

УДК 539.27:548.12

©1995

## МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ–КВАЗИКРИСТАЛЛ И ОСОБЕННОСТИ ОКТАГОНАЛЬНОГО КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ $Mn_{12}Si_5$

*С.Б.Рошаль, В.П.Дмитриев, В.Л.Лорман, П.Толедано<sup>1</sup>*

Научно-исследовательский институт  
при Ростовском-на-Дону государственном университете  
Университет Пикардии, Амьен, Франция  
Поступило в Редакцию 15 июня 1994 г.

На примере сплава  $Mn_{12}Si_5$  показано, что октагональная квазикристаллическая фаза может быть получена как результат реконструктивного фазового перехода из тетрагональной кристаллической фазы, при этом важную роль играет специфическая неоднородная деформация, сопровождаемая вынужденной диффузией атомов Mn. Рассмотрены структурно-симметричные причины разупорядоченности квазикристаллического состояния.

В настоящее время существует множество доказательств близости кристаллического и квазикристаллического состояний вещества, основанных на схожести локального порядка [1], подобии спектров электронной и рентгеновской дифракции [2,3], обратимости фазового перехода [4], близости фаз на фазовой диаграмме [5] и т.п. Наличие в сплавах фазового перехода кристалл–квазикристалл давно не вызывает сомнений. Данное превращение — типичный пример реконструктивного фазового перехода, так как поворотная симметрия при нем повышается, а трансляционная симметрия полностью теряется и тип дальнего порядка в структуре перестает быть кристаллическим. Ранее показывалось, что вследствие отсутствия отношения «группа–подгруппа» строить модель реконструктивного фазового превращения во многих случаях можно, начиная с любой из фаз [6]. В то же время кристаллический порядок в отличие от квазикристаллического описывается более простым математическим аппаратом и однозначно устанавливается хорошо отработанными дифракционными методами. Именно поэтому, оказываясь перед так и не решенной до конца задачей определения структуры квазикристаллической формы сплава или задачей описания ее аномальных физических свойств, логично в качестве отправной точки выбрать кристаллическое состояние. Эффективным для описания реконструктивных перестроек структур оказался формализм

<sup>1</sup> Университет Пикардии, Амьен, Франция.

волн плотности, в рамках которого предполагается, что в разложении функции кристаллической зарядовой плотности в ряд Фурье по плоским волнам плотности можно выделить конечное число гармоник, входящих в так называемую базисную систему волн плотности (БСВП). Согласованное изменение волновых векторов, соответствующих этим гармоникам, позволяет описать фазовый переход независимо от наличия или отсутствия симметричных соотношений между структурами [7,8]. В настоящей работе впервые подробно анализируется перестройка кристаллической структуры, связанная именно с таким изменением БСВП, существенно уточняются представления о механизме превращения, в частности о роли диффузии, и показывается, что квазикристаллическое состояние разупорядоченно вследствие своей особой симметрии. Наконец, данная работа содержит по существу алгоритм восстановления квазикристаллической структуры по известной кристаллической.

Полученные результаты легко могут быть обобщены для переходов кристалл-квазикристалл в других сплавах, в частности с икосаэдрической симметрией квазикристаллической фазы. Выбор в качестве объекта исследования системы, в которой квазикристаллическая фаза является октагональной, был продиктован тем, что в плоской модели более наглядно удастся продемонстрировать как механизм перехода, так и структурные особенности квазикристаллического состояния.

### 1. Пространство фаз волн плотности октагонального квазикристалла

Рассмотрим особенности функции зарядовой плотности плоского октагонального квазикристалла. Для этого запишем ее разложение в ряд Фурье в следующем виде:

$$\rho(R) = \sum_k f_k e^{ikR}, \quad (1)$$

где  $f_k$  — комплексная структурная амплитуда, суммирование ведется по всем векторам  $k$ , которые могут быть выражены через целочисленные линейные комбинации четырех базисных векторов, определяющих БСВП

$$e_1 = (0, P), \quad e_2 = (Q, Q), \quad e_3 = (P, 0), \quad e_4 = (-Q, Q), \quad P/Q = \sqrt{2}. \quad (2)$$

