

Инверсии знака носителей и знака изменения объема в квазикристаллических сплавах Al–Cu–Fe

А. Ф. Прекул, В. А. Казанцев, Н. Ю. Кузьмин, Н. И. Щеголихина

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 6 мая 2002 г.

Сообщаются новые результаты дилатометрических экспериментов с быстро закаленными квазикристаллическими сплавами Al–Cu–Fe в процессе их термического отжига. Установлено, что икосаэдрические (*I*) фазы с разным типом носителей имеют разные знаки изменений объема при упорядочении. Обнаруженный эффект служит прямым экспериментальным доказательством того, что структурные дефекты в икосаэдрических квазикристаллах являются электрически активными центрами.

PACS: 61.44.+p, 72.20.–i

Известно, что электронные свойства стабильных икосаэдрических квазикристаллов высоко чувствительны к структурному совершенству решетки. Природа этого явления до сих пор не ясна. В связи с этим ведется поиск эмпирических закономерностей, связывающих кинетические и термодинамические коэффициенты в экспериментах, где термическая обработка выступает в качестве параметра системы [1]. При проведении подобных экспериментов было замечено, что образцы быстро закаленных квазикристаллических сплавов увеличивают свой объем при высокотемпературном отжиге [2]. Изменение объема при структурных превращениях – явление нередкое и обнаруженный эффект вряд ли заслуживал особого внимания, если бы не одно обстоятельство.

При термическом упорядочении *I*-фаз резко уменьшается остаточная проводимость σ_0 образцов. Эффект этот различен в различных системах. В системе Al–Cu–V, например, σ_0 составляет около $5000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, в системе Al–Cu–Fe – около $100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, в системе Al–Pd–Re – около $10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Так вот, оказалось, что между изменением объема и величиной остаточной проводимости существует корреляция. Чем больше изменение объема при отжиге неупорядоченной фазы, тем ближе к точке перехода металл–изолятор оказывается состояние упорядоченной *I*-фазы. Поскольку величина σ_0 в квазикристаллах определяется в основном концентрацией металлических электронов, то ясно, что изменения объема каким-то достаточно прямым образом связаны с наличием свободных носителей и структурных дефектов одновременно.

В поисках ответа на вопрос о механизме взаимосвязи электронных и структурных (объемных) пре-

вращений мы обратили внимание на тот факт, что в стабильных *I*-фазах существует инверсия знака металлических носителей. В зависимости от содержания компонентов реализуются *I*-фазы либо *n*-типа (отрицательный эффект Холла), либо *p*-типа (положительный эффект Холла) [3, 4]. Если предположить, что наличие свободных носителей в квазикристаллах действительно связано с наличием дефектов, то относительно природы этой связи сразу возникает недвусмысленная аналогия с полупроводниками, когда собственные дефекты являются заряженными центрами. Изменяется количество таких центров, изменяется концентрация свободных электронов в зоне проводимости либо свободных дырок в валентной зоне. Объемные изменения при этом не только возможны, но и предсказуемы. Избыточный положительный заряд дефекта усиливает прямое кулоновское отталкивание атомов в области дефекта и вызывает локальное расширение решетки. Наоборот, избыточный отрицательный заряд дефекта ослабляет прямое кулоновское отталкивание атомов в области дефекта и вызывает локальное сжатие решетки. При достаточно большом количестве заряженных дефектов и при условии выраженной раскомпенсации естественно ожидать, что инверсия знака носителей может сопровождаться инверсией знака изменения макроскопических размеров образцов.

Мы решили проверить, не сопутствуют ли друг другу описанные выше инверсии в квазикристаллах. С этой целью мы приготовили сплавы Al–Cu–Fe следующих составов: $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{12.4}$, $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{62.3}\text{Cu}_{24.9}\text{Fe}_{12.8}$. Согласно данным [3], первые два сплава являются *I*-фазами *n*-типа, вторые два – *I*-фазами *p*-типа. Сплавы приготовлены в дуговой печи в атмосфере особо чистого

аргона из компонентов чистотой не хуже 99.99. Образцы получены следующим образом. Сначала сплавляли Cu и Fe, затем к этому сплаву добавляли Al. В целях гомогенизации слиток переплавляли пять раз с переворачиванием и экспозицией до 60 с. Затем навеску сплава расплавляли на плоском полу и плющили падающим медным блоком. Образцы в форме параллелепипедов $4 \times 4 \times 6$ мм вырезаны из полученной пластины электроискровым методом. Измерения выполнены на кварцевом dilatометре SINKU-RIKO. Опыт ставился следующим образом. Температура увеличивалась со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $700\text{--}750^\circ\text{C}$, удерживалась постоянной в течение 1 ч, после чего уменьшалась до комнатной температуры со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Показания dilatометра регистрировались непрерывно.

