

ОСОБЕННОСТИ СИЛОВОГО МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КВАЗИКРИСТАЛЛЕ i -AlCuFe

*П. П. Паршин, М. Г. Землянов**

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

*Р. А. Бранд***

*Duisburg University
D-47048, Duisburg, Germany*

Поступила в редакцию 23 мая 2005 г.

Полученные ранее экспериментальные данные о парциальных спектрах тепловых колебаний, а также об атомной структуре и электронном строении икосаэдрических квазикристаллов i -AlCuFe используются для анализа роли атомов алюминия, меди и железа в межатомных взаимодействиях в этих квазикристаллах. Предложена физическая модель строения квазикристаллов i -AlCuFe, которая согласуется с имеющимися экспериментальными данными и дает качественное описание особенностей межатомного взаимодействия.

PACS: 63.22.+m, 63.50.+x, 63.90.+t

Интерес к исследованию квазикристаллов обусловлен уникальными свойствами этих соединений. Как правило, стабильные квазикристаллические фазы синтезируются в тройных системах металлических элементов с участием переходных металлов. В частности, типичным представителем икосаэдрических квазикристаллов (с осью симметрии пятого порядка) является сплав $Al_{0.62}Cu_{0.255}Fe_{0.125}$. Экспериментально установлено (см. работу [1] и приведенные в ней ссылки), что электрическое сопротивление квазикристаллов значительно (в ряде случаев на три порядка) выше, чем сопротивление составляющих их металлов. Теплопроводность и коэффициент теплового расширения квазикристаллов существенно ниже этих же характеристик, типичных для металлов. Уникальными являются оптические свойства квазикристаллов, для которых характерно селективное поглощение в различных участках спектра электромагнитного излучения. Установлено также, что коэффициент адгезии полярных жидкостей на поверхности квазикристаллов существенно ниже, чем на поверхности металлов или оксидов. Кроме того, поверхность квазикристаллов обладает суще-

ственно меньшим коэффициентом трения и высокой коррозионной стойкостью.

В самом общем виде атомную структуру квазикристаллов можно представить как сетку взаимопроникающих кластеров, диаметр которых составляет несколько межатомных расстояний, упакованных квазипериодически. В случае икосаэдрических квазикристаллов эти атомные кластеры строятся из оболочек в форме икосаэдра и додекаэдра, имеющих ось симметрии пятого порядка [2]. Наличие узких дифракционных максимумов в картинах электронной [3], рентгеновской [4] и нейтронной [5] дифракции на квазикристаллах свидетельствует о наличии в этих сплавах дальнего порядка в расположении атомов. В то же время пространственная периодичность отсутствует, поскольку она несовместима с наличием осей симметрии пятого и десятого порядков.

Необычные свойства квазикристаллических фаз, с одной стороны, делают их перспективными материалами для различных технических приложений, а с другой, — стимулируют экспериментаторов и теоретиков в их стремлении понять физическую природу свойств и выяснить условия возникновения и микроскопические причины стабильности этих соединений. Одна из возможностей на этом пути свя-

*E-mail: zeml@issph.kiae.ru

**R. A. Brand

зана с исследованием особенностей атомной динамики квазикристаллических сплавов. Прямым методом получения такой информации является неупругое рассеяние медленных нейтронов с применением техники изотопического контраста. В работе [6] нами было выполнено экспериментальное исследование неупругого рассеяния холодных нейтронов на образцах икосаэдрического квазикристалла с составом $\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.12.5}$, различавшихся изотопными составами по меди и железу. В результате впервые удалось непосредственно из экспериментальных данных, без использования каких-либо модельных представлений, восстановить парциальные спектры тепловых колебаний атомов меди, железа и алюминия в этом соединении. В данной работе с целью выяснения специфики силового межатомного взаимодействия в икосаэдрическом квазикристалле $i\text{-AlCuFe}$ проводится подробный анализ результатов, полученных в работе [6], совместно с данными независимых исследований.