Введем четыре переменных  $n_i$  таких, что

$$n_i = e_i R. \quad (3)$$

Переменные  $n_i$  являются фазами четырех базисных волн плотности октагональной квазикристаллической структуры, поэтому четырехмерное линейное пространство переменных  $n_i$  будем называть фазовым. Поскольку для любого  $k$  произведение  $kR$  может быть разложено по  $n_i$ , то непериодическую функцию  $\rho(R)$  можно формально рассматривать как периодическую новых четырех переменных  $\rho(n_i)$ , учитывая линейную зависимость переменных  $n_i$ , из которых можно составить две взаимноортогональные комбинации, обращающиеся тождественно в ноль

$$x_{\perp} = \frac{-2Qn_1 + P(n_2 - n_4)}{2PQ} = 0, \quad y_{\perp} = \frac{-2Qn_3 + P(n_2 + n_4)}{2PQ} = 0. \quad (4)$$

Компоненты радиус-вектора  $\mathbf{R}$  при преобразовании, обратном (3), выражаются через  $n_i$  как

$$x_{\parallel} = \frac{Pn_1 + Q(n_2 - n_4)}{P^2 + 2Q^2}, \quad y_{\parallel} = \frac{Pn_3 + Q(n_2 + n_4)}{P^2 + 2Q^2}. \quad (5)$$

Часто выражения (4) и (5) рассматривают как разложение фазового пространства на два ортогональных подпространства  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$  соответственно. Подпространства  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$  преобразуются по двум различным векторным представлениям точечной группы  $C_{3v}$ .

## 2. Периодическая аппроксиманта квазикристаллической структуры

Представляет интерес случай, когда отношение  $P/Q$  близко к  $\sqrt{2}$ , но является рациональным числом, например,  $3/2$ . Тогда  $\rho(R)$  — периодическая функция с основными периодами  $a_x = 1$ ,  $a_y = 1$ . Если при этом  $\rho(n_i)$  остается такой же, как и в квазикристаллической фазе, то такую кристаллическую структуру принято называть аппроксимантой. Аппроксиманта — идеальная гипотетическая структура, обладающая трансляционной симметрией. В реальных кристаллических структурах, испытывающих переход в квазикристаллическое состояние, точная симметрия функции  $\rho(n_i)$  отличается от квазикристаллической и совпадает с пространственной группой кристалла. Однако структурно-симметричные особенности, указывающие на соседство с квазикристаллическим состоянием, остаются, и кристаллическая структура допускает симметризацию своего локального порядка путем снятия незначительных искажений атомных кластеров, устроенных в соответствии с точечной группой симметрии квазикристалла. Часто, особенно в икосаэдрических аппроксимантах, такой кластер состоит из нескольких координационных сфер, принадлежащих разным ячейкам решетки. Как следствие соседние кластеры оказываются взаимнопроникающими, наблюдается корреляция между размерами кластера, межатомными расстояниями и параметрами решетки [7,8]. Значительны экспериментально наблюдаемые интенсивности рефлексов, соответствующих амплитудам БСВП, при исследовании электронной и рентгеновской дифракции. Положения в обратном пространстве всех наиболее сильных отражений также демонстрируют симметрию точечной группы квазикристалла, искаженную периодичностью кристаллической структуры.

Рассмотрим более подробно тетрагональную объемно центрированную структуру  $Mn_{12}Si_5$  ( $a = 0.89 \text{ nm}$  и  $c = 0.5 \text{ nm}$ ) и опишем фазовый переход из этой фазы в октагональную, экспериментально исследованный в [9]. Каркас кристаллической четырехслойной структуры, проекция которой в направлении  $[001]$  представлена на рис. 1, образуется более крупными атомами Mn. Два несмежных одинаковых слоя, содержащих  $2/3$  от общего количества атомов Mn, представляют собой сетки из деформированных октагонов и квадратов. Еще два слоя атомов, совмещаемых друг с другом объемноцентрирующей трансляцией, состоят из искаженных квадратов, расположенных в проекции между октагонами первых двух слоев. Атомы Si располагаются на высоте

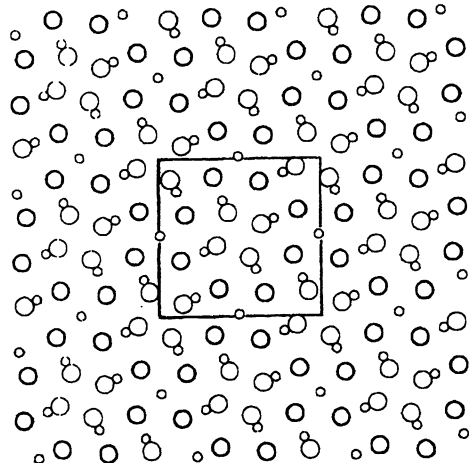


Рис. 1. Проекция структуры  $Mn_{12}Si_5$  на плоскость, перпендикулярную направлению  $[001]$ .

