

Рост двумерных гексагональных решеток в модели кристаллического фазового поля¹⁾

В. Е. Анкудинов⁺²⁾, П. К. Галенко^{*×}

⁺Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

^{*}Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, D-07743 Jena, Germany

[×]Уральский федеральный университет, кафедра теоретической и математической физики, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 апреля 2022 г.

После переработки 1 мая 2022

Принята к публикации 2 мая 2022 г.

В работе при помощи модели кристаллического фазового поля исследована кристаллизация переохлажденной метастабильной однородной фазы в сотовидную (шестиугольную) периодическую решетку. Численно полученные скорости фронта кристаллизации сотовидной решетки сравниваются с аналитическим решением в форме бегущей волны. Рост сотовидной решетки при кристаллизации переохлажденной жидкой фазы описывается с помощью модели второго порядка точности (двухмодовой), в которой раздельно учитываются амплитуды первой и второй подрешеток. Формированию сотовидной решетки предшествует образование метастабильной треугольной, при этом кинетика фронта кристаллизации определяется симметрией растущей фазы и величиной движущей силы.

DOI: 10.31857/S1234567822120059, EDN: immzni

Модель кристаллического фазового поля (КФП-модель [1]) была сформулирована для описания континуальных переходов между однородными и периодическими фазами на диффузионных временах аналогично переходу Ландау–Бразовского [2]. КФП-модель является первым приближением теории функционала плотности [3], а по математической форме имеет непосредственную общность с теорией слабой кристаллизации [2, 4, 5]. Модель находит применение в широком спектре задач: исследовании упорядочения структур на микронных масштабах, описании движения фронтов кристаллизации и формирования дендритов, расчете формы и энергии границ зерен, описании коллоидного затвердевания, перемещения дислокаций, пластического течения, стеклообразования, эпитаксиального роста [6, 7]. Также с помощью КФП исследуется формирование метастабильных периодических состояний [8], где возможно образование фаз с особыми свойствами [9].

Развитие модели позволило описать периодические графеноподобные структуры и решетки кагоме [10], обнаруженные при исследовании упорядочения коллоидных систем и плазмы [11, 12]. Анализ

таких двумерных систем основан на описании формирования гексагональных решеток [13, 14, 15], что для графеноподобных структур формально сводится к искусственно сконструированной парной корреляционной функции с анизотропными компонентами. Такое представление значительно усложняет анализ и ставит вопрос о применимости структурной КФП-модели [15, 13] к процессу кристаллизации (даже если упругие свойства периодической фазы количественно воспроизводят экспериментальные значения). Сама возможность построения сотовидной решетки в семействе уравнений типа Свифта–Хоэнберга для двухмодовой формы оператора (4) была показана численно в [16], также она была получена в трехмодовой формулировке [10]. В упругом приближении использование двухмодовой формы для описания графена обусловлено определяющей ролью взаимодействия с атомами второй координационной сферы при описании спектра колебательных мод [17].

В настоящей работе проанализирован рост кристаллов гексагональной сингонии в переохлажденную жидкую фазу. Вводится общая двухмодовая форма модели КФП, описывающая кристаллизацию в гексагональную структуру при минимальном наборе векторов сотовидной (шестиугольной) решетки. Найденная форма амплитудной записи КФП-модели позволяет получить аналитическое решение в виде

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

²⁾e-mail: vladimir@ankudinov.org

бегущей волны. Амплитудное уравнение записано в общей форме [18, 19], это позволяет исследовать кинетику формирования различных решеток (в общем случае гексагональных и кубических) из переохлажденной жидкости. Метод расширен для описания решеток с дополнительным базисом и может быть применен в трехмерном случае.

Свободная энергия и уравнение динамики КФП. В модели КФП параметром порядка является безразмерное поле атомной плотности (концентрации) $n(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)/\rho_0 - 1$. Свободная энергия в случае изолированной системы состоит из двух вкладов $F(n) = F_{\text{id}}(n) + F_{\text{ex}}(n)$, где F_{id} соответствует идеальной компоненте, описывающей фазовый переход, F_{ex} – избыточной свободной энергии, связанной с обменным вкладом. В качестве F_{id} принимается разложение в форме Ландау для Больцмановского газа вблизи $n(\mathbf{r}) = 0$, имеющее форму двухъямного $n^2 - n^3 - n^4$ потенциала [1]. Разложим функциональную производную F_{ex} вокруг малого изменения $\rho(\mathbf{r}, t)$ до второго слагаемого включительно, которое является парной корреляционной функцией C_2 . Тогда получим свертку, позволяющую описывать процесс плавления и кристаллизации в виде [20, 21]:

$$F_{\text{ex}}(n) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) C_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}'). \quad (1)$$

