

Низкоэнергетические решеточные возбуждения в декагональном Al—Ni—Fe и икосаэдрическом Al—Cu—Fe квазикристаллах и кубической фазе (Al, Si)—Cu—Fe

© Г.Х. Панова, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, А.А. Шиков, R.A. Brand*

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

* INT, Forschungszentrum Karlsruhe,
Eggenstein—Leopoldshafen, Germany

E-mail: shikov@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2009 г.)

В области температур 4.2–40 К исследована теплоемкость декагонального $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24.0}\text{Fe}_{4.7}$, икосаэдрического $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ квазикристаллов и кубической фазы $\text{Al}_{55.0}\text{Si}_{7.0}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, аппроксимирующей структуру икосаэдрического сплава. Для всех трех соединений наблюдаются низкие значения коэффициента электронной теплоемкости и значительные отклонения низкотемпературной решеточной теплоемкости от кубического температурного закона в области 5–10 К. Проведены сравнение и совместный анализ результатов, полученных термодинамическим методом и методом неупругого рассеяния нейтронов. Установлено, что в области энергий $\varepsilon < 14 \text{ meV}$ спектральная плотность тепловых колебаний в икосаэдрическом квазикристалле заметно выше, чем в кубическом аппроксиманте и в декагональном квазикристалле.

Работа поддержана инициативным проектом РНЦ. КИ № 18.

1. Введение

Атомное строение квазикристаллических сплавов отличается как от обычных кристаллов, поскольку структура квазикристалла принципиально не имеет периодичности одновременно по всем трем пространственным измерениям, так и от аморфных тел. По данным электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции [1–3] строение квазикристаллов характеризуется наличием дальнего порядка в расположении атомов. Этот дальний порядок, который называют квазипериодичностью, допускает наличие осей симметрии, несовместимых с пространственной периодичностью и запрещенных в классической трехмерной кристаллографии.

В частности, икосаэдрические квазикристаллы имеют ось симметрии пятого порядка, а их структуру можно представить как систему взаимопроникающих кластеров, диаметр которых составляет несколько межатомных расстояний, упакованных квазипериодически во всех трех пространственных измерениях. Типичным представителем этого класса квазикристаллов является сплав с составом $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ (*i*-AlCuFe), строение и свойства которого достаточно хорошо исследованы [3–5].

Для декагональных квазикристаллов характерно наличие оси симметрии десятого порядка и пространственной периодичности вдоль этой оси. В плоскостях, перпендикулярных оси десятого порядка, реализуется двумерный квазипериодический порядок в расположении атомов [4]. Таким образом, эти сплавы демонстрируют смешанный периодический и квазипериодический способ пространственного расположения атомов, а представителем этого класса квазикристаллов является сплав с составом $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{4.7}$ (*d*-AlNiFe).

Для приближенного описания строения квазикристаллов часто используют структуры периодических кристаллических сплавов, аппроксимирующих строение квазикристалла в ограниченной области пространства [6]. Эти сплавы, которые принято называть кристаллическими аппроксимантами, по химическому составу близки к соответствующим квазикристаллам, а в структурном отношении представляют собой обычный трехмерный кристалл, построенный из таких же атомных кластеров, как и квазикристалл, но упакованных периодически. В частности, для икосаэдрического квазикристалла *i*-AlCuFe существует простейший кубический аппроксимант с составом $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, в котором для стабилизации кристаллической структуры часть атомов алюминия замещена кремнием [7].

Не исключено, что необычные свойства квазикристаллов связаны с особенностями их строения и, в частности, с отсутствием пространственной периодичности расположения атомов. В свою очередь необычное строение этих сплавов обусловлено особенностями межатомного взаимодействия, которые, как известно, находят свое отражение в спектрах тепловых колебаний атомов.

Следует ожидать, что разные способы формирования дальнего порядка — квазипериодического в случае икосаэдрического квазикристалла, периодического в случае кристалла аппроксиманта и смешанного в случае декагонального квазикристалла — находят свое отражение в атомной динамике и низкотемпературной термодинамике этих сплавов. Причем в первую очередь различия будут проявляться в области низкочастотных длинноволновых тепловых колебаний, отражающих коррелированное движение тяжелых атомных кластеров и специфику дальнего порядка.

