Письма в ЖЭТФ, том 45, вып. 1, стр. 31 – 34 *10 января 1987 г.*

$Al_{86}Mn_{14}$ – КВАЗИКРИСТАЛЛ ИЛИ КУБИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ?

В.Е.Дмитриенко

Теоретически исследован ряд кубических структур, дающих почти икосаэдрическую систему рефлексов, наблюдаемую в соединениях типа $Al_{86}Mn_{14}$, объяснена различная ширина рефлексов и характер их отклонения от икосаэдрической симметрии.

Большое число красивых и глубоких результатов, полученных за последние два года в теории квазикристаллов (см. [1-3] и приведенные там ссылки), позволяет почти с уверенностью сказать, что квазикристаллы не могут не существовать в природе. Напомним, что под квазикристаллами чаще всего понимают структуры с дальним ориентационным и трансляционным порядком, проявляющие некристаллографическую симметрию (например, икосаэдрическую). Возникает естественный вопрос, реализуются ли квазикристаллические структуры на самом деле в соединениях типа $Al_{86}Mn_{14}$ (обнаружение икосаэдрической симметрии в системе электронных рефлексов от таких соединений [4,5] явилось основной причиной интереса к квазикристаллическим структурам). Ниже будет показано, что имеющиеся для этих соединений экспериментальные данные по дифракции рентгеновских лучей и электронов могут быть естественно объяснены в предположении, что эти соединения являются кубическими кристаллами с элементарной ячейкой размером приблизительно 33 Å.

1. Рассмотрим вначале чисто геометрически вопрос о близости кубических и икосаэдрических рефлексов. В ряде работ было показано [1,2,5,6], что положения электронных рефлексов от структур типа $Al_{86}Mn_{14}$ могут быть объяснены, если предположить, что наиболее интенсивные рефлексы соответствуют векторам обратной решетки $\mathbf{G}_{ic}$, направленным к вершинам икосаэдра, а остальные соответствуют линейным комбинациям $\mathbf{G}_{ic}$ с целочисленными коэффициентами. Такие "вершинные" $\mathbf{G}_{ic}$ имеют вид $\{1,\tau,0\}$ (т. е. $(1,\tau,0)$, $(0,1,\tau)$ и т. д.), где $\tau=(1+\sqrt{5})/2=1{,}618\ldots$ (так называемое золотое среднее). Такому набору $\mathbf{G}_{ic}$ отвечают непериодические (квазикристаллические) структуры, имеющие дальний ориентационный и трансляционный порядок. Нетрудно однако убедиться, что векторы $\{1,\tau,0\}$ отличаются по направлению от векторов $\{3,5,0\}$ всего на 1%, от $\{5,8,0\}$ – на 0,5%, а от $\{8,13,0\}$ – на 0,2% (как мы увидим ниже, числа 3, 5, 8, 13 отнюдь не случайны). Таким образом, не исключено, что наблюдаемые для $Al_{86}Mn_{14}$ структуры на самом деле периодические и обладают не икосаэдрической, а близкой к икосаэдрической кубической симметрией.

Межплоскостные расстояния, Å		Индексы рефлексов	
наблюдаемые [8]	вычисленные	кубические	икосаэдр [6]
1,276*	1,273; 1,275	$\{26,0,0\}$; $\{21,13,8\}$	(101000)
1,495	1,49; 1,493; 1,496	$\{18,13,0\}$; $\{21,5,5\}$; $\{16,8,13\}$	(111000)
2,056*, 2,0624*	2,06; 2,068	$\{13,8,5\}$; $\{16,0,0\}$	(110000)
2,1681*	2,1681	$\{0,8,13\}$	(100000)
3,33	3,31; 3,34	$\{10,0,0\}$; $\{8,5,3\}$	$(111\bar{1}0)$
3,83	3,82; 3,87	$\{5,5,5\}$; $\{8,3,0\}$	(110001)

