

УДК 539.219.3

©1995

## О МЕХАНИЗМАХ САМОДИФФУЗИИ В КВАЗИКРИСТАЛЛАХ

*С.В.Дивинский*

Институт металлофизики Академии наук Украины,  
252142, Киев, Украина  
(Поступила в Редакцию 5 декабря 1994 г.)

Рассмотрены возможные механизмы самодиффузии в квазикристаллических интерметаллидах. Для упорядоченных структур предложен десяти-прыжковый циклический механизм диффузии, который сохранял бы упорядоченное состояние для интерметаллидов типа  $i(\text{AlMnSi})$ . Показано, что для фаз типа  $i(\text{Al,Zn})\text{Mg}$  подобный механизм сводится к шести-прыжковому циклу. Обсуждается влияние степени упорядочения на механизмы диффузии.

Со времени открытия интерметаллидов с икосаэдрической симметрией [1] были изучены разнообразные их свойства. Однако о диффузии в квазикристаллических структурах известно мало. Нам известно только две публикации экспериментальных исследований [2,3]. Установлено, что коэффициент диффузии квазикристаллических структур значительно (на несколько порядков) меньше такового для соответствующих кристаллов. Численное изучение диффузии посредством реализации случайного блуждания на модельных одно- и двумерных решетках было проведено в [4,5]. Впервые возможные механизмы диффузии в квазикристаллах рассмотрены в [6]. При этом использовались представления о диффузии по подрешеткам или «квазиподрешеткам», также представления теории перколяции. Для кристаллических интерметаллидов известно [7], что конкретный механизм диффузии зависит от электронной структуры соединения, температуры, степени упорядочения. Поэтому целесообразно рассмотреть как можно больший спектр возможных механизмов и для квазикристаллов.

Новое понимание протекания физических процессов в квазикристаллах может дать изучение их кристаллических аппроксимантов, которые характеризуются аналогичным локальным порядком и трансляционной симметрией [8]. Установлено, что квазикристаллы и их кристаллические аппроксиманты часто существуют в одном и том же образце [9].

В данной работе на основе рассмотрения возможных механизмов самодиффузии в кристаллических аппроксимантах сделана попытка описать диффузионные свойства квазикристаллов. Для определенности рассмотрим квазикристаллы с икосаэдрической симметрией типа

фазы  $i(\text{AlMnSi})$ . Основной структурной единицей его аппроксиманта  $a(\text{AlMnSi})$  является 54-атомный икосаэдр Маккея [10]. Эти кластеры формируют ОЦК-решетку аппроксиманта [8]. Однако в действительности существует некоторая дисторсия икосаэдрических кластеров в  $a(\text{AlMnSi})$ -фазе: кластеры в центре и в узлах решетки немного отличаются и один дополнительный атом Al находится между узлами решетки в направлении  $\langle 100 \rangle$ . В данном рассмотрении мы будем пренебрегать этой дисторсией. К тому же не будем делать различия между атомами Al и Si, считая наблюдаемую структуру типа  $a(\text{AlMn})$ .

Известно, что в интерметаллидах самодиффузия путем случайного термического перемещения вакансий было бы неэффективной, так как привела бы к нарушению упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке. Для упорядоченных кристаллических интерметаллидов были предложены следующие механизмы диффузии [7, 11]: а) прыжки атомов по своей подрешетке в вакансию в положении второго ближайшего соседа; б) коррелированная последовательность шести прыжков (или так называемый шестипрыжковый циклический механизм); в) два коррелированных прыжка посредством пары вакансий в обеих подрешетках (дивакансии).

Рассмотрение условий реализации того или иного механизма можно найти в обзоре [7]. По существу, в [6] рассмотрен механизм а. При этом учет возможного спектра длин прыжков и высот энергетических барьеров сделан в рамках теории перколяции. По нашему мнению, этот спектр в квазикристаллах является дискретным и квазирешетка для прыжков диффундирующего атома находится всегда выше порога перколяции. Это аналогично случаю кристаллов.

Рассмотрим координацию атомов в решетке аппроксиманта. Все ближайшие соседи атомов Mn являются атомами Al. Обратное утверждение несправедливо. В зависимости от положения (внутренняя или внешняя часть икосаэдра Маккея) атомы Al имеют разную долю других атомов Al в качестве своих соседей.

Рассмотрим внешнюю часть икосаэдра Маккея, плоская проекция которой показана на рисунке. Представим эту структуру как в виде сферического треугольника с тремя атомами Mn в верши-

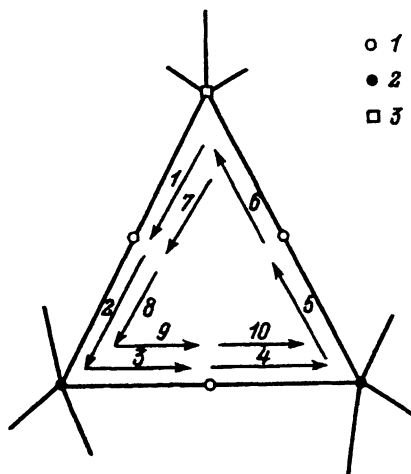


Схема механизма диффузии, включающего десять перескоков на внешней грани 54-атомного икосаэдра Маккея.