Наиболее полная информация о динамике квазикристаллических систем может быть получена с помощью комплементарных методов, основанных на применении неупругого рассеяния нейтронов и термодинамических исследований.

Поскольку существенный вклад в колебательную теплоемкость при температуре T вносят колебания в той области энергии E , где $E < 5kT$ (k — постоянная Больцмана), низкотемпературная теплоемкость содержит информацию о низкочастотной части спектра колебаний. По результатам измерений теплоемкости в широком интервале температур можно судить о характеристиках колебательных и электронных спектров возбуждений. При этом следует особо отметить, что экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости дают возможность проанализировать низкочастотный участок спектра тепловых колебаний ($\hbar\omega < 2 \text{ meV}$), труднодоступный для методов неупругого рассеяния нейтронов.

Исследования низкочастотных решеточных возбуждений в квазикристаллах термодинамическими методами проводились в ряде работ [8–12]. В частности, результаты [10], полученные для икосаэдрического квазикристалла AlCuFe, указывают на сложное поведение решеточного вклада в теплоемкость C_{latt} в области низких температур. С учетом этих данных представляется исключительно важным сравнительное исследование низкочастотной динамики сплавов, в которых реализованы различные способы формирования дальнего порядка.

Целью настоящей работы является изучение влияния различий дальнего порядка на характеристики спектров колебательных и электронных возбуждений декагонального Al–Ni–Fe и икосаэдрического Al–Cu–Fe квазикристаллов, а также кубического аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe.

2. Методика эксперимента

Измерения теплоемкости выполнялись на образцах декагонального $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24.0}\text{Fe}_{4.7}$ и икосаэдрического $\text{Al}_{62.0}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ квазикристаллов, а также аппроксиманта $\text{Al}_{55.0}\text{Si}_{7.0}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ с естественной смесью изотопов всех элементов. Эти же образцы наряду с образцами, изотопически обогащенными по меди, железу и никелю, использовались в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [13–15]. Процедуры синтеза и аттестации образцов, используемых в данном исследовании, описаны в работах [5,7,16].

Теплоемкость образцов измерялась адиабатическим методом с импульсным нагревом в микрокалориметре в области температур 4.2–40 К с экспериментальной ошибкой 1–2%.

В работе [13] опубликованы результаты исследования атомной динамики икосаэдрического квазикристалла $i\text{-AlCuFe}$ методом неупругого рассеяния нейтронов с применением техники изотопического контраста, там же

приведены подробности проведения эксперимента и обработки данных. Идея метода изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов [17] основана на том факте, что в ряде случаев разные изотопы одного и того же химического элемента имеют заметно различающиеся сечения рассеяния нейтронов [18]. В этом случае возникает возможность экспериментального восстановления парциальных спектров тепловых колебаний атомов различных химических элементов, составляющих многоатомное соединение, и спектра тепловых колебаний соединения в целом. В рамках настоящей работы такие исследования были проведены нами при комнатной температуре на изотопически обогащенных образцах декагонального квазикристалла $d\text{-AlNiFe}$ и кубического аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe для икосаэдрической фазы $i\text{-AlCuFe}$.

3. Экспериментальные результаты

Результаты измерений теплоемкости декагонального $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24.0}\text{Fe}_{4.7}$ и икосаэдрического $\text{Al}_{62.0}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ квазикристаллов и аппроксиманта $\text{Al}_{55.0}\text{Si}_{7.0}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ в области низких температур представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 показано поведение теплоемкости исследованных сплавов в координатах $C/T - T^2$. В диапазоне температур $4.2 < T < 5.5 \text{ K}$ полученные экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью вида $C = \gamma T + \beta T^3$, где первый член учитывает электронный вклад в теплоемкость, а второй — решеточный вклад в дебаевском приближении (см. штриховые линии). Это означает, что для всех исследованных сплавов в области энергий $\varepsilon < 3 \text{ meV}$ и при $T < 5.5 \text{ K}$ спектральная плотность тепловых колебаний $g(\varepsilon)$ пропорциональ-