Маленькие кружки — атомы Si на высоте  $z = 1/4$ , большие — Mn: жирные —  $z = 0$  и  $1/2$ , тонкие —  $z = 1/4$  и  $3/4$  [9].

$z = 1/4$  над центрами некоторых квадратов. Заметим также, что данную структуру можно получить сочетанием небольших искажений и замещением части атомов Mn на Si и вакансии из структуры  $Mn_3Si$  [9].

В качестве первого шага для построения модели фазового перехода восстановим структуру идеальной аппроксиманты. Чтобы упростить задачу, будем рассматривать при симметризации только координаты  $x$  и  $y$  атомов Mn. Симметризация двух из четырех упомянутых выше слоев атомов Mn практически очевидна — искаженные октагоны необходимо сделать правильными. До снятия тетрагональной деформации октагонов зажатые между ними квадраты из атомов Mn ориентировались так, что их диагонали были параллельны большим диагоналям октагонов. Теперь, когда все главные диагонали октагонов стали равными, разупорядочим четыре атома Mn по восьмикратной позиции, образующей правильный октагон со сторонами в  $(1 + \sqrt{2})$  раз меньше внешнего. Таким образом проекции положений атомов Mn в идеализированной аппроксиманте на плоскость  $(xy)$  образуют квадратную сетку с периодом  $a/\sqrt{2}$  ( $a$  — период исходной структуры) и двумя заполненными позициями 4 (a):  $(0.5, \frac{\sqrt{2}-1}{2})$ , 8 (b):  $(\frac{\sqrt{2}-1}{2}, \frac{3-2\sqrt{2}}{2})$ , причем позиция 8 (b) занята только на одну четверть (рис. 2).

Рассмотрим, как проведенная выше симметризация сказалась на амплитудах гармоник разложения функции кристаллической плотности в ряд Фурье. Выделим в выражении (1) для кристаллической фазы вклад, соответствующий только БСВП (2)

$$\rho_1(R) = f_1[\cos(3x) + \cos(3y)] + f_2[\cos(2(x+y)) + \cos(2(x-y))], \quad (6)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — структурные амплитуды, зависящие от атомных координат.

$$f_1 = \frac{1}{12} \left[ \sum_{i=1}^4 P_1 \cos(3x_i) + \sum_{j=1}^8 P_2 \cos(3x_j) \right],$$

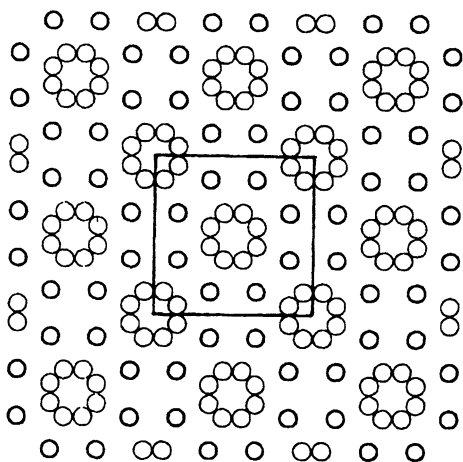


Рис. 2. Структура идеальной аппроксиманты.

Большой квадрат соответствует ячейке исходной фазы  $Mn_{12}Si_5$ . Сетка из октагонов и квадратов — позиция 4 (а). Меньшие октагоны — позиция 8 (б).

$$f_2 = \frac{1}{12} \left[ \sum_{i=1}^4 P_1 \cos(2(x_i + y_i)) + \sum_{j=1}^8 P_2 \cos(2(x_j + y_j)) \right], \quad (7)$$

$P_1, P_2$  — вероятности заполнения позиций 4 (а) и 8 (б) соответственно,  $x_i, y_i$  — атомные координаты. Множитель  $2\pi$  в формулах (6)–(9) опущен.

Для структуры аппроксиманты  $f_1 \approx f_2$  (в квазикристаллической фазе вследствие более высокой поворотной симметрии приближенное равенство становится строгим). Тогда

$$\frac{f_1 + f_2}{2} = \frac{1}{48} \left[ \sum_{i=1}^4 P_1 \psi(r_i) + \sum_{j=1}^8 P_2 \psi(r_j) \right], \quad (8)$$

где

$$\psi(r_i) = \cos(3x_i) + \cos(3y_i) + \cos(2(x_i + y_i)) + \cos(2(x_i - y_i)). \quad (9)$$

Оказывается, найденные нами координаты позиций 4 (а) и 8 (б) близки к тем, в которых функция (9) имеет минимумы. Причем позиции 4 (а) и 8 (б) соответствуют двум самым глубоким системам минимумов. Иными словами, проведенная нами симметризация кристаллической структуры привела фактически к распределению атомов Mn, образующих каркас структуры, по минимумам функции (9), представляющей собой сумму четырех волн плотности с базисными векторами обратного пространства (2) и равными амплитудами. Для рассматриваемого далее перехода из кристаллической фазы в квазикристаллическую характерным оказывается согласованное изменение длин векторов (2), приводящее к эквивалентности соответствующих волн плотности в октагональной фазе. Перестройка кристаллической структуры, связанная с такой деформацией БСВП, и является предметом дальнейшего обсуждения.

