

УДК 539.27 : 548.12

© 1991

МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА «КРИСТАЛЛ—КВАЗИКРИСТАЛЛ»

В. П. Дмитриев, С. Б. Рошаль, В. Л. Лорман, П. Толедано

Предложена модель образования квазикристаллического состояния как результат перехода из кристаллического с параметром порядка (ПП), характеризующимся несоразмерным вектором обратного пространства, который подправляет имеющиеся в кристалле волны плотности, например, до икосаэдрических. Стабильность квазикристаллической фазы с заданной некристаллической локальной симметрией обеспечивается наличием экстремумов в функциональной зависимости величины ПП от смещений атомов из исходных позиций в кристаллической фазе. Получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных картин электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для Al—Mn—Si сплава.

Все существующие теории формирования квазикристаллических систем (см., например, [1-3]) в качестве исходной фазы рассматривают изотропную жидкость, основываясь на том факте, что образование икосаэдрических квазикристаллических структур впервые наблюдалось при сверхбыстром охлаждении и кристаллизации непосредственно из расплава Al—Mn [4, 5]. В связи с этим феноменологические теории образования квазикристаллов являются различными вариантами теории Ландау перехода «жидкость—кристалл» [6]. Геометрической основой таких теорий оказались результаты выполненных к тому времени исследований неперiodических заполнений правильными фигурами плоскости (узоры Пенроуза) или трехмерного пространства [7, 8], приводящие к структурам, Фурье-преобразование которых дает картины обратного пространства, подобные дифракционным картинам реальных квазикристаллов. Следует отметить, что вопрос о том, являются ли такие структуры единственными способными дать дифракционный узор необходимой симметрии, никогда кристаллографами не исследовался, хотя отрицательный ответ на него дан общей теорией [9]. Приходится признать, что и исследование вопросов стабильности квазикристаллических фаз в существующих теориях реально не привело к однозначным ответам (см., например, [10]).

Предлагаемая здесь модель в отличие от развивавшихся ранее рассматривает квазикристаллическую структуру как результат фазового перехода из кристаллической периодической фазы в несоразмерную. Таким образом, вместо создания икосаэдрических волн плотности в изотропной жидкости предлагаемый механизм лишь подправляет уже имеющиеся в кристалле волны плотности до нужной конфигурации. Естественно, что и векторы k обратного пространства, характеризующие такие дополнительные искажения, и результирующие векторы волн плотности, дающих икосаэдрическую дифракционную картину, оказываются несоразмерными базисным векторам зоны Бриллюэна исходной кристаллической структуры. Экспериментальным подтверждением правомерности такого подхода могут служить, в частности, такие факты, как обнаружение квазикристаллических фаз на фазовой диаграмме Al—Cu—Li [11] или Al—Cu—Fe [12] между нормальными кристаллическими, не граничащими с областью существования расплава, или наблюдение «мягких» фазонных мод вблизи температуры перехода кристалл—квазикристалл в этом же

сплаве [13] — явления, типичного для перехода из периодической фазы в несоизмерную.

Рассмотрение проведем на примере Al—Mn(Fe)—Si сплавов, которые в зависимости от наличия или сорта одного из компонентов могут иметь либо примитивную, либо объемноцентрированную кубическую решетку [14]. В любом случае для кристаллической структуры этих сплавов характерно наличие почти икосаэдрических кластеров, образуемых отдельно атомами марганца (железа) и частью атомов алюминия, центры которых образуют объемноцентрированную кубическую решетку. В случае Al—Fe икосаэдры эквивалентны и решетка Γ_c^e (пр. гр. T_h^5), а в случае Al—Mn неэквивалентны и решетка примитивная Γ_c (пр. гр. T_h), причем геометрические различия этих структурных элементов в последнем случае крайне малы и связаны с различным заполнением атомами алюминия некоторых других позиций [14]. Поэтому в качестве базисной здесь рассматривается решетка Γ_c^e с основными векторами

$$\mathbf{a}_1 = (\overline{0.5} \ 0.5 \ 0.5), \quad \mathbf{a}_2 = (0.5 \ \overline{0.5} \ 0.5), \quad \mathbf{a}_3 = (0.5 \ 0.5 \ \overline{0.5}). \quad (1)$$

Именно эти векторы характеризуют имеющиеся в исходной структуре волны плотности, которые должны быть в соответствии с предлагаемой процедурой деформированы таким образом, чтобы образовать новую систему волн, имеющих икосаэдрическую симметрию.

