

Атомная динамика икосаэдрического квазикристалла

$\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.255}\text{Fe}_{0.125}$

© П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Машков, Р.А. Бранд*, А.-Ж. Диано**, И. Калвайрак***

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

* Университет Дуйсбурга, D-47048 Дуйсбург, Германия

** Институт Лауэ–Ланжевена, BP 156, F-38042 Гренобль, Франция

*** C.E.C.M./C.N.R.S., F-94407 Vitry, France

E-mail: zeml@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2003 г.)

Методом изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов исследована атомная динамика икосаэдрического квазикристалла $\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.255}\text{Fe}_{0.125}$. Непосредственно из экспериментальных данных впервые восстановлены парциальные спектры колебаний атомов Cu, Fe и Al в икосаэдрическом квазикристалле и спектр тепловых колебаний всего соединения. Установлено, что атомы меди и железа совершают колебания в относительно узких диапазонах энергий вблизи 16 и 30 meV соответственно, а атомы алюминия — во всей разрешенной полосе энергий вплоть до 60 meV.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16092), Программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (грант № 00-15-96712), ГНТП „Актуальные направления в физике конденсированных сред“, направление „Нейтронные исследования конденсированных сред“ (госконтракт № 40.012.1.1.1148), а также DFG Focus Program „Quasikristalle: Struktur und physikalische Eigenschaften“.

Введение

Квазикристаллическую форму структуры твердых тел можно рассматривать как промежуточную между кристаллическим и аморфным состоянием. В квазикристаллах в отличие от кристаллов нет трансляционной симметрии, но в отличие от аморфных систем еще сохраняется дальний порядок в пространственном расположении атомов. Столь необычное строение может быть обусловлено особенностями межатомного взаимодействия, которые проявляются в спектрах тепловых колебаний. Таким образом, детальная информация о спектрах тепловых колебаний атомов необходима в качестве основы для адекватного описания межатомного силового взаимодействия и, следовательно, для понимания условий возникновения и стабильности квазикристаллической структуры и многих физических свойств квазикристаллов.

Современные технологии синтеза квазикристаллов, в частности соединений в тройной системе Al–Cu–Fe, позволяют получать достаточно однородные и однофазные образцы весом в несколько граммов. Это открывает возможности для исследования их структуры и динамических свойств методами рассеяния нейтронов. Такие эксперименты на протяжении нескольких лет проводятся различными группами исследователей [1,2]. Однако в стандартном эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов порошковыми образцами квазикристаллов информация о спектре тепловых колебаний может быть получена только на уровне так называемого нейтронвзвешенного спектра колебаний $G(E)$. Эта функция представляет собой сумму парциальных спектров атомов различных химических элементов, взятых

со специфическим „нейтронным“ весовым коэффициентом (отношение сечения рассеяния нейтронов ядром данного элемента к его массе). Нейтронвзвешенный спектр колебаний качественно передает основные особенности энергетического распределения колебаний, но не может претендовать на его количественное описание. Кроме того, из $G(E)$ невозможно извлечь информацию о колебаниях атомов различных химических элементов, которая исключительно важна для выяснения особенностей силового межатомного взаимодействия. Таким образом, информация об атомной динамике квазикристаллов, имеющаяся в настоящее время, весьма ограничена; для дальнейшего исследования атомной динамики требуется применение новых подходов. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований парциальных спектров колебаний атомов алюминия, меди и железа в икосаэдрическом квазикристалле с составом $\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.255}\text{Fe}_{0.125}$.

1. Эксперимент

Для решения поставленной задачи использовался метод изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов [3]. Этот метод позволяет без каких-либо модельных представлений непосредственно из экспериментальных данных получать информацию о парциальных спектральных распределениях тепловых колебаний атомов различных химических элементов, входящих в состав многоатомного соединения. Как известно [4], сечения рассеяния нейтронов могут заметно различаться для изотопов одного и того же химического элемента. В этом случае [5] при использовании образцов

с различными изотопными составами по данному химическому элементу возникает возможность выделить вклад этого элемента в экспериментально измеряемую функцию $G(E)$ и таким образом получить информацию о спектральном распределении тепловых колебаний атомов только данного химического элемента.

