

## ПРИРОДА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОГРАНИЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

А.Ф.Андреев

Указан механизм, благодаря которому любая поверхность кристалла атомно-шероховата при любой ненулевой температуре. Обсуждаются природа экспериментально наблюдаемых фазовых переходов, сопровождающихся появлением огранки кристаллов, и связь с явлением бездиссипативной кристаллизации квантовых кристаллов гелия.

При изучении поверхности раздела кристаллического и сверхтекучего жидкого  $^4\text{He}$   $^{1-4}$  и в ряде других случаев  $^5$  наблюдались поверхностные фазовые переходы, экспериментально проявляющие себя при понижении температуры в появлении огранки кристалла. В теории (см. обзоры  $^{6,7}$ ) эти фазовые переходы принято связывать с переходами поверхности кристалла из атомно-шероховатого в атомно-гладкое состояние. Результаты ряда точно решаемых моделей и ренорм-групповой анализ показали  $^{6,7}$ , что такие переходы должны принадлежать к типу Березинского - Костерлица - Таулесса (БКТ).

Результаты экспериментов по выяснению природы фазовых переходов на поверхности кристаллов  $^4\text{He}$  свидетельствуют как в пользу  $^8$ , так и против  $^{9,10}$  картины БКТ. Недавние прямые измерения анизотропии термодинамических свойств и кинетики поверхности кристаллов  $^4\text{He}$   $^{11,12}$  явно противоречат этой картине.

В настоящей работе указан механизм, не учтенный в предыдущих теориях, благодаря которому атомно-гладкое состояние поверхности кристалла является невозможным при любой (ненулевой) температуре. Тем самым доказана невозможность равновесной огранки кристаллов (при ненулевой температуре) и невозможность фазовых переходов "ошероховачивания" (английский термин - roughening transition), к которым, собственно, и применима картина БКТ. Наблюдаемые на эксперименте фазовые переходы сопровождаются в действительности появлением кинетической огранки. В зависимости от того, превосходит температура критическую температуру фазового перехода или нет, возникающий в процессе роста кристалл является соответственно неограниченным или имеющим огранку. Именно в этом смысле мы будем говорить о фазовых переходах ограничения кристаллов (возможный английский термин - faceting transition).

1. Ключевую роль в вопросе о состоянии поверхности играют флуктуации  $^{7,13}$ . Пусть  $z = z(\vec{r})$  - уравнение поверхности кристалла с учетом флуктуаций,  $\vec{r} = (x, y)$  - двумерная координата, равновесному состоянию соответствует  $z = \langle z(\vec{r}) \rangle = 0$ . В общем случае смещение  $z(\vec{r})$  точек поверхности из равновесного положения является суммой  $z(\vec{r}) = \zeta(\vec{r}) + u(\vec{r})$  "ростового"  $\zeta(\vec{r})$  и "упругого" смещений. Смещение  $\zeta$  соответствует росту или плавлению кристалла, смещение  $u$  есть  $z$ -компонента вектора смещения теории упругости, которое соответствует смещению поверхности вместе с кристаллической решеткой. Ростовое смещение  $\zeta$  есть в общем случае смещение  $z - u$  точек поверхности относительно кристаллической решетки. Рассмотрим корреляционную функцию

$$G(\vec{r}) = \langle [\zeta(\vec{r}) - \zeta(0)]^2 \rangle. \quad (1)$$

Поверхность любой рациональной исходной ориентации является атомно-гладкой или атомно-шероховатой в зависимости от того, конечно  $G(\infty)$  или бесконечно  $^{7,13}$ . Действительно, предположим, что  $G(\infty)$  имеет конечное значение. В этом случае эффективная толщина поверхности в системе координат, связанной с решеткой, конечна. Такая поверхность, будучи смещена (ростовым способом) из исходного положения на один период решетки в перпендикулярном направлении,

перейдет в кристаллографически эквивалентное, но отличное от исходного состояние. Последнее означает (см. аналогичные рассуждения в <sup>7</sup>), что энергия ступеней роста на рассматриваемой поверхности положительна, т.е. поверхность - атомно-гладкая. Рациональная поверхность атомно-шероховата, т.е. характеризуется нулевой энергией ступеней, если ее "ростовая" толщина бесконечна, т.е.  $G(\infty) = \infty$ . Поверхности иррациональной ориентации в этом смысле всегда атомно-шероховаты.