### 3. Перестройка структуры кристаллической фазы в квазикристаллическую. Механизм фазового превращения

Как ясно из изложенного выше, функция плотности кристаллической фазы как функция радиус-вектора  $\rho_{cr}(\mathbf{R})$  определена в фазовом пространстве на гиперплоскости

$$\begin{cases} -2Qn_1 + P(n_2 - n_4) = 0, \\ -2Qn_3 + P(n_2 + n_4) = 0, \end{cases} \quad (10)$$

где  $P/Q = 3/2$ .

Функции плотности октагональной фазы  $\rho_{oc}(R)$  соответствует гиперплоскость, пересекающая первую в начале координат

$$\begin{cases} -2Q'n_1 + P'(n_2 - n_4) = 0, \\ -2Q'n_3 + P'(n_2 + n_4) = 0, \end{cases} \quad (11)$$

где  $P'/Q' = \sqrt{2}$ .

Предположим, что функция  $\rho(n_1, n_2, n_3, n_4)$  в результате превращения кристалл-квазикристалл не меняется, а перестройка кристаллической структуры обусловлена исключительно изменением отношения  $P/Q$ , что по существу соответствует превращению идеальной аппроксиманты в квазикристалл. С очевидностью из этой посылки следует, что в окрестности точки пересечения двух гиперплоскостей структуры кристалла и квазикристалла подобны. Однако можно показать, что кроме начала координат существует еще бесконечно много точек, в окрестности которых структура квазикристаллов может быть аппроксимирована структурой кристалла.

Рассмотрим систему гиперплоскостей, параллельных (10) и проходящих через все возможные целочисленные (здесь и далее, естественно, по mod  $2\pi$ ) узлы фазового пространства. Рациональность  $P$  и  $Q$  гарантирует, что между двумя плоскостями, принадлежащими данной системе, существует минимальное расстояние. С другой стороны, поскольку плотность  $\rho$  как функция координат фазового пространства есть функция периодическая, то все гиперплоскости, принадлежащие рассматриваемой системе, трансляционно эквивалентны. Следовательно, каждая такая гиперплоскость порождает структуру, эквивалентную с точностью до сдвига структуре исходной кристаллической фазы. Для случая, когда  $P = 3$ ,  $Q = 2$ , любая гиперплоскость может быть совмещена с гиперплоскостью, содержащей начало координат, путем трансляции, выражаемой линейной комбинацией двух базисных трансляций с целочисленными коэффициентами

$$P_1 = e_1 + e_2 + e_3; \quad P_2 = e_1 - e_3 - e_4, \quad (12)$$

где  $e_1, e_2, e_3, e_4$  — единичные трансляции вдоль ортов фазового пространства. Совместное решение уравнений (11) и уравнений, задающих введенную выше систему гиперплоскостей

$$4n_1 - 3(n_2 - n_4) = d_1 + d_2, \quad 4n_3 - 3(n_2 + n_4) = d_1 - d_2, \quad (13)$$

где  $d_1, d_2$  — любые целые числа, определяет множество точек фазового пространства, в окрестности которых функции плотности  $\rho_{oc}(R)$  и  $\rho_{cr}(R')$  соответствуют друг другу. Легко убедиться, что эти точки образуют квадратную периодическую решетку (назовем ее  $T$ -решеткой), развернутую в пространстве  $E_{||}$  на  $45^\circ$  по отношению к кристаллической. Основные периоды  $T$ -решетки несоразмерны кристаллическим трансляциям. Удобно индексировать узлы  $T$ -решетки целыми числами  $d_1$  и  $d_2$  в соответствии с нумерацией гиперплоскостей (13). Тогда целочисленный вектор  $\mathbf{P} = d_1\mathbf{P}_1 + d_2\mathbf{P}_2$  совмещает гиперплоскость  $(d_1, d_2)$  с гиперплоскостью  $(0, 0)$ . Следовательно, этот же вектор совмещает точку пересечения гиперплоскости  $(d_1, d_2)$  и гиперплоскости, определяемой уравнениями (11), с некоторой точкой гиперплоскости  $(0, 0)$ , соответствующей пространству  $E_{||}$  исходной кристаллической фазы. Таким образом мы определили, что в окрестности узла  $(d_1; d_2)$  октагональная  $\rho_{oc}(R)$  и кристаллическая  $\rho_{cr}(R')$  функции плотности однозначно соответствуют друг другу. Координаты  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}$  связаны условием, что разность векторов — образцов точек  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}$  в фазовом пространстве есть вектор  $\mathbf{P}$ .

