Atomare Selbstdiffusion in Quasikristallen

Johannes Roth

ITAP, Universität Stuttgart, 70550 Stuttgart, Germany

Franz Gähler

Centre de Physique Théoretique, École Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

Zusammenfassung

Wir berichten über Molekulardynamiksimulationen an dodekagonalen Quasikristallen vom Frank-Kasper-Typ. Ein von Kalugin und Katz [3] vorgeschlagener Flipmechanismus für atomare Diffusion konnte nachgewiesen werden. Um jedoch effektiv zu sein, muß der Mechanismus von anderen Defekten, wie z.B. Halbleerstellen, katalysiert werden. Aus diesem Grund läßt er sich nur schwer von der normalen Leerstellendiffusion unterscheiden.

1 Einleitung

Quasikristalle sind Metallegierungen mit nichtkristallographischer Symmetrie. Ihre grundlegenden Eigenschaften und Modelle zu ihrer Deutung können zwei kürzlich erschienenen Lehrbüchern entnommen werden [1, 2]. Das Interesse an der atomaren Selbstdiffusion in Quasikristallen hat vor kurzem stark zugenommen, nachdem von Kalugin und Katz [3] ein neuer, quasikristallspezifischer Diffusionsmechanismus vorgeschlagen worden war. Der elementare Prozeß bei diesem *Flipmechanismus* besteht in einer Umsortierung der Atome, wobei die Ausgangs- und Endkonfiguration energetisch fast gleichwertig sind. In Quasikristallen, die auf einer Dekoration von Parkettierungen (Tiling, siehe Bild 1) aufbauen, besteht der Mechanismus in einer Umordnung von lokalen Polygonanordnungen zusammen mit ihrer atomaren Dekoration [3]. Im Gegensatz zu Ringprozessen in Kristallen wird also bei den Flips die Struktur verändert.

Flipdiffusion wurde bisher nur im reinen Parkettierungsmodell untersucht, wobei sich die Ecken des Musters bewegen, ohne dabei auf die spezielle atomare Dekoration des Musters zu achten [4, 5]. Man kann zeigen, daß die elementaren Flipprozesse tatsächlich zu diffusivem Verhalten führen, die physikalische Durchführbarkeit und Größenordnung der Flipdiffusion bleibt aber unsicher. Insbesondere kann die Aktivierungsenergie für die elementaren Flips nicht ohne konkrete atomare Struktur bestimmt werden. Bei der Umsortierung des Musters legen die Atome möglicherweise viel kürzere Wege zurück als die Ecken im Muster. Diese Fragen können nicht ohne ein spezifisches Strukturmodell angegangen werden.

Wir haben die Durchführbarkeit der Flipdiffusion anhand eines konkreten Quasikristallmodells mit Hilfe der Molekulardynamik (MD) untersucht. Für die Simulation benötigen wir nicht nur ein realistisches Strukturmodell, sondern auch ein zwischenatomares Potential mit kurzer Reichweite. Dzugutov [6] fand ein einkomponentiges System mit einem einfachen Potential, das beim Abkühlen aus der Schmelze in einer MD-Simulation in eine quasikristalline Struktur erstarrt. Diese Struktur war zuvor schon als realistisches Modell für dodekagonale Quasikristalle bekannt [7, 8]. Eine ausführlichere Beschreibung unserer Simulationen ist in Ref. 7 zu finden.

2 Beschreibung der Modellstrukturen

Die Modellstruktur besteht aus Schichten, die periodisch in einer Richtung angeordnet sind, senkrecht dazu aber quasiperiodische Ebenen mit zwölfzähliger Symmetrie besitzt. Die Struktur ist im Prinzip eine Frank-Kasper-Phase, d.h. sie ist fast ausschließlich tetraedrisch dicht gepackt und kann als periodische $ABA\bar{B}$-Stapelung bezeichnet werden. Die A Schichten haben zwölfzählige Symmetrie, die beiden hexagonalen Schichten B und $\bar{B}$ dagegen sind gerade um 30° gegeneinander verdreht.

Die Atome in den A Schichten sitzen auf den Ecken eines einfachen Musters, das aus Quadraten, gleichseitigen Dreiecken, Sechsecken mit dreizähliger Symmetrie und 30°-Rhomben besteht. Der atomare Aufbau läßt sich als eine Dekoration des Musters verstehen [7, 8]. Die Polygone des Musters sind zusammen mit ihrer Dekoration in Bild 1 gezeigt.