В континуальном пределе разработано приближение, позволяющее обосновать применение статистической теории к процессу плавления и кристаллизации с использованием микроскопических характеристик системы [20, 21]. Аналогичная запись C_2 в обратном пространстве была выполнена для описания кристаллизации твердых сфер [22]. Полная свободная энергия в модели КФП имеет вид [23]:

$$F(n) = \int \left[\frac{n}{2} \mathcal{L}_R n - \frac{a}{3} n^3 + \frac{v}{4} n^4 \right] d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где \mathcal{L} – дифференциальный оператор, полученный с помощью градиентного разложения ур. (1). Этот оператор может быть представлен в одномодовом приближении при $R = 1$ (одна подрешетка) как:

$$\mathcal{L}_1 \equiv \Delta B_0 + B_0^x (\nabla^2 + q_0^2)^2. \quad (3)$$

Для описания более сложных структур, таких как ГЦК или сотовидная решетка, требуется двухмодовое $R = 2$ разложение (две подрешетки) более высокого порядка [16]:

$$\mathcal{L}_2 \equiv \Delta B_0 + B_0^x (r_0 + (\nabla^2 + q_0^2)^2) (r_1 + (\nabla^2 + q_1^2)^2). \quad (4)$$

Коэффициенты r_0 , r_1 , q_0 , q_1 позволяют подогнать форму пика парной корреляционной функции к экс-

периментальной или полученной с помощью молекулярной динамики, как это, например, сделано в работе [19]. Коэффициенты q_0 и q_1 соответствуют равновесным значениям параметров подрешеток первой и второй координационных сфер, а r_0 и r_1 напрямую влияют на стабильность кристаллических структур [19, 24, 16]. Градиентное разложение позволяет описывать кристаллизацию и плавление как в двумерных, так и в трехмерных системах [20–22]. При этом форма свободной энергии КФП (2) в одномодовом приближении с оператором (3) схожа с энергией периодической фазы в теории слабой кристаллизации [2, 4]. Движущая сила $\Delta B_0 = B_0^\ell - B_0^x$ в КФП определена как разница между модулем объемной упругости жидкости B_0^ℓ и модулем упругости кристалла B_0^x . С помощью подхода, предложенного в моделях фазового поля [19, 18], управляющий параметр ΔB_0 можно рассматривать как переохлаждение. Введем безразмерное переохлаждение $\varepsilon = \Delta T/T_m$, где $\Delta T = T_m - T$, а T_m – температура плавления, при которой достигается равенство энергий жидкой и кристаллической фазы. Таким образом:

$$\Delta T = T_m (\Delta B_0 - \Delta B_0^*) / \Delta B_0^*; \quad \varepsilon = (\Delta B_0 - \Delta B_0^*) / \Delta B_0^*, \quad (5)$$

здесь ΔB_0^* – движущая сила, соответствующая T_m , которая может быть получена с помощью коэффициентов ур. (2) как $\Delta B_0^* = 2a^2/(9v)$ [23].

Модифицированная модель кристаллического поля (МКФП) [6, 8] применяется, когда необходимо описывать высокоскоростные границы раздела фаз [25] при значительных по величине движущих силах перехода. В частности, МКФП учитывает релаксацию потока \mathbf{J} атомной плотности n как независимой кинетической переменной с релаксационным временем τ [26, 27]. Такой вид уравнения, отличающийся от традиционного уравнения КФП [1] наличием второй производной по времени в левой части, был альтернативно предложен для одновременного учета упругой релаксации и атомной диффузии [28]. В итоге динамическое уравнение МКФП-модели запишем в виде

$$\tau \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \frac{\partial n}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\frac{\delta F}{\delta n} \right], \quad (6)$$

где M – мобильность параметра порядка, устанавливающая масштабы времени t . Уравнение (6) включает функциональную производную свободной энергии (2), равную химическому потенциалу системы $\mu(n) = \delta F(n)/\delta n$, и подразумевает условие невозрастания $F(n)$ во времени.

Введение флуктуаций в уравнение движения КФП позволяет описывать зарождение новой фазы и моделировать динамику фазового превращения [29]. Ввод стохастического источника, который инициирует затвердевание переохлажденной жидкости аналогично теории слабой кристаллизации [2, 4], в общем случае является весьма нетривиальной задачей [30]. В дальнейшем предположим малый вклад тепловых флуктуаций в общую энергию системы и сконцентрируемся на основополагающей роли переохлаждения как движущей силы, поскольку высота межфазного барьера в рассматриваемой системе высока, $a/3 \gtrsim 1$ [см. ур. (2)].