Из трех химических элементов, входящих в состав исследуемого квазикристалла $Al_{0.62}Cu_{0.255}Fe_{0.125}$, только медь и железо имеют изотопы с заметным различием сечений рассеяния нейтронов: ^{nat}Cu ($\sigma = 8.2$ barn) и ^{65}Cu ($\sigma = 14.5$ barn); ^{nat}Fe ($\sigma = 11.62$ barn) и ^{57}Fe ($\sigma = 1.0$ barn) [4]. В связи с этим в экспериментах использовались три квазикристаллических образца с различными изотопными составами: образец с естественной смесью изотопов всех трех элементов (образец А); образец, синтезированный с использованием изотопа ^{65}Cu (образец В); образец, синтезированный с использованием изотопа ^{57}Fe (образец С). Измерения неупругого рассеяния нейтронов проводились при комнатной температуре на спектрометре по времени пролета IN6 в институте Лауэ–Ланжевена. Подробности экспериментальной процедуры описаны в [6].

Как известно [7], информацию о спектре колебаний кристаллической решетки можно извлечь из данных по однофононному неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на поликристаллическом образце. При этом если исследуемое вещество одноатомно и его ядра рассеивают нейтроны некогерентно (например, ванадий), то возможно прямое восстановление фононного спектра непосредственно из спектра неупругорассеянных нейтронов. Для многоатомного некогерентно рассеивающего вещества возможно восстановление обобщенного (нейтроновзвешенного) спектра колебаний кристаллической решетки $G(E)$. Заметим, что вопрос о вкладе процессов многофононного рассеяния нейтронов в функцию $G(E)$ требует отдельного рассмотрения.

Для вещества, состоящего из атомов, ядра которых имеют заметную величину когерентного рассеяния (именно таковым является исследованный нами квазикристалл), функцию $G(E)$ из спектров неупругого рассеяния нейтронов на поликристаллическом образце можно получить только при усреднении данных по большому объему фазового пространства [8] (некогерентное приближение). При этом чем больше объем фазового пространства V , охватываемый в эксперименте, по сравнению с объемом зоны Бриллюэна $V_{ЗВ}$, тем точнее усреднение и тем ближе измеренный спектр к $G(E)$. Оценка объема псевдозоны Бриллюэна дает для квазикристалла $i-AlCuFe$ $V_{PЗВ} \sim 4.5 \text{ \AA}^{-3}$, а объем фазового пространства, по которому проводилось усреднение в экспериментах на квазикристаллах, $V = 70 \text{ \AA}^{-3}$ для упругорассеянных нейтронов и $V = 750 \text{ \AA}^{-3}$ для нейтронов с энергией 60 meV (в районе границы спектра колебаний). Отсюда следует, что применение некогерентного приближения достаточно оправдано во всей полосе измеренного спектра, хотя область низких энергий восстанавливается несколько менее точно, чем область высоких.

Обработка спектров неупругого рассеяния нейтронов проводилась в некогерентном приближении, а для учета фактора Дебая–Уоллера и вклада многофононных процессов рассеяния применялась итерационная процедура. На первой итерации предполагалось, что вклад процессов многофононного рассеяния пренебрежимо мал. В этих условиях извлекаемую из экспериментальных данных функцию $G(E)$ можно представить как

$$G(E) = \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{M_i} g_i(E) \exp(-2W_i). \quad (1)$$