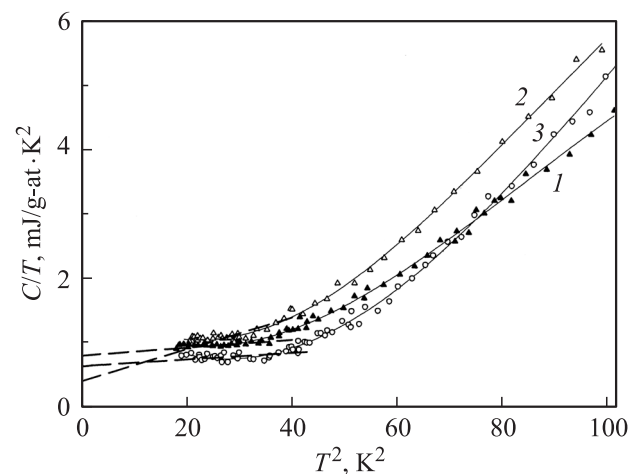


Рис. 1. Теплоемкости декагонального Al–Ni–Fe (1), икосаэдрического Al–Cu–Fe (2) квазикристаллов и аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe (3) в области низких температур в координатах $C/T - T^2$. Штриховые линии — результат экстраполяции экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Сплошные линии проведены через экспериментальные точки для удобства зрительного восприятия.

на квадрату энергии. Значения коэффициентов электронной γ и решеточной β теплоемкости, полученных линейной аппроксимацией экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, а также предельные низкотемпературные значения характеристической температуры Дебая $\Theta_D(0) = \sqrt[3]{12\pi^4 R/5\beta}$ (где R — универсальная газовая постоянная) представлены в таблице.

Сравнение коэффициентов электронной теплоемкости для исследуемых систем показывает, что элек-

тронная теплоемкость икосаэдрического квазикристалла Al–Cu–Fe вдвое меньше, чем у декагонального квазикристалла Al–Ni–Fe, и на 60% меньше электронной теплоемкости аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe. Во всех исследованных сплавах коэффициенты γ существенно меньше величин, характерных для кристаллических металлов и их сплавов, что свидетельствует о низкой плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Система	γ , mJ/g-at · K ²	β , mJ/g-at · K ⁴	$\Theta_D(0)$, K
Al _{62,0} Cu _{25,5} Fe _{12,5}	0.40	0.025	425
Al _{55,0} Si _{7,0} Cu _{25,5} Fe _{12,5}	0.64	0.005 ₄	710
Al _{71,3} Ni _{24,0} Fe _{4,7}	0.80	0.006 ₅	670

Из сравнения $\Theta_D(0)$ для исследованных систем следует, что дебаевский параметр для d -Al–Ni–Fe больше, чем для i -Al–Cu–Fe, и наибольшее значение $\Theta_D(0)$ наблюдается для аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe. Следовательно, для икосаэдрической фазы Al–Cu–Fe спектральная плотность колебательных состояний выше, чем для декагонального квазикристалла Al–Ni–Fe. В свою очередь плотность колебательных состояний для декагонального квазикристалла Al–Ni–Fe выше, чем для кубического аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe.

При $T > 5.5$ К наблюдается заметное отклонение температурных зависимостей теплоемкости от дебаевского закона. Анализ колебательной компоненты теплоемкости в этой области температур удобно проводить, представив температурную зависимость теплоемкости в координатах $C_{\text{lat}}/T^3 - T$. Решеточный вклад в теплоемкость C_{lat} получен в результате вычитания электронного вклада γT из общей теплоемкости C .

Как видно из рис. 2, в области температур $T > 5.5$ К величины $C_{\text{lat}}(T)/T^3$ для всех исследованных сплавов резко возрастают, проходят через широкий максимум и далее плавно спадают с ростом температуры. Рост величины $C_{\text{lat}}(T)/T^3$ с температурой и наличие наблюдаемых максимумов свидетельствуют об увеличении колебательной теплоемкости по отношению к закону T^3 и соответственно об отклонении плотности колебательных состояний во всех трех сплавах от дебаевского закона. Не исключено, что это отклонение связано с наличием в спектре колебаний низколежащих оптических ветвей, предсказанных на основе теоретических расчетов динамики двумерных квазикристаллов [19] и наблюдавшихся экспериментально в икосаэдрическом квазикристалле Al–Pd–Mn [20].