Амплитудное разложение кристаллического фазового поля. Для описания динамики периодической фазы представим периодическое поле $n(\mathbf{r}, t)$ в виде отдельных гармоник, соответствующих определенной кристаллической симметрии [18, 31]:

$$n = n_0 + \sum_j \eta_j(\mathbf{r}, t) e^{i \mathbf{G}_j \cdot \mathbf{r}} + \sum_j \eta_j^*(\mathbf{r}, t) e^{-i \mathbf{G}_j \cdot \mathbf{r}}, \quad (7)$$

здесь n_0 – среднее значение параметра порядка n , η_j – амплитуды КФП, η_j^* – комплексно сопряженные амплитуды. Симметрия конкретной кристаллической решетки задается набором векторов \mathbf{G}_j в обратном пространстве, которые в случае трехмерной решетки можно записать следующим образом:

$$\mathbf{G}_j = h\mathbf{q}_1 + k\mathbf{q}_2 + l\mathbf{q}_3, \quad (8)$$

здесь $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ – вектора обратной решетки, а (h, k, l) – индексы Миллера. Подставляя (7) в ур. движения (6) получим набор уравнений:

$$\left(\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \eta_j = M \Lambda_j \left[\frac{\delta F}{\delta \eta_j^*} \right], \quad (9)$$

здесь оператор Λ_j в длинноволновом приближении можно аппроксимировать как

$$\Lambda_j = \nabla^2 + 2i\mathbf{G}_j \cdot \nabla - \mathbf{G}_j^2 \approx -\mathbf{G}_j^2. \quad (10)$$

Данная аппроксимация приведет к огрублению и пренебрежению высокочастотными гармониками, при этом положение и скорость межфазной границы по-прежнему могут быть весьма точно определены [18, 31, 32]. В данном приближении предполагается, что при интегрировании по элементарной ячейке амплитуды η_j принимаются одинаковыми по величине в каждой из подрешеток. Двухмодовый оператор (4) примет следующий вид:

$$\mathcal{L}_2 = \Delta B_0 + B_0^x (r_0 + (\nabla^2 + 2i\mathbf{G}_j \cdot \nabla - \mathbf{G}_j^2 + q_0^2)^2) \times \\ \times (r_1 + (\nabla^2 + 2i\mathbf{G}_j \cdot \nabla - \mathbf{G}_j^2 + q_1^2)^2). \quad (11)$$

В дальнейшем для удобства введем два новых обозначения: оператор $\mathcal{G}_j \equiv \nabla^2 + 2i\mathbf{G}_j \cdot \nabla$, а также разницу в величине равновесных параметров первой и второй подрешеток $\beta = q_1^2 - q_0^2$. В случае $r_0 = r_1 = 0$ в длинноволновом приближении двухмодовый оператор \mathcal{L}_2 для уравнений (6), соответствующих всему набору возможных \mathcal{G}_j , ур. (8) примет форму:

$$\mathcal{L}_2 \approx \Delta B_0 + B_0^x \beta^2 \mathcal{G}_j^2. \quad (12)$$

Гексагональные решетки. Амплитудное представление динамических уравнений треугольной решетки было получено в [18], в дальнейшем аналогично были рассмотрены трехмерные кубические кристаллы [31, 19]. Одномодовый оператор \mathcal{L}_1 в первом приближении при равных по модулю векторах позволяет описать только простейшие структуры: в двумерном случае – треугольную, полосчатую [1, 21]; в трехмерном случае – ОЦК, стержневую и полосчатую [23, 33]. Рассмотрим гексагональную сотовидную (шестиугольную) решетку, состоящую из двух вложенных треугольных подрешеток с базисами \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 :

$$\mathbf{a}_1 = a_0 \langle 1, 0 \rangle; \quad \mathbf{a}_2 = a_0 \langle 1/2, \sqrt{3}/2 \rangle; \quad (13)$$

$$\mathbf{b}_1 = \langle 0, 0 \rangle; \quad \mathbf{b}_2 = a_0 \langle 1/2, -1/2\sqrt{3} \rangle. \quad (14)$$

Обратная решетка имеет также треугольную структуру с волновыми векторами:

$$\mathbf{q}_1 = q_{eq} \langle 1, -1/\sqrt{3} \rangle; \quad \mathbf{q}_2 = q_{eq} \langle 0, 2/\sqrt{3} \rangle. \quad (15)$$

Воспользуемся набором индексов Миллера: $(h, k) = (1, 0), (0, 1), (-1, 1)$, модуль $|\mathbf{G}_{1..3}| = 1$. Помимо базового набора, соответствующего одномодовому приближению, для воспроизведения сотовидной (шестиугольной) решетки потребуются дополнительный набор векторов, соответствующий двухмодовому приближению (см. рис. 1), $|\mathbf{G}_{4..6}| = 2/\sqrt{3}$:

$$\mathbf{G}_4 = 2q_{eq}/\sqrt{3} \langle 0, 1 \rangle; \quad \mathbf{G}_5 = 2q_{eq}/\sqrt{3} \langle \sqrt{3}/2, 1/2 \rangle; \\ \mathbf{G}_6 = \mathbf{G}_5 - \mathbf{G}_4. \quad (16)$$

Для треугольной решетки в двухмодовом приближении потребуются дополнительный набор векторов:

$$\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2; \quad \mathbf{G}_5 = \mathbf{G}_3 - \mathbf{G}_1; \quad \mathbf{G}_6 = \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3. \quad (17)$$

Подставляя \mathbf{G}_i в поле (7), а затем в амплитудные ур. (6), получим набор уравнений движения (9) в длинноволновом приближении (10) и (12). Просуммировав и усреднив по амплитудам при $q_{eq} = 1$, получим окончательные уравнения (см. дополнительный материал).