Напомним основные результаты работы [6]. В парциальных спектрах колебаний атомов меди, железа и алюминия наблюдается целый ряд максимумов. Было установлено, что атомы меди и железа совершают колебания в основном в относительно узких диапазонах энергий вблизи соответственно 16 и 30 мэВ, а атомы алюминия — во всей разрешенной полосе энергий вплоть до 60 мэВ. Обнаружено, что спектр колебаний атомов меди заметно мягче спектра колебаний железа. Указанное различие спектров нельзя объяснить только различием атомных масс, поскольку массы атомов различаются примерно на 10 %, в то время как значения средних по спектру энергий колебаний — примерно на 40 %. Отсюда следует, что атомы меди в исследованном квазикристалле в среднем связаны слабее, чем атомы железа. Кроме того, плотность колебательных состояний меди, хотя и сосредоточена в основном вблизи энергии 16 мэВ, простирается и в область больших энергий вплоть до 60 мэВ. Основная полоса в спектре колебаний атомов железа имеет значительную ширину, заметно превышающую ширину основной полосы в спектре колебаний атомов меди. Следует отметить, что парциальные спектры колебаний атомов меди, железа и алюминия в исследованном квазикристалле существенно отличаются от спектров колебаний этих атомов в чистых металлах [7–9]. В частности, средние энергии колебаний атомов меди и железа в квазикристалле заметно ниже, чем в соответствующих металлах. В то же время граничная энергия спектра колебаний атомов алюминия в квазикристалле ($E_{max} \approx 60$ мэВ) заметно выше гра-

ничной энергии в случае металлического алюминия ($E_{max} = 40$ мэВ). Эти результаты указывают на то, что в квазикристалле для атомов алюминия реализуются более жесткие силовые связи, а для атомов железа и меди — более мягкие, чем в кристаллах каждого из этих металлов.

Для объяснения этих результатов можно привлечь информацию об атомной структуре и электронном строении квазикристаллов $i\text{-AlCuFe}$. Имеются данные, полученные методом спектроскопии края рентгеновского поглощения (EXAFS) для квазикристалла $i\text{-AlCuFe}$ [10] и кристаллической фазы 1/1 Al(Si)-Cu-Fe, аппроксимирующей этот квазикристалл [11], из которых следует, что средние окружения атомов меди и железа в $i\text{-AlCuFe}$ заметно различаются. В частности, в работе [10] показано, что ближайшее окружение железа характеризуется одной координационной сферой, заполненной атомами алюминия и меди, в то время как для атомов меди таких сфер две: ближайшая заполнена атомами железа, а следующая — атомами алюминия и меди. Кроме того, существует модель структуры и расположения атомов различных элементов, построенная на данных нейтронографического исследования монокристаллического образца квазикристалла $i\text{-AlCuFe}$ [12], согласно которой атомное строение сплава может быть представлено как сетка взаимопроникающих атомных кластеров. В каждом из этих кластеров атом меди окружен двенадцатью атомами алюминия, расположенными в узлах икосаэдра с радиусом $R_i = 2.75 \text{ \AA}$, и двадцатью атомами (примерно 10.5 атомов Al, 8.5 атомов Cu, 1 атом Fe), расположенными в узлах додекаэдра с радиусом $R_d = 4.07 \text{ \AA}$. Примерно половина вершин внешнего додекаэдра является общей для двух соседних кластеров. Сетка из этих атомных кластеров содержит около 80 % всех возможных атомных позиций. Остальные позиции находятся в кластерах другого типа, в которых атом железа окружен семью атомами, распределенными по узлам додекаэдра с радиусом $R_d = 2.51 \text{ \AA}$, вставленного в полностью заполненный икосаэдр с $R_i = 4.65 \text{ \AA}$. Согласно этой модели строения, в структуре квазикристалла $i\text{-AlCuFe}$ доступными являются три типа позиций для атомов меди, одиннадцать — для атомов алюминия и двадцать — для атомов железа.

На основе сказанного естественное объяснение получает различие спектров колебаний атомов меди и железа, поскольку значительное количество атомов меди находится в ином, по сравнению с железом, окружении и, следовательно, имеет другой набор силовых связей. Кроме того, находит свое объ-

Положения максимумов в парциальных спектрах колебаний атомов алюминия, меди и железа в квазикристалле *i*-AlCuFe

Атом	E_1 , мэВ	E_2 , мэВ	E_3 , мэВ	E_4 , мэВ
Al	7.8 ± 0.6	14.5 ± 0.3	25.3 ± 0.5	40.2 ± 0.8
Cu	7.2 ± 0.4	14.2 ± 0.1	22.1 ± 0.3	38.0 ± 1.8
Fe	9.8 ± 0.4	28.8 ± 0.4	—	—

яснение и значительная ширина основной полосы в спектре колебаний атомов железа — она обусловлена большим количеством вариантов расположения этих атомов с изменением ближайшего окружения и, соответственно, различием силового межатомного взаимодействия для атомов железа в каждой из возможных позиций.