В теории типа БКТ предполагается, что  $u \equiv 0$ . В пренебрежение дислокационными степенями свободы кристалла это действительно законно, так как флуктуации вектора смещения благодаря фоновым степеням свободы конечны для трехмерного кристалла. Учет дислокаций меняет ситуацию.

Рассмотрим флуктуации поверхности, связанные с наличием тепловых флуктуационных дефектов типа, изображенного на рис.1. Дефект аналогичен известному из теории роста кристаллов источнику Фрайка - Рида (см. <sup>7</sup>). Он состоит из ступени конечной длины на поверхности кристалла и дислокации в прилегающем объеме в форме полуокружности, соединяющей концы ступени. Вектор Бюргера дислокации перпендикулярен поверхности, так что дислокация является винтовой вблизи своих концов и краевой - в средней части. Важно заметить, что изменение ростового смещения вдоль прямой  $AB$  (см. рис.1, точки  $A$  и  $B$  расположены на большом расстоянии от дефекта) равно

$$\Delta \zeta = \int_A^B d\zeta = -a,$$

где  $a$  - период решетки. Соответствующее изменение упругого смещения равно  $\Delta u = +a$ , так что изменение полного смещения  $\Delta z$  равно нулю.

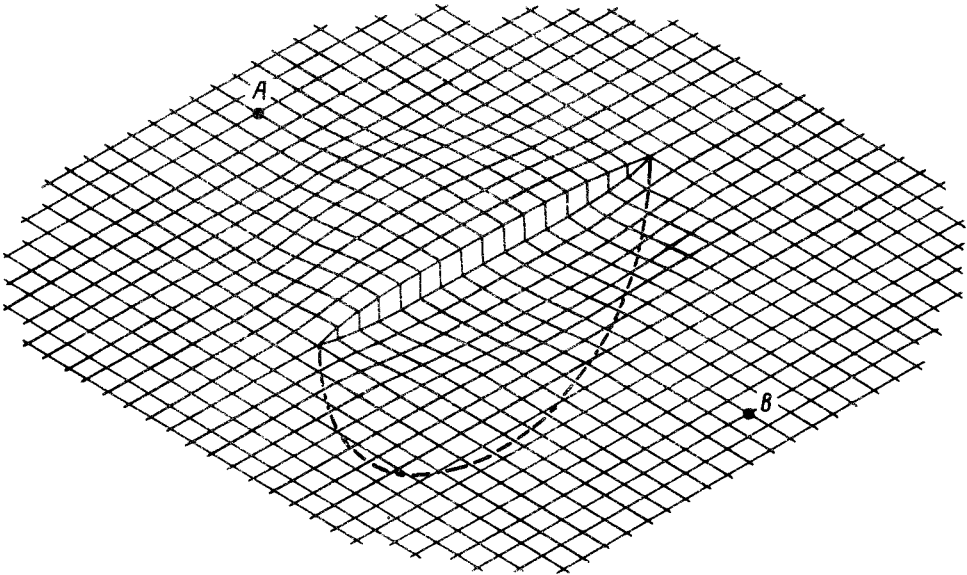


Рис. 1. Дефект на поверхности кристалла, состоящий из ступени роста конечной длины и дислокации в форме полуокружности

Пусть  $0$  и  $\vec{r}$  - две точки на поверхности, разделенные макроскопическим расстоянием  $r$ . Рассмотрим точки пересечения линии, соединяющей наши точки с дефектами описанного выше типа. Разность ростовых смещений  $\zeta(\vec{r}) - \zeta(0)$  равна  $a(N_+ - N_-)$ , где  $N_+$ ,  $N_-$  - числа точек "положительных" и "отрицательных" пере-

сечений. Поскольку каждый дефект характеризуется конечной длиной ступени  $l$  и конечной энергией  $\epsilon$ , средние числа пересечений порядка

$$\langle N_+ \rangle = \langle N_- \rangle = N \sim (r/l)e^{-\epsilon/T}.$$

Корреляционная функция определяется соотношениями

$$G(\vec{r}) = \langle [\zeta(\vec{r}) - \zeta(0)]^2 \rangle \sim a^2 \langle (\delta N)^2 \rangle \sim a^2 N \sim r(a/l)^2 e^{-\epsilon/T}. \quad (2)$$

При больших  $r$  она растет пропорционально  $r$ , т.е. значительно быстрее  $\ln r$ , предсказываемого теорией типа БКТ. Такое поведение корреляционной функции за счет обычных флуктуаций кристаллизации - плавления имеет место для одномерной границы <sup>7</sup>. Для нее, а по той же причине и в нашем случае, флуктуации разрушают атомно-гладкое состояние. При любой ненулевой температуре поверхность трехмерного кристалла является, таким образом, атомно-шероховатой.