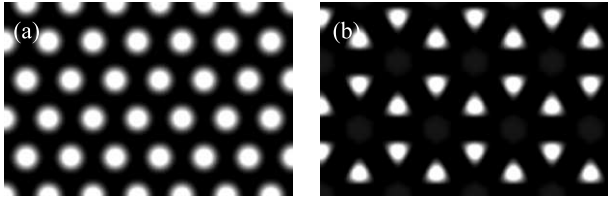


Рис. 1. Построенное в безразмерных координатах распределение плотности n , ур. (7) для: (a) – треугольной и (b) – сотовидной (шестиугольной) решеток по ур. (15), (16)

В развитие настоящего формализма отметим, что влияние флуктуаций в среднеполевых моделях определяется корреляционной длиной r_c параметра порядка, уменьшающейся с приближением к температуре T_m . В двухмодовой модели влияние флуктуаций на отдельные моды возможно в случае приближения масштаба устойчивости L к величине $1/\mathbf{G}_{4..6}$. Для значений $1/\alpha \gg 1$ [см. ур. (18)–(21)] влияние может оказаться значительным и требует дополнительного рассмотрения. При этом некоррелированные тепловые флуктуации в двухмодовой модели аналогично с одномодовой приводят к переходу первого рода при немалости параметра a [4, 23].

Усреднение амплитуд КФП и длинноволновое приближение. Для того, чтобы сформулировать обобщенное уравнение движения границы кристалла в жидкую фазу и записать уравнение в виде бегущей волны, необходимо сделать еще одно допущение. Так как в длинноволновом приближении локальной анизотропией растущей фазы пренебрегается, мы можем допустить равенство амплитуд фазового поля в различных направлениях. При этом, в случае двухмодового приближения, амплитуды КФП могут отличаться в зависимости от выбранного набора векторов для различных подрешеток. Таким образом, для первой моды (первой подрешетки) при $\mathbf{G}_j, j = 1..3$ мы приравниваем амплитуды к ϕ ; для второй подрешетки при $j = 4..6$ амплитуды могут отличаться и будут равны ξ :

$$|\eta_j| = \{\phi, \text{ для } j = 1..3; \quad \xi, \quad j = 4..6\}. \quad (18)$$

Предположим линейную зависимость $\xi \simeq \alpha\phi$, которая верна в области амплитуд $\phi \sim 1$, но может включать зависимость от параметров свободной энергии и должна быть вычислена при помощи минимизации F (см. рис. 6 в работе [19]). Подставляя $\xi \simeq \alpha\phi$ в уравнения движения (6) и суммируя по всем амплитудам, получим следующее уравнение движения для сотовидной кристаллической решетки:

$$\begin{aligned} \frac{3 + 3\alpha}{M} \left(\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi = B_0^x \left(2 + \frac{32}{9} \alpha \right) \nabla^2 \phi - \\ - \Delta B_0 (3 + 4\alpha) \phi + 2a(3 + 4\alpha^2) \phi^2 - \\ - 12v(5\alpha^3 + 6\alpha^2 + 8\alpha + 15/4) \phi^3. \end{aligned} \quad (19)$$

Соответствующая этому уравнению движения свободная энергия будет записана следующим образом:

$$\begin{aligned} F_{\text{hon}} = \int dr \left[\frac{B_0^x}{3} \left(\sum_{j=1}^3 |\mathcal{G}_j \phi|^2 + \alpha^2 \sum_{j=4}^6 |\mathcal{G}_j \phi|^2 \right) + \right. \\ \left. + 3\Delta B_0 (1 + \alpha^2) \phi^2 - 4a(1 + \alpha^3) \phi^3 + \right. \\ \left. + 45/2v (\alpha^4 + 16/5\alpha^2 + 1) \phi^4 \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Усредненное уравнение движения (19) в длинноволновом приближении позволяет описывать динамику распространения фронта кристаллической сотовидной фазы в жидкую. Разложение свободной энергии около равновесного значения параметра порядка $\phi = \phi_{eq}$ в первом приближении дает $\alpha \simeq q_0^2/q_1^2$. Тогда для $\alpha = 3/4$ уравнение (19) сводится к

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \left(\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi = \frac{8}{9} B_0^x \nabla^2 \phi - \frac{8}{7} \Delta B_0 \phi + \\ + 2a\phi^2 - \frac{975}{28} v \phi^3. \end{aligned} \quad (21)$$

В одномодовом случае, при использовании набора векторов $\mathbf{G}_{1..3}$, уравнение (21) упрощается до уравнения треугольной структуры, если учесть $\beta = 1$:

$$\frac{1}{M} \left(\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi = 2B_0^x \nabla^2 \phi - \Delta B_0 \phi + 2a\phi^2 - 15v\phi^3. \quad (22)$$

Это уравнение аналогично приведенному в [18, 19]. Используя дополнительный набор векторов (17), можно получить уравнение роста треугольной структуры в двухмодовом приближении (см. коэффициенты в табл. 1).

