

Тройные корреляции в твердом растворе A_yB_{1-y} с плоской гексагональной решеткой

А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 декабря 2007 г.

Установлено, что тройные корреляции в твердом растворе A_yB_{1-y} с плоской гексагональной решеткой являются следствием наличия ближайших парных корреляций. Определена область допустимого изменения тройной корреляции в зависимости от состава твердого раствора A_yB_{1-y} и величины парной корреляции. Показано, 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.

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

Распределение разноименных атомов или атомов и вакансий в решетке кристалла можно описывать параметрами ближнего и дальнего порядков. Ближний порядок характеризует только радиальное распределение атомов, то есть флуктуации концентрации атомов в различных координационных сферах [1–3]. Дальний порядок включает в себя также угловое распределение и потому позволяет определить, атом какого сорта находится в том или ином узле кристаллической решетки [3, 4]. Учет ближнего порядка особенно важен в тех случаях, когда дальний порядок отсутствует, но во взаимном расположении атомов имеются корреляции. Наличие корреляций является следствием разницы энергий взаимодействия одноименных и разноименных атомов. Корреляции могут быть парными (двухчастичными), трех- и многочастичными, при этом следует учитывать также радиус их распространения: корреляции могут наблюдаться не только между ближайшими соседями, то есть в первой координационной сфере (КС), но и в более 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 (не занятый 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].

Более распространено решение задач об учете корреляций 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 отличающимся расположением вакансий. Это явилось 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. Действитель-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

но, в этом случае для корректной записи конфигурационной энтропии твердого раствора 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], то 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 для полного описания системы парных корреляций недостаточно, 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, имеющей плоскую группу симметрии $rb\bar{3}m$ и соответствующей плоской кеплеровской [19] сетке 3^6 (рис.1). Пусть во взаимном размещении атомов имеется парная корреляция ε ($\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} \equiv \varepsilon$ и $\varepsilon_{AB} \equiv -\varepsilon$) в первой КС. Попытаемся выяснить, имеется ли функциональная связь между парными и трехчастичными корреляциями, поскольку уже при наличии парной корреляции вероятности 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. $rb\bar{3}m$) решетки используем кластер в виде равностороннего треугольника ($R^{(s)} = 3$), имеющий четыре

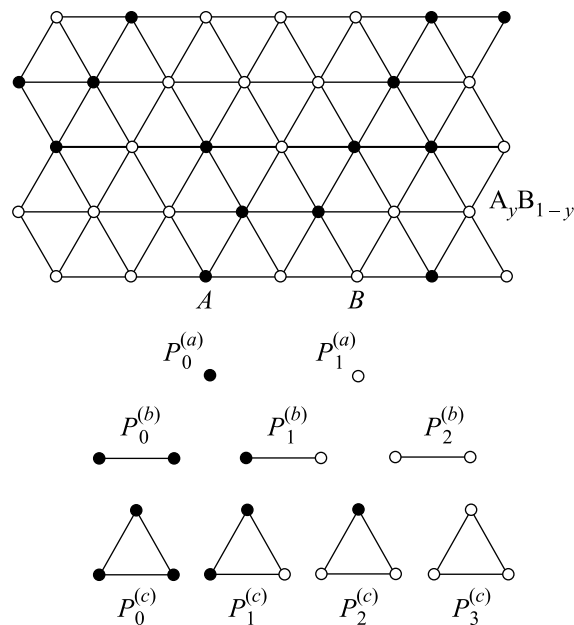


Рис.1. Плоская гексагональная (пл. гр. $rb\bar{3}m$) решетка типа 3^6 и неэквивалентные конфигурации и вероятности $P_i^{(s)}$ фигур: (а) – узел, (б) – парная связь и (с) – треугольный кластер последовательности $\{s\}$, используемой для описания твердого раствора A_yB_{1-y} : (●) атом А, (○) атом В

неэквивалентных конфигурации i (рис.1): $P_0^{(c)}$ (все три узла заняты атомами А), $P_1^{(c)}$ (два узла заняты атомами А и один узел атомом В), $P_2^{(c)}$ (один узел занят атомом А и два узла заняты атомами В) и $P_3^{(c)}$ (все три узла заняты атомами В) 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 А–А, А–В и В–В с вероятностями $P_i^{(b)}$, а фигурами перекрытия связей – узлы, которые с вероятностью $P_i^{(a)}$ заняты атомами А и В. 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 как

