

01;05  
©1993

## МОДУЛЬНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

*Н.А.Булъенков, В.С.Крапошин*

Модульный подход, позволивший обобщить кристаллографию для криволинейных пространств [1-5], целесообразно применить для построения модели икосаэдрического квазикристалла. Центральной проблемой в строении квазикристаллов является противоречие между икосаэдрической симметрией их дифракционных картин и несовместимостью икосаэдрической точечной группы с трансляционной симметрией. Однако в искривленных пространствах с локальной икосаэдрической симметрией возможна трансляция в одном направлении [6], позволяющая образовать из икосаэдрических атомных кластеров стержни [2-6].

На рис. 1,а-в показаны атомные кластеры, участвующие в образовании кристаллических структур некоторых интерметаллидов алюминия [7]. На рис. 1,а показан икосаэдрический координационный полиэдр, объединение таких полиэдров по принципу "система-систем" будем называть модулем  $n$ -го иерархического уровня. Объединение трех или четырех координационных полиэдров образует модули 1-го иерархического уровня: с осью симметрии 3-го порядка (модуль  $D_{3h}$ , рис. 1,б) и тетраэдрической симметрией (модуль  $T_d$ , рис. 1,в). Кластеры  $D_{3h}$  и  $T_d$  являются частью четырехмерного икосаэдра, описываемого в виде политопа {335} [6]. Политоп — обобщение ряда полигон, полиэдр...

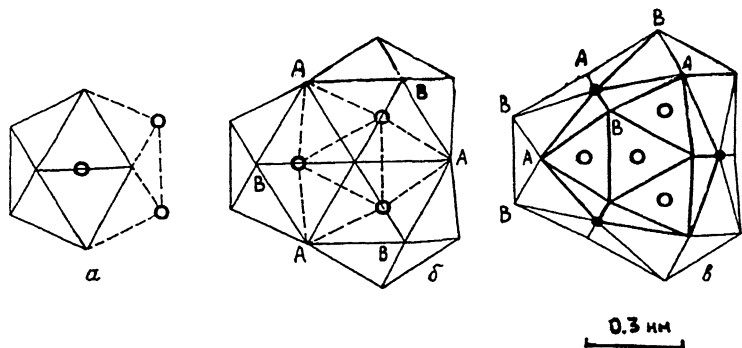


Рис. 1. Образование модулей I иерархического уровня из атомного икосаэдрического координационного полиэдра.

*a* — икосаэдрический атомный полиэдр. Светлыми кружочками показаны позиции атомов, оказавшихся в центре икосаэдров после их объединения. Пунктиром показаны ребра, которые становятся невидимыми в данной проекции после объединения икосаэдров;

*б* — иерархический модуль  $D_{3h}$ , образованный объединением трех икосаэдрических полиэдров, один из которых показан на рис. 1, *a*. Атомы, центрирующие ребра двух соседних икосаэдров, образуют ребро третьего икосаэдра. Пунктиром показаны ребра индивидуальных икосаэдров (*a*), ставших невидимыми после объединения. Ось симметрии третьего порядка всего модуля перпендикулярна плоскости рисунка. Последовательность узлов  $ABA\dots$  образует гексацикл. В узлах типа *A* сходятся по 6, а в узлах типа *B* по пять атомных связей соответственно. Модуль  $D_{3h}$  является элементом кристаллической структуры соединений  $Al_5Co_2$ ,  $Al_{10}Mn_3$  и  $Al_{23}V_4$  [7], атомы переходного металла занимают позиции, обозначенные светлыми кружочками, остальные вершины заняты атомами алюминия;

*в* — иерархический модуль  $T_d$  с тетраэдрической симметрией, образованный добавлением четвертого икосаэдрического полиэдра к модулю  $D_{3h}$ , ребра добавленного икосаэдра показаны утолщенными линиями. Вершины одного из гексациклов обозначены буквами *A* и *B*, как на рис. 1, *б*. Модуль  $T_d$  является элементом кристаллической структуры соединения  $Al_{13}Si_4Cr_4$  [7], позиции атомов кремния в центре гексациклов обозначены темными кружочками, позиции атомов хрома светлыми кружочками. Остальные вершины заняты атомами алюминия.