Alle Parkettierungen, die nur aus Quadraten und Dreiecken bestehen, sind vollständig

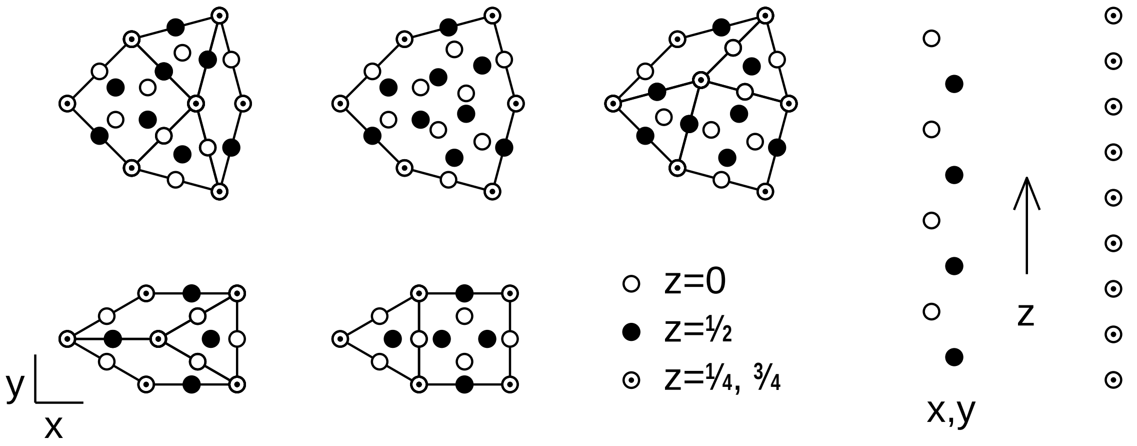

Abbildung 1: Die Grundbausteine mit ihrer atomaren Dekoration. Die z-Koordinaten sind in Bruchteilen der Periode angeben. Zwei elementare Flips der Polygone sind gezeigt: Eine Unterteilung des Sechsecks wird über einen Zwischenzustand durch eine andere ersetzt (obere Reihe). Zwei Rhomben werden durch ein Quadrat ersetzt (untere Reihe). Bei all diesen Elementarprozessen wird immer ein ganzer Atomstapel von (mit Punkten gekennzeichneten) A Atomen durch eine Zickzackreihe von $B/\bar{B}$ Atomen (schwarz und weiß) ersetzt oder umgekehrt (rechte Seite). Dabei wandert eine ganze Reihe von Atomen ein Viertel der Periode auf- oder abwärts.

tetraedrisch dicht gepackt. Solche Strukturen sind sehr starr, und nur wenige Gruppen von Polygonen können umgeordnet werden. Wenn Sechsecke oder Rhomben vorhanden sind, sind einige Atome nicht mehr dicht gepackt: Im Innern der Sechsecke treten dann Oktaeder auf, und die Struktur wird etwas weicher. Darüber hinaus gibt es nun viele lokale Musteranordnungen, die leicht umsortiert werden können (Bild 1). Bei all diesen Änderungen muß eine ganze Kette von Atomen auf- oder abbewegt werden, die übrigen Nachbaratome dagegen werden nur minimal verschoben. Offensichtlich sind solche Bewegungen sehr unwahrscheinlich, da der Abstand der Atome voneinander sehr klein ist. Wenn man nun Leerstellen in die Kette einbaut, werden dadurch die Bewegungen viel einfacher. Da zwischen zwei Atomplätzen in einer Kette ein weiterer guter Atomplatz liegt, kann ein Nachbaratom halbwegs in die Leerstelle hineinwandern und diese in zwei Halbleerstellen aufspalten, die die Kette entlangwandern und sie von der senkrechten in die Zickzackkonfiguration und umgekehrt umformen können (Abb. 1, rechts). Halbleerstellen können die in Bild 1 gezeigten Bewegungen sehr effektiv katalysieren. Sie brechen die strikte Periodizität in z-Richtung.

