

## О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

*В. А. Бородин, В. М. Маничев\**

*Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 8 мая 1998 г.

Предложен алгоритм построения квазикристаллической структуры на основе атомов с тетраэдрической координацией ковалентных атомных связей (типичной для атомов группы IV). С помощью приведенного алгоритма построена компьютерная модель кластера с икосаэдрической симметрией, использованная для оценки энергетических параметров структуры, а также распределений по длинам межатомных связей и по углам между связями. Полученные распределения достаточно хорошо коррелируют с аналогичными результатами для кремниевых стекол и не накладывают принципиальных ограничений на реализацию подобных структур на практике.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Обнаруженные в 1984 г. квазикристаллы [1] представляют собой интересный пример ранее неизвестного типа атомной структуры твердых тел. Как правило, те же самые атомные композиции можно получать как в аморфном состоянии (металлические стекла), так и в обычном кристаллическом виде. Квазикристаллы по своему атомному строению занимают, в известном смысле, промежуточное положение между металлическими стеклами и истинными кристаллами. Локальное упорядочение атомов (ближний порядок) во всех этих структурах очень близко, тогда как основное различие заключается в присутствии и типе дальнего порядка. В то время как в металлических стеклах дальний порядок в расположении атомов отсутствует, а кристаллы имеют ориентационный и трансляционный дальние порядки, квазикристаллы помимо ориентационного обладают нетрансляционным дальним позиционным порядком, что проявляется в наличии резких пиков в фурье-образе структуры. На близость атомных структур указывает и возможность взаимных превращений указанных фаз друг в друга в процессе отжига [2].

Все обнаруженные к настоящему времени виды квазикристаллов с симметрией группы икосаэдра представляют собой сплавы металлов, в которых атомы образуют плотноупакованные структуры. В то же время нам не известны публикации о наблюдении квазикристаллических структур для материалов с ковалентной межатомной связью, хотя многие такие соединения встречаются в обеих предельных модификациях (т. е. как в виде стекол, так и кристаллов). Широко распространенным соединением такого рода является, например, диоксид кремния.

С одной стороны, причина отсутствия сведений о ковалентных квазикристаллах может заключаться в чисто технических трудностях их создания, поскольку даже метал-

\* E-mail: manichev@dni.polyn.kiae.su

лические квазикристаллы наблюдаются только в исключительных сплавах, оптимально сбалансированных по составу и размеру входящих в них атомов. Кроме того, даже для оптимальных сплавов необходим достаточно точный подбор условий затвердевания расплава, поскольку, как показывают эксперименты [1] и численное моделирование [3], квазикристаллы образуются в достаточно узком интервале скоростей охлаждения, промежуточном между скоростями, необходимыми для получения стекол и кристаллов.

С другой стороны, до настоящего времени не было ясно, возможно ли в принципе построение ковалентных квазикристаллических атомных структур или они отсутствуют в силу самой природы ковалентной связи, накладывающей довольно серьезные геометрические ограничения на локальную атомную упаковку (в частности, из-за довольно жесткой фиксированности размеров и относительного расположения валентных электронных орбиталей, обеспечивающих связи между атомами в ковалентных твердых телах).

В данной работе мы хотим продемонстрировать принципиальную возможность существования упаковок атомов с чисто ковалентными связями, обладающих всеми топологическими особенностями квазикристаллов с икосаэдрическим ориентационным упорядочением и в то же время удовлетворяющих разумным ограничениям на локальный ближний порядок.

## 2. АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ

Будем строить модель, ориентируясь на наиболее широко распространенные стеклообразующие элементы, входящие в группу IV (углерод, кремний, германий). В кристаллах и стеклах атомы указанных элементов часто имеют тетраэдрическую координацию электронных облаков и расположены в узлах сетки связей. Между собой эти узлы могут быть связаны как непосредственно (в чистых материалах), так и через промежуточные двухвалентные атомы (например, через атомы кислорода). Алгоритм построения модели ковалентной атомной структуры с заданной глобальной симметрией сводится, таким образом, к чисто топологической задаче указания соответствующей сетки связей, во всех узлах которой сходятся ровно четыре ребра, причем углы между смежными связями достаточно слабо отклоняются от идеального тетраэдрического угла  $\varphi_i = 109.5^\circ$  (согласно экспериментальным данным и данным численного моделирования, для ковалентных стекол допустимо отклонение до 10% [4]).