Далее, из рис. 2 следует, что теплоемкость икосаэдрического сплава лежит выше теплоемкости кубического аппроксиманта и декагонального сплава, а следовательно, таким же образом должны соотноситься между собой и плотности колебательных

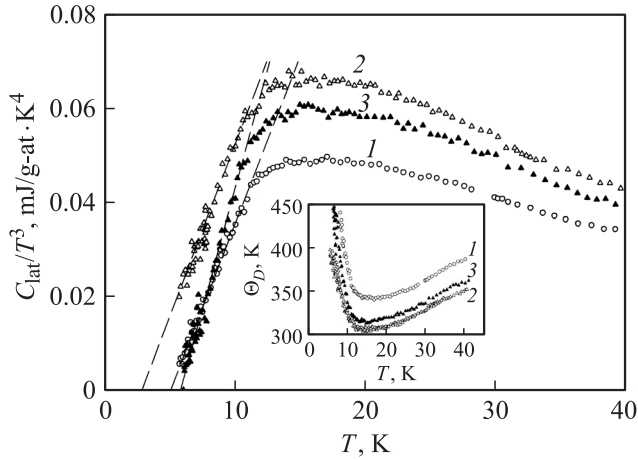


Рис. 2. Решеточные теплоемкости для Al–Ni–Fe (1), Al–Cu–Fe (2) и (Al, Si)–Cu–Fe (3). Штриховые линии представляют степенной закон T^n , который выполняется для исследованных систем в интервале температур ~ 5.5 –11 К, как это следует из рис. 3. Значения n приведены в тексте. На вставке представлены температурные зависимости $\Theta_D(T)$ для тех же систем.

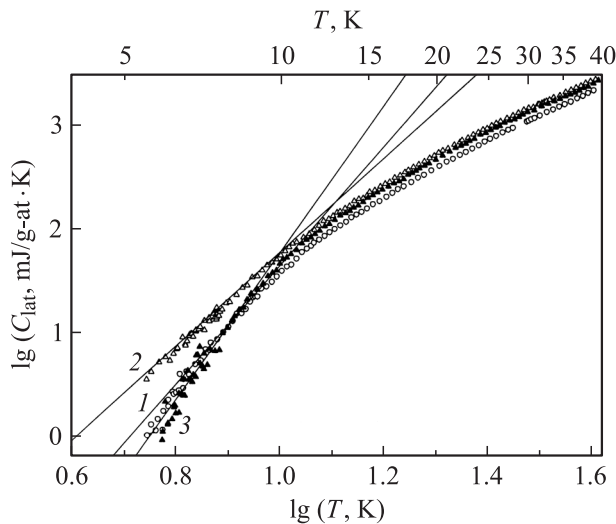


Рис. 3. Решеточные теплоемкости для Al–Ni–Fe (1), Al–Cu–Fe (2) и (Al, Si)–Cu–Fe (3), представленные в двойных логарифмических координатах в интервале температур 4.2–40 К. Прямые линии, полученные методом наименьших квадратов, определяют показатель степени n в температурной зависимости решеточной теплоемкости $C_{\text{lat}} = \beta T^n$ в области отклонения от акустического закона T^3 .

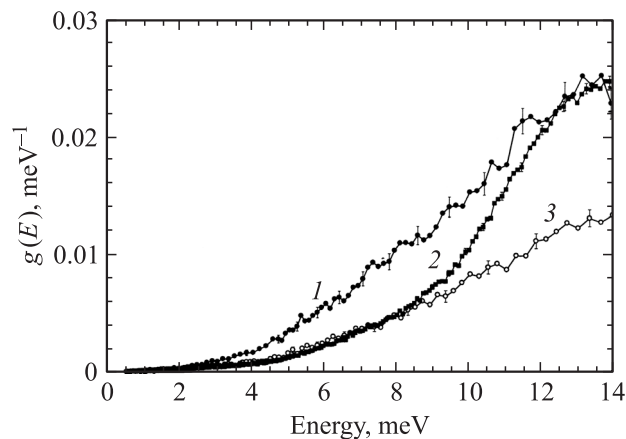


Рис. 4. Низкоэнергетическая часть спектров тепловых колебаний для икосаэдрического квазикристалла Al–Cu–Fe (1), кубического аппроксиманта (Al, Si)–Cu–Fe (2), декагонального квазикристалла Al–Ni–Fe (3).

