

КИНЕТИКА ПОСЛОЙНОГО РОСТА И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ФАЗ

М.А.Фрадкин, А.А.Чернов

Институт кристаллографии РАН
117333, Москва

Поступила в редакцию 25 ноября 1991 г

Рассматривается послойный рост икосаэдрического квазикристалла из расплава. Исследуется возможность конкурентного образования периодического кристалла (со структурой аппроксиманты) при различных переохлаждениях. Показано, что выбор механизма стабилизации икосаэдрической фазы (за счет внутренней энергии или энтропии) предопределяет атомную структуру, образующуюся при малых переохлаждениях.

Фундаментальные особенности структуры квазикристаллов проявляются во всех связанных с ними физических задачах. В частности, при исследовании их образования необходимо модифицировать традиционную картину локального роста кристаллов, при которой для определения вероятности присоединения атома к растущей поверхности следует учесть лишь его взаимодействие с небольшим числом ближайших соседей ¹. Несмотря на предложенные различные алгоритмы локального роста ², принято считать, что для формирования совершенного квазикристалла необходимы дальнедействующие корреляции на растущей поверхности ³. Далее, граница квазикристалл - расплав термодинамически гладка при любых температурах ^{4,5}, что обеспечивает послойный режим роста квазикристалла при достаточно малых переохлаждениях ⁶. Это согласуется с обнаруженной в ряде экспериментов огранкой зерен устойчивых квазикристаллов ^{7,8}.

Кинетика роста квазикристалла изучалась ранее как с помощью численного моделирования ⁹, так и аналитически в континуальной модели ¹⁰. При этом были найдены переохлаждения, отвечающие появлению кинетической шероховатости ⁶ растущей грани, при котором зависимость скорости роста из экспоненциальной становится линейной. В настоящей работе аналитически исследуется микроскопическая модель послойного роста квазикристалла из расплава, причем рассматривается также возможное формирование кристаллической фазы, образованной икосаэдрическими структурными элементами - ромбоэдрами двух типов.

При послойном росте обычного кристалла перемещение поверхности раздела жидкой и твердой фаз происходит за счет флуктуационного образования двумерных зародышей и их последующего разрастания, в ходе которого атомы расплава присоединяются к ступени на плоской границе ¹. Критические радиус и энергия зародыша составляют соответственно:

$$R_c = \frac{\alpha}{\Delta\mu}; \quad E_b = \frac{\pi\alpha^2 h}{\Delta\mu}, \quad (1)$$

где $\Delta\mu = \mu_c - \mu_L$ - переохлаждение на единицу объема кристалла (μ_c и μ_L - хим.потенциал кристалла и расплава, соответственно); h - высота зародыша; α - поверхностная энергия фронта ступени, введенная формально через линейную ϵ_s : $\alpha = \epsilon_s/h$.

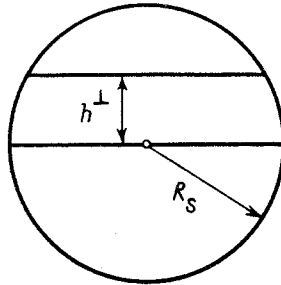
Структуру квазикристалла можно представить в виде определенной упаковки ромбоэдров двух типов, а в качестве граней рассматривать макроскопически плоские поверхности, проходящие через вершины этих ромбоэдров и

нормальные к волновым векторам максимумов на дифракционной картине. Поскольку эти максимумы плотно заполняют обратное пространство, высота ступени не фиксирована что имеет место в кристалле (где она равна постоянной решетки), а может принимать значения из набора "межплоскостных расстояний", заполняющего числовую ось ¹¹. При этом поверхностная энергия на основании зародыша и его "крыше" будет различной, так как структура квазикристалла не инвариантна относительно трансляций. Поэтому в энергии зародыша появляется дополнительный вклад, пропорциональный его площади; и в выражение для критической энергии (1) должно входить "эффективное переохлаждение", зависящее от h :

$$\Delta\mu_{eff}(h) = \Delta\mu - \Delta\sigma(h)/h, \quad (2)$$

где $\Delta\mu = \mu_{QC} - \mu_L$ - переохлаждение расплава по сравнению с объемом квазикристалла. Поэтому равновесная форма зародыша будет определяться возможностью изменения не только его радиуса, но и высоты.