* наиболее интенсивные рефлексы

Покажем, что структура с вершинными векторами типа $\{8,13,0\}$ действительно дает наблюдаемые в $Al_{86}Mn_{14}$ рефлексы. Из соответствующего вершинным векторам межплоскостного расстояния 2,168 Å получаем размер кубической элементарной ячейки $d=33{,}09$ Å. Нетрудно убедиться, что 30 ребер "икосаэдра" образуются векторами двух типов $\{13,8,5\}$ и $\{0,0,16\}$ с соответствующими межплоскостными расстояниями 2,06 и 2,068 Å. Составляя линейные комбинации из векторов типа $\{8,13,0\}$, можно индицировать и остальные рефлексы (см. таблицу), которые оказываются близки к икосаэдрическим рефлексам не только

по межплоскостным расстояниям, но и по направлениям (для удобства икосаэдрические индексы [6] также приведены в таблице). Отметим, что в рассматриваемой структуре, как и в квазикристаллах имеет место "инфляция" и "дефляция", т. е. кроме основного "икосаэдра", образованного векторами $\{13, 8, 5\}$, $\{0, 0, 16\}$, возникает множество бо́льших и меньших "икосаэдров", отличающихся примерно в τ раз, например, $\{21, 13, 8\}$, $\{0, 0, 26\}$ и $\{8, 5, 3\}$, $\{0, 0, 10\}$ и т. д. Разумеется, в кристалле существует наименьший (в k-пространстве!) "икосаэдр" $\{2, 1, 1\}$, $\{0, 0, 2\}$, тогда как в квазикристалле наименьший икосаэдр отсутствует из-за отсутствия периодичности.

Существенно, что все кубические рефлексы, соответствующие наблюдаемым рентгенодифракционными методами межплоскостным расстояниям, за исключением $\{8, 13, 0\}$, оказываются нескольких типов (см. таблицу), в результате чего их общая угловая ширина оказывается больше, чем у $\{8, 13, 0\}$. Например, обычно наблюдается один общий пик, соответствующий 2,06 Å, уширенный по сравнению с пиком 2,168 Å настолько, что рефлексы $\{13, 8, 5\}$ и $\{0, 0, 16\}$ оказываются неразрешимыми [6-10] (исключение представляет работа [8], в которой наблюдалось два пика, соответствующих 2,056 и 2,062 Å). Асимметричность уширения [9] также естественно объясняется тем, что рефлексы $\{13, 8, 5\}$ и $\{0, 0, 16\}$ имеют различные индексы повторяемости 24 и 6. Наиболее явным свидетельством в пользу кубической структуры является вид и величина отклонений от икосаэдрической симметрии, наблюдаемые при дифракции электронов от малых (< 1000 Å) областей [11]. При дифракции в кубическом кристалле ось пятого порядка имитируется четырьмя рефлексами типа $\{13, 8, 5\}$ и одним типа $\{0, 0, 16\}$, и, таким образом один из векторов имеет длину, отличную от четырех остальных. Для рефлекса $\{0, 0, 16\}$ это отличие меньше экспериментальных погрешностей, а для меньших рефлексов того же ряда это отличие составило 2, -3, 8% (теоретические значения для соответствующих рефлексов $\{0, 0, 10\}$, $\{0, 0, 6\}$ и $\{0, 0, 4\}$ равняются $1, -2{,}7$, 7%; знак минус отвечает уменьшению длины). Для рефлексов, направленных под углом $\approx 72^\circ$ к рассмотренным, должно наблюдаться и действительно наблюдается максимальное угловое отклонение от икосаэдрической симметрии (эксперимент [11]: $1, -3, > 3^\circ$; теория: $0{,}5, -1$, $2{,}5^\circ$; плюс соответствует сближению рефлексов).

2. Попытаемся теперь установить, к каким именно кубическим пространственным группам могут принадлежать рассматриваемые структуры. Для этого используем описание перехода изотропная жидкость – кристалл в рамках теории Ландау, в которой параметром порядка являются фурье-гармоники плотности $\rho_{\mathbf{G}}$ [2,3]. Хотя такой подход заведомо не годится для количественного описания процесса кристаллизации, можно надеяться, что качественные результаты, такие как пространственная симметрия упорядоченной фазы и знаки фурье-гармоник $\rho_{\mathbf{G}}$ окажутся правильными. Так как нас интересует структура низкотемпературной фазы, а не температура перехода, мы выберем свободную энергию F в простейшем виде

$$F = \frac{1}{V}\int d\mathbf{r}\,(-\rho^3 + \rho^4) = -\sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_1}\rho_{\mathbf{G}_2}\rho_{-\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_2} + \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3} \rho_{\mathbf{G}_1}\rho_{\mathbf{G}_2}\rho_{\mathbf{G}_3}\rho_{-\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_3}, \tag{1}$$