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

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

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

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

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

$$P_0^{(c)} = y^3 + \varepsilon_0^{(3)}, \quad (4)$$

$$P_1^{(c)} = y^2(1-y) + \varepsilon_1^{(3)}, \quad (5)$$

$$P_2^{(c)} = y(1-y)^2 + \varepsilon_2^{(3)}, \quad (6)$$

$$P_3^{(c)} = (1-y)^3 + \varepsilon_3^{(3)}. \quad (7)$$

Комбинируя условие нормировки (3) и формулы (4) и (5), получим

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

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, комбинируя условия нормировки (1)–(3) с формулами (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:

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

Ранее [5–7, 20] методом максимизации конфигурационной энтропии для гексагональной решетки было получено точное аналитическое решение для зависимости вероятностей $P_i^{(c)}$ трехчастичных фигур от состава твердого раствора A_yB_{1-y} и от парной корреляцией ε в первой координационной сфере. Из этого решения следует, что

$$P_0^{(c)} = y(y^2 + \varepsilon) + \varepsilon - [y(1-y) - \varepsilon]A, \quad (12)$$

где $A = [\varepsilon(1-2y)/2 + B/18]^{1/3} + [\varepsilon(1-2y)/2 - B/18]^{1/3}$ и $B = [81\varepsilon^2(1-2y)^2 + 12(y-y^2+2\varepsilon)^3]^{1/2}$. В то же время, вероятность $P_0^{(c)}$ комплектной кластерной фигуры описывается формулой (4). Приравнивая правые части формул (4) и (11), получим аналитическую зависимость тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ от парной корреляции и от состава твердого раствора A_yB_{1-y} (относительного содержания y компонентв А в растворе):

$$\varepsilon_0^{(3)} = \varepsilon(1+y) - [y(1-y) - \varepsilon]A. \quad (13)$$

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

$$\left. \begin{array}{l} -(1-y)^2 \\ -1/3 + y(1-y) \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 2/3 \\ \text{если } 1/3 \leq y \leq 2/3 \\ \text{если } y \geq 1/3 \end{array}. \quad (14)$$

Легко убедиться, что найденное решение (13) является общим для всех y и ε , которые удовлетворяют граничным условиям (14). Фактически это те решения, когда вероятности $P_i^{(c)}$ любой конфигурации треугольного кластера положительны и не равны нулю.

Зависимость тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ комплектной кластерной фигуры от парной корреляции ε и состава y твердого раствора A_yB_{1-y} с плоской гексагональной (пл. гр. $p6mm$) решеткой типа 3^6 показана на рис.2. Как видно, наличие физических ограничений (14) на пределы изменения ближайшей парной корреляции непосредственно определяет границы изменения тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$.

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) координационных сферах. 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 координационной сфере. Аналогичный результат можно получить и для двумерной квадратной (пл. гр. $p4mm$) решетки типа 4^4 .

В последние годы активно изучается самоорганизация наноструктур, то есть спонтанное возникновение периодически упорядоченных наноструктур и, в частности, упорядоченных массивов когерентно напряженных островков на поверхности подло-

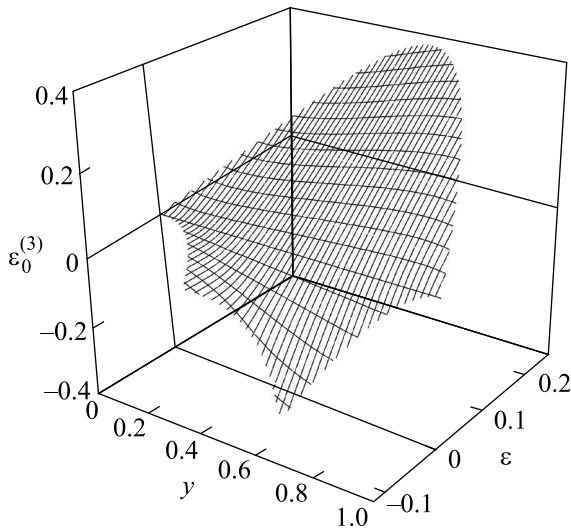


Рис.2. Зависимость тройной корреляции $\varepsilon_0^{(3)}$ от парной корреляции ε и состава y твердого раствора A_yB_{1-y} с плоской гексагональной (пл. гр. $pbmm$) решеткой типа 3^6

