	7.642
0.60	0.146	1.946	11.056	0.171	1.807	7.447
0.66	0.101	3.198	17.468	0.101	2.308	8.786
0.75	0.391	3.099	4.268	0.271	1.526	17.419
0.80	0.262	4.772	4.023	0.262	4.772	4.023

На рис. 3 в качестве примера для твердого раствора A_yB_{1-y} с $y = 0.25$ показаны рассчитанные зависимости параметров парных корреляций ε_2 и ε_4 во второй и четвертой КС от величины параметра корреляции ε_1 в первой КС. Аналогичные зависимости получены и для других КС.

Анализ параметров парных 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 может быть описана полиномом третьей степени с равным нулю свободным членом

$$\varepsilon_j = c_1\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_1^2 + c_3\varepsilon_1^3. \quad (20)$$

Благодаря равенству нулю свободного члена все кривые проходят через нуль, что обеспечивает абсолютную точность модели в случае неупорядоченного распределения атомов по узлам решетки. Коэффициенты c_1 , c_2 , c_3 для корреляций от второй до девятой КС для состава $y = 0.66$ приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены коэффициенты полиномов второй и третьей КС для нескольких составов. Коэффициенты полиномов справедливы во всей области изменения параметра корреляции в первой КС.

Как видно из рис. 4, корреляции, имеющиеся в первой КС твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.25$ и 0.33) с гексагональной решеткой, распространяются, постепенно

затухая, до десятой КС. Таким образом, распространение корреляций происходит на расстояние не менее $4a$, где a — период гексагональной решетки. Необходимо отметить, что в случае ближнего упорядочения $\varepsilon_1 < 0$ значения параметров корреляции ε_j в зависимости от

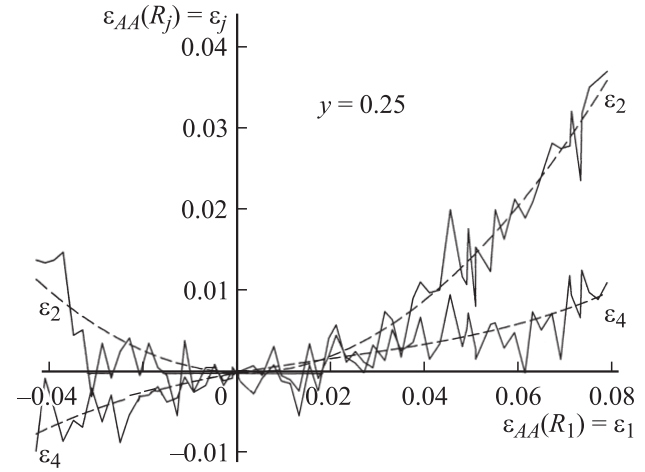


Рис. 3. Изменение параметров парной корреляции ε_j во второй и четвертой КС твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.25$) с гексагональной решеткой в зависимости от величины параметра парной корреляции ε_1 в первой КС.

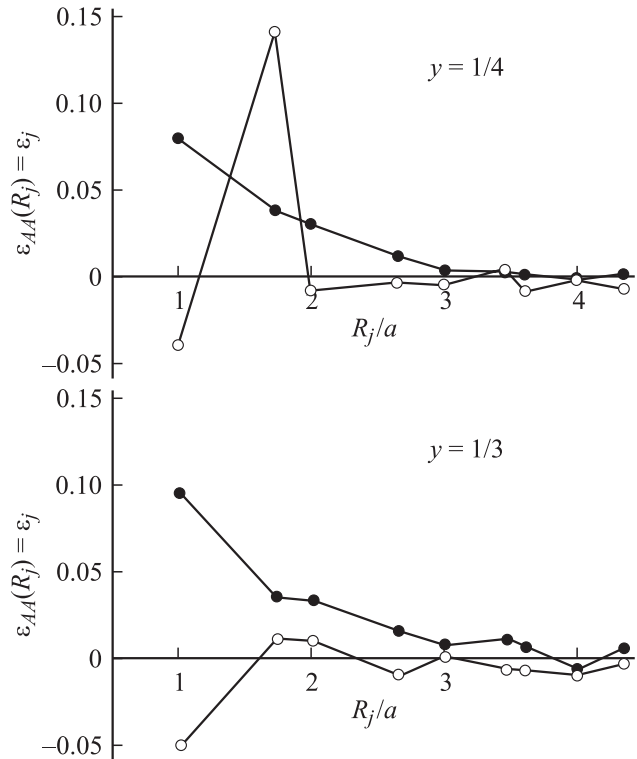


Рис. 4. Последовательность изменения параметров парной корреляции ε_j в зависимости от относительного радиуса R_j/a КС твердого раствора A_yB_{1-y} ($y = 0.25, 0.33$) с гексагональной решеткой (a — период решетки). Зависимость для случая $\varepsilon_1 < 0$ обозначена светлыми кружками, для случая $\varepsilon_1 > 0$ — темными кружками.