Обобщенное уравнение движения и его аналитическое решение. Для определения скорости фронтов кристаллизации использовалась методика, аналогичная той, что применялась при расчете роста кубических кристаллов [18, 19]. В этом случае предполагается, что кристаллическая фаза с заданной плотностью и симметрией растет в жидкую переохлажденную фазу. Тогда обобщенное динамическое уравнение модифицированной модели КФП в длинноволновом приближении принимает вид дифференциального уравнения:

$$\frac{1}{M} \left(\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi = \tilde{B}_0^x \nabla^2 \phi - \Delta \tilde{B}_0 \phi + \tilde{a}\phi^2 - \tilde{v}\phi^3, \quad (23)$$

Таблица 1. Сравнение коэффициентов уравнений движения (23), полученных для различных решеток в результате усреднения по амплитудам КФП. Отдельные вклады усредненных амплитудных уравнений движения приведены в дополнительных материалах

Решетка \ Коэффициенты	\tilde{B}_0^x	$\Delta\tilde{B}_0$	\tilde{a}	\tilde{v}
Сотовидная, ур. (21)	$8B_0^x/9$	$8\Delta B_0/7$	$2a$	$975v/28$
Треугольная, ур. (22)	$2B_0^x$	ΔB_0	$2a$	$15v$
Треугольная (2-мод)	$12B_0^x$	$3\Delta B_0/2$	$15a/2$	$111v/2$

где коэффициенты \tilde{B}_0^x , $\Delta\tilde{B}_0$, \tilde{a} , \tilde{v} рассчитываются исходя из симметрии, заданной векторами \mathbf{G}_j , описывающими растущий кристалл, а затем – на основе термодинамических свойств и структурного фактора. Это уравнение показывает, что динамика кристаллизации решеток различной симметрии различается из-за коэффициентов, вычисленных при помощи различного вклада и наборов амплитуд для каждой симметрии. Из уравнений (21) и (22) видно, что они отличаются только коэффициентами и оба соответствуют форме ур. (23), полученной для роста трехмерных ОЦК и ГЦК решеток [19].

Уравнение (23) имеет решение в виде бегущей волны в форме [34]: $\psi(u) = A[1 - \tanh(u/Z)]$ для межфазной границы, движущейся со скоростью $V = \tilde{V}V_0$ в системе координат $u = x - Vt$. Подобные решения часто используются в моделях фазового поля [35]. Запишем решение этого уравнения [18, 19]:

$$\tilde{V} = \frac{\tilde{V}_m}{\sqrt{1 + \tilde{V}_m^2/\tilde{V}_\phi^2}}, \quad \tilde{V}_m = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(3\sqrt{\tilde{b}^2 - 4} - \tilde{b} \right), \quad (24)$$

\tilde{V}_m – максимальная скорость движения фронта, ограниченная временем релаксации τ потока:

$$\tilde{V}_\phi = \sqrt{Mt_0/\tau}, \quad \tilde{b} = \tilde{a}/\sqrt{\tilde{v}|\Delta\tilde{B}_0|}. \quad (25)$$

Амплитуда межфазной границы A и ее ширина Z :

$$A = \frac{1}{4} \left(\tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 - 4} \right), \quad Z = \frac{4\sqrt{2(1 - \tilde{V}^2/\tilde{V}_\phi^2)}}{\tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 - 4}}. \quad (26)$$

Масштабные преобразования ур. (23) заданы как

$$\begin{aligned} \zeta &= \sqrt{\tilde{B}_0^x/|\Delta\tilde{B}_0|}, \quad t_0 = |\Delta\tilde{B}_0|^{-1}, \quad V_0 = \zeta/t_0, \\ \phi_0 &= \sqrt{|\Delta\tilde{B}_0|/\tilde{v}}, \quad \tilde{t} = Mt/t_0, \quad \tilde{\nabla} = \zeta^{-1}\nabla, \\ \psi &= \phi/\phi_0, \quad \tilde{x} = \zeta^{-1}x. \end{aligned} \quad (27)$$

Скорость роста. Рассмотрим безразмерные скорости роста треугольной и сотовидной структур, для этого учтем значения коэффициентов табл. 1. В расчетах использовались модельные параметры $M = 1$,

$\tau = 0.1$, $B_0^x = 1$, $a = 1$, $v = 0.1$. Приведенные скорости роста треугольного и сотовидного кристаллов значительно отличаются при высоких движущих силах $|\varepsilon|$ и зависят от времени релаксации.