В рассматриваемом механизме перестройки кристаллической структуры в квазикристаллическую имеет смысл устранить вклад макроскопической однородной деформации. Проще всего это сделать, потребовав, чтобы в узлах  $T$ -решетки векторы  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}$  совпадали. Тогда вектор  $\mathbf{P}$ , равный разности фаз между БСВП двух структур в узлах  $T$ -решетки, компенсируется за счет выбора длины  $L$  базисных векторов обратного пространства октагональной фазы. Несложный расчет дает

$$L = 1 + \sqrt{2}.$$

На рис. 3 показаны базисные векторы обратного пространства исходной квадратной и конечной октагональной структур. Заметим, что изменения векторов  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_3$  выражаются целочисленным образом через изменения векторов  $\mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_4$

$$\Delta\mathbf{e}_1 = \Delta\mathbf{e}_2 - \Delta\mathbf{e}_4; \quad \Delta\mathbf{e}_3 = \Delta\mathbf{e}_2 + \Delta\mathbf{e}_4.$$

Векторы  $\Delta\mathbf{e}_1$  и  $\Delta\mathbf{e}_3$  образуют неприводимую звезду, принадлежащую первой зоне Бриллюэна исходной кристаллической структуры. Именно они задают изменение БСВП и определяют пространственную дисперсию параметра порядка фазового перехода кристалл-квазикристалл. Теперь можно убедиться, что в точке с координатами  $\left(\frac{1}{2-\sqrt{2}}, \frac{1}{2-\sqrt{2}}\right)$  вектор разности фаз с компонентами  $(\Delta\mathbf{e}_1\mathbf{R}, \Delta\mathbf{e}_2\mathbf{R}, \Delta\mathbf{e}_3\mathbf{R}, \Delta\mathbf{e}_4\mathbf{R})$  совпадает с вектором  $\mathbf{P}_1 = (1, 1, 1, 0)$ , а в точке  $\left(-\frac{1}{2-\sqrt{2}}, \frac{1}{2-\sqrt{2}}\right)$  — с вектором  $\mathbf{P}_2 = (1, 0, -1, -1)$ . Очевидно, что и в других узлах  $T$ -решетки вектор разности фаз будет выражаться целочисленным образом через векторы  $\mathbf{P}_1$  и  $\mathbf{P}_2$ .

Таким образом, в узлах  $T$ -решетки квазикристаллическая функция плотности равна кристаллической. В окрестности же каждого из ее узлов рассматриваемая перестройка ведет к макроскопической однородной деформации расширения кристаллической структуры, харак-

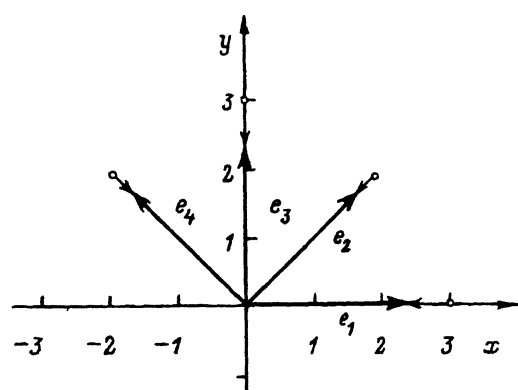


Рис. 3. Изменение векторов обратного пространства при переходе кристалл-октагональный квазикристалл.

Длинные жирные стрелки соответствуют квазикристаллу. Короткие узкие стрелки — разница между начальным и конечным положением волновых векторов.