на пространства с размерностью более трех. Оба кластера могут быть объединены по гексациклам практически без деформации атомных связей так что образуется стержень в последовательности  $T_d-D_{3h}-T_d$  (рис. 2). В такой последовательности угол разворота тетраэдра при трансляции вдоль стержней равен нулю, что является условием перколяции (стыковки) направленных тетраэдрических связей в структурах [3].

Повторяя операцию объединения модулей в этой последовательности, получим полый иерархический модуль клатратного типа в виде пентагондодэкаэдра с икосаэдрической симметрией всего модуля. На рис. 3 этот модуль показан в направлении оси симметрии 5-го порядка. Это модуль второго иерархического уровня. Длина ребра пентагондодэкаэдра  $a_5$  составляет 0.75–0.85 нм в зависимости от атомного радиуса переходного металла.

Эти иерархические модули можно сочленять по пентагональным граням. В таком случае вдоль каждого ребра пен-

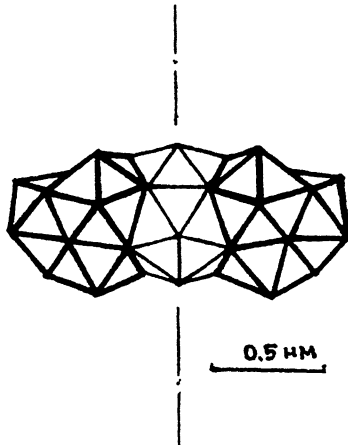


Рис. 2. Стержень, образованный объединением иерархических модулей  $T_d$  и  $T_{3h}$  по гексациклам в последовательности  $T_d-D_{3h}-T_d$ . При объединении позиции типа  $A$  одного модуля совпадают с позициями типа  $B$  соседнего модуля. Пунктиром показан след плоскости зеркальной симметрии, перпендикулярной оси стержня. Жирными линиями показаны ребра  $T_d$ -модулей.

тагондодэкаэдра будут соседствовать три модуля II уровня. Двугранный угол пентагондодэкаэдра составляет только  $116.57^\circ$ , поэтому необходимо скомпенсировать возникающие клиновые зазоры величиной  $360^\circ - 3 \cdot 116.57^\circ = 10.29^\circ$ . Зазоры можно устранить введением другого полиэдра — гексакадэкаэдра (шестнадцатигранника), производного от пентагондодэкаэдра. И пентагондодэкаэдр, и гексакадэка-

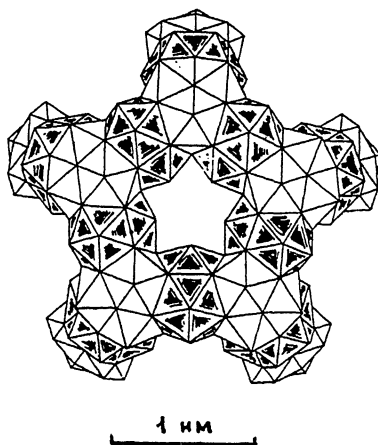
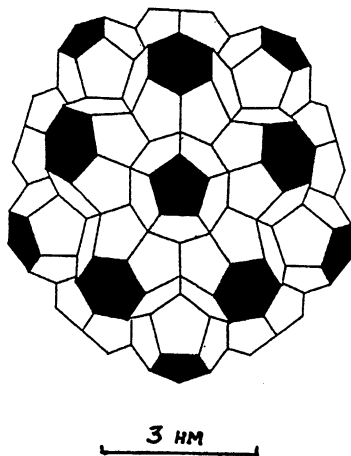


Рис. 3. Клатратный модуль II иерархического уровня в виде пентагондодэкаэдра. Ось симметрии 5-го порядка перпендикулярна плоскости рисунка.  $D_{3h}$ -модули выделены штриховкой.



**Рис. 4.** Сферический модуль III иерархического уровня с икосаэдрической симметрией целого. Ось 5-го порядка перпендикулярна плоскости рисунка. Вокруг центрального пентагондодэкаэдра располагаются пять гексакадэкаэдров.

эдр являются координационными полиэдрами в кристаллических структурах газогидратов II типа [8].