Обратим внимание на следующий экспериментальный факт. Межплоскостные расстояния d_0 , соответствующие рефлексу $[0 \ 3 \ 5]_c$ кубической структуры Al—Mn(Fe)—Si, практически совпадают с d'_0 икосаэдрической фазы, для которого шестикомпонентный индекс рефлекса имеет вид $[1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]_i$ [15, 16]. В то же время направление $[0 \ 3 \ 5]_c$ крайне близко к направлению $[0 \ 1 \ \varphi]_c$, где $\varphi = (\sqrt{5}+1)/2$ — «золотое среднее», которое в свою очередь строго параллельно $[1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]_i$ обратного пространства икосаэдрической фазы в принятой для таких структур установке.

Векторы, принадлежащие шестилучевой звезде $\mathbf{k}_8 = \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)$ обратной решетки Γ_c^e при значениях $\mu = (5-3\varphi)/2\varphi \approx 0.045$ сдвигают двенадцать узлов, переводимых друг в друга элементами точечной группы T_h и эквивалентных $[0 \ 3 \ 5]_c$, в идеальные икосаэдрические положения. Полученные таким образом векторы обратного пространства Λ_j , если исключить из их числа эквивалентные относительно инверсии, как раз и образуют шестилучевую базис, при помощи которого обычно индексируются икосаэдрические рефлексы [15].

Рассмотрим несоизмерную фазу, в которой сохраняются все элементы точечной группы симметрии исходной кубической структуры. Для определения величин смещений атомов из исходных позиций кубической ячейки, т. е. установления равновесных их положений в икосаэдрической квазикристаллической фазе найдем максимумы равновесной суммы шести волн плотности, определяемых новыми векторами Λ_j обратного пространства

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i), \quad (2)$$

где $f(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^6 \cos(2\pi \Lambda_j \cdot \mathbf{r}_i)$, а N — число атомов в кристалле. Векторы Λ_j , как ясно из вышесказанного, являются линейными комбинациями базисных векторов обратного пространства исходной кубической фазы и несоизмерных векторов типа \mathbf{k}_8 . В частности, для Al—Mn—Si производящий вектор икосаэдрической звезды $\mathbf{A}_1 = 4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3 + \mu (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ с указанным выше $\mu \approx 0.045$. Такая максимизация, как будет показано ниже, обеспечивает появление сильных сверхструктурных рефлексов икосаэдрической симметрии, однозначно индексируемых базисом $\{\Lambda_j\}$. Заметим, что наличие рефлекса $[1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]_i$ и ему эквивалентных прямо следует

из того, что сумма (2) становится отличной от нуля в новой фазе. Интенсивность такого рефлекса пропорциональна $(\mathcal{F}_{\max}(\mathbf{r})/6)^2$, и для Mn (Fe) подрешетки значение этого выражения ≥ 0.7 . Другие рефлексы, индексиремые линейными комбинациями из базиса $\{A_j\}$, будут иметь меньшую интенсивность.

Важным свойством $\mathcal{F}(\mathbf{r})$ является то, что она может быть представлена в виде суммы шести функций

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{n}} \sum_j (e^{2\pi i A_3 \mathbf{r} j} + e^{-2\pi i A_3 \mathbf{r} j}), \quad \psi_4 = \psi_1^*, \\ \psi_2 &= \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{n}} \sum_j (e^{2\pi i A_1 \mathbf{r} j} + e^{-2\pi i A_1 \mathbf{r} j}), \quad \psi_5 = \psi_2^*, \\ \psi_3 &= \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{n}} \sum_j (e^{2\pi i A_2 \mathbf{r} j} + e^{-2\pi i A_2 \mathbf{r} j}), \quad \psi_6 = \psi_3^*,\end{aligned}\quad (3)$$