При движущих силах $\varepsilon \neq 0$ кинетика роста и плавления треугольной решетки является наиболее интенсивной по сравнению с гексагональной, см. рис. 2. Этот факт объясняется влиянием разницы об-

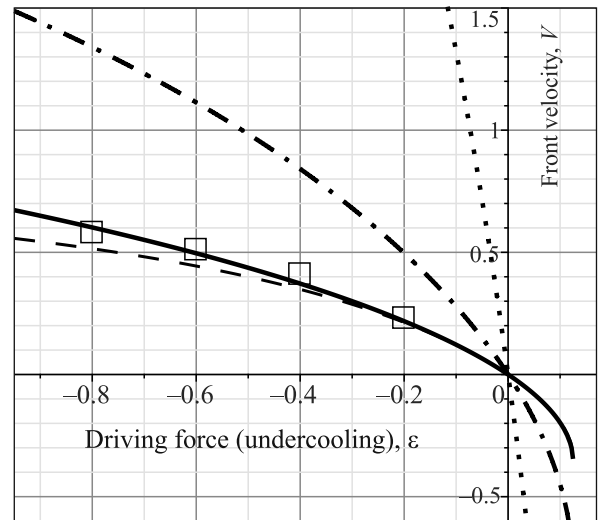


Рис. 2. Безразмерная скорость роста сотовидной (непрерывная линия для $\tau = 0.1$, штриховая – для $\tau = 1$) и треугольной (штрих-пунктирная линия – в одномодовом приближении, пунктирная – в двухмодовом) решеток, найденная из решения в виде бегущей волны (24) амплитудного уравнения КФП (23). Коэффициенты, соответствующие различным структурам, определены в табл. 1. $\varepsilon < 0$ соответствует кристаллизации, ур. (5). Результаты численных расчетов обозначены \square

ратных векторов первой и второй подрешеток $\beta = q_1^2 - q_0^2$. Бóльшее значение β соответствует более плотной упаковке первой и второй координационных сфер. Суммирование вкладов амплитуд КФП при получении ур. (19) прямо указывает на зависимость вкладов второй моды от β ($\beta = 1/3$ для сотовидной и $\beta = 2$ для двухмодовой треугольной решетки).

Таким образом, решетка с более плотным взаимным расположением атомов первой и второй координационных сфер получает больший вклад от вторичных мод и растет быстрее, если сравнивать треугольную и сотовидную структуры. Следует особо отметить, что данная тенденция наблюдается так же и для кубических решеток. В двухмодовом приближении ОЦК решетка, имеющая более плотную упаковку первой и второй координационных сфер, растет и плавится быстрее ГЦК решетки [19].

Расчеты по кинетике роста, рис. 2, согласуются с выводами [33], где показано, что при описании кристаллизации из изотропной жидкости с помощью формализма Ландау наиболее выгодной и формирующейся в первую очередь структурой является та, чьи вектора обратной решетки образуют замкнутый цикл. Это связано с тем, что при амплитудном разложении функционала свободной энергии периодической фазы определяющим вкладом обладает кубический член n^3 , принимающий максимальные значения при наличии замкнутого цикла векторов $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0$ [33, 10]. В двумерном случае такой первично образующей является треугольная решетка, а в трехмерном – ОЦК, что, действительно, констатируется в ряде работ [36, 37]. Как видно из табл. 1, вклад параметра \tilde{a} максимален именно для двухмодовой треугольной решетки и, наряду с \tilde{V}_0^* , определяет первичное формирование метастабильной треугольной фазы. Это значит, что геометрически более “простая” треугольная фаза кристаллизуется и плавится быстрее, чем “сложная” сотовидная структура. Важно отметить, что в моделях КФП, помимо наличия членов третьего порядка в разложении $F(n)$, явно не учитывается ориентационный порядок, а жидкая фаза является изотропной, поэтому механизм плавления Березинского–Костерлица–Таулеса не может быть учтен, система плавится посредством перехода первого рода [38].

Кроме прочего, на интенсивность роста любой структуры влияет время релаксации τ потока атомной плотности (см. рис. 2). Увеличение τ приводит к понижению скорости роста, что связано с релаксацией дополнительной кинетической переменной. Такая зависимость от τ наблюдается и при росте кубических решеток [19, 25]. Предельная величина $\tau_m = 8\tilde{v}/\tilde{a}^2$, определяющая малость вклада второй производной в кинетику фронта, может быть получена из разложения V при малых ε [19].