Для построения такой сетки связей используем принцип дуализма структур плотноупакованных металлов и ковалентных сеток, отмечавшийся для аморфных структур [5]. Согласно этому принципу, сетка связей в неупорядоченном ковалентном стекле (сетка Захариазена) топологически эквивалентна сетке, образованной ребрами полиэдров Вороного для атомов плотноупакованных металлических стекол. Аналогичным образом можно взять в качестве базовой произвольную плотную упаковку атомов, воспроизводящую модельную структуру металлического квазикристалла, провести для нее разбиение Вороного, и в узлы полученной сетки поместить атомы типа атомов кремния. Если отбросить явно вырожденные случаи, исчезающие при произвольных малых деформациях структуры, в узлах сетки Вороного сходятся четыре ребра, которые можно отождествить с межатомными связями. По самому построению симметрия сетки полиэдров Вороного совпадает с симметрией исходной атомной упаковки, и единственной проблемой является возможность удовлетворить ограничениями на допустимые длины связей и на

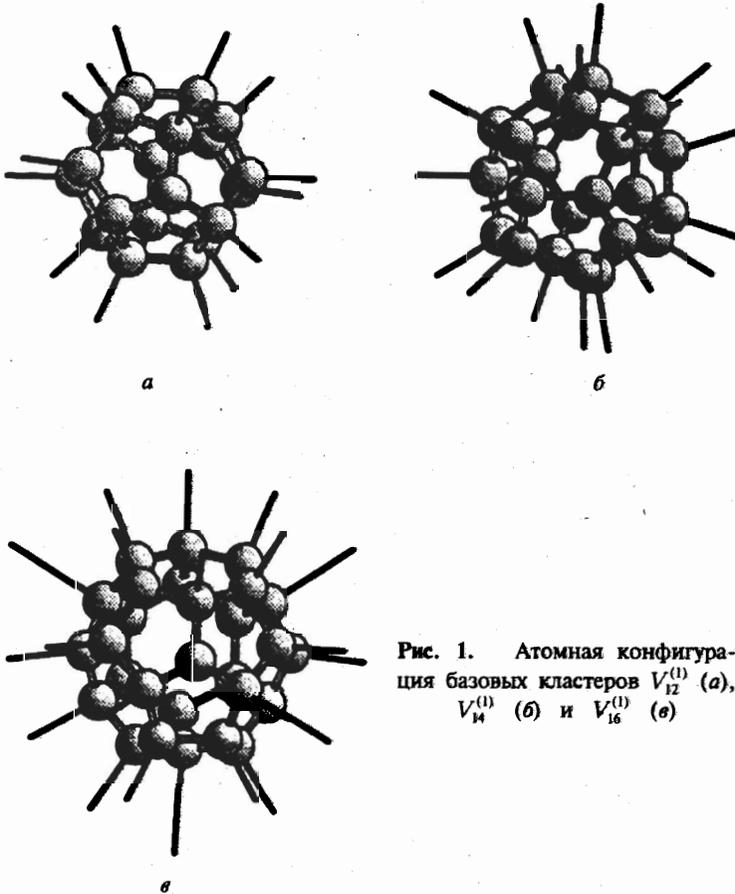


Рис. 1. Атомная конфигурация базовых кластеров  $V_{12}^{(1)}$  (а),  $V_{14}^{(1)}$  (б) и  $V_{16}^{(1)}$  (в)

углы между соседними связями. Оптимизация полученной структуры по длинам связей и углам между ними может быть проведена путем ее релаксации с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, учитывающих трехчастичные корреляции в положениях частиц. Полученные распределения по длинам связей и углам между ними, а также энергии связей атомов в оптимизированной структуре позволяют судить о принципиальной возможности ее реализации на практике.