где n — число ячеек в кристалле. Второе суммирование в (3) ведется по позициям атомов элементарной ячейки исходной структуры, в данном случае тех двенадцати, что образуют икосаэдрические комплексы. Если следить лишь за деформацией решетки, т. е. структуры с заполненной однократной позицией, то это суммирование отсутствует. Функции $\psi_k(\mathbf{r})$ образуют базис неприводимого представления $\tau_1(\mathbf{k}_s)$ пространственной группы T_h^1 (или T_h^5 для Al—Fe—Si) [17]. Их равновесные значения в исходной кубической фазе равны нулю, а в квазикристаллической отличны от нуля и ограничены. Таким образом, ясно, что по базисным функциям $\psi_k(\mathbf{r})$ может быть разложена неравновесная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$, а из их инвариантных комбинаций составлена неравновесная энергия $\Phi(\mathbf{r})$ феноменологической теории и, следовательно, введен параметр порядка (ПП) фазового перехода «кристалл (периодическая структура)—квазикристалл (несоразмерная фаза)».

Определяемый таким образом ПП не является общепринятым в феноменологической теории Ландау, хотя, как легко увидеть, эквивалентен стандартному. Обычно ПП связывается с функциями, которые описывают изменение исходной плотности вероятности распределения частиц в кристалле, т. е. неравновесным (флуктуационным) степеням свободы ставятся в соответствие симметрические функции конкретных физических механизмов (упорядочения, смещений и т. д.) [18]. Здесь же более удобным оказалось в качестве таких степеней свободы рассматривать новые (по сравнению с исходной структурой) Фурье-компоненты волн плотности в диссимметричной фазе, т. е. сам механизм создания этих новых волн плотности отступает на второй план и анализируется прежде всего не деформация высокосимметричной структуры, а рост диссимметричной.

Характерно и важно, что сумма функций базиса (3) пропорциональна соответствующей Фурье-компоненте функции плотности при любых величинах изменений координат атомов, а не только малых. В то же время базис, линейный по смещениям атомов (первые члены разложения функций (3) по смещениям), который обычно и используется в качестве ПП для описания, например, переходов типа смещения, обладает таким свойством только при малых смещениях и в некоторых случаях может оказаться принципиально непригодным для переходов со смещениями немалыми.

Здесь следует еще отметить, что введение ПП, компоненты которого являются функциями координат, а не только термодинамических параметров, с одной стороны, не противоречит классическому варианту теории Ландау [18], а с другой стороны, уже использовалось ранее для описания реконструктивных переходов в фазы (названные предельными), группа симметрии которых содержит элементы, отсутствовавшие в исходных высокосимметричных [19, 20]. Очевидна аналогия с [19, 20], поскольку в квазикристаллических фазах появляются элементы точечной группы, которых

в кубической фазе не было (оси пятого, восьмого, десятого и т. п. порядка), а различие состоит лишь в том, что теперь при переходе в предельную фазу теряется трансляционная симметрия и образуется несоразмерная структура.

Для проверки адекватности кристаллографической основы предлагаемой модели перехода были проведены расчеты картин электронной дифракции (фактически плоских сечений обратного пространства) в «низкосимметричной» несоразмерной фазе, полученной из кубической структуры искажениями в соответствии с (3). Для сферического объема, содержащего порядка 10 000 атомов Mn (Fe), на ЭВМ определялись значения выражений вида

$$\frac{1}{N} \sum_n \cos 2\pi \mathbf{V} \cdot \mathbf{r}_n,$$

где N — число атомов в рассчитываемом объеме, \mathbf{V} — целочисленная линейная комбинация из пространства $\{\mathbf{A}_j\}$. Предварительное исследование сходимости подобных сумм показало, что указанный объем гарантированно достаточен для определения относительных интенсивностей рассеяния с точностью не хуже нескольких процентов. На рис. 1 представлены результаты такого расчета, демонстрирующие типичную икосаэдрическую дифракцию.