Для проверки верности аналитических решений в виде бегущих волн КФП-уравнение (6) с двухмодовым оператором (4) решалось численно. Моделирование выполнялось методом конечных элементов

(КЭ) в пакете COMSOL Multiphysics [39] в двумерной области размерами 450×380 с максимальным размером КЭ $\ell = 1.3$. В домене задавались изолированные граничные условия и точечное начальное возмущение. Положение фронта определено по изменению поля химического потенциала, при этом скорость усреднялась по направлениям роста. Для расчетов использовались те же параметры, что и для получения рис. 2, а величины $q_0 = 1, q_1 = 2/\sqrt{3}$ соответствовали модулям векторов $\mathbf{G}_{1..6}$ из ур. (16). Структура стабилизировалась при $r_0 = 0.00, r_1 = -0.25$. Результаты моделирования двухмодового уравнения КФП (6) приведены на рис. 3. Скорость движения

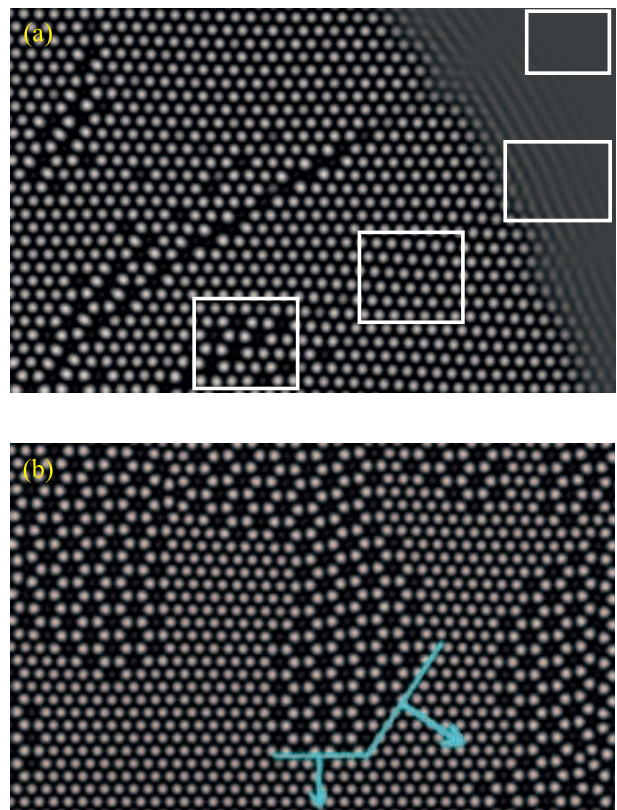


Рис. 3. (Цветной онлайн) Результаты численных расчетов по двухмодовой модели КФП, демонстрирующие кристаллизацию в гексагональную сотовидную решетку через полосчатую и треугольную, $\varepsilon = -0.2$. (а) – Начальный этап кристаллизации $t = 100$. Рамками выделены (сверху вниз) однородная жидкость, полосчатая, треугольная и сотовидная структуры соответственно. (б) – Границы фронта сотовидной решетки на промежуточном этапе кристаллизации $t = 1500$

фронта сотовидной структуры ур. (24) соответствует результатам численных расчетов, см. рис. 3. При этом скорость роста первичной треугольной решетки в численных расчетах совпадает с кривой роста двух-

модовой треугольной, обозначенной “Triangle two-mode”. Несмотря на значительно более высокую скорость формирования первичной треугольной решетки, для данных движущих сил равновесной является именно сотовидная, что может быть определено с помощью термодинамического подхода [23]. Сопоставление решений в виде бегущей волны с численным решением уравнения КФП показывает применимость принятых приближений и аналитического решения (24) для оценки кинетики формирования сложных решеток с дополнительным базисом (решеток не Браве).

Выводы. Исследовано формирование двумерной сотовидной решетки в модели кристаллического фазового поля (КФП). В приближении малой анизотропии вклады амплитуд КФП приняты одинаковыми и усреднены в пределах соответствующих подрешеток. Полученное с помощью численной минимизации соотношение для амплитуд первой и второй подрешеток позволяет воспроизвести сотовидную структуру. Динамика формирования сотовидной решетки описывается амплитудными уравнениями движения фронта кристаллизации в длинноволновом приближении. Аналитическое решение этих уравнений получено в виде бегущей волны. Прямыми численными расчетами двухмодового уравнения КФП выполнена проверка этих решений.

Получено соответствие между наблюдаемыми скоростями роста промежуточной метастабильной треугольной и конечной сотовидной структурами. Кинетика формирования структур соответствует предсказаниям теории кристаллизации изотропной жидкости. В трехмерном случае формальное описание гексагональных не Браве решеток может привести к проявлению существенной анизотропии из-за значительного расстояния при укладке слоев атомной плотности. Тогда коэффициент оператора B_0^x , определяющего модуль упругости кристалла, может оказаться значительно анизотропным, а принятое допущение о равенстве величин амплитуд в каждой из подрешеток может оказаться не применимым и потребует учета анизотропии.