Здесь c_i — атомная концентрация, σ_i — полное сечение рассеяния нейтронов, M_i — атомная масса, $g_i(E)$ — частичный спектр тепловых колебаний, $2W_i = \langle u_i^2 \rangle Q^2$ — частичный тепловой фактор Дебая–Уоллера, $\langle u_i^2 \rangle$ — средний квадрат тепловых смещений для атомов i -го химического элемента, а Q^2 — квадрат переданного в акте рассеяния импульса. Спектр тепловых колебаний соединения (фононный спектр) можно представить как $g(E) = \sum_i c_i g_i(E)$. Из соотношения (1) видно, что в функцию $G(E)$ в отличие от $g(E)$ парциальные спектры колебаний входят со специфическим „нейтронным“ множителем σ_i/M_i ; именно наличие этого множителя и открывает возможность применения метода изотопического контраста для определения парциальных спектров колебаний.

Функция $g_i(E)$ определена так, что интеграл от нее равен единице [7]. Кроме того, если в первом приближении считать, что парциальные тепловые факторы невелики и не зависят от энергии, так что $\exp(-2W_i) \sim 1$, то

$$\int G(E) dE = \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{M_i}. \quad (2)$$

Соотношение (2) дает условие взаимной нормировки функций $G(E)$, полученных из данных по измерению неупругого рассеяния нейтронов на образцах с различными изотопными составами. Именно эта нормировка, которую можно определить как рассеивающую способность формульной единицы вещества в неупругом процессе, использовалась на первом этапе обработки.

Парциальные спектры колебаний атомов меди и железа в первом приближении были получены как разности функций $G(E)$, экспериментально измеренных для образцов с разными изотопными составами: $g_{Cu}(E) \sim G_B(E) - G_A(E)$ и $g_{Fe}(E) \sim G_A(E) - G_C(E)$, а парциальный спектр колебаний атомов алюминия после соответствующей нормировки спектров $g_{Cu}(E)$ и $g_{Fe}(E)$ — как разность

$$g_{Al}(E) \sim G_A(E) - \frac{c_{Cu} \sigma_{Cu}}{M_{Cu}} g_{Cu}(E) - \frac{c_{Fe} \sigma_{Fe}}{M_{Fe}} g_{Fe}(E). \quad (3)$$

При этом предполагалось, что сами парциальные спектры колебаний $g_i(E)$ не зависят от изотопного состава образцов, что, по-видимому, оправдано, поскольку массы используемых изотопов различаются не более чем на несколько процентов.

По полученным в первом приближении парциальным спектрам колебаний $g_i(E)$ в итерационной процедуре вычислялись величины средних тепловых смещений $\langle u_i^2 \rangle \sim \int g_i(E) \text{cth}(E/2kT)/E dE$, парциальные тепловые факторы W_i и парциальные вклады многофононного рассеяния нейтронов в функцию $G(E)$. При этом учитывались вклады только двух- и трехфононных процессов, поскольку при комнатной температуре вклад четырехфононных процессов заметно меньше статистической ошибки измерения. Для расчета этих вкладов использовался алгоритм [7], согласно которому двухфононный и трехфононный вклады от рассеяния на атомах i -го химического элемента определяются свертками

$$f_{2,i}(E) = \int f_{1,i}(E') f_{1,i}(E - E') dE', \quad (4)$$

$$f_{3,i}(E) = \int f_{2,i}(E') f_{1,i}(E - E') dE', \quad (5)$$

где

$$f_{1,i}(E) = \frac{g_i(E)}{E(1 - \exp(E/kT))}. \quad (6)$$

Парциальные многофононные вклады от рассеяния нейтронов на атомах алюминия, меди и железа, вычисленные по экспериментально полученным в первом приближении $g_i(E)$ с использованием соотношений (4)–(6) и с учетом изотопного состава исследованных образцов, вычитались из экспериментальных данных. Таким образом, было получено первое приближение для однофононных функций $G(E)$. Далее весь процесс, начиная с нормировки функций $G(E)$, повторялся во второй и третьей итерациях. Различие заключалось только в том, что теперь, поскольку на предыдущей итерации для атомов всех химических элементов были найдены парциальные спектры колебаний $g_i(E)$ и тепловые факторы W_i , для взаимной нормировки функций $G(E)$ вместо (2) использовалось более корректное выражение

$$\int G(E) dE = \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{M_i} \int g_i(E) \exp(-2W_i) dE. \quad (7)$$