2. Полученный результат показывает, что три фазовых перехода, наблюдаемых на поверхности кристаллов <sup>4</sup>He при температурах 1,2; 0,9; 0,35 К не являются переходами между атомно-гладкими и атомно-шероховатыми состояниями. Поверхности всех трех ориентаций являются атомно-шероховатыми как выше, так и ниже переходов. Термодинамически равновесная огранка не должна возникать при любой ненулевой температуре. Этот факт согласуется с результатами экспериментов <sup>9-12</sup>, в которых все попытки измерить равновесный размер ограненных участков поверхности (или эквивалентную величину скачка угловой производной поверхностной энергии) закончились неудачей. Удалось лишь установить его верхнюю границу, которая весьма мала. Экспериментально установлено, однако, <sup>11,12</sup> что все три перехода одинаковы по своему характеру, в связи с чем следующая картина переходов представляется естественной.

С термодинамической точки зрения при температурах ниже точки перехода появляется сингулярная ориентация поверхности кристалла, вблизи которой ( $\theta \rightarrow 0$ ) угловая зависимость  $\gamma(\theta)$  поверхностной жесткости (см. <sup>11,12</sup>) имеет либо степенную особенность

$$\gamma(\theta) = A\theta^{-\alpha} \quad (3)$$

с малым показателем  $\alpha \approx 0,2$ , либо логарифмическую

$$\gamma(\theta) = B \ln(\theta_0/\theta), \quad (4)$$

где,  $A, B, \theta_0$  - положительные постоянные. Выше точки перехода сингулярность  $\gamma(\theta)$  исчезает.

В точке перехода происходит изменение характера зависимости скорости роста кристалла  $v$  от разности химических потенциалов  $\Delta\mu$  по обе стороны его поверхности. Эта зависимость измерялась экспериментально Вольфом и др. <sup>8</sup>. Выше точки перехода при малых  $\Delta\mu$  имеем  $v = K\Delta\mu$ , где  $K$  - коэффициент роста. При всех температурах ниже точки перехода на самой сингулярной грани ( $\theta = 0$ )  $K = 0$  и при малых  $\Delta\mu$  имеем

$$v = L(\Delta\mu)^\delta, \quad (5)$$

где  $L$  - постоянная и  $\delta > 1$ . Степенной характер зависимости (5) представляется естественным в связи с тем, что энергия ступеней на сингулярной поверхности равна нулю, но именно конечность энергии ступеней обуславливает экспоненциальный характер зависимости  $v(\Delta\mu)$  для атомно-гладких поверхностей.

Угловая зависимость коэффициента роста вблизи сингулярной ориентации ( $\theta \rightarrow$

0) при температурах ниже критической имеет вид

$$K(\theta) = K_0 \theta^\beta, \quad (6)$$

где  $K_0$  - постоянная (функция температуры) и, согласно <sup>11,12</sup>,  $\beta \approx 1$ .

На рис.2. представлены в двойном логарифмическом масштабе экспериментальные данные Вольфа и др. <sup>8</sup> о скорости роста кристаллов <sup>4</sup>He с поверхностью (0001) ниже температуры перехода. Сплошные прямые соответствуют уравнению (6) с независимым от температуры параметром  $\delta = 5/3$ . При очень малых значениях  $\Delta\mu$  зависимость  $v(\Delta\mu)$  на рис.2 экспоненциальна. Такое поведение скорости роста можно объяснить влиянием пиннинга межфазной границы на дефектах кристаллической решетки, который обязательно должен проявляться при достаточно малых  $\Delta\mu$ .