3 Molekulardynamiksimulationen

Die MD-Simulationen wurden bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durchgeführt, die Bewegungsgleichungen mit Hilfe eines Prädiktor-Korrektor-Vefahrens 4. Ordnung integriert [10]. Um die Atome beweglich zu halten, wählten wir eine recht hohe Simulationstemperatur von $T = 0.6$ (in beliebigen Einheiten). Verglichen damit ist die Schmelztemperatur $T = 0.9$. Die Simulationen wurden in verschiedenen periodischen Approximanten [1] mit 8360 Atomen durchgeführt. Wenn nötig wurden Defekte in einer kontrollierbaren Art und Weise eingebaut. Erwartungsgemäß ist das reine Quadrat-Dreiecks-Muster sehr stabil. Dasselbe trifft für die Strukturen zu, die Sechsecke enthalten. Gebiete mit einzelnen Rhomben zeigen eine klare Tendenz zur Umwandlung in nicht mehr bewegliche Sechsecke. Einzig Strukturen, in denen auch Paare von Rhomben auftreten, sind beweglicher. Nach sehr langen Simulationsläufen entstehen in diesen Strukturen sogar einzelne Leerstellen, während in den anderen Strukturen höchstens Halbleerstellen gefunden werden. Leerstellen wurden auch in Dzugutovs Struktur beobachtet [6]. Um diesen Prozeß zu beschleunigen, haben wir Leerstellen an den verschiedenen Platztypen in der Struktur eingebaut. Die Leerstellen wirken am effektivsten, wenn sie sich im Zentrum der Sechsecke befinden, dort wo sie an der Erzeugung und Zerstörung der Rhomben beteiligt sind. An anderen Plätzen zeigen sie weniger Wirkung. Erwartungsgemäß bewegen sich die Atome bevorzugt entlang der periodischen Richtung, während in der quasiperiodischen Ebene die Beweglichkeit viel kleiner ist (Abb. 2). Anhand überlappender Atome kann man erkennen, daß Polygone umgeordnet und damit die Periodizität gebrochen wurde.

In Übereinstimmung mit dem theoretischen Bild legen die Atome in unserer Simulation tatsächlich diskrete Entfernungen zurück (Abb. 3). In der periodischen Richtung hüpfen viele Atome sogar mehrmals, während in der quasiperiodischen Ebene nur wenige Atome springen.

4 Diskussion und Zusammenfassung

Eine genaue Analyse der Endzustände zeigt, daß Flips tatsächlich in Modellquasikristallen auftreten. Sie wurden auch von Dzugutov beobachtet [11]. Ihre Aktivierungsenergie