Различие величин многофононного вклада, полученных на второй и третьей итерациях, составляло не более 10%, поэтому процесс вычисления однофононных $G(E)$ был ограничен тремя итерациями. В результате выполнения описанной выше обработки для каждого из трех образцов были получены однофононные нейтронно-взвешенные спектры колебаний $G(E)$ (рис. 1). На этом же рисунке показан вклад процессов двух- и трехфононного рассеяния нейтронов, вычисленный для образца с естественными смесями изотопов всех элементов.

2. Результаты

Спектры $G(E)$, представленные на рис. 1, существенно отличаются друг от друга, хотя отражают атомную динамику одного и того же вещества — икосаэдрического

квазикристалла с составом $\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.255}\text{Fe}_{0.125}$. Наблюдаемые различия спектров обусловлены разным изотопным составом образцов и демонстрируют проявление изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов. Действительно, в спектре для образца В (с изотопом ^{65}Cu) вклад колебаний атомов меди проявляется сильнее, чем в спектре для образца А (с естественными смесями). В свою очередь вклад колебаний атомов железа сильнее проявляется в спектре для образца А, чем в спектре для образца С (с изотопом ^{57}Fe). Напомним, что нормировка спектров на рис. 1 выполнена в соответствии с соотношением (7).

Парциальные спектры колебаний атомов меди, железа и алюминия (рис. 2) были получены с помощью описанной выше процедуры как разности соответствующих однофононных функций $G(E)$ и отнормированы на атом-

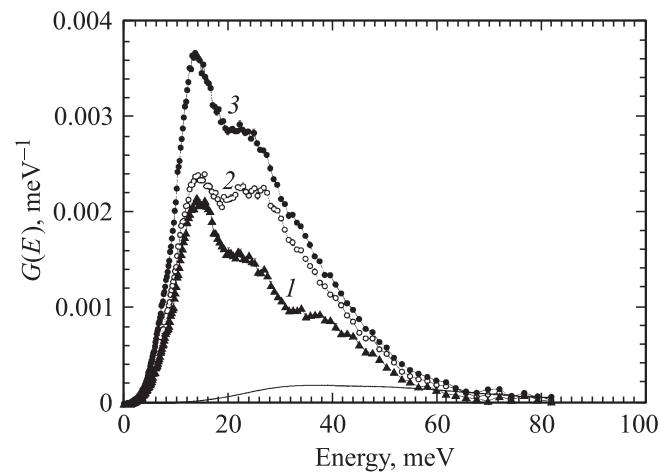


Рис. 1. Однофононные нейтронно-взвешенные спектры колебаний для образцов икосаэдрического квазикристалла $\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.255}\text{Fe}_{0.125}$. 1 — с изотопом ^{57}Fe , 2 — с естественными смесями изотопов всех химических элементов, 3 — с изотопом ^{65}Cu . Сплошной линией показан вклад многофононного рассеяния нейтронов для спектра 2.

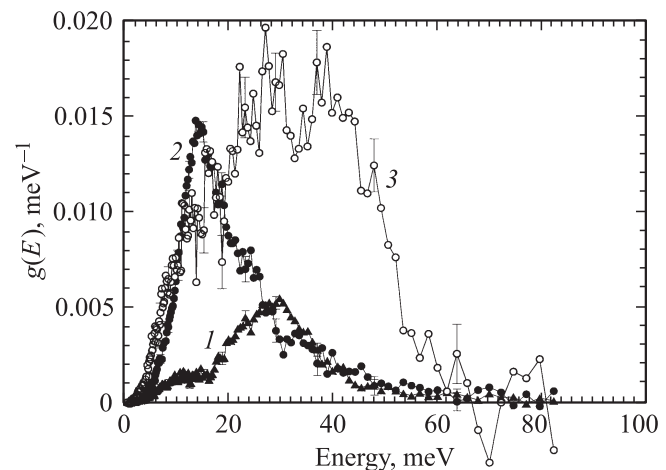


Рис. 2. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа (1), меди (2), алюминия (3) в квазикристалле $i\text{-AlCuFe}$.