Результаты измерений показаны на рис.1. Легко видеть, что сплавы ведут себя не одинаково. Величина эффекта при температуре упорядочения в об-

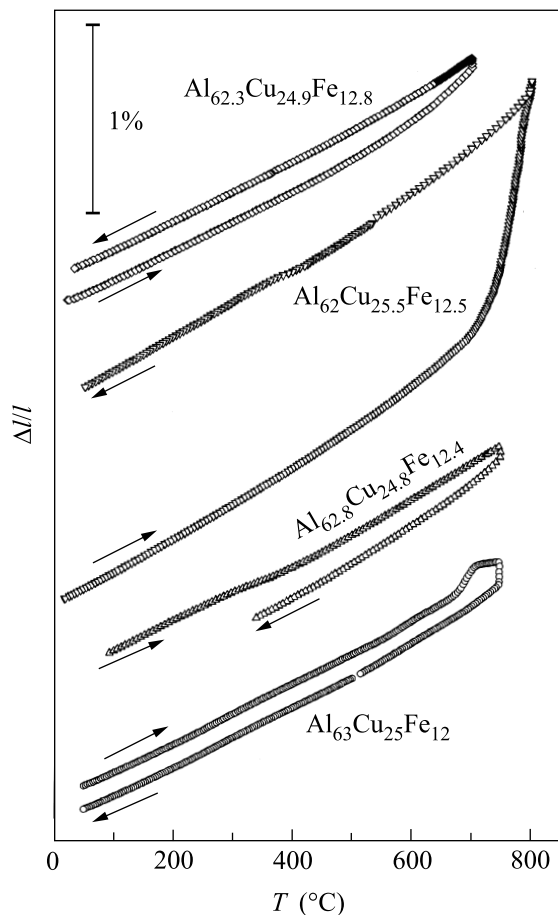


Рис.1. Влияние термообработки на линейные размеры образцов четырех закаленных сплавов

разцах разная, но не это сейчас главное. Нас интересует знак гистерезиса линейных размеров образцов

при возвращении в комнатную температуру. Видно, что в результате отжига в I -фазах p -типа произошло расширение, тогда как в I -фазах n -типа произошло сжатие исходного материала. Феноменологически это означает, что несовершенные I -фазы n -типа менее плотно упакованы, а несовершенные I -фазы p -типа более плотно упакованы, нежели совершенные фазы.

По логике эксперимента обнаруженный эффект с инверсией знака объемных изменений является прямым доказательством того, что структурные дефекты в икосаэдрических квазикристаллах являются электрически активными центрами. Из согласования знака металлических носителей и знака объемных изменений при изменении количества дефектов следует следующая их характеристика. Возникновение дефекта в I -фазах n -типа сопровождается переносом электронов из дефекта в зону проводимости. При этом дефект заряжается положительно и вызывает локальное расширение решетки. Возникновение дефекта в I -фазах p -типа сопровождается переносом электронов из валентной зоны в дефект. При этом в валентной зоне появляются свободные дырки, дефект заряжается отрицательно и вызывает локальное сжатие решетки. При отжиге, когда количество дефектов убывает, объем образцов соответственно уменьшается либо увеличивается до равновесного значения. Концентрация металлических носителей в обоих случаях убывает. При таком сценарии эволюции металлического состояния уровень Ферми дефектных I -фаз всегда находится либо вблизи дна почти пустой зоны проводимости, либо вблизи вершины почти заполненной валентной зоны. Соответственно, I -фазы, отличающиеся количеством дефектов и величиной σ_0 , образуют гомологический ряд состояний на переходе металл–изолятор по заполнению зоны.

В последнее десятилетие выполнено большое количество теоретических и экспериментальных исследований по электронной структуре стабильных икосаэдрических квазикристаллов. Удивительно, но вопрос этот остается открытым. Более того, возникли проблемы, которые, по признанию многих исследователей, стали вызовом и теории, и эксперименту [5]. В первую очередь это касается роли аперидичности. До сих пор не обнаружены физические свойства, которые можно было бы идентифицировать как обусловленные непосредственно аперидической структурой I -фаз. Называются две главные причины этого – незнание характера электронных состояний (распространенные, критические, локализованные) в идеальной аперидической решетке и незнание роли дефектов. В рамках традиционных зонных представле-

ний довольно подробно исследована полуметаллическая версия электронной структуры, где I -фаза рассматривается как двухзонный металл со слабым перекрытием зон. Показано, что в этом случае роль дефектов сводится к ограничению длины свободного пробега электронов межатомным расстоянием и к формированию псевдощели на уровне Ферми [6]. Полупроводниковая версия электронной структуры (приближение неперекрывающихся зон) также получила развитие для объяснения гигантского отрицательного температурного коэффициента сопротивления, необычных магнитных и оптических свойств квазикристаллов [7–9]. Роль дефектов в этом подходе до сих пор определить не удавалось. В настоящей работе, насколько нам известно, это сделано впервые. Роль дефектов в квазикристаллах оказалась противоположной их роли в металлических системах. Ясно, что понимание многих особенностей физических свойств может претерпеть существенные изменения. В качестве примера рассмотрим юри-подобную составляющую магнитной восприимчивости при низких температурах.

