

ОБРАЗОВАНИЕ ФАЗОННЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ "ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ" ОГРУБЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩЕГО КВАЗИКРИСТАЛЛА

М.А.Фрадкин

*Институт кристаллографии РАН,
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 сентября 1992 г.

В рамках анализа послыонного роста икосаэдрического квазикристалла из сплава рассматривается устойчивость растущей грани. Показано, что при некоторых переохлаждениях на ней возможно возникновение зародышей периодического кристалла (со структурой аппроксиманты), высота которых не совпадает с толщиной заполняемого слоя квазикристалла. Это может приводить к своеобразному "геометрическому" огрублению поверхности и сопровождаться появлением фазонного беспорядка, наблюдаемого в дифракционных экспериментах.

Особенностью атомной структуры многих квазикристаллических сплавов ¹ является присутствие фазоновых дефектов, связанных с нарушением локальных правил упаковки элементарных структурных блоков – ромбоэдров ². Такие дефекты приводят к характерному смещению дифракционных пиков относительно идеальных позиций или к их уширению ³, зависящему от ортогональной составляющей соответствующих волновых векторов ⁴. Имеются данные о связи наличия и степени такого беспорядка с характеристиками способа получения образца, например со скоростью роста ⁵. Поэтому естественно предположить, что подобные дефекты образуются при росте квазикристаллов. В настоящей статье предлагается и анализируется возможный механизм приводящий к возникновению фазонных дефектов на поверхности растущего квазикристалла.

Рост квазикристаллов характеризуется некоторыми необычными особенностями, обусловленными квазипериодичностью их атомной структуры. Оказывается, что для образования совершенного квазикристалла необходимы корреляции бесконечного радиуса на растущей поверхности, то есть должна иметь место неустраняемая нелокальность ⁶. Нелокальность роста квазикристаллов приводит к тому, что они растут существенно медленнее своих кристаллических аналогов ⁷. Меньшая скорость роста наглядно проявляется, например, в формах роста декагональных фаз, сильно вытянутых в "периодическом" направлении ^{8,9}.

Другой необычной особенностью образования квазикристаллов является термодинамическая гладкость границы раздела квазикристалл–расплав при любых температурах ^{10,11}, согласующаяся с обнаруженной в ряде экспериментов полиэдрической огранкой зерен ^{12,13}. Гладкость поверхности обеспечивает послыонный режим роста квазикристаллов при достаточно малых переохлаждениях, как следует из результатов аналитических ¹⁴ и численных ¹⁵ расчетов. При послыонном режиме обычные кристаллы растут за счет флуктуационного образования двумерных зародышей на гладкой границе и их последующего разрастания до заполнения очередного слоя, толщина которого равна постоянной решетке ¹⁶. Для квазикристаллов же высота таких зародышей и, соответственно, толщина заполняемого слоя не фиксирована, а может принимать значения из дискретного плотного набора "межплоскостных расстояний" ¹⁴.

Известно, что при росте обычных кристаллов наблюдается переход огрубления растущей поверхности ¹⁷. Он связан с расходимостью среднего квадрата флуктуаций положения границы кристалл-расплава. Если это происходит при нулевом переохлаждении, то говорят о термодинамической шероховатости границы, отвечающей обращению в ноль свободной энергии элементарной ступени. В силу гладкости поверхности квазикристалла при всех температурах термодинамический переход огрубления на ней невозможен. Однако, может иметь место динамическое огрубление, связанное с тем, что энергия критического зародыша оказывается порядка величины тепловых флуктуаций. При этом зависимость скорости роста от переохлаждения из экспериментальной становится линейной, что наблюдалось в численном моделировании ¹⁵. Микроскопически это означает массовое возникновение критических зародышей на незаполненном предыдущем слое, то есть скорость зарождения двумерных зародышей оказывается больше скорости их латерального разрастания.

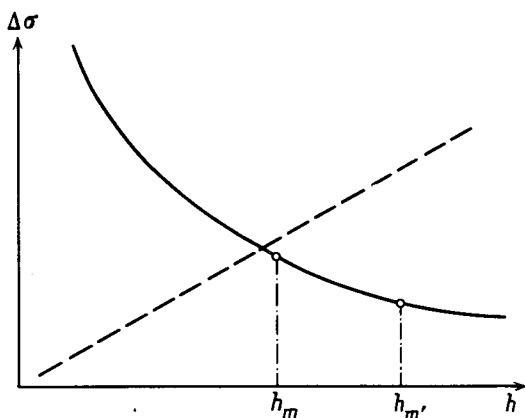
Кинетика послыного роста икосаэдрического квазикристалла из расплава исследовалась ранее в микроскопической модели ¹⁸, основанной на ортогональной проекции из 6-мерного пространства для описания атомной структуры ¹⁹. В рамках этого подхода микроскопическим актом роста считалось присоединение элементарного ромбоэдра из расплава к квазикристаллу, а в качестве граней рассматривались макроскопически плоские поверхности, проходящие через вершины таких ромбоэдров и нормальные к волновым векторам миксимумов на дифракционной картине. При этом было показано, что в выражение для энергии критического зародыша вместо объемного переохлаждения $\Delta\mu$ должно входить "эффективное переохлаждение" $\Delta\mu_{eff}(h) = \Delta\mu - \Delta\sigma(h)/h$, определяемое зависимостью различия в поверхностной энергии σ между основанием и "крышей" зародыша от его высоты h . Это различие возникает в силу трансляционной инвариантности атомной структуры квазикристалла.