ную концентрацию каждого из химических элементов в квазикристалле. Спектр тепловых колебаний квазикристалла $g(E)$ (фонный спектр) (рис. 3) получен как сумма парциальных вкладов от атомов меди, железа и алюминия; площадь под спектром равна единице.

С использованием парциальных спектров колебаний атомов меди, железа и алюминия рассчитаны интегральные динамические характеристики для этих атомов в квазикристалле $i-AlCuFe$ (табл. 1).

Наличие экспериментальных спектров рассеяния нейтронов, измеренных на квазикристаллических образцах с различными изотопными составами в широком диапазоне углов ($10-113^\circ$) с шагом по углу $1-2^\circ$ и при длине волны падающих на образец нейтронов 4.12 \AA , открывает возможность для получения дополнительной информации о строении исследованного квазикристалла. Для реализации этой возможности из полных спектров по времени пролета для каждого угла рассеяния (после всех необходимых нормировок и вычета фона кассеты

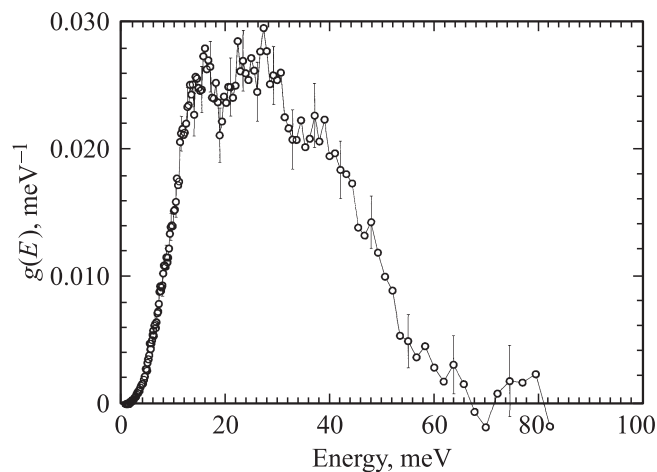


Рис. 3. Спектр тепловых колебаний квазикристалла $i-AlCuFe$.

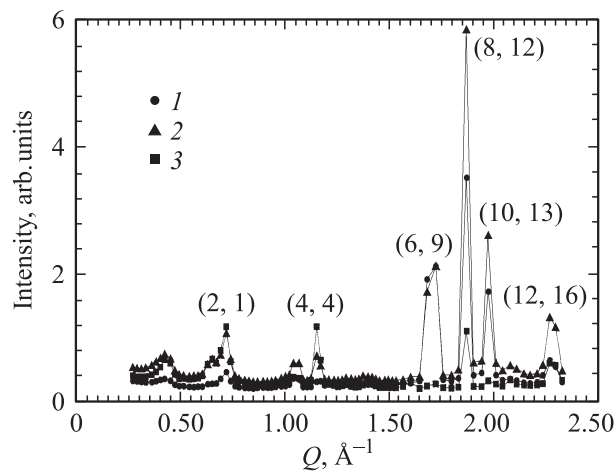


Рис. 4. Картина дифракции нейтронов на образцах икосаэдрического квазикристалла $Al_{0.62}Cu_{0.255}Fe_{0.125}$. 1 — с естественными смесями изотопов всех химических элементов, 2 — с изотопом ^{65}Cu , 3 — с изотопом ^{57}Fe .