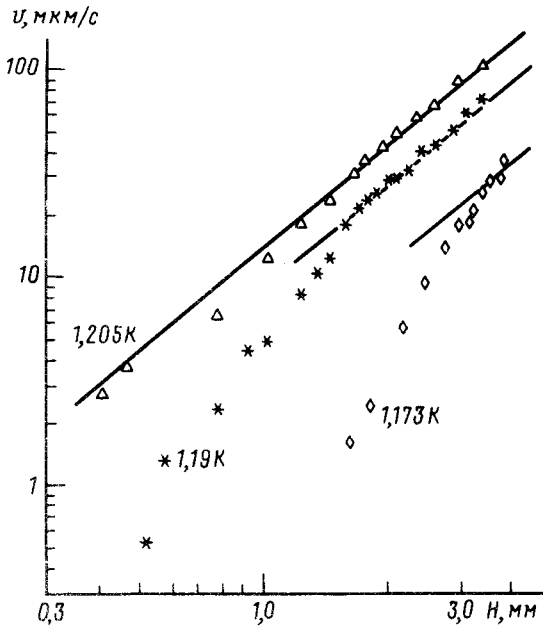


Рис. 2. Экспериментальные данные о скорости роста кристаллов <sup>4</sup>He с поверхностью (0001) при температуре  $T = 1,205; 1,19; 1,173$  К ниже температуры перехода <sup>8</sup>.  $v$  - скорость роста,  $H = [\rho_s / (\rho_s - \rho_l) g] \Delta\mu$  - разность уровней,  $\rho_l, \rho_s$  - плотности жидкого и твердого гелия

Известно, что анизотропия коэффициента роста вида (6) приводит к появлению кинетической огранки кристаллов в процессе их роста. Утверждение данной работы заключается в том, что именно такая неравновесная огранка наблюдалась во всех экспериментах. Времена релаксации кинетической огранки могут быть весьма велики благодаря упоминавшимся выше процессам пиннинга. Отметим, что подобная возможность упоминалась Кешишевым и др. <sup>9</sup> для объяснения неслучайности измерения размера равновесной огранки.

3. При нуле температуры все рациональные поверхности являются (см. <sup>13</sup>) атомно-гладкими (энергия ступени положительна), иррациональные - атомно-шероховатыми. Можно сказать, что иррациональные поверхности квантовых кристаллов <sup>4</sup>He находятся при  $T = 0$  в квантово-шероховатом состоянии, характеризующемся бездиссипативной кристаллизацией (бесконечным коэффициентом роста <sup>14</sup>). При ненулевой температуре огранка отсутствует, в силу чего доля рациональных ориентаций в полной площади равновесной поверхности

равна нулю и картина "квантовой шероховатости" применима по существу ко всей поверхности. Таким образом, полученный в п.1 результат показывает, что экспериментальный факт существования кристаллизационных волн и других явлений (см. обзор <sup>15</sup>), связанных с квантовой шероховатостью поверхности и бездиссипативной кристаллизацией, с теоретической точки зрения вполне согласуется с утверждением об атомной гладкости любой рациональной поверхности при нуле температуры.

Выражаю благодарность К.О.Кешишеву и А.Я.Паршину за полезное обсуждение.

### Литература

1. Avron J.E., Balfour L.S., Kuper C.G., Landau J., Lipson S.G., Schulman L.S. Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 814.
2. Balibar S., Castaing B. J. Phys. Lett. (Paris), 1980, 41, 329.
3. Кешишев К.О., Паршин А.Я., Бабкин А.В. ЖЭТФ, 1981, 80, 716.
4. Wolf P.E., Balibar S., Gallet F. Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 1366.
5. Heyraud J.C., Metois J.J. J. Cryst. Growth., 1987, 82, 269.
6. Van Beijeren H., Nolden I. Structure and Dynamics of Interfaces, II (Ed. by W.Schommers and P.van Blanckenhagen), Springer, Berlin, 1987.
7. Nozieres P. Shape and Growth of Crystals. Lectures at the Beg-Rohu Summer School, August 1989.
8. Wolf P.E., Gallet F., Balibar S., Rolley E., Nozieres P. J. Phys. (Paris), 1985, 46, 1987.
9. Keshishev K.O., Parshin A.Ya., Sha'nikov A.I. Soviet Scientific Review, Section A: Physics Review, I.M.Khalatnikov, ed, 1982, 4, 155.
10. Бабкин А.В., Копелиович Д.Б., Паршин А.Я. ЖЭТФ, 1985, 89, 2288.
11. Андреева О.А., Кешишев К.О. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 160; 1990, 52, 799.
12. Андреева О.А., Кешишев К.О., Осипьян С.Ю. Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 661.
13. Fisher D.S., Weeks J.D. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 1077.
14. Андреев А.Ф., Паршин А.Я. ЖЭТФ, 1978, 75, 519.
15. Lipson S.G., Pokkurak E. In: Progress in Low Temp. Phys., Vol. XI, ed. D.F.Brewer, North-Holland, Amsterdam, p.127.

Институт физических проблем им.П.Л.Капицы  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
6 ноября 1990 г.