состояний. Кроме того, наблюдаются различные наклоны прямых, аппроксимирующих зависимости $C(T)/T^3$ в области температур $5.5 < T < 10$ К.

Резкое возрастание $C_{\text{lat}}(T)/T^3$ в интервале $5.5 < T < 10$ К указывает на существенное увеличение показателя степени при T в температурной зависимости $C_{\text{lat}} = \beta T^n$. При анализе температурной зависимости решеточной теплоемкости в логарифмическом масштабе (рис. 3) установлено, что для исследуемых сплавов в области 5.5–10 К эти показатели степени составляют соответственно $n_d = 5.8$ для декагонального квазикристалла Al–Ni–Fe, $n_i = 4.6$ для икосаэдрического квазикристалла Al–Cu–Fe и $n_a = 7.1$ для аппроксиманта Al–Si–Cu–Fe. Полученные значения показателей степени при T для решеточной теплоемкости служат еще одним доказательством того, что для исследованных систем с увеличением энергии ε плотность тепловых колебаний $g(\varepsilon)$ растет быстрее, чем в дебаевской модели.

Из экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов на изотопически обогащенных образцах декагонального квазикристалла d -AlNiFe и кубического аппроксиманта Al(Si)CuFe без каких-либо модельных представлений удалось восстановить спектры тепловых колебаний этих сплавов. Подробный анализ полученных результатов будет опубликован в отдельных работах, а здесь приводятся только данные о низкоэнергетической части спектров колебательных возбуждений в сплавах d -AlNiFe и Al(Si)CuFe (рис. 4) в сравнении с опубликованными данными для i -AlCuFe [13].

При сравнении экспериментальных данных, полученных для исследованных сплавов различными методами, необходимо учитывать следующие обстоятельства. Спектры тепловых колебаний восстановлены из данных экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов при комнатной температуре, в то время как теплоемкость измерялась в диапазоне 4.2–40 К. Точность восстановления низкоэнергетической части спектра из данных по

неупругому рассеянию нейтронов на образцах с преимущественно когерентно рассеивающими атомами существенно ограничена. Это связано с малой величиной объема фазового пространства, по которому проводится усреднение, в процессе реализации некогерентного приближения [21]. Кроме того, при малых передачах энергии ($\varepsilon < 3$ meV) возникают проблемы с корректным учетом вкладов упругого и квазиупругого рассеяний нейтронов в экспериментально измеряемые спектры, тем более что квазиупругое рассеяние нейтронов на фазонных степенях свободы в квазикристаллах может быть довольно заметным [22]. Оценки показывают, что в этих условиях надежное восстановление спектра тепловых колебаний при энергии $\varepsilon < 2$ meV практически невозможно, а погрешность восстановления спектра тепловых колебаний в области энергий $2 < \varepsilon < 8$ meV изменяется в диапазоне 15–10%, в то время как при энергии 70 meV она не превышает 5%.

Сравнение спектров, приведенных на рис. 4, показывает, что при энергиях $\varepsilon < 14$ meV плотность колебательных состояний икосаэдрического квазикристалла лежит выше плотности колебательных состояний кубического аппроксиманта, которая в свою очередь в диапазоне $8 < \varepsilon < 14$ meV выше, чем спектр декагонального квазикристалла. Эти наблюдения в качественном согласии с данными, полученными из измерений низкотемпературной теплоемкости, и свидетельствуют о наличии в икосаэдрическом квазикристалле низкочастотных решеточных возбуждений, отсутствующих в случае периодического кристалла. Что же касается спектра тепловых колебаний декагонального квазикристалла, то имеются основания предполагать, что он заметно жестче спектра икосаэдрического. По-видимому, это связано с более сильным межатомным взаимодействием и наличием трансляционной симметрии вдоль оси десятого порядка.

4. Заключение

В интервале температур 4.2–40 К экспериментально исследована теплоемкость декагонального Al_{71.3}Ni₂₄Fe_{4.7} и икосаэдрического Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} квазикристаллов, а также кристаллического сплава Al₅₅Si₇Cu_{25.5}Fe_{12.5}, аппроксимирующего структуру икосаэдрического квазикристалла. Установлено следующее.

1) Дебаевская зависимость теплоемкости от температуры во всех трех сплавах наблюдается только в интервале температур 4.2–5 К.