Как отмечалось выше, в парциальных спектрах тепловых колебаний атомов меди, железа и алюминия, полученных в работе [6], наблюдаются максимумы, расположенные в широком интервале энергий. Каждый из этих спектров был аппроксимирован суперпозицией минимально возможного числа функций Гаусса

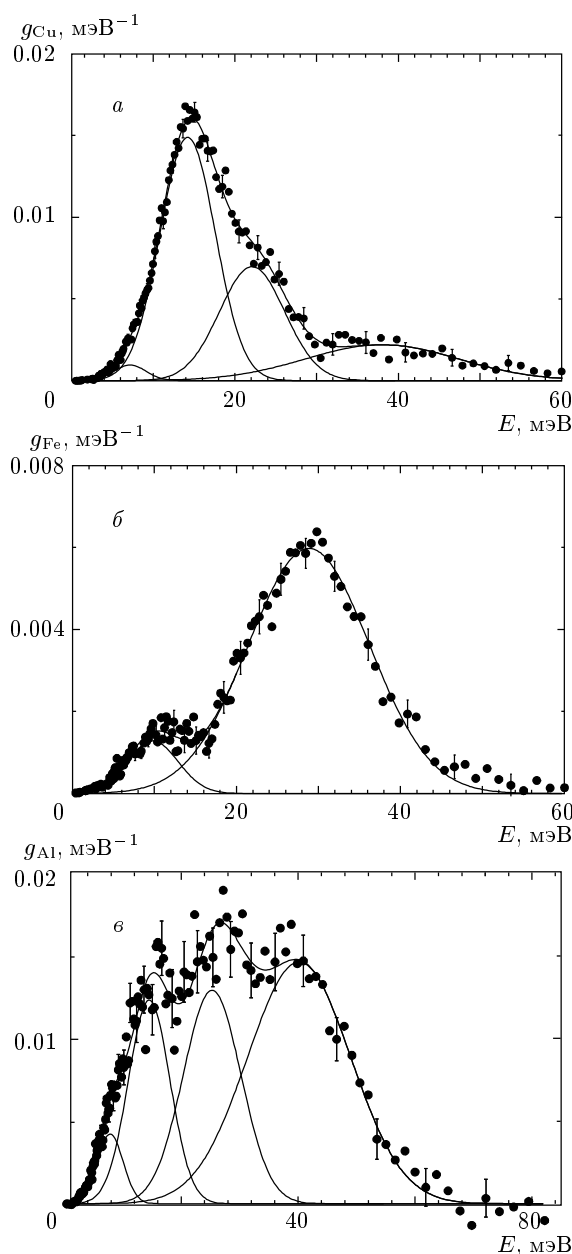
$$A \exp \left[- \left(\frac{E - E_c}{W} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где A , E_c и W — подгоночные параметры. Подгонка параметров функций Гаусса (1) проводилась методом наименьших квадратов по критерию χ^2 , который во всех случаях был близким к единице.

Результаты такого разделения экспериментально измеренных спектров на спектральные полосы приведены на рисунке, из которого видно, что спектры колебаний меди и алюминия состоят из четырех полос, а спектр колебаний железа — из двух. Обращает на себя внимание тот факт, что энергетические положения спектральных полос в парциальных спектрах колебаний атомов меди и алюминия с хорошей точностью совпадают (см. таблицу). В то же время отношение энергетических положений полос колебаний атомов железа ($E_1 = 9.8$ мэВ и $E_2 = 28.8$ мэВ) и алюминия ($E_2 = 14.5$ мэВ и $E_4 = 40.2$ мэВ) близко к корню из обратного отношения масс:

$$\frac{E_{Fe}}{E_{Al}} \approx \sqrt{\frac{M_{Al}}{M_{Fe}}} \approx 0.7.$$

Из сказанного можно сделать вывод, что между атомами алюминия и железа имеется силовая связь, более жесткая, чем та, которая реализуется



Парциальный спектр тепловых колебаний атомов меди (а), железа (б) и алюминия (в) в квазикристалле *i*-AlCuFe. Сплошные линии — разделение на спектральные полосы

в ГЦК-алюминии, и хорошо описываемая простейшей моделью взаимодействия ближайших соседей. Величина этой силовой связи изменяется в зависимости от локального окружения железа в двадцати возможных позициях и, по-видимому, слабо зависит от наличия в системе атомов меди. В свою очередь, колебания атомов меди можно рассматривать как квазилокальные моды в сильно модифицированной

матрице алюминия.