Таблица 1. Интегральные термодинамические характеристики для квазикристалла $i-AlCuFe$

Атом	$\langle u^2 \rangle, 10^{-3} \text{ \AA}^2$	$\langle E \rangle, \text{ meV}$	$\langle B \rangle, \text{ n/m}$
Al	10.9 ± 0.4	32.1 ± 1.7	127 ± 12
Cu	7.06 ± 0.15	23.8 ± 0.9	187 ± 14
Fe	5.6 ± 0.2	31.0 ± 1.0	248 ± 16

Примечание. $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат тепловых смещений атомов при $T = 300 \text{ K}$, $\langle E \rangle$ — средняя по спектру энергия колебаний, $\langle B \rangle$ — средняя силовая константа.

образца) были выделены только участки, соответствующие упругому рассеянию нейтронов. Далее была построена зависимость интегральной интенсивности под этими участками спектров от волнового вектора рассеяния. Фактически для каждого из образцов построена дифракционная картина, отвечающая упругому когерентному рассеянию нейтронов квазикристаллом (рис. 4). Отличие этих данных от данных обычных нейтронограмм, получаемых в эксперименте на дифрактометре, заключается, во-первых, в том, что они получены с более широким шагом по углу, а во-вторых, в том, что в них исключен фон неупругого рассеяния нейтронов.

3. Обсуждение

Сравнение парциальных спектров колебаний, приведенных на рис. 2, показывает, что атомы меди и железа совершают колебания в относительно узких диапазонах энергий вблизи 16 и 30 meV соответственно, а атомы алюминия — во всей разрешенной полосе энергий вплоть до 60 meV. В связи с этим в первом приближении колебания атомов меди и железа можно рассматривать как квазилокальные моды в сильно модифицированной матрице алюминия. Обращает на себя внимание существенное различие парциальных спектров колебаний атомов меди и железа в $i-AlCuFe$: спектр колебаний меди заметно мягче. Указанное различие спектров нельзя объяснить только отличием атомных масс, поскольку массы атомов отличаются на 10%, а значения средних по спектру энергий колебаний — на 40% (табл. 1). Отсюда следует, что в структуре исследованного квазикристалла атомы меди в среднем связаны слабее, чем атомы железа. Это подтверждается оценкой средней константы связи, которая для атомов меди меньше, чем для железа. Кроме того, как следует из данных табл. 1, средний квадрат амплитуды тепловых колебаний атомов меди заметно больше, чем для атомов железа, что также свидетельствует о более слабой связи атомов меди. Различие спектров тепловых колебаний атомов меди и железа служит указанием на то, что в структуре квазикристалла по крайней мере часть атомов этих металлов упорядоченно занимает разные позиции с существенно отличающимися силовыми связями и, по-видимому, с различным ближайшим окружением.

Таблица 2. Амплитуды когерентного рассеяния нейтронов b

Изотоп	b , fm
^{nat} Cu	7.718
⁶⁵ Cu	10.61
^{nat} Fe	9.45
⁵⁷ Fe	2.3
^{nat} Al	3.449

В работе [9] на основе нейтронографического исследования структуры монокристаллического образца квазикристалла i -AlCuFe предложена модель атомной декорации, согласно которой в $6D$ -пространстве кроме поверхности, заселенной атомами алюминия, и поверхности, заселенной атомами всех химических элементов, имеется еще поверхность, занятая только атомами меди. Исходя из этой модели, можно предположить, что именно в позициях, отвечающих проекции этой поверхности на физическое пространство, реализуется более слабая связь атомов меди с ближайшим окружением. Во всяком случае, полученные нами результаты согласуются с представлением о том, что в структуре квазикристалла существуют позиции, характеризующиеся конкретной геометрией ближайшего окружения и его атомным составом, которые занимают только атомы меди.