2) При температурах выше 5.5 К для всех исследованных сплавов решеточная теплоемкость растет заметно быстрее, чем это имеет место в дебаевской модели. Причем практически во всем исследованном диапазоне температур теплоемкость для икосаэдрического квазикристалла больше, чем для кубического аппроксиманта, которая в свою очередь больше, чем для декагонального сплава.

3) Коэффициенты электронной теплоемкости существенно меньше величин, характерных для чистых металлов. Отсюда следует, что также меньше и плотность электронных состояний на уровне Ферми.

4) Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости качественно согласуются с результатами экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов, из которых следует, что в области малых энергий ($\epsilon < 14 \text{ meV}$) плотность колебательных состояний для икосаэдрического сплава заметно больше, чем для кубического аппроксиманта и декагонального квазикристалла.

На основе анализа всей совокупности экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что при реализации квазипериодического дальнего порядка в икосаэдрическом квазикристалле возникают дополнительные по сравнению с кристаллическим аппроксимантом низкочастотные колебательные возбуждения, которые можно отождествить с низколежащими оптическими ветвями.

Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости и низкоэнергетической части колебательного спектра икосаэдрического и декагонального квазикристалла указывают на то, что спектр тепловых колебаний декагонального квазикристалла в области малых энергий жестче спектра икосаэдрического.

Авторы выражают благодарность Б. Грушко и Д. Павлюченкову за приготовление и аттестацию образцов, а также помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- [2] P.A. Bansel, P.A. Heiney, P.W. Stephens, A.I. Goldman, P.M. Horn. Phys. Rev. Lett. **54**, 2422 (1985).
- [3] M. Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, D. Gratias. Phys. Rev. B **44**, 2071 (1991).
- [4] E. Huttunen-Saarivirta. J. Alloys Comp. **363**, 150 (2004).
- [5] R.A. Brand, J. Pelloth, F. Hippert, Y. Calvayrac. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 39, 7523 (1999).
- [6] C.L. Henley, V. Elser. Phil. Mag. B **53**, L 59 (1986).
- [7] A. Quivy, M. Quiquandon, Y. Calvayrac, F. Faudot, D. Gratias, C. Berger, R.A. Brand, V. Simonet, F. Hippert. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 23, 4223 (1996).
- [8] T. Klein, C. Berger, G. Fourcaudot, J.C. Grieco, J.C. Lasjaunias. J. Non-Cryst. Solids **153–154**, 312 (1993).
- [9] K. Wang, C. Scheidt, P. Garoche, Y. Calvayrac. J. Non-Cryst. Solids **153–154**, 357 (1993).
- [10] J.C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, H. Yang. J. Phys. I (France) **7**, 959 (1997).
- [11] A. Inaba, R. Lortz, C. Meingast, J.Q. Guo, A.-P. Tsai. J. Alloys Comp. **342**, 302 (2002).
- [12] C.A. Swenson, T.A. Lograsso, A.R. Ross, N.E. Anderson. Phys. Rev. B **66**, 184 206 (2002).
- [13] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Машков, Р.А. Бранд, А.-Ж. Диано, И. Кальвайрак. ФТТ **46**, 3, 510 (2004).

- [14] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Р.А. Бранд. ЖЭТФ **123**, 4(10), 785 (2005).
- [15] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Р.А. Бранд. Кристаллография **52**, 3, 458 (2007).
- [16] V. Simonet, F. Hippert, R.A. Brand, Y. Calvayrac, J. Rodriguez-Carvajal, A. Sadoc. Phys. Rev. B **72**, 024 214 (2005).
- [17] Ю. Каган. ЖЭТФ **42**, 1375 (1962).
- [18] V.F. Sears. Neutron News **3**, 26 (1992).
- [19] J.A. Ashraff, J.-M. Luck. Phys. Rev. B **41**, 4314 (1990).
- [20] M. de Boissieu, K. Shibata, R. Currat, A.Q.R. Baron, S. Tsutsui, A.-P. Tsai. J. Non-Cryst. Solids **334–335**, 303 (2004).
- [21] В.С. Оскотский. ФТТ **9**, 550 (1967).
- [22] S. Lyonard, G. Coddens, Y. Calvayrac, D. Gratias. Phys. Rev. B **53**, 3150 (1996).