Для определения $\Delta\sigma(h)$ нужно рассмотреть изменение структуры грани квазикристалла при трансляции на расстояние h по нормали к ней. В рамках метода проекции из шестимерного пространства ¹² положение атомов квазикристалла задается ортогональной проекцией узлов гиперкубической решетки внутри "трубы", параллельной трехмерному физическому подпространству. Трансляции отвечает сдвиг "трубы" на вектор гиперкубической решетки \vec{H} с ортогональной составляющей \vec{h}^\perp , выводящий некоторые узлы за пределы "трубы", порождая перераспределение атомов на исследуемой поверхности. Естественно связать среднюю разность энергий грани в новой и старой позициях с долей (плотностью) атомов, меняющих свое положение, что до некоторой степени аналогично методу оборванных связей в задаче об огранке кристаллов ¹. При этом, чем меньше $h^\perp = |\vec{h}^\perp|$, тем меньше меняется структура грани в результате трансляции и тем меньше разность энергий. При $h^\perp \rightarrow 0$ получается $\Delta\sigma(h) = 0$, как и должно быть в кристалле.



Если аппроксимировать поперечное сечение "трубы" в шестимерном пространстве шаром радиуса R_s , (как делается при расчете интенсивности дифракции ¹³), то при малых h^\perp плотность атомов, меняющих при трансляции свое положение на грани квазикристалла связана с изменением площадей соответствующих двумерных сечений этого шара (см. рисунок):

$$\Delta n \propto (h^\perp/R_s)^2. \quad (3)$$

Тогда изменение поверхностной энергии $\Delta\sigma \propto (h^\perp)^2$ и выражение для "эффективного переохлаждения" примет вид:

$$\Delta\mu_{eff}(h) = \Delta\mu - A \frac{(h^\perp)^2}{h}. \quad (4)$$

Значения высоты h , реализующиеся в процессе роста квазикристалла, предопределяются положительностью $\Delta\mu_{eff}(h)$, то есть условием:

$$h\Delta\mu > A(h^{\perp})^2.$$

С другой стороны, высота зародыша, растущего при заданном объемном переохлаждении $\Delta\mu$, отвечает минимуму энергии зарождения E_b (1), в выражение для которой вместо переохлаждения $\Delta\mu$ следует подставить $\Delta\mu_{eff}$ по формуле (4). Это до некоторой степени аналогично определению равновесной формы зародыша в теории роста обычных кристаллов. Известно, что минимизация h^{\perp} при заданном h достигается при ориентации \vec{H} в направлении одного из шестимерных векторов, порождающих кристаллические аппроксиманты квазикристалла ¹⁴, для которых справедливы выражения:

$$h_m^{\perp} = 2a_R\tau^{-m}(3-\tau)^{-1/2}; \quad h_m = 2a_R\tau^m(3-\tau)^{-1/2}, \quad (5)$$

где $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ - "золотое сечение", a_R - ребро элементарного ромбоэдра, а m нумерует аппроксиманты по возрастанию h_m . Подставив эти соотношения в (4), получим для роста квазикристалла:

$$\Delta\mu_{eff}^{QC} - \Delta\mu \propto \tau^{-3m}. \quad (6)$$

Минимизируя полученную величину критической энергии E_b по h , можно определить зависимость высоты зародыша и соответствующей скорости роста от переохлаждения:

$$h \propto (\Delta\mu)^{-1/3}; \quad v(\Delta\mu) \propto \exp(-C(\Delta\mu)^{-4/3}), \quad (7)$$

где C - некоторая константа. Эти соотношения согласуются с результатами, полученными Тонером ¹⁰ при исследовании континуальной модели. Следует отметить, что условие (7) означает расходимость высоты ступени при малых переохлаждениях.

В силу того, что структура кристаллических аппроксимант образована теми же элементарными ромбоэдрами ¹⁵, на каждом этапе роста квазикристалла одновременно с его зародышами могут образовываться и зародыши аппроксимант, высота которых равна периоду решетки кристалла. Если этот период совпадает с толщиной последнего заполненного слоя квазикристалла, то структуры поверхности на основании зародыша аппроксиманты и его "крыше" совпадают, а их энергии равны. Поэтому отношение вероятностей зарождения квазикристалла и аппроксиманты определяется разностью $\Delta\mu_{eff}^{QC}$ и объемного переохлаждения расплава по отношению к аппроксиманте $\Delta\mu_{AP}$. Если $\Delta\mu_{eff}^{QC} < \Delta\mu_{AP}$, то зарождение кристалла будет более вероятным, а скорость его роста (с точностью до предэкспоненциального фактора имеющего вследствие сходства структур квазикристалла и аппроксиманты близкие значения) - выше. В этом случае послынный рост приводит к образованию кристаллической аппроксиманты. Если же $\Delta\mu_{eff}^{QC} > \Delta\mu_{AP}$, то скорость роста будет выше у квазикристалла.