Парциальный спектр тепловых колебаний атомов Al в квазикристалле (рис. 2) существенно отличается от спектра тепловых колебаний ГЦК-алюминия. В частности, граничная энергия спектра колебаний атомов алюминия в квазикристалле ($E_b \approx 60$ meV) заметно выше граничной энергии металлического алюминия ($E_b = 40$ meV). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в квазикристалле для атомов алюминия реализуются более жесткие силовые связи, чем это имеет место в кристаллическом алюминии.

Наиболее сильные отражения на нейтронограммах, представленных на рис. 4, удается проиндексировать в рамках схемы с параметром $6D$ -куба $a = 6.45$ Å, предложенной в [10]; соответствующие индексы (N, M) указаны на рисунке. Наблюдается существенная зависимость интенсивности отражений от изотопного состава образцов (табл. 2), т.е. нейтронограммы демонстрируют наличие заметного изотопического контраста. В частности, на нейтронограмме образца С (слабо рассеивающий изотоп железа) рефлексы (6,9) и (10,13) практически полностью исчезают, (8,12) заметно ослабляется, в то время как отражение (4,4), наоборот, усиливается. С другой стороны, данные для образца В (сильно рассеивающий изотоп меди) демонстрируют существенное усиление рефлексов (2,1), (8,12), (10,13) и (12,16) по сравнению с образцом А с естественными смесями изотопов всех химических элементов.

К сожалению, довольно грубая дискретность полученных данных, ограниченный диапазон импульсов, доступных в эксперименте, и возможная неточность угла рассеяния не позволяют сделать какие-либо количественные

оценки атомной декорации. Однако сам факт наличия изотопического контраста в картине дифракции нейтронов позволяет сделать вывод о том, что в исследованном икосаэдрическом квазикристалле атомы меди, железа и алюминия упорядоченно занимают вполне определенные позиции. В самое ближайшее время мы планируем проведение нейтрон-дифракционных экспериментов на изотопически обогащенных образцах системы i -AlCuFe.

Заключение

Впервые без каких-либо модельных представлений восстановлены парциальные спектры тепловых колебаний атомов алюминия, меди и железа в икосаэдрическом квазикристалле $Al_{0.62}Cu_{0.255}Fe_{0.125}$ и спектр тепловых колебаний соединения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что колебания более тяжелых атомов меди и железа в исследованном квазикристалле в первом приближении можно рассматривать как квазилокальные моды в сильно модифицированной матрице алюминия. В свою очередь для атомов алюминия в квазикристаллах реализуются более жесткие силовые связи, чем это имеет место в чистом металле. Существенное различие парциальных спектров колебаний атомов меди и железа в i -AlCuFe при малом различии их масс служит указанием на то, что в структуре квазикристалла по крайней мере часть атомов этих металлов упорядоченно занимает разные позиции с различным ближайшим окружением и существенно отличающимися силовыми связями.

Авторы выражают благодарность А.В. Иродовой за полезные обсуждения структурных аспектов работы.

Список литературы

- [1] T. Klein, G. Pares, J.-B. Suck, G. Fourcaudot, F. Cyrot-Lackmann. *J. Non-Cryst. Sol.* **153/154**, 562 (1993).
- [2] J.-B. Suck. *J. Non-Cryst. Sol.* **153/154**, 573 (1993).
- [3] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, П.И. Солдатов. *ЖЭТФ* **101**, 2, 750 (1992).
- [4] V.F. Sears. *Neutron News* **3**, 3, 26 (1992).
- [5] Ю. Каган. *ЖЭТФ* **42**, 5, 1375 (1962).
- [6] R.A. Brand, A.-J. Dianoux, Y. Calvayrac. *Phys. Rev. B* **62**, 13, 8849 (2000).
- [7] В.Ф. Турчин. *Медленные нейтроны*. Госатомиздат, М. (1963).
- [8] В.С. Оскотский. *ФТТ* **9**, 2, 550 (1967).
- [9] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, D. Gratias. *Phys. Rev. B* **44**, 5, 2071 (1991).
- [10] J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. *J. Matter. Res.* **1**, 1, 13 (1986).