Электронное строение икосаэдрического сплава AlCuFe подробно исследовано в работе [13], в которой методом фотоэлектронной спектроскопии были получены данные о парциальных плотностях электронных состояний алюминия, меди и железа в валентной зоне. Из этих данных следует, что основная плотность состояний в d -зоне меди лежит в глубине валентной зоны, значительно ниже уровня Ферми. В то же время вблизи уровня Ферми имеет место сильное перекрытие s - и p -состояний алюминия с d -состояниями железа. Это приводит к хорошо известному для квазикристаллов и кристаллических аппроксимирующих фаз и экспериментально подтвержденному эффекту $s, p-d$ -гибридизации [14]. Часть валентных электронов алюминия уходит для заполнения d -зоны железа. Железо при этом выступает как элемент с эффективной отрицательной валентностью и образует жесткую ковалентную связь с алюминием [15]. С этих позиций находит естественное объяснение и более жесткий спектр колебаний атомов железа, чем атомов меди, а также и существенное увеличение граничной энергии спектра колебаний атомов алюминия по сравнению с кристаллическим ГЦК-алюминием.

Что касается меди, то она может занимать ограниченное число позиций и участвует в химической связи своим единственным валентным электроном, минимизируя электронную энергию системы [16, 17]. Атомы меди совершают колебания во всей полосе спектра, но с вероятностью, существенно зависящей от энергии. Максимальный вклад атомов меди в спектральное распределение тепловых колебаний квазикристалла приходится на энергию около 16 мэВ, тогда как при энергиях, больших 30 мэВ, вклад колебаний тяжелых атомов меди невелик. Фактически это означает, что медь можно рассматривать как тяжелую примесь в легкой матрице Al-Fe, которая в значительной мере подстраивается под силовое взаимодействие в матрице Al-Fe.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные результаты по парциальным спектрам колебаний атомов меди, железа и алюминия в икосаэдрическом квазикристалле i -AlCuFe хорошо согласуются со следующей физической моделью его строения. Имеется каркас из кластеров, образованных в основном атомами алюминия, существенно модифицированный и усиленный жесткими ковалентными связями с железом. Стабильность этой системы, с точки зрения правила Юм-Розери [17], обеспечивается добавлением атомов меди с ее единственным валентным электроном, которая, чтобы оказать ми-

нимальное воздействие на каркас Al-Fe, занимает очень ограниченное число позиций и подстраивается под силовое взаимодействие, сложившееся в матрице Al-Fe.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. Г. Ваксу за участие в обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-16448), Программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (грант № НШ-2037.2003.2) и Государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред» (направление «Нейтронные исследования конденсированных сред», госконтракт № 40.012.1.1.1148).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-M. Dubois, J. Phys.: Cond. Matter **13**, 7753 (2001).
2. D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiquandon, and A. Katz, Phys. Rev. B **63**, 024202 (2001).
3. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 20, 1951 (1984).
4. P. A. Bancel, P. A. Heiney, P. W. Stephens et al., Phys. Rev. Lett. **54**, 2422 (1985).
5. M. Quiquandon, R. Bellissent, Y. Calvayrac et al., J. Non-Cryst. Sol. **153/154**, 10 (1993).
6. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Машков и др., ФТТ **46**, 510 (2004).
7. E. C. Svensson, B. N. Brockhouse, and J. M. Rowe, Phys. Rev. **155**, 619 (1967).
8. V. J. Minkiewicz, G. Shirane, and R. Nathans, Phys. Rev. **162**, 528 (1967).
9. G. Gilat and R. M. Nicklow, Phys. Rev. **143**, 487 (1966).
10. А. П. Менушенков, Я. В. Ракшун, Д. С. Шайтура и др., Поверхность № 11, 66 (2003).
11. V. Simonet, F. Hippert, R. Brand et al., submitted to Phys. Rev. B **72**, 024214 (2005).
12. M. Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre et al., Phys. Rev. B **44**, 2071 (1991).
13. E. Belin and Z. Danhkaži, J. Non-Cryst. Sol. **153/154**, 298 (1993).
14. G. Trambly de Laissardière, D. Nguen Manh, L. Magaud et al., Phys. Rev. B **52**, 7920 (1995).
15. M. Krajčič and J. Hafner, J. Non-Cryst. Sol. **334/335**, 342 (2004).
16. V. G. Vaks, V. V. Kamyshenko, and G. D. Samolyuk, Phys. Lett. **132A**, 131 (1988).
17. A.-P. Tsai, J. Non-Cryst. Sol. **334/335**, 317 (2004).