В данной работе мы используем в качестве исходной атомную упаковку, построенную в работе [6] и сочетающую в себе все глобальные свойства квазикристаллических структур (икосаэдрическую ориентационную симметрию, отсутствие трансляционной симметрии, самоподобие на различных масштабах длин) с конкретным указанием атомных позиций, отвечающих требованиям локальной плотной упаковки. Как известно, в плотноупакованных структурах каждый атом можно характеризовать рядом топологических характеристик, в частности числом  $Z$  ближайших соседей (или координационным числом) и типом полиэдра, вершины которого совпадают с положениями этих соседей (так называемого координационного полиэдра). В используемой модели присутствуют три типа атомов с координационными числами 12, 14 и 16, обладающие классическими координационными полиэдрами Франка—Каспера, введенными первоначально для

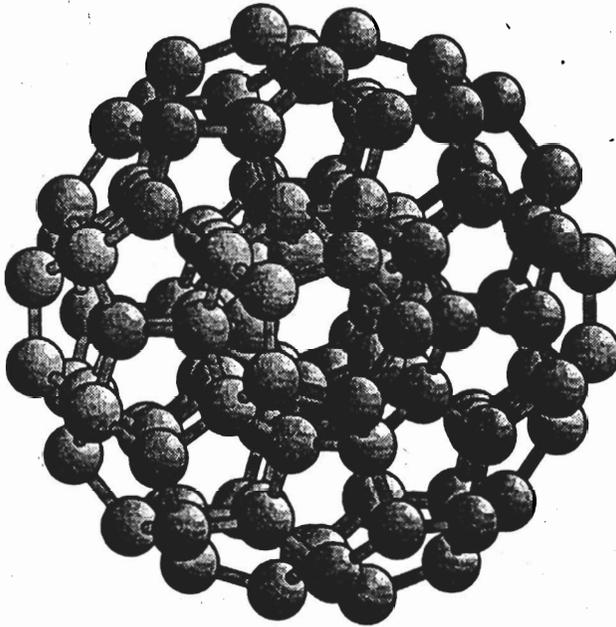


Рис. 2. Атомная конфигурация кластера  $V_{12}^{(2)}$

описания сложных интерметаллических сплавов [7]. Соответственно, при разбиении по Вороному в модели возникают только полиэдры Вороного трех типов, которые будем называть ячейками  $V_{12}^{(1)}$  (додекаэдр),  $V_{14}^{(1)}$  и  $V_{16}^{(1)}$ . Соответствующие атомные конфигурации представлены на рис. 1. Можно видеть, что для каждого атома три из четырех межатомных связей соединяют его с соседями в той же ячейке, тогда как оставшиеся связи (изображенные как свободные) служат для присоединения к атомам соседних ячеек.

Топологическая структура получающейся сетки связей задается исходной атомной структурой и может быть описана в рамках инфляционной процедуры, являющейся очевидной переформулировкой процедуры работы [6]. Тем не менее рассмотрим первые шаги этой процедуры подробнее, начиная с додекаэдра  $V_{12}^{(1)}$ , состоящего из 20-и атомов. Этот атомный кластер является замкнутым в том смысле, что его поверхностные атомы имеют не более чем по одной свободной связи, торчащей наружу кластера. Присоединение к нему атомов последующих оболочек может быть проиллюстрировано как присоединение к граням этого додекаэдра двенадцати аналогичных додекаэдров и «склеивания» совпадающих граней. Полученный кластер  $V_{12}^{(2)}$ , состоящий из 110-и атомов, показан на рис. 2 и также является замкнутым (для наглядности внешние свободные связи не показаны). Второй шаг повторяет первый, но начиная с кластера  $V_{12}^{(2)}$ . При этом в 20-и «углах», где сходятся по четыре полиэдра  $V_{12}^{(2)}$ , автоматически получаются ячейки типа  $V_{16}^{(1)}$ . Полученная в результате структура  $V_{12}^{(3)}$  состоит уже из 1220-и атомов и содержит в себе несколько замкнутых кластеров, промежуточных между нею и  $V_{12}^{(2)}$ . На третьем шаге объединяются тринадцать кластеров  $V_{12}^{(3)}$ , причем в углах, где сходятся четыре таких кластера, размещаются кластеры  $V_{16}^{(2)}$ , получаемые инфляцион-

ным раздуванием ячейки  $V_{16}^{(1)}$ . В то же время на склеенных ребрах кластеров возникают ячейки типа  $V_{14}^{(1)}$ .

Указанная процедура может повторяться произвольное число раз, формально позволяя получить кластер любого размера, представляющий собой по сути ковалентный додекаэдрический квазикристалл, дуальный исходному икосаэдрическому металлическому квазикристаллу.