где V – объем, а $\rho(\mathbf{r})$ – плотность кристалла. Рассмотрим функционал (1) для групп T^1-$P23$ и T^4-$P2_13$, которые являются подгруппами всех остальных кубических групп. Используя симметрию, можно уменьшить число независимых $\rho_{\mathbf{G}}$ в (1): а) из-за действительности $\rho(\mathbf{r})$ $\rho_{-\mathbf{G}} = \rho_{\mathbf{G}}^*$; б) из-за наличия осей третьего порядка $\rho_{hkl} = \rho_{klh} = \rho_{lhk}$; в) из-за осей второго порядка в группе $P23$ $\rho_{hkl} = \rho_{h\bar{k}\bar{l}} = \rho_{\bar{h}k\bar{l}} = \rho_{\bar{h}\bar{k}l}$, а из-за винтовых осей 2_1 в группе $P2_13$ $\rho_{hkl} = (-1)^{h-k}\rho_{h\bar{k}\bar{l}} = (-1)^{l-h}\rho_{\bar{h}k\bar{l}} = (-1)^{k-l}\rho_{\bar{h}\bar{k}l}$ (оси координат выбираются как в [12]). Отсюда легко убедиться, что $\rho_{0,0,16}$ и $\rho_{0,8,13}$ действительны в обеих группах, $\rho_{0,13,8}$ действительно в $P23$ и мнимо в $P2_13$, $\rho_{13,8,5}$ и $\rho_{13,5,8}$ комплексны.

Оставляя в (1) только эти фурье-гармоники, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам, получаем F как полином четвертой степени от семи переменных $\rho_{0,0,16}$, $\rho_{0,8,13}$, $\mathrm{Re}\rho_{13,8,5}$, $\mathrm{Im}\rho_{13,8,5}$, $\mathrm{Re}\rho_{13,5,8}$, $\mathrm{Im}\rho_{13,5,8}$, $\rho_{0,13,8}$ ($\mathrm{Im}\rho_{0,13,8}$ для $P2_13$). Минимизируя численно

этот полином, обнаруживаем, что часть локальных минимумов F соответствует кубическим структурам с почти икосаэдрической симметрией (например, $\rho_{0,0,16} = \mathrm{Re}\rho_{13,8,5} \neq 0$, $\rho_{0,8,13} \neq 0$, а все остальные равны нулю). Для минимумов из группы $P23$ симметрия повышается до $Pm3$, причем знаки $\rho_{0,0,16}$ и $\rho_{13,8,5}$ положительны, а для группы $P2_13$ симметрия повышается до $Pa3$, и для нее знаки $\rho_{0,0,16}$ и $\rho_{13,8,5}$ отрицательны (для $\rho_{0,8,13}$ знак несуществен, так как его изменение эквивалентно переносу начала координат в точку $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$). Амплитуды $|\rho_{0,8,13}|$ и $|\rho_{13,8,5}|$ сравнимы и относятся как 1 : 0,44 в обеих группах. Такие же группы получаются и при другом выборе вершинных векторов с одним нечетным и двумя четными индексами; для вершинных векторов с двумя нечетными индексами ($\{0,3,5\}$ и т. п.) минимумы F соответствуют группам $Im3$ и $I2_13$.

Таким образом, из теории Ландау следует, что при любом выборе вершинных векторов возможны две различные кубические группы (симморфная и несимморфная) с почти икосаэдрической симметрией и с разным набором фаз фурье-гармоник. При учете в F фурье-гармоник $\{0,0,10\}$, $\{8,5,3\}$ и $\{0,0,26\}$, $\{21,13,8\}$ "икосаэдрическая" симметрия сохраняется, тогда как учет других, более слабых фурье-гармоник, приведенных в таблице, а также учет в (1) квадратичного и градиентного членов ведет к нарушению "икосаэдрической" симметрии ($\rho_{0,0,16}$ становится не равным $\rho_{13,8,5}$).