жек. 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, то есть возникает спонтанно упорядоченная наноструктура [21, 22]. По своим характерным линейным размерам (~ 15 нм) островки являются квантовыми точками. Теоретический анализ взаимодействия между островками [23] 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 [24] пленку получают гексагональные массивы наночастиц $CdSe$ со средним размером 5 нм. 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 в полном смысле слова можно обсуждать как спонтанно упорядоченные структуры, то есть сверхструктуры, если наряду с узлами, занятыми наночастицами, рассматривать вакантные узлы, расположенные между ближайшими занятыми узлами (рис.3).

В этом случае и в квадратной (рис.3а), и в гексагональной (рис.3б) решетках распределение наночас-

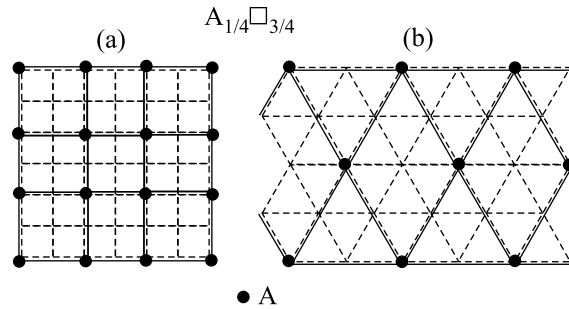


Рис.3. Упорядоченное распределение вакантных узлов и узлов, занятых частицами А (•), в плоских квадратной (а) и гексагональной (б) решетках. Формальный состав твердого раствора $A_{1/4}\square_{3/4}$, где \square – обозначение вакантного узла. Базисные неупорядоченные решетки показаны штриховой линией, упорядоченные решетки показаны сплошной линией

тиц по узлам соответствует упорядоченному твердому раствору состава $A_{1/4}\square_{3/4}$, где А обозначает узел, занятый наночастицей, а \square обозначает 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.

Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 06-03-32047.

1. J. M. Cowley, Phys. Rev. **77**, 669 (1950).
2. B. E. Warren, B. L. Averbach, and B. W. Roberts, J. Appl. Phys. **22**, 1493 (1951).
3. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin - Heidelberg - New York - London, Springer, 2001.
4. W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London A **145**, 699 (1934).
5. А. И. Гусев, ФТТ **48**, 613 (2006).
6. А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **86**, 117 (2007).
7. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
8. А. В. Сафонов, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Изв. ВУЗов. Физика **43** (приложение), 214 (2000).
9. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, ФТТ **49**, 1470 (2007).
10. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, Изв. РАН. Серия физ. **71**, 1207 (2007).
11. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, ФТТ **50**, 1115 (2008).

12. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol.(a)* **163**, 273 (1997).
13. А. И. Гусев, *УФН* **170**, 3 (2000).
14. Р. Бэкстер, *Точно решаемые модели в статистической механике*, М.: Мир, 1985.
15. Ф. А. Сидоренко, *ФТТ* **23**, 3514 (1981).
16. F. A. Sidorenko, P. V. Geld, V. Ya. El'ner, and B. V. Ryzhenko, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 297 (1982).
17. А. А. Мирзоев, А. Г. Воронцов, *Изв. Челяб. Научн. центра №1*, 14 (1998).
18. D. M. C. Nicholson, R. I. Barabash, G. E. Ice et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 11585 (2006).
19. J. Kepler, *Weltharmonic. II. Buch. der Weltharmonic*, Munchen - Berlin, Verlag R. Oldenbourg, 1939.
20. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ДАН* **400**, 323 (2005).
21. M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4043 (1995).
22. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, С. В. Иванов и др., *УФН* **166**, 423 (1996).
23. V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2968 (1995).
24. D. Bertram and H. Weller, *Physik Journal №2*, 47 (2002).