Соотношение объемных свободных энергий квазикристалла и кристаллических аппроксимант может быть получено в рамках двух различных моделей стабилизации икосаэдрических фаз ¹⁶. Одна из этих моделей - совершенного квазикристалла - предполагает, что минимизация энергии достигается за счет меньшей внутренней энергии квазикристалла. Разница пропорциональна числу атомов, занимающих в структуре аппроксиманты другие положения, чем в квазикристалле. На языке шестимерной проекции это число связано с долей узлов гиперкубической решетки, оказывающихся вне "трубы"

при ее повороте из икосаэдрической ориентации¹⁷. Можно показать, что эта доля пропорциональна h^\perp/h . Тогда для переохлаждений с учетом (6) имеем соотношение:

$$\Delta\mu_{AP} - \Delta\mu \propto \tau^{-2m} \quad (8)$$

В модели случайной упаковки¹⁸ полагают, что внутренняя энергия кристалла ниже, чем у квазикристалла, который стабилизируется выше некоторой температуры за счет большей энтропии. Анализ показывает, что при отклонении трубы в шестимерном пространстве от икосаэдрического положения изменение энергии пропорционально квадрату фазонной деформации $(h^\perp/h)^2$ ¹⁹. Тогда для переохлаждения получается соотношение:

$$\Delta\mu_{AP} - \Delta\mu \propto \tau^{-4m}. \quad (9)$$

Полученные соотношения определяют структуру, образующуюся в результате послыонного роста при малых $\Delta\mu$, что отвечает большим m . Если справедлива модель совершенного квазикристалла (соотношение (8)), то начиная с некоторого m имеет место неравенство $\Delta\mu_{eff}^{QC} > \Delta\mu_{AP}$, приводящее к образованию квазикристалла. Если же верно выражение (9) (случайная упаковка), то при $\Delta\mu$, меньших некоторого значения оказывается: $\Delta\mu_{eff}^{QC} < \Delta\mu_{AP}$, и аппроксиманта растет с большей скоростью.

Таким образом, исследуя рост икосаэдрических квазикристаллов при малых переохлаждениях, можно оценить справедливость различных моделей их стабилизации.

Авторы выражают признательность А.В.Артемьеву, В.Е.Дмитриенко и Е.Б.Коломейскому за полезные обсуждения затронутых в статье вопросов.

1. А.А.Чернов, Современная кристаллография, т.3 М.: Наука, 1984.
2. P.J.Steinhardt, Quasicrystals, Eds by T.Fujiwara, T.Ogawa, Springer Series in Solid-State Sciences, 93 (1990).
3. M.V.Jaric and M.Ronchetti, Phys. Rev. Lett. 62, 1209 (1989).
4. A.Garg and D.Levine, Phys. Rev. Lett. 59, 1683 (1987).
5. R.Lipowsky and C.L.Henley, Phys. Rev. Lett. 60, 2394 (1988).
6. P.Nosieres and F.Gallet, J. de Phys. 48, 353 (1987).
7. B.Dubost et al., Nature 324, 48 (1986).
8. A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto, Jap. J. Appl. Phys. 26, L1505 (1987).
9. J.A.Jaszczak, W.F.Saam and B.Yang, Phys. Rev. B 41, 6864 (1990).
10. J.Toner, Phys. Rev. B 43, 915 (1991).
11. L.V.Mikheev, Phys. Lett. 132, 137 (1988).
12. П.А.Калугин, А.Ю.Китаев, Л.С.Левитов, Письма в ЖЭТФ, 41, 417 (1985).
13. V.Elser, Phys. Rev. B 32, 4892 (1985).
14. V.Elser and C.L.Henley, Phys.Rev. Lett. 55, 2883 (1985).
15. C.L.Henley - см. в сборнике, указанном в 2.
16. C.L.Henley, Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter, Ed. by P.Yacaman et al., World Scientific, 1989.
17. Y.Ishii, Phil Mag. Lett. 62, 393 (1990).
18. V.Elser, Proc. XVth Intern. Colloq Group Theoretical Methods in Physics, Eds by R.Gilmore and D.Feng, World Scientific, 1987.
19. M.Widom, Quasicrystals, Eds by M.V.Jaric and S.Lundqvist, World Scientific, 1990.