Последовательно присоединяя эти клатратные модули, получим кластер III иерархического уровня в виде сферы с икосаэдрической симметрией целого. На рис. 4 этот модуль показан в направлении оси 5-го порядка. Он содержит 25 пентагондодэкаэдров и 20 гексакадэкаэдров. Все 20 гексакадэкаэдров располагаются во втором слое (считая от центрального модуля-пентагондодэкаэдра) и вместе с 12 пентагондодэкаэдрами образуют оболочку типа молекулы фуллерена  $C_{60}$ , гексациклам которой соответствуют гексакадэкаэдры, а пентациклам — пентагондодэкаэдры. Все пентагондодэкаэдры во втором слое находятся в параллельном положении и принадлежат непрерывным цепочкам этих полиэдров, ориентированных по 12 направлениям пучка шести осей пятого порядка сферического икосаэдрического модуля. Диаметр сферы  $D = 4d_0$ , где  $d_0$  — диаметр сферы, вписанной в пентагондодэкаэдр,  $d_0 = 2.227a_5$ , поэтому численное значение  $D$  составляет примерно 6.6 нм. Одновременно центры пентагондодэкаэдров второго слоя образуют икосаэдр с ребром  $a_3 = \frac{2d_0}{\cos 18^\circ} \approx 3.5$  нм.

Химический состав сферы соответствует формуле  $Al_{77.6}Mn_{22.4}$  для двойного сплава или  $Al_{67.5}Si_{10.1}Mn_{22.4}$  для тройного сплава, что хорошо согласуется с экспериментом [9,10].

Поскольку эти сферические модули эквивалентны икосаэдру, из них можно образовать модули четвертого иерархи-

ческого уровня при взаимопроникновении трех или четырех сфер, т.е. по алгоритму, показанному на рис. 1. На этом этапе индивидуальные атомы в модулях I иерархического уровня заменяются на сферические модули III иерархического уровня. Затем можно было бы повторить описанные выше операции образования стержней (рис. 2) и следующих иерархических модулей (рис. 3), однако таким образом пространство заполнить не удастся из-за увеличивающихся напряжений.

Это затруднение можно устранить заменой последовательности модулей четвертого иерархического уровня  $T_d - D_{3h} - T_d$  на последовательность  $T_d - T_d - T_d$ . Из 5 модулей четвертого уровня типа  $T_d$  складывается усеченный тетраэдр, а из 10 — усеченный октаэдр. Октаэдрами и тетраэдрами можно заполнить кристаллическое пространство с кубической решеткой. Поскольку ребро построенного из сфер тетраэдра составляет  $(3/2)D$ , то период куба составит  $(3\sqrt{2}/2)D \approx 14$  нм. В кубической решетке ребрам тетраэдра соответствуют 12 направлений  $\langle 110 \rangle$  с углом  $60^\circ$  между ними. В нашем случае ребра тетраэдра образованы цепочками пентагондодэкаэдров, сочлененных по граням, т.е. параллельны осям 5-го порядка с углами между ними  $63.43^\circ$ . Гомологическим преобразованием кубической симметрии в тетрагональную с отношением осей  $\frac{c}{a} \approx 0.95$  можно у 8 из 12 осей  $\langle 110 \rangle$  изменить угол от  $60$  до  $63.43^\circ$ .

Поскольку в эксперименте наблюдался габитус квазикристаллов в виде триконтаэдра [11], то при индцировании имеющихся в литературе дифракционных картин наиболее сильные отражения будут иметь индексы  $\{h00\}$ ,  $\{\tau^2\tau 1\}$  и  $\{\tau 01\}$ , где  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  — золотое число, приближенно выражаемое отношением соседних членов ряда Фибоначчи (например,  $8/5$ ,  $13/8$ ,  $21/13$  и т.д.). Индексам  $\{h00\}$  и  $\{\tau^2\tau 1\}$  соответствуют грани триконтаэдра, являющиеся комбинацией граней куба  $\{h00\}$  и дидодэкаэдра  $\{hkl\}$  в кубической установке. Ребрам с индексами  $\{\tau 01\}$ , параллельным всем шести осям 5-го порядка, соответствуют цепочки сочлененных по граням пентагондодэкаэдрических модулей II иерархического уровня, являющихся цепочками сильной связи в теории структурной морфологии [12] и обуславливающие триконтаэдрический габитус квазикристалла.