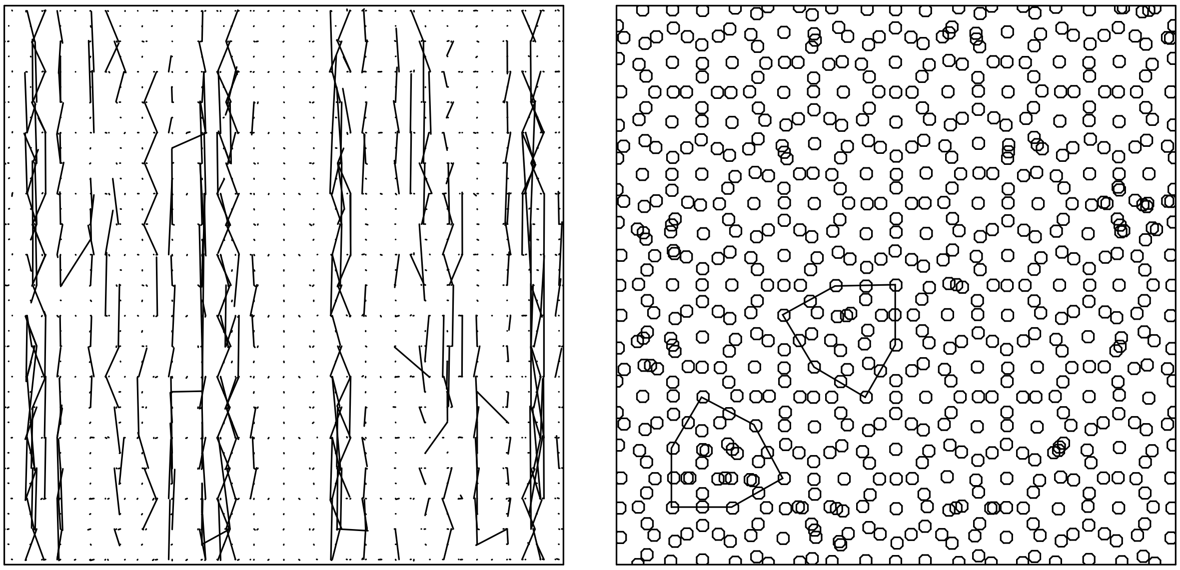

Abbildung 2: Vergleich der Anfangskonfiguration mit dem Zustand nach 10^5 Schritten bei einer Parkettierung mit Sechsecken, die ungefähr 2% Leerstellen im Innern der Sechsecke enthält. Auf der linken Seite ist die Projektion auf die xz-Ebene gezeigt. Die Anfangs- und Endpositionen der Atome sind miteinander verbunden. Auf der rechten Seite ist eine Projektion des Endzustands auf die xy-Ebene gezeigt. Die Atome haben sich bevorzugt innerhalb der Sechsecke bewegt.

ist jedoch wegen ihrer kollektiven Natur sehr hoch, es sei denn, es sind noch andere Defekte vorhanden, die die Flips katalysieren. Besonders effiziente Katalysatoren sind Leerstellen und Halbleerstellen. Wir haben gefunden, daß eine beachtliche Menge von Halbleerstellen und Leerstellen im Gleichgewicht immer vorhanden ist und damit die Flips möglich macht. Deshalb können die Beiträge von Flipdiffusion und klassischer Diffusion leider nur schwer voneinander getrennt werden. Wir betonen jedoch, daß der Flipmechanismus, obwohl er von Leerstellen katalysiert wird, qualitativ von der Leerstellendiffusion verschieden ist, da der Durchgang einer Leerstelle ohne einen damit verbundenen Flip die lokale Struktur unverändert läßt, während bei einem Flip die Struktur nach dem Durchgang einer Leerstelle lokal verändert worden ist.

Literatur

[1] F. Hippert, D. Gratias, (eds.), *Lectures on Quasicrystals*, (Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1994).

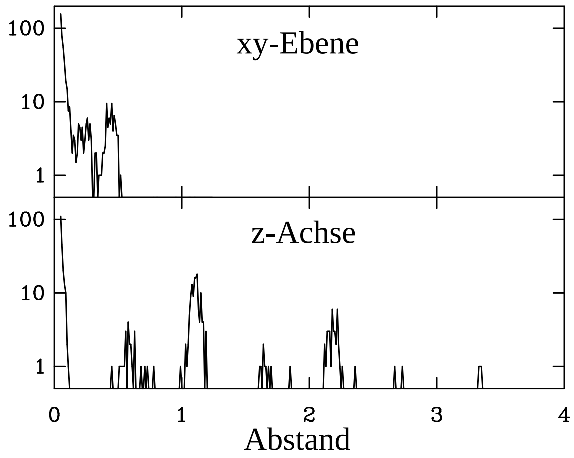

Abbildung 3: Histogramme der Abstände zwischen Anfangs- und Endposition der Atome für dieselbe Simulation wie in Bild 2. In der periodischen Richtung (z) bewegen sich die Atome viel weiter als in der quasiperiodischen Ebene (xy).

[2] C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*, (Clarendon Press, Oxford, 1994).

[3] P. A. Kalugin, A. Katz, Europhys. Lett. **21** (1993) 921.

[4] D. Joseph, M. Baake, P. Kramer, H.-R. Trebin, Europhys. Lett. **27** (1994) 451

[5] M. V. Jarić and E. S. Sørensen, Phys. Rev. Lett. **73**, (1994) 2464.

[6] M. Dzugutov, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2924.

[7] F. Gähler, in *Quasicrystalline Materials*, eds. Ch. Janot, J. M. Dubois (World Scientific, Singapore, 1988), p. 272.

[8] C. Beeli, F. Gähler, H.-U. Nissen, P. Stadelmann, J. Phys. France **51** (1990) 661.

[9] F. Gähler, J. Roth, in *Aperiodic '94*, eds. G. Chapuis, W. Paciorek (World Scientific, Singapore 1995), p. 183

[10] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987).

[11] M. Dzugutov, Europhys. Lett. **31** (1995) 95.