теризуемой компонентами тензора локальной деформации

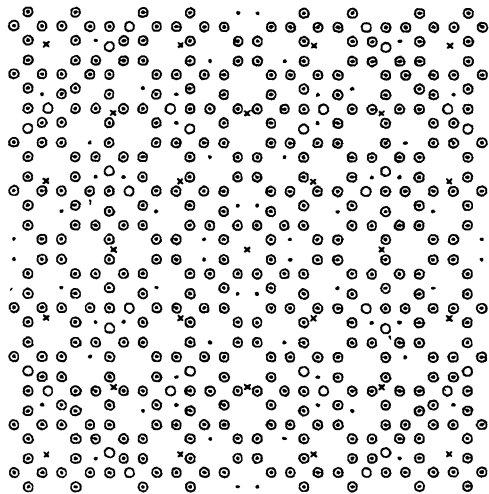
$$U_{xx} = U_{yy} = \frac{3P' + 2Q'}{P'^2 + Q'^2}.$$

Величину данного коэффициента можно получить, сравнивая величину трансляции квадратной решетки (например  $a_x$ ) единичной длины, которой в фазовом пространстве соответствует вектор  $(3, 2, 0, -2)$ , с длиной проекции этого же вектора на  $E_{\parallel}$  октагональной фазы, которая оказывается больше единицы и совпадает по величине с диагональными компонентами тензора деформации.

Теперь, когда мы выяснили, как деформируется структура аппроксиманты в областях, близких к узлам  $T$ -решетки, естественно поставить вопрос о том, что происходит со структурой при превращении на границах этих областей. Но для его решения необходимо вернуться к структурному анализу аппроксиманты и реального кристалла.

Рассмотрим подробнее позицию 4 (а) аппроксиманты — сетку из октагонов и квадратов, соответствующую одному из слоев исходной структуры. Минимальное расстояние между позициями данной сетки совпадает со стороной квадрата. Каждый атом имеет внутри слоя трех ближайших соседей. Разности координат ближайших соседей образуют орбиту из восьми векторов, эквивалентных друг другу относительно группы  $C_{8v}$ . Легко показать, что данная орбита есть проекция на  $E_{\parallel}$  орбиты из восьми векторов фазового пространства, эквивалентных вектору  $(1110)$ . Эта же орбита включает в себя векторы  $(12)$ . Следовательно, в развиваемой модели области кристалла, соответствующие смежным узлам  $T$ -решетки (далее — смежные области), при переходе в квазикристаллическую фазу перекрываются. Величина перекрывания совпадает с длиной стороны квадрата. На границах смежных областей происходит попарное слияние некоторых ближайших позиций. В среднем сливается примерно каждая шестая пара позиций 4 (а) и каждая десятая пара позиций 8 (б). Поскольку слои, соответствующие позиции 8 (б), заполнены с гораздо меньшей плотностью, можно предположить, что высвобождаемые атомы распределяются по имеющимся уже в кристаллической фазе вакансиям. Очевидно, что данный переход может идти с изменением стехиометрии, как, например, переход в этой же системе  $Mn_3Si \rightarrow Mn_{12}Si_5$  [8]. Рис. 4 представляет механизм





**Рис. 4.** Механизм перехода аппроксиманта-квазикристалл.

Атомы исходной структуры (указана только позиция 4 (а)) представлены большими светлыми кружками. Кресты соответствуют узлам  $T$ -решетки. Маленькие кружки — позиции идеальной октагональной сетки.

перехода аппроксиманта-квазикристалл. Видно, что в октагональной фазе появляется незначительное число дополнительных позиций. Так, если центральный октагон в исходной сетке окружает координационная сфера из восьми, то в идеальной октагональной — из шестнадцати позиций, что подразумевает дополнительное разупорядочение. В идеальной октагональной сетке ближайшие друг к другу позиции могут координироваться двумя способами, соответствующими двум различным расстояниям. По сравнению с аппроксимантой появляются более близкорасположенные пары позиций, разность координат которых соответствует в фазовом пространстве векторам, принадлежащим орбите вектора  $(1100)$ . В приближении плоских атомных поверхностей [9] отношение двух типов расстояний в  $E_{\parallel}$  равно  $2 \sin(\pi/8)$ .

Рис. 5 поясняет существование двух типов расстояний между позициями. Расстояние между противоположными сторонами внешнего октагона, задающего границу атомной поверхности в фазовом пространстве, равно удвоенной длине проекции вектора  $(110-1)$  на  $E_{\perp}$ . Такое ограничение размеров атомной поверхности соответствует запрету существования в реальном пространстве локального порядка типа линейной цепочки из трех равноотстоящих позиций подряд. Это чисто модельное предположение, основанное на отсутствии именно этого типа локального порядка в исходной кристаллической структуре. Если, например, взять границы атомной поверхности в виде вписанного во внешний восьмиугольник круга, то это приведет к выпадению из идеальной октагональной сетки некоторых позиций. Вообще же, границы и форма атомной поверхности являются подгоночными параметрами при обработке дифракционного эксперимента. Для внутреннего октагона (рис. 5) расстояние между противоположными сторонами равно длине проекции на  $E_{\perp}$  вектора  $(1100)$ . Если плоскость  $E_{\parallel}$  пересекает какую-то из атомных поверхностей в точке, принадлежащей области, обозначенной вертикальной штриховкой, то она пересечет и атомную поверхность, отстоящую от первой на соответствующий вектор орбиты вектора  $(1100)$  в области с горизонтальной штриховкой, порождая таким образом две близкорасположенные позиции. Исходя из величи-