3. Представляется естественным, что большинство индексов наблюдаемых рефлексов являются либо числами Фибоначчи u_n (1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, ...) либо удвоенными числами Фибоначчи $2u_n$. Во-первых, векторы $\mathbf{G}$ вида $\{0,0,2u_n\}$, $\{u_{n+1}, u_n, u_{n-1}\}$ близки к ребрам икосаэдра, а векторы вида $\{0, u_n, u_{n+1}\}$ – к радиусам икосаэдра (причем тем ближе, чем больше n). Во-вторых, что менее тривиально, появление чисел Фибоначчи естественно с точки зрения теории Ландау: из-за рекуррентного соотношения $u_{n+1} = u_n + u_{n-1}$ даже сравнительно небольшое число векторов $\mathbf{G}$ указанного вида образуют большое число треугольников $\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0$, что приводит к увеличению роли кубичного члена в (1) и к энергетической выгодности таких структур. Поэтому рассматриваемые здесь структуры логично было бы назвать кристаллами Фибоначчи. В принципе, возможны не только "икосаэдрические", но и "додекаэдрические" кристаллы Фибоначчи (вершинные векторы $\{0, u_n, u_{n+2}\}$ и $\{u_{n+1}, u_{n+1}, u_{n+1}\}$, ребра $\{0,0,2u_n\}$ и $\{u_{n-1}, u_n, u_{n+1}\}$). Не исключено, что наблюдаемое в сплавах Al – Mn разнообразие дифракционных картин с осями пятого порядка отвечает разным кристаллам Фибоначчи. Примером кристалла Фибоначчи может быть α-Al – Mn – Si, имеющий симметрию $Pm3$ близкую к $Im3$, в которой наиболее интенсивны рефлексы $\{0,5,3\}$ и $\{5,3,2\}$, $\{0,0,6\}$ [10]. По-видимому, кристаллы Фибоначчи дают последовательность соразмерных структур, стремящуюся к несоразмерной квазикристаллической. Если это так, то наблюдающееся различие в длинах ориентационного и трансляционного упорядочения можно естественно объяснить распадом квазикристалла на домены из кристаллов Фибоначчи. Ориентационный порядок при этом сохраняется (в смысле примерного сохранения направлений векторов обратной решетки), а трансляционный порядок нарушится на расстояниях порядка $|\mathbf{G}_{cube} - \mathbf{G}_{ic}|^{-1}$, т. е. на расстояниях порядка сотен ангстрем, что и наблюдается. Подчеркнем также, что близость к икосаэдрической симметрии является для кристаллов Фибоначчи естественной, и нет необходимости привлекать двойникование [7] для ее объяснения.

Автор признателен В.А.Белякову за многочисленные советы, а также В.Г.Лабушкину, Э.Р.Саркисову и И.Г.Толпекину за содействие в численных расчетах.

Литература

1. *Levine D., Steinhardt P.J.* Phys. Rev. B, 1986, **B34**, 596.
2. *Калугин П.А., Китаев А.Ю., Левитов Л.С.* Письма в ЖЭТФ, 1985, **41**, 119; ЖЭТФ, 1986, **91**, 692.
3. *Troian S.M., Mermin N.D.* Ferroelectrics, 1986, **66**, 127.
4. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.* Phys. Rev. Lett., 1984, **53**, 1951.
5. *Field R.D., Frazer H.L.* Mater. Sci. Eng., 1984, **68**, L-17.

6. *Bancel P.A., Heiney P.A., Stephens P.W., Goldman A.I., Horn P.M.* Phys. Rev. Lett., 1985, **54,** 2422.
7. *Pauling L.* Nature, 1985, **317,** 512.
8. *Shechtman D., Blech I.* Metall. Trans., 1985, **A16,** 1005.
9. *Dixit G.A., Raghunathan V.S.* Scripta Metall., 1986, **20,** 195.
10. *Koskenmaki D.C., Chen H.S., Rao K.V.* Phys. Rev., 1986, **B33,** 5328.
11. *Tanaka M., Terauchi M., Hiraga K., Hirabayashi M.* Ultramicroscopy, 1985, **17,** 279.
12. International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham; Kynoch Press, 1952, v. 1.

Всесоюзный научно-исследовательский центр
по изучению свойств поверхности и вакуума

Поступила в редакцию
30 октября 1986 г.