Рассматривался стационарный режим последовательного послыного роста, то есть считалось (как и в континуальном приближении ¹⁴) что зародыши могут образовываться только на заполненном слое. При этом реализуется такая средняя высота двумерных зародышей, которая отвечает наибольшей вероятности зарождения $\omega \propto \exp(-Ah\Delta\mu_{eff}^{-1})$ и обеспечивает наибольшую скорость роста при заданном переохлаждении $\Delta\mu$. Было показано, что этим условиям отвечают высоты зародышей, совпадающие с векторами трансляций кубических кристаллических аппроксимант $\{h_m\}$:

$$h_{m+1} = \tau h_m = h_m + h_{m-1}; \quad h_0 = 2a_R(3 - \tau)^{-1/2}; \quad \Delta\sigma(h_m) \propto \tau^{-2m}, \quad (1)$$

где $\tau = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$ - "золотое сечение" и a_R - ребро элементарного ромбоэдра. При уменьшении объемного переохлаждения высота зародышей расходится как $h \propto (\Delta\mu)^{-1/3}$.

При послыном росте квазикристалла неизбежно возникают зародыши различной высоты. Это происходит в силу того, что после заполнения слоя высоты h_m критическая энергия для зарождения следующего определяется разностью поверхностных энергий $\Delta\sigma$, отсчитываемой уже от нового положения границы (см. рисунок). Тогда оказывается выгодно переместить границу в положение h_{m+1} , соответствующее понижению σ . Таким образом, зародыш следующего слоя будет иметь другую высоту. Моделирование роста методом Монте-Карло с использованием в качестве σ эквивалентного квазипериодического потенциала пиннинга $v(h)$ показало ²⁰, что в процессе роста реализуется



Отбор высоты зародыша в процессе роста квазикристалла. Тангенс угла наклона прямой линии равен $h \times \Delta\mu$. Неограниченно разрастаться могут только зародыши, отвечающие условию $\Delta\sigma < \Delta\mu h$

широкий дискретный спектр высот зародышей, причем средняя высота ведет себя в согласии с результатами аналитических расчетов^{14,18}. Рост лимитируется образованием зародышей максимальной высоты, то есть растущая поверхность сравнительно быстро преодолевает слои меньшей высоты и задерживается в позициях с низким значением σ , на которых могут возникать и затем неограниченно распространяться по грани лишь зародыши максимальной высоты²⁰. Это приводит к характерным особенностям в зависимости скорости роста от переохлаждения.

Как изменится картина послойного роста квазикристалла, если учесть возможность зарождения на незаполненном слое? Численные расчеты показали, что вероятности возникновения зародышей, отвечающих разным h_m , присутствующим в спектре высот, отличаются на несколько порядков. Поэтому, даже если зародыши всех высот, кроме максимальной, будут возникать с гораздо большей скоростью, чем скорость зарастания слоя (пропорциональной h), истинный переход огрубления не будет иметь места, поскольку поперечные флуктуации положения границы квазикристалл–расплав будут ограничены расстоянием между последовательными позициями, требующими зарождения слоев с максимальной высотой. Кроме того, большая разница в вероятности зарождения слоев квазикристалла различной толщины делает невозможным нарушение гладкости растущей грани путем одновременного (на одном слое) возникновения зародышей различной высоты. Поэтому, для традиционного динамического перехода огрубления на гладкой поверхности растущего квазикристалла¹⁵ необходимо объемное переохлаждение, при котором критическая энергия образования зародыша максимальной высоты оказалась бы порядка величины тепловых флуктуаций.

Однако возможен принципиально иной механизм огрубления растущей поверхности, связанный с возможностью конкурентного зарождения кристаллических фаз со структурой кубических апроксимант. Такие кристаллы образованы периодической упаковкой тех же элементарных ромбоэдров, из которых составлена структура квазикристалла⁸. Высота зародыша такого кристалла совпадает с периодом его решетки h_m , и при зарождении на заполненном слое квазикристалла такой же толщины изменения атомной структуры поверхности не происходит, поэтому $\Delta\sigma = 0$. В энергию зарождения вместо $\Delta\mu_{eff}$

будет входить объемное переохлаждение расплава по отношению к кристаллу $\Delta\mu_{AP}$, отличающееся от $\Delta\mu$ на разность удельных свободных энергий квазикристалла и аппроксиманты. При изменении объемного переохлаждения энергии зарождения квазикристалла и аппроксиманты с равными периодами ведут себя различным образом, поэтому возможна смена типа формирующейся структуры (квазикристалл или кристалл) при некотором критическом переохлаждении¹⁸, определяемом из условия:

$$\Delta\mu_{eff}(h_m) = \Delta\mu - \frac{\Delta\sigma(h_m)}{h_m} \simeq \Delta\mu_{AP}(h_{m'}) = \Delta\mu - \Delta\epsilon_{m'}, \quad (2)$$