Интересно рассмотреть полученную структуру с точки зрения дисклинационной модели. Как следует из вида граней полиэдров  $V_{12}^{(1)}$ ,  $V_{14}^{(1)}$  и  $V_{16}^{(1)}$ , межатомные связи образуют в них либо пяти-, либо шестиатомные кольца. Проведем мысленно через центры шестерных колец отрезки прямых (дисклинаций) до их взаимного пересечения в центрах полиэдров. Полученная многосвязная линейная структура может быть охарактеризована как иерархическая дисклинационная структура додекаэдрических сеток. Как легко проверить, получаемая дисклинационная структура топологически эквивалентна предложенной в работах [6, 8]. В то же время, наше задание дисклинаций отличается от предложенного в известной работе [9], где наличие дисклинаций («нечетных линий») ассоциировалось с присутствием колец, содержащих нечетное число сторон.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ДОДЕКАЭДРИЧЕСКОГО КВАЗИКРИСТАЛЛА

Предложенный алгоритм построения атомной структуры додекаэдрических квазикристаллов является чисто топологическим и не содержит в себе информации о длинах атомных связей и их взаимной ориентации, которая играет принципиальную роль для оценки возможности создания реальных ковалентных квазикристаллов. Для получения такой информации мы провели численное моделирование додекаэдрического кластера, полученного дуальной процедурой из кластера, содержащего 439 атомов, работы [6]. При этом из всего набора вершин полиэдров Вороного была отобрана только часть так, чтобы получить максимальный центрально-симметричный замкнутый кластер. Результирующий кластер содержал 1140 атомов и 2120 межатомных связей и был отрелаксирован методом сопряженных градиентов с использованием трехчастичного потенциала Китинга [10], часто используемого для моделирования структур с тетраэдрической координацией. В приближении Китинга энергия  $N$ -атомного кластера,  $E$ , задается соотношением

$$E = \varepsilon \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 [\mathbf{r}_i(n)\mathbf{r}_i(n) - 1]^2 + \beta \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \left[ \mathbf{r}_i(n)\mathbf{r}_j(n) + \frac{1}{3} \right]^2 \right\},$$

где  $\mathbf{r}_i(n)$  — вектор, соединяющий атом  $n$  с  $i$ -ым соседом и измеряемый в единицах характерного межатомного расстояния  $d$  (обычно в соответствующем кристаллическом соединении), а  $\varepsilon$  и  $\beta$  — параметры, определяемые конкретным материалом. В данной работе мы использовали величины  $\varepsilon = 12.47$  эВ,  $d = 0.234$  нм и  $\beta = 0.29$ , характерные для кремния [10].

На рис. 3а показана отрелаксированная структура модельного кластера, а на рис. 3б — относительная интенсивность фурье-компонент данной структуры в плоскости, перпендикулярной одной из осей пятого порядка. Хотя использованный метод релаксации не предполагал принудительного поддержания икосаэдрической симметрии,

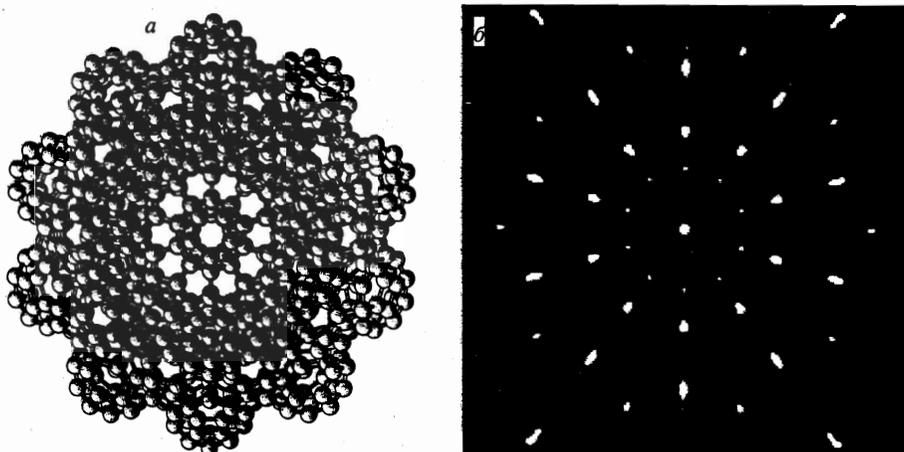


Рис. 3. Ковалентный кластер, содержащий 1140 атомов, с икосаэдрической симметрией (вид вдоль оси пятого порядка) и относительная интенсивность фурье-компонент структуры такого отрелаксированного кластера в плоскости, перпендикулярной оси пятого порядка