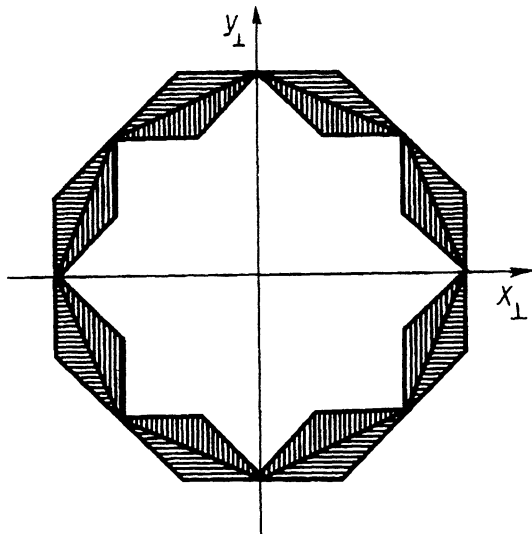
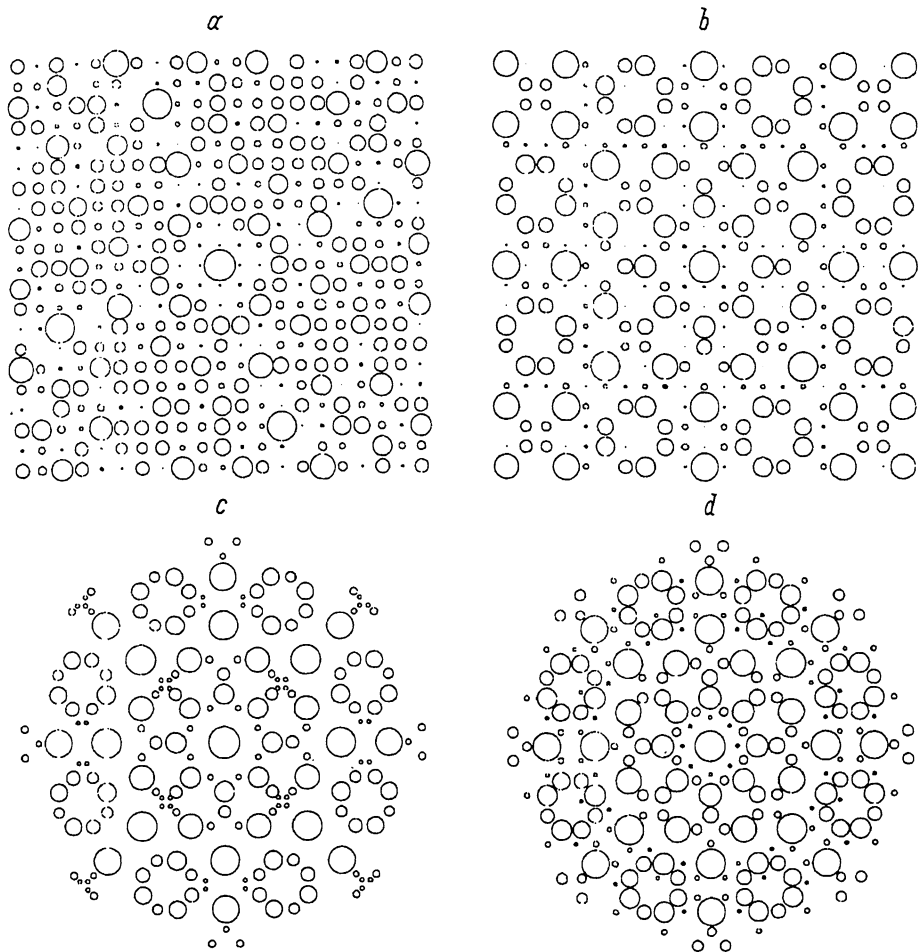


Рис. 5. Атомная поверхность в плоскости  $(X_{\perp}, Y_{\perp})$ , используемая для построения идеальной октагональной сетки.

