Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 12, с. 778 – 785

Рост двумерных гексагональных решеток в модели кристаллического фазового поля[1)]

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 кагомэ [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 $F(n) = F_{\mathrm{id}}(n) + F_{\mathrm{ex}}(n)$, 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]:

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

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]:

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

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:

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

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 экспериментальной 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:

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

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

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

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:

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

здесь $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ – вектора обратной решетки, а $(\mathtt{h}, \mathtt{k}, \mathtt{l})$ – 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 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 b_1 и b_2:

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

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

Обратная решетка имеет также треугольную структуру с волновыми векторами:

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

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

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

Для треугольной решетки в двухмодовом приближении потребуется дополнительный набор векторов:

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

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).

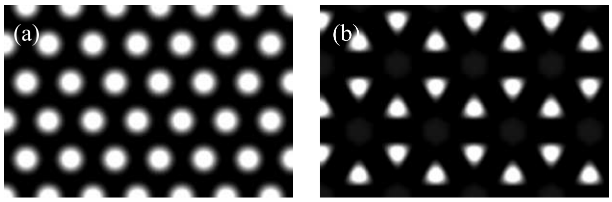

Рис. 1. Построенное в безразмерных координатах распределение плотности n, ур. (7) для: (a) – треугольной и (b) – сотовидной (шестиугольной) решеток по ур. (15), (16)

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:

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

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:

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

Соответствующая этому уравнению движения свободная энергия будет записана следующим образом:

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

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

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

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

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

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:

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

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]:

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

$\tilde{V}_m$ – 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:

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

Масштабные преобразования ур. (23) заданы как

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

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-

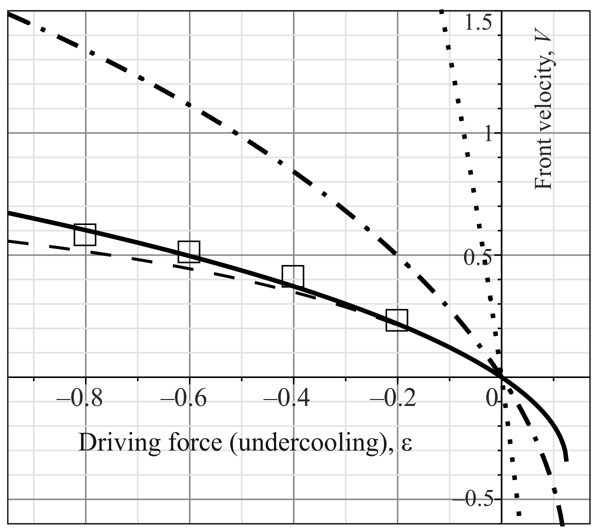

Рис. 2. Безразмерная скорость роста сотовидной (непрерывная линия для $\tau = 0.1$, штриховая – для $\tau = 1$) и треугольной (штрих-пунктирная линия – в одномодовом приближении, пунктирная – в двухмодовом) решеток, найденная из решения в виде бегущей волны (24) амплитудного уравнения КФП (23). Коэффициенты,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

ратных векторов первой и второй подрешеток $\beta = q_1^2 - q_0^2$. Бо́льшее 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 образующейся 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 $\tilde{B_0^x}$, 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 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-

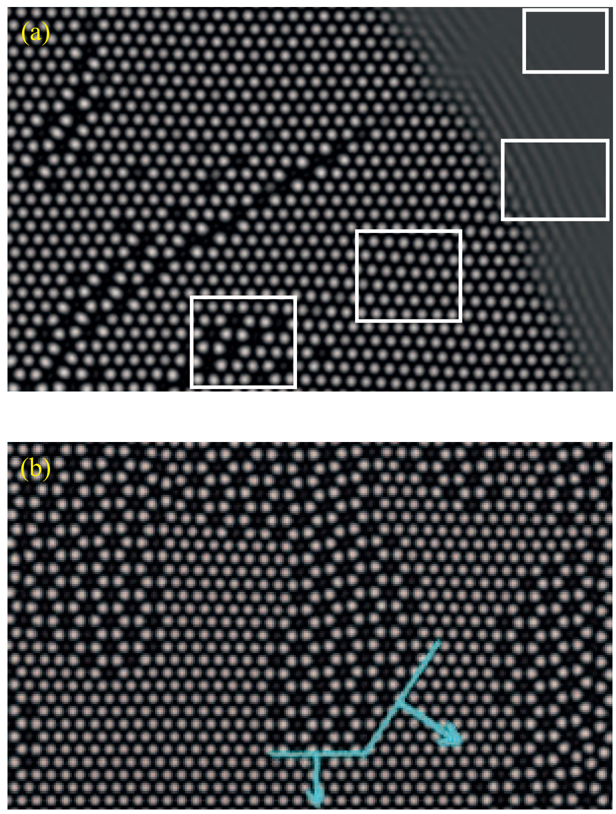

Рис. 3. (Цветной онлайн) Результаты численных расчетов по двухмодовой модели КФП, демонстрирующие кристаллизацию в гексагональную сотовидную решетку через полосчатую и треугольную, $\varepsilon = -0.2$. (a) – Начальный этап кристаллизации $t = 100$. Рамками выделены (сверху вниз) однородная жидкость,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

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).