Пронумерованные стрелки указывают последовательность перескоков: 1 — атомы Al, 2 — атомы Mn, 3 — вакансия.

нах и тремя атомами Al на ребрах между ними. Диффузия атомов Mn без нарушения дальнего порядка может осуществляться лишь путем десяти-прыжкового циклического перемещения единичной вакансии (см. рисунок). При этом вакансия перемещается на одно расстояние между узлами подрешетки Mn, а два атома Mn и три атома Al смещаются в соседние положения своих подрешеток. Механизм перемещения атомов Al смешанный: как путем указанного циклического перемещения, так и с помощью прямых перескоков, когда ближайшим соседом является также атом Al.

Атомы Al могут обмениваться местами с вакансиями в своей подрешетке внутри икосаэдра Маккея путем образования антиструктурных атомов в обеих подрешетках. Однако такие прыжки не вносят вклада в диффузию в полностью упорядоченном состоянии, так как приводят к разупорядочению, а циклический механизм, сохраняющий упорядоченное состояние, невозможен.

Координация атомов, аналогичная представленной на рисунке, характерна не только для граней икосаэдра Маккея, но и, как показывает геометрический анализ, возникает для набора трех атомов Mn и трех атомов Al на соседних гранях двух икосаэдрических кластеров. Последние при этом являются ближайшими соседями в ОЦК-структуре.

Рассмотрев все возможности реализации указанного десяти-прыжкового циклического механизма диффузии, а также возможности прямых перескоков атомов Al в своей подрешетке, можно сделать заключение о соотношении коэффициентов самодиффузии атомов Al и Mn. Расчет показывает, что отношение этих коэффициентов  $G$  равно

$$G = D_{Al}/D_{Mn} = \frac{n_1\omega_1(4h^2 + l^2) + n_2\omega_2 3h^2 + \gamma n_2\omega_2^* a_R}{n_1\omega_1(2h^2 + 0.5l^2) + n_2\omega_2(5h^2 + 0.5l^2)},$$

где  $h = 0.5\tau a_R$  — расстояние от центра икосаэдра до середины внешнего ребра,  $l = a_R\sqrt{3} - \tau$  — длина внешнего ребра,  $a_R$  — расстояние от центра икосаэдра Маккея до атома Mn. Здесь  $n_1$  и  $n_2$  — концентрации вакансий в подрешетках Mn и Al, а  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты осуществления десяти-прыжкового цикла с вакансией в положениях Mn и Al соответственно. Геометрический фактор  $\gamma$  составляет порядка 1/4 и учитывает уменьшение числа соседей в интерметаллиде по сравнению с чистым Al  $\omega_2^*$  — частота перескоков атомов Al по своей подрешетке в местах примыкания икосаэдров Маккея в структуре  $i(\text{AlMnSi})$ . Видно, что при  $n_1 \gg n_2$   $G = 2$ . В обратном случае  $G = (3\tau^2 + 4\gamma\omega_2^*/\omega_2)/(3\tau^2 + 8)$ . Учитывая, что  $\omega_2^*$  больше чем на порядок превышает  $\omega_2$  имеем  $G \geq 0.5$  при  $n_1 \ll n_2$ .

Таким образом, самодиффузия в квазикристаллах с сохранением упорядоченного состояния может протекать по сложному, десяти-прыжковому циклическому механизму, что должно привести к существенному уменьшению коэффициента диффузии по сравнению со значениями для кристаллической матрицы.

В [12,13] предложено классифицировать икосаэдрические сплавы по разнице в структуре их кристаллических аппроксимантов, по отношению постоянной квазирешетки  $a$  (длины элементарных ромбоэдров) к типичному межатомному расстоянию  $d$ , определенному для соответствующих аппроксимант. Если  $a/d \sim 2.0$ , то икосаэдрическая фаза принадлежит к классу  $i(\text{Al,Zn})\text{Mg}$ , если  $a/d \sim 1.65$ , то к классу  $i(\text{AlMnSi})$

[8]. Согласно этой классификации, большинство квазикристаллов принадлежат к классу  $i(\text{AlMnSi})$ : $i(\text{PdUSi})$ ,  $i(\text{AlCuV})$ ,  $i(\text{TiMnSi})$  и  $i(\text{AlCuFe})$ . Фаза  $i(\text{AlLiCu})$  принадлежит к классу  $i(\text{Al,Zn})\text{Mg}$ .