Кроме того, были смоделированы прямые изображения структуры несоразмерной фазы, соответствующие тем, что получаются методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). На рис. 2 приведены результаты таких модельных расчетов в сравнении с экспериментальными данными по Al—Mn—Si сплаву [16], демонстрирующие, на наш взгляд, высокую степень совпадения теоретических и экспериментальных узоров.¹ В дополнение отметим, что наши предварительные расчеты порошковых дифрактограмм также привели к неплохому согласию с экспериментальными данными по квазикристаллической фазе этого сплава.

Определив таким образом ПП перехода в квазикристаллическую фазу, легко убедиться в ее стабильности, причем сделать это можно в общем виде, не прибегая к упрощенным термодинамическим моделям, а основываясь на том факте, что в теории Ландау фазовых переходов выделенные по симметрии фазы (решения уравнений состояния) всегда имеют области устойчивости.

Уравнения состояния для системы с введенным выше ПП имеют вид

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial\psi_k} \frac{\partial\psi_k}{\partial r_i} dr_i = 0. \quad (4)$$

Кроме обычных для теории Ландау решений типа $\partial\Phi/\partial\psi_k=0$, уравнения (4) имеют выделенные по симметрии решения, определяемые вырождением матрицы $\|\partial\psi_k/\partial r_i\|$. В фазах, соответствующих таким решениям, ПП достигает предельного значения вдоль выделенных направлений в пространстве компонент ПП, что приводит к повышению симметрии кристалла [19, 20]. Квазикристаллическая икосаэдрическая фаза связана с тем решением уравнения состояния (4), для которого все ψ_k равны и достигли своего предельного значения. Первый порождающий член в сумме по n каждой из базисных функций (3) равен

$$\begin{aligned} \psi_k^0 = & 4 \left[\cos 2\pi \left(\frac{5}{\varphi} x + 5y \right) + \cos 2\pi \left(\frac{5}{\varphi} x - 5y \right) + \right. \\ & \left. + 2 \cos 10\pi x + 2 \cos 2\pi \frac{5}{\varphi} y \right], \end{aligned} \quad (5)$$

¹ Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность проф. М. Ожье и П. Гуйю (Гренобль, Франция), предоставившим оригиналы электронных микрограмм.

где x и y — корни системы уравнений $\nabla\psi_k=0$

$$\sin 2\pi \frac{5}{\varphi} x \cos 10\pi y + \varphi \sin 10\pi x = 0,$$

$$\sin 2\pi \frac{5}{\varphi} y + \varphi \sin 10\pi y \cos 2\pi \frac{5}{\varphi} x = 0. \quad (6)$$

Аналогичные уравнения могут быть составлены и для остальных орбит атомов, инвариантных относительно сохраняющихся элементов симметрии. Легко убедиться, что решения системы (6) имеют икосаэдрическую симметрию. Отметим, что решения системы (6) удовлетворяют одновременно и условиям экстремальности $f(r)$ из (2), т. е. полученная с помощью (2) структура (несоразмерная квазикристаллическая икосаэдрическая) имеет область стабильности на фазовой диаграмме.

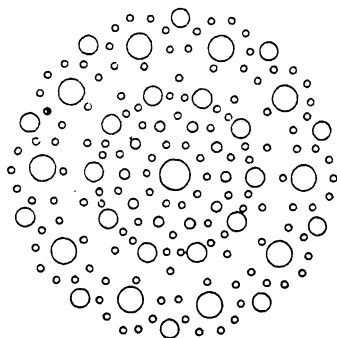


Рис. 1. Типичный теоретический дифракционный узор несоразмерной фазы в плоскости (10φ) исходной кубической фазы Al—Mn—Si сплава. Площади окружностей-рефлексов пропорциональны интенсивности.

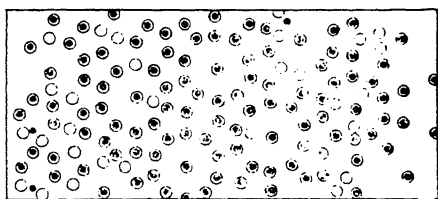


Рис. 2. HREM микрограммы Mn-подрешетки Al—Mn—Si сплава.