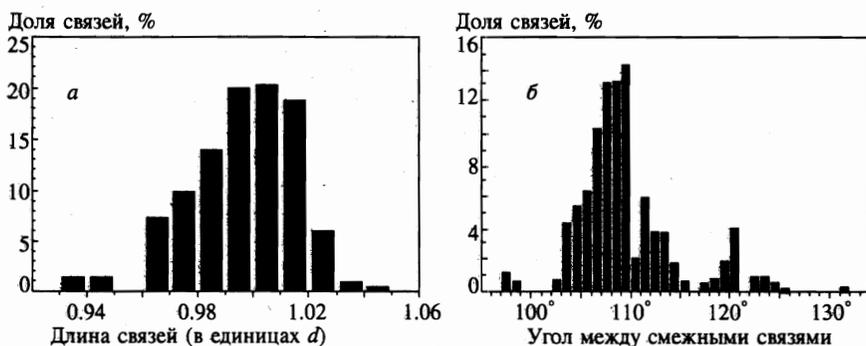


Рис. 4. Гистограммы распределения длин связей (*a*) и углов между смежными связями (*б*) для замкнутого кластера, содержащего 1140 атомов, отрелаксированного с потенциалом Китинга

можно видеть, что проведенная релаксация практически не сказалась на симметрии кластера, а пики в фурье-образе указывают на дальний позиционный порядок. Полная энергия кластера составила 189.39 эВ или примерно 0.09 эВ на связь.

Полученные для этой структуры распределения длин связей и углов между смежными связями приведены на рис. 4. Можно видеть, что длины межатомных связей отклоняются от оптимального значения в пределах  $\pm 5\%$ , что лежит в рамках допустимого разброса для неупорядоченных ковалентных структур [4]. Распределение по углам между соседними связями имеет два выраженных максимума — основной пик вблизи  $108^\circ$  и сравнительно небольшой пик вокруг  $120^\circ$ . Эти пики соответствуют углам между связями, образующими пяти- и шестиатомные кольца. Большинство углов между связями попадают в пределы разумного отклонения  $\pm 10\%$  от идеального тетраэдрического

угла. Однако в отличие от распределения по длинам угловое распределение содержит «выброс» на углах  $\sim 130^\circ$ . Хотя относительная доля подобных углов крайне невелика, именно они могут накладывать определенные ограничения на возможность образования квазикристаллов из чистых элементов группы IV. Однако в более сложных соединениях с мостиковыми атомами на связях (типа  $\text{SiO}_2$ ), где ограничения на углы между соседними атомами типа Si значительно слабее, наблюдаемый разброс по углам вряд ли может рассматриваться как серьезное препятствие для реализации квазикристаллической структуры.

#### 4. ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложен алгоритм построения квазикристаллической структуры, образованной из атомов с тетраэдрической координацией ковалентных атомных связей. Построена компьютерная модель такого кластера, содержащего 1140 атомов. Полученные для этой структуры распределения межатомных связей по длинам и по углам между связями хорошо коррелируют с аналогичными результатами для кремниевых стекол и не запрещают реализацию квазикристаллических структур на практике. Это позволяет предсказать возможность существования до сих пор не наблюдавшихся ковалентных квазикристаллов.

Данная работа поддержана грантами № 97-02-16529 и № 98-02-16216 Российского фонда фундаментальных исследований.

#### Литература

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Kahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
2. D. A. Lillienfeld, H. Nastasi, H. H. Johnson et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1587 (1985).
3. J. W. Roth, R. Schilling, and H. R. Trebin, *Phys. Rev. B* **51**, 15833 (1995).
4. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических полупроводниках*, т. 2, Мир, Москва (1982).
5. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Systems*, Wiley, New York (1983).
6. V. A. Borodin and V. M. Manichev, *Phys. Rev. B* **54**, 15747 (1996).
7. F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958).
8. J. F. Sadoc and N. Rivier, *Phil. Mag. B* **55**, 537 (1987).
9. N. Rivier, *Phil. Mag. A* **40**, 859 (1979).
10. P. N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).