На основе этой модели нам удалось проиндцировать даже те рефлексы, индексы которых не были установлены в [13] в рамках модели пятикратно двойникованной кубической структуры. По результатам нашего индцирования квазикристалл состава  $Al_{86}Mn_{14}$  имеет периоды тетрагональной решетки  $c = 3.15$ ,  $a = 3.32$  нм,  $\frac{c}{a} = 0.95$  (по рентге-

нограмме в работах [14,15]); квазикристалл состава  $Al_{78}Mn_{22}$  имеет периоды  $c = 3.41$ ,  $a = 3.31$  нм, (по рентгенограмме в работе [15]). Квазикристалл состава  $Pd_3USi$  имеет периоды решетки  $c = 3.63$ ,  $a = 3.72$  нм,  $\frac{c}{a} = 0.97$  (по рентгенограмме в работе [16]). Вычисленные нами периоды квазикристаллических фаз составляют примерно половину диаметра сферического модуля III иерархического уровня (рис. 4). Максимальное межплоскостное расстояние 2.21 нм зафиксировано на рентгенограмме квазикристалла  $Pd_3USi$  [16], в нашей модели это отражение с индексами (111). У квазикристалла состава  $Al_{78}Mn_{22}$  на рентгенограмме зафиксировано отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 1.388 нм, в нашей модели это отражение (112).

Геометрические особенности нашей модели согласуются и с данными просвечивающей электронной микроскопии. Например, сообщается о наблюдении на изображениях периодичности в 3.2, 5.1 и 9.8 нм [17]. На изображениях квазикристаллов также наблюдаются десятичленные кольца ("колеса") диаметром 1.3 и 1.8 нм [17]. Диагональ пентагональной грани модуля на рис. 3 равна  $\tau a_5 \approx 1.3$  нм, а диаметр вписанной сферы  $d_0 \approx 1.8$  нм.

Иерархическая сборка квазикристаллов из кластеров, существование которых в расплаве весьма вероятно, позволяет объяснить не только дифракционные и микроскопические данные, но также понять, почему при закалке расплавов квазикристалл выигрывает конкуренцию в росте с обычным кристаллом. Модульная сборка обеспечивает бездефектную сборку в условиях экстремальных скоростей охлаждения, а высокое совершенство точечных электронограмм указывает на высокое совершенство структуры квазикристаллов. Представленная модель показывает также, что образование квазикристаллов в чистых металлах невозможно.

### Список литературы

- [1] Бульенков Н.А. // ДАН СССР. 1985. Т. 284. В. 6. С. 1392-1396.
- [2] Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1988. Т. 33. В. 2. С. 424-444.
- [3] Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. В. 1. С. 147-154.
- [4] Бульенков Н.А. // Там же, с. 155-163.
- [5] Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. В. 2. С. 181-243.
- [6] Sadoc J.F., Mosseri R. / In: Extended Icosahedral. Structures / Ed. by Jarič M.V., Gratias D. Acad. Press. Inc. (Ldn). Ltd. 1989. P. 163-188.
- [7] Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Берлин, 1964, Пер. с нем. М.: Металлургия, 1971. 536 с.
- [8] Pauling L., Marsh R. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1952. V. 38. P. 112.
- [9] Schaefer R.J., Bendersky L.A., Shechtman D., Boettinger W.J., Biancanello F.S. // Met. Trans. A. 1986. V. 17A. P. 2117-2125.
- [10] Chen C.H., Chen H.S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 4. P. 2814-2816.

- [11] *Ranganathan S., Chattopadhyay K.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1991. V. 21. P. 437-462.
- [12] *Hartman P., Perdok W.G.* // *Acta Cryst.* 1955. V. 8. P. 49-52; 521-524; 525-529.
- [13] *Pauling L.* // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1988. V. 85. P. 4587-4590.
- [14] *Bancel P.A. et al.* // *Phys. Rev. Letters.* 1985. V. 54. N 22. P. 2422-2425.
- [15] *Rajasekharan T., Sekhar J.A.* // *Ser. Met.* 1986. V. 20. N 1. P. 235-238.
- [16] *Kofalt D.D., Nanao S., Egami T., Wong K.M., Poon S.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 114-117.
- [17] *Audier M., Robertson B.* // *Phil. Mag. Lett.* 1991. V. 64. N 6. P. 401-409.

Институт проблем  
технологии микроэлектроники  
и обособистых материалов  
Черноголовка

Поступило в Редакцию  
5 сентября 1993 г.