Большие белые кружки — расчет в соответствии с предлагаемой моделью; малые черные — схематическое изображение рефлексов экспериментальной микрограммы (рис. 2d, [14]).

В заключение сделаем несколько сопоставляющих замечаний. Икосаэдрическая квазикристаллическая структура, близкая как к исходной кубической, так и к полученной выше несоразмерной, может быть получена путем проектирования целочисленных узлов шестимерного пространства. В рамках описанной выше процедуры такая структура-проекция может быть определена путем замены, например, в (2) аналитических функций $\cos 2\pi x$ на неаналитические $C = (\{x - 0.5\} + 0.5)^2$, где $\{x\}$ — дробная часть числа. Заметим, что функция (2) достигает максимальных значений вблизи некоторых целочисленных узлов $\{A, r\}$ шестимерного пространства фаз каждой из волн, участвующих в (2). Сама же функция (2) определена на трехмерной поверхности в этом пространстве. Координаты точек, в которых эта поверхность проходит наиболее близко от целочисленных узлов, являются хорошим приближением для положений максимумов функции (2). С другой стороны, для получения применяемого до сих пор разбиения трехмерного пространства на совокупность двух видов правильных ромбоэдров [21] шестимерное пространство приходится проектировать несколько иным образом, что приводит к совершенно другой структуре икосаэдрической фазы, обладающей, однако, подобной картиной дифракции.

И, наконец, обратим внимание на то, что предлагаемая модель перехода из кристаллического в квазикристаллическое состояние не является специфично «икосаэдрической», а может описывать образование квазикристаллических структур с любой локальной симметрией, которая определяется лишь несоразмерным вектором ПП.

- {1] Bak P. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 14. P. 1517—1520.
 {2] Mermin N. D., Trojan S. M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 14. P. 1524—1527.
 {3] Калугин П. А., Китаев А. Ю., Левитов Л. С. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41. N 1. С. 119—121.
 {4] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N 20. P. 1951—1954.
 {5] Guyot P., Audier M. // Phil. Mag. 1985. V. B52. N 1. P. L15—L19.
 {6] Ландау Л. Д. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. № 5. С. 627—634.
 {7] Penrose R. // Bull. Inst. Math. Its Appl. 1974. V. 10. N 2. P. 266—271.
 {8] Mackay A. L. // Physica. 1982. V. 114A, N 5. P. 609—613.
 {9] Arnold V. I. // Physica. 1988. V. 33D. N 1—3. P. 21—25.
 {10] Gronlund L., Mermin N. D. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 6. P. 3699—3710.
 {11] Audier M., Sainfort P., Dubost B. // Phil. Mag. B. 1986. v. 54. N 4. P. L105—L111.
 {12] Denoyer F., Heger G., Lambert M., Audier M., Guyot P. // J. Phys. (France). 1990. V. 51. N 4. P. 651—660.
 {13] Bancel P. A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. N 25. P. 2741—2744.
 {14] Cooper M. // Acta Cryst. 1967. V. 23. N 6. P. 1106—1107.
 {15] Bancel P. A., Heiney P. A., Stephens P. W., Goldman A. I., Horn P. M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 22. P. 2422—2425.
 {16] Audier M., Guyot P. // Phil. Mag. 1986. V. B53. N 1. P. L43—L51.
 {17] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. 153 с.
 {18] Ландау Л. Д. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. № 1. С. 19—29.
 {19] Dmitriev V. P., Rochal S. B., Gufan Yu. M., Toledano P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V 60. N 19. P. 1958—1961.
 {20] Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П., Толедано П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1057—1064.
 {21] Cahn J. W., Gratias D., Mozer B. // J. Phys. (France). 1988. V. 49. N 7. P. 1225—1233.

НИИ физики при государственном университете
 Ростов-на-Дону
 Университет Пикардии
 Амьен (Франция)

Поступило в Редакцию
 29 ноября 1990 г.