Сформулированная методика, полученные решения и результаты настоящего исследования могут быть применены для анализа формирования метастабильных и равновесных фаз с гексагональной сингонией (нитрид бора), сотовидной структурой (графен), а также двумерного плавления.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда # 21-73-00263, <https://rscf.ru/project/21-73-00263/>.

1. K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja, and M. Grant, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245701 (2002).
2. С. А. Бразовский, *ЖЭТФ* **68**, 175 (1975).
3. A. J. Archer, D. J. Ratliff, A. M. Rucklidge, and P. Subramanian, *Phys. Rev. E* **100**, 022140 (2019).
4. В. В. Лебедев, А. Р. Муратов, *ФТТ* **32**, 837 (1990).
5. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, *Phys. Rep.* **228**, 1 (1993).
6. П. К. Галенко, В. Е. Анкудинов, И. О. Стародумов, *Высокоскоростная динамика в методе фазового поля: микроскопика*, ИКИ, М.–Ижевск (2021).
7. H. Emmerich, H. Löwen, R. Wittkowski, T. Gruhn, G. I. Tóth, G. Tegze, and L. Gránásy, *Adv. Phys.* **61**, 665 (2012).
8. P. K. Galenko and K. R. Elder, *Phys. Rev. B* **83**, 064113 (2011).
9. D. M. Herlach, *Mater. Sci. Eng. Rep. R* **12**, 177 (1994).
10. S. K. Mkhonta, K. R. Elder, and Z. F. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 35501 (2013).
11. N. Osterman, D. Babič, I. Poberaj, J. Dobnikar, and P. Ziherl, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 248301 (2007).
12. G. B. Jo, J. Guzman, C. K. Thomas, P. Hosur, A. Vishwanath, and D. M. Stamper-Kurn, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 045305 (2012).
13. K. L. Elder, M. Seymour, M. Lee, M. Hilke, and N. Provatas, *Phil Trans. A* **376**, 1 (2018).
14. R. Kondo, *Phys. Rev. B* **104**, 014112 (2021).
15. M. Seymour and N. Provatas, *Phys. Rev. B* **93**, 035447 (2016).
16. R. Lifshitz and D. M. Petrich, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1261 (1997).
17. А. Н. Ипатов, Д. А. Паршин, Д. А. Конюх, *ЖЭТФ* **4**, 534 (2021).
18. P. K. Galenko, F. Iunes Sanches, and K. R. Elder, *Phys. D* **308**, 1 (2015).
19. V. Ankudinov, K. R. Elder, and P. K. Galenko, *Phys. Rev. E* **102**, 062802 (2020).
20. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Lett. A* **75**, 88 (1979).
21. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **92**, 331 (1992).
22. T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff, *Phys. Rev. B* **19**, 2775 (1979).
23. В. Е. Анкудинов, П. К. Галенко, Н. В. Кропотин, М. Д. Кривилев, *ЖЭТФ* **149**, 343 (2016).
24. A. Emdadi, M. A. Zaeem, and E. Asadi, *Comput. Mater. Sci.* **123**, 139 (2016).
25. P. K. Galenko and D. Jou, *Phys. Rep.* **818**, 1 (2019).
26. P. Galenko, D. Danilov, and V. Lebedev, *Phys. Rev. E* **79**, 51110 (2009).
27. P. K. Galenko, H. Gomez, N. V. Kropotin, and K. R. Elder, *Phys. Rev. E* **88**, 13310 (2013).
28. P. Stefanovic, M. Haataja, and N. Provatas, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 225504 (2006).

29. G.I. Tóth, G. Tegze, T. Pusztai, G. Tóth, and L. Gránásy, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 364101 (2010).
30. V. Ankudinov, I. Starodumov, N. P. Kryuchkov, E. V. Yakovlev, S. O. Yurchenko, and P. K. Galenko, *Mathematical Methods in the Applied Sciences* **44**, 12185 (2021).
31. K. R. Elder, Z. F. Huang, and N. Provatas, *Phys. Rev. E* **81**, 011602 (2010).
32. N. Goldenfeld, B. P. Athreya, and J. A. Dantzig, *Phys. Rev. E* **72** (2005).
33. S. Alexander and J. McTague, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 702 (1978).
34. I. G. Nizovtseva and P. K. Galenko, *Phil. Trans. R. Soc. A* **376**, 20170202 (2018).
35. В. Г. Лебедев, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 256 (2022).
36. C. Desgranges and J. Delhommelle, *J. Chem. Phys.* **126**, 054501 (2007).
37. Y. Liu, H. Nie, R. Bansil, M. Steinhart, J. Bang, and T. P. Lodge, *Phys. Rev. E* **73**, 061803 (2006).
38. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, *УФН* **187**, 921 (2017).
39. COMSOL Multiphysics® Software v. 6.0., Comsol AB (Stockholm, Sweden, 2022).