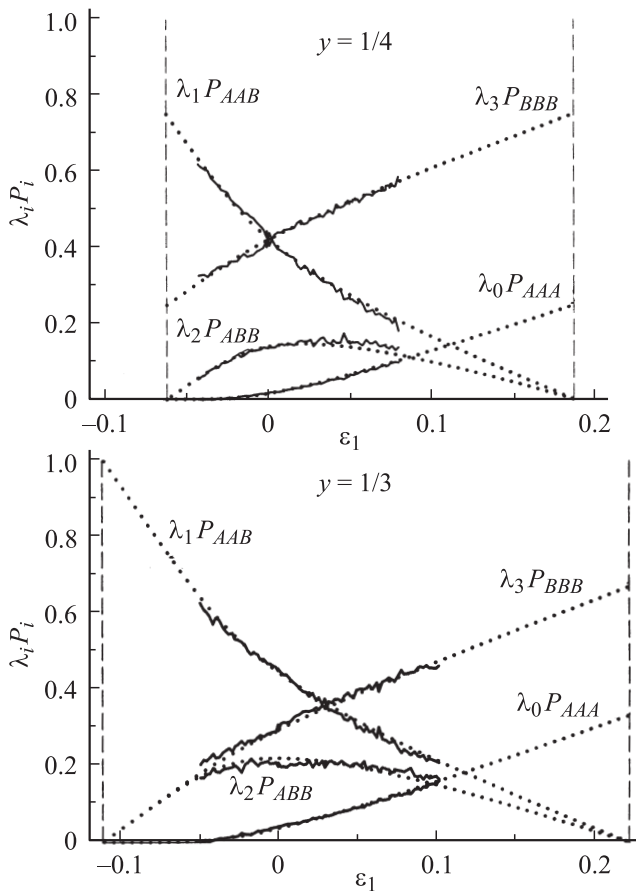


Рис. 5. Зависимости вероятностей $\lambda_0 P_{AAA}$, $\lambda_1 P_{AAB}$, $\lambda_2 P_{ABB}$ и $\lambda_3 P_{BBB}$ треугольных кластеров от величины парной корреляции ε_1 в неупорядоченном твердом растворе $A_y B_{1-y}$ ($y = 0.25$ и 0.33) с гексагональной решеткой. Величины вероятностей, полученные моделированием (сплошные линии), хорошо совпадают с результатами аналитического решения [10,11] (пунктирные линии). Граничные значения корреляции ε_1 показаны штриховыми линиями.

номера КС осциллируют, меняя знак, и асимптотически приближаются к нулю по абсолютной величине.

На рис. 5 показаны полученные в настоящей работе зависимости вероятностей трехчастичных кластеров $\lambda_i P_i$ (λ_i — мультиплетность i -го кластера) от корреляции ε_1 для составов $y = 0.25$ и 0.33 . Из рисунка видно, что результаты компьютерного моделирования с достаточной степенью точности совпадают с кривыми, полученными ранее аналитически [10,11] методом максимума энтропии (см. (6)–(10)).

Следует отметить, что компьютерное моделирование не позволило получить данные по вероятностям трехчастичных фигур для всей области допустимых значений ε_1 . Причина этого кроется в следующем. Согласно анализу соотношения ближнего и дальнего порядка по методике [12], в гексагональной решетке при наличии высокой степени ближнего порядка должно происходить формирование дальнего порядка. Действительно, в настоящей работе в ходе компьютерного моделирования

обнаружено образование доменов упорядоченных фаз с высокой степенью дальнего порядка. Из-за образования доменов модельную решетку уже нельзя считать неупорядоченной и соответственно нельзя установить функциональную связь между корреляциями. В число параметров, которые надо учитывать в этом случае, необходимо включать параметр дальнего порядка.

Таким образом, моделирование корреляций во взаимном расположении атомов при наличии только ближайших парных взаимодействий (на расстоянии a) показало, что эти взаимодействия приводят к корреляциям в удаленных КС гексагональной решетки, которые затухают лишь при радиусе КС, равном $4a$. Кроме того, моделирование показало, что парные корреляции приводят к возникновению трехчастичных корреляций, а их величина находится в полном соответствии с принципом максимума энтропии.

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, исследованная в настоящей работе, имеет конечные размеры, которые соизмеримы с размерами частиц в наноматериалах. Поэтому полученные данные могут быть использованы для анализа экспериментальных результатов, полученных на тонких пленках и наноматериалах.

Список литературы

- [1] 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.
- [2] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [3] W.L. Bragg, E.J. Williams. Proc. Roy. Soc. A. **145**, 699 (1934).
- [4] J.M. Cowley. Phys. Rev. **77**, 669 (1950).
- [5] А.И. Гусев. ФТТ **48**, 613 (2006).
- [6] M. Kurata, R. Kikuchi, T. Watari. J. Chem. Phys. **21**, 434 (1953).
- [7] J. Hijmans. J. de Boer. Phys. **21**, 471 (1955).
- [8] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. ФТТ **49**, 1470 (2007).
- [9] Р. Бэкстер. Точно решаемые модели в статистической механике. Мир, М. (1985). 488 с.
- [10] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. ДАН **400**, 323 (2005).
- [11] А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **86**, 117 (2007).
- [12] А.А. Ремпель. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Наука, Екатеринбург (1992). 231 с.