ны атомного радиуса, можно предположить, что и в октагональной фазе слои остаются плоскими, то на каждую пару близкорасположенных позиций приходится не более одного атома. Таким образом, разупорядоченность квазикристаллической фазы оказывается симметрично обусловленной, так как число позиций превышает число атомов, и к тому же расстояние между некоторыми из позиций меньше атомного диаметра. Можно предположить, так как речь идет о высокотемпературной фазе, что данная разупорядоченность носит динамический характер и ее степень с ростом температуры возрастает. Существуют косвенные экспериментальные доказательства данного предположения, основанные на уменьшении полуширин дифракционных линий при возрастании температуры, которое обусловлено приближением структуры к «идеальной» квазикристаллической [10,11].

В заключение приведем рис. 6, отражающий изменения структурных амплитуд при превращении кристалл-квазикристалл при учете вклада только атомов Mn, дающих основной вклад в рассеяние. Размер кружков пропорционален модулю соответствующих структурных амплитуд. Приведены теоретически рассчитанные дифракционные картины реальной кристаллической структуры (рис. 6, a), идеальной аппроксиманты (рис. 6, b), квазикристаллической структуры без учета разупорядочения (рис. 6, c), идеального октагонального квазикристалла (рис. 6, d), которые позволяют при проведении детальных экспериментов по дифракции электронов однозначно идентифицировать стадии превращения кристалл-квазикристалл.

Проведенное рассмотрение позволяет сделать ряд выводов о механизме перехода кристалл-квазикристалл и некоторых особенностях квазикристаллического состояния. Ведущая роль в механизме перехода принадлежит специфической микроскопической неоднородной деформации, характеризуемой звездой векторов  $k$  обратного пространства первой зоны Бриллюэна исходно кристаллической структуры. Данную звезду можно найти, анализируя симметрично обусловленные изменения волновых векторов БСВП кристалла. Специфичность рассмо-



**Рис. 6.** Изменение структурных амплитуд при превращении кристалл-квазикристалл.

Картини электронной дифракции: *a* — тетрагональной кристаллической фазы, *b* — идеальной тетрагональной аппроксиманты, *c* — тетрагональной квазикристаллической (несоразмерной) структуры, *d* — идеального октагонального разупорядоченного квазикристалла.

трениной неоднородной деформации заключается в том, что существует несоразмерная кристаллической фазе периодическая  $T$ -решетка узлов, в окрестности которых при фазовом переходе величина атомных смещений уменьшается прямо пропорционально расстоянию до узла с равным для всех узлов коэффициентом пропорциональности  $U_{xx} = U_{yy}$ . Трансформация кристалл-квазикристалл обязательно сопровождается вынужденной диффузией атомов, и получаемое в конечном итоге состояние является разупорядоченным, обладающим по сравнению с кристаллической фазой дополнительной конфигурационной энтропией. Наконец, заметим, что на основе результатов, полученных в данной работе, квазикристаллическая структура может быть с большой степенью точности предсказана на основе родственной кристаллической.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] Robertson J.L. // *Methods of structural analysis of modulated structures and quasicrystals* / Ed. J.M. Perez-Mato, F.J. Zuniga, G. Madariga, A. Lopez-Echarri. Singapore: World Scientific, 1991. P. 521.
- [2] Dunlap R.A., O'Handley R.C., Chatterjee R. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. N 20. P. 8484.
- [3] Dong C., Mei Z.K., Wang L.B. et al. // *Scripta Metallurgica*. 1986. V. 20. N 5. P. 1155.
- [4] Dubois J.M., Dong C., Janot Ch., de Boissieu M., Audie M. // *Phase Trans.* 1991. V. 32. N 1. P. 3.
- [5] Zhang Z., Kue K.H. // *Mod. Phys. Lett. B*. 1987. V. 1. N 1. P. 89.
- [6] Dmitriev V., Gufan Yu., Toledano P. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. N 14. P. 7248.
- [7] Dmitriev V.P., Rochal S.B., Lorman V.L., Toledano P. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. N 14. P. 7248.
- [8] Дмитриев В.П., Рошаль С.Б., Лорман В.Л., Толедано П. // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 2. С. 170.
- [9] Cao W., Ye H.Q., Kuo K.H. // *Phys. Stat. Sol (a)*. 1988. V. 107. N 2. P. 511.
- [10] Katz A. // *Number Theory and Physics* / Ed. J.M. Luck et al. Berlin: Springer, 1990. P. 100.
- [11] Calvayrac Y., Quiny A., Bossiere M. et al. // *J. Phys. France*. 1990. V. 51. N 5. P. 417.