где $\Delta\epsilon_{m'}$ – разность свободных энергий квазикристалла и аппроксиманты с периодом $h_{m'}$. Если h_m и $h_{m'}$ отвечающие условию (2) появляются в спектре высот зародышей, реализующихся в процессе роста квазикристалла при заданном $\Delta\mu$, то возможно одновременное возникновение на заполненном слое толщины $h_{m'}$ зародышей квазикристалла высотой h_m и кристалла высотой $h_{m'}$. После зарастания следующего атомного слоя его часть будет заполнена квазикристаллической структурой, а на оставшемся месте образуется кристалл. Таким образом, возникают области, где нарушается правильность квазипериодической упаковки элементарных ромбоэдров, то есть в растущем квазикристалле появляются фазонные деформации. Эти области, потеряв связь между собой, будут расти в дальнейшем с разной скоростью, приводя, таким образом, к развитию шероховатости растущей поверхности. Такой тип огрубления поверхности может быть назван "геометрическим", так как он порождается изменением геометрии зарождения.

Как было обнаружено¹⁸, соотношение переохлаждений $\Delta\mu_{eff}$ и $\Delta\mu_{AP}$ с ростом h_m изменяется в сторону квазикристалла в предположении о его стабилизации как совершенной упаковки и – кристалла в приближении случайной упаковки. Поэтому, в модели совершенного квазикристалла возможно выполнение соотношения (2) для каких-нибудь высот в спектре одновременно с условием $\Delta\mu_{eff}(h_{max}) > \Delta\mu_{AP}(h_{max})$ для максимальной высоты. В этом случае глобально образуется квазикристалл, поскольку именно формирование слоев толщины h_{max} определяет кинетику его роста. Значит, в каждой из несвязанных областей растущей границы неизбежно должны присутствовать фрагменты квазикристалла, которые могут быть разделены кристаллической фазой. Таким образом, описанный механизм "геометрического" огрубления в этом случае приводит к возникновению неоднородных фазонных деформаций в растущем квазикристалле.

В модели случайной упаковки условие (2) для каких-нибудь высот зародышей неизбежно приводит к соотношению $\Delta\mu_{eff}(h_{max}) < \Delta\mu_{AP}$ для максимальной высоты h_{max} . Поэтому, кинетику роста будет контролировать формирование кристаллических слоев. В этом случае процесс роста должен приводить к образованию периодической структуры с неоднородными фазонными деформациями, представляющей собой комбинацию кристаллических фрагментов с различными периодами.

Таким образом, предложенный "геометрический" механизм огрубления поверхности растущего квазикристалла в модели его стабилизации как совершенной упаковки может приводить к возникновению неоднородных фазонных деформаций, наблюдаемых в дифракционных экспериментах.

Автор признателен А.В.Артемыеву, В.Е.Дмитриенко и А.А.Чернову за полезные обсуждения затронутых в статье вопросов.

-
1. D.Shechtman et al., Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
 2. C.L.Henley, Comm. Cond. Matt. Phys. **13**, 59 (1987).
 3. P.M.Horn et al., Phys. Rev. Lett. **57**, 1444 (1986).
 4. J.D.Budai et al., Phys. Rev. Lett **58**, 2304 (1987).
 5. H.S.Chen et al., Phys. Rev. B **38**, 1654 (1988).
 6. M.V.Jaric and M.Ronchetti, Phys. Rev. Lett. **62**, 1209 (1989).
 7. C.Dong et al., J. Mater Res. **6**, 2637 (1991).
 8. K.H.Kuo, J.Non-Cryst. Sol. **117/118**, 756 (1990).
 9. A.Yamamoto et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 1603 (1990).
 10. A.Garg and D.Levine, Phys. Rev. Lett. **59**, 1683 (1987).
 11. R.Lipowsky and C.L.Henley, Phys. Rev. Lett. **60**, 2394 (1988).
 12. B.Dubost et al., Nature **324**, 48 (1986).
 13. A.P.Tsai, A.Inoue, and T.Masumoto, Jap. J. Appl. Phys. **26**, L1505 (1987).
 14. J.Toner, Phys. Rev. B **43**, 915 (1991).
 15. J.A.Jaszczak, W.F.Saam, and B.Yang, Phys. Rev. B **41**, 6864 (1990).
 16. А.А.Чернов, Современная кристаллография, М.: Наука, 1984, **3**.
 17. P.Nosieres and F.Gallet, J. de Phys. **48**, 353 (1987).
 18. М.А.Фрадкин, А.А.Чернов, Письма в ЖЭТФ **55**, 170 (1992).
 19. П.А.Калугин, А.Ю.Китязев, Л.С.Левитов, Письма в ЖЭТФ **41**, 417 (1985).
 20. А.В.Артемов. М.А.Фрадкин, Письма в ЖЭТФ **55**, 340 (1992).