Структура аппроксимантов фазы  $i(\text{Al,Zn})\text{Mg}$  отличается от вышеописанной. Элементарными структурными единицами являются триангонтаэдрические кластеры [9]. Аппроксимант описывается кубической ОПК-решеткой таких кластеров, причем в отличие от случая  $a(\text{AlMnSi})$  все атомы в кубической ячейке принадлежат этим кластерам и нет никакой дисторсии. В этом случае рассмотрение локального окружения атомов приводит к заключению о возможности осуществления шести-прыжковых циклов для вакансионной самодиффузии атомов Mn и Al. Очевидно, что абсолютные значения коэффициентов самодиффузии находятся в обратной зависимости от количества прыжков в цикле. Поэтому диффузия в  $a(\text{Al,Zn})\text{Mg}$  при прочих равных условиях должна протекать быстрее, чем в  $a(\text{AlMnSi})$ . Подобие локальных конфигураций атомов аппроксимантов и икосаэдрических структур позволяет сделать аналогичный вывод для соответствующих  $i$ -фаз.

Однако скорее всего нет прямого соответствия между диффузией в квазикристаллической фазе и аппроксиманте. Так, согласно [14], переход от квазикристаллической фазы к аппроксиманту связан с перераспределением атомов Mn в вершинах триангонтаэдра от полной к частичной ( $\sim 0.3$ ) занятости. Такое огромное число вакансий в подрешетке Mn должно привести к другой величине  $G$  в аппроксиманте по сравнению с квазикристаллом, если диффузия будет протекать в рамках предложенного циклического механизма. С другой стороны, такая концентрация вакансий может привести к активации диффузии путем «дальних» перескоков в рамках своей подрешетки.

На основании проведенного анализа диффузии в кристаллических аппроксимантах квазикристаллов можно сделать следующие выводы: 1) диффузия квазикристаллических интерметаллидах может протекать по сложному, многопрыжковому циклическому механизму; предложена модель такого десяти-прыжкового цикла для самодиффузии в фазах типа  $i(\text{AlMnSi})$  и шести-прыжкового цикла для фаз типа  $i(\text{Al,Zn})\text{Mg}$ ; 2) замедление диффузии в квазикристаллах по сравнению с кубической матрицей связано с реализацией указанного сложного, многостадийного механизма; 3) коэффициент диффузии для фаз типа  $i(\text{Al,Zn})\text{Mg}$  при прочих равных условиях должен быть больше, чем таковой для  $i(\text{AlMnSi})$ .

Рассмотренный циклический механизм эффективен в упорядоченных структурах. При наличии разупорядочения возможна активация других механизмов, например, путем перескоков в узлы вторых ближайших соседей в процессе диффузии в своей подрешетке либо диффузии с помощью комплексов вакансия-антиструктурный атом [15]. Отметим, что в квазикристаллах с разным типом связи могут реализовываться различные механизмы диффузии аналогично случаю кристаллических интерметаллидов [7].

Ответ на вопрос о конкретной реализации того или иного механизма диффузии могут дать последующие исследования, в том числе с помощью численного моделирования методом молекулярной динамики.

В заключение автор выражает глубокую благодарность Л.Н.Лари-  
кову за стимулирующее обсуждение результатов данной работы.

### Список литературы

- [1] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [2] Bottiger J., Chevallier J., Mikkelsen N.J., Nielsen S.K. *Phys. Rev.* **B33**, 6, 4367 (1986).
- [3] Nakajima H., Asai J., Nonava K., Shinbo J., Tsai A.P., Asumoto T. *Phil Mag. Lett.* **68**, 5, 315 (1993).
- [4] Sakayori K., Sasajima Y., Ichimura M. *J. Fac. Eng. Ibaraki Univ.* **39**, 185 (1991).
- [5] Sasajima Y., Sakayori K., Ichimura M., Imabayashi M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1417 (1992).
- [6] Лариков Л.Н. *Металлофизика* **16**, 3, 3 (1994).
- [7] Лариков Л.Н. *Металлофизика* **14**, 8, 19 (1992).
- [8] Goldman A.I., Kelton K.F. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1, 213 (1993).
- [9] Blanpain B., Liu J.C., Lilienfeld D.A., Mayer J.W. *Phil. Mag. Lett.* **65**, 1, 21 (1990).
- [10] Mackay A.L. *Acta Cryst.* **15**, 916 (1962).
- [11] Elcock E.W., McComble C.W. *Phys. Rev.* **109**, 605 (1958).
- [12] Henley C.L. *Phil. Mag.* **B53**, L59 (1986).
- [13] Yang Q.B. *Phil. Mag. Lett.* **57**, 171 (1988).
- [14] Sanyal M.K., Sahni V.C., Chidambaram R. *Solid State Commun.* **66**, 10, 1043 (1989).
- [15] Bakker H. *Mat. Sci. Forum* **15-18**, 1155 (1987).