В целом, данные магнитных экспериментов свидетельствуют о том, что атомы компонентов высоко совершенных I -фаз Al-Cu-Fe не имеют локализованных моментов, то есть находятся в состоянии с нулевым спином [10]. Поэтому ранее юри-подобная составляющая связывалась нами с наличием неконтролируемых примесей, либо посторонних фаз [11]. Теперь появилась возможность думать, что ненулевой спин связан с электронными конфигурациями собственных атомов сплава в дефекте. Стало быть, постоянная Кюри может быть мерой концентрации этих дефектов и, что наиболее интересно, мерой концентрации свободных носителей. По данным работы [11], где температурные зависимости электропроводности и магнитной восприимчивости изучены при нескольких режимах термообработки быстрозакаленного сплава $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, мы проверили это предположение и результат этой проверки показан на рис.2. Как видно, зависимость близка к линейной. Это удивительно, поскольку линейную связь можно ожидать только в случае, если все дефекты строго одинаковы. В квазикристаллах полная идентичность дефектов вряд ли возможна, поскольку икосаэдрическая решетка не имеет эквивалентных позиций [5].

Дальнейшее подтверждение и развитие идеи о заряженных дефектах икосаэдрической решетки возможно разными экспериментами, прямыми и косвенными. Структурный эксперимент может состоять в изучении зависимости межплоскостных расстояний от степени совершенства решетки в I -фазах

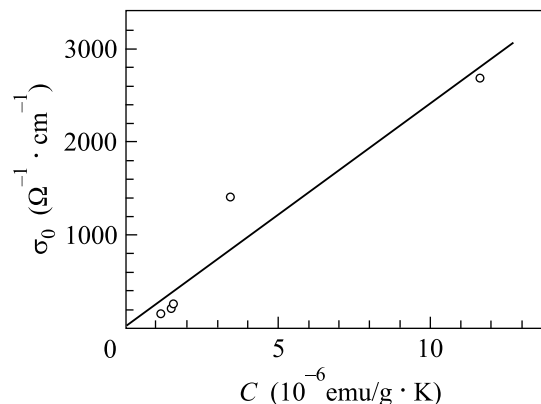


Рис.2. Соотношение константы Кюри C и остаточной проводимости σ_0 в сплаве $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ на различных стадиях структурной релаксации

n - и p -типов с целью обнаружения инверсии знака этих изменений. Насколько нам известно, такие исследования до сих пор не проводились. Спектроскопическими методами можно исследовать изменение зарядового состояния части атомов в зависимости от степени совершенства решетки. Из косвенных экспериментов показательным было бы обнаружение разных знаков влияния гидростатического давления на остаточную проводимость в I -фазах n - и p -типов. Наконец, разные знаки изменений объема при упорядочении могут вызывать морфологические различия образцов I -фаз n - и p -типов. Например, на поверхности [12, 13] и в теле [14] некоторых стабильных I -фаз, по не известным пока причинам, образуются граненые пустоты (faceted voids). Фаза $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, где это явление наблюдалось и подробно исследовалось, согласно приведенным выше данным, имеет положительный знак эффекта Холла и увеличивает свой объем при упорядочении. В другой фазе, $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$, где это явление также наблюдается, знак эффекта Холла не известен, но известно, что объем этой фазы при упорядочении увеличивается [13]. Если эффект граненых пустот имеет “зарядовую” природу, то можно ожидать, что он будет наблюдаться преимущественно в I -фазах p -типа.

Авторы выражают благодарность М. И. Куркину за постоянный интерес к работе и за идею учесть возможную роль кулоновского взаимодействия при наличии заряженных дефектов. Мы благодарим также В. Дмитриенко (Институт кристаллографии, Москва) и Ю. Хартвига (J. Hartwig, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) за полезную информацию и обсуждение вопроса об особенностях формирования и морфологии икосаэдрических фаз.

1. R. Haberkern and G. Fritsch, in *Proc. 5th Int. Conf. on Quasicrystals*, 1995, Avignon, World Scientific, Singapore, p. 460.
2. А. Ф. Прекул, В. А. Казанцев, Н. Ю. Кузьмин и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 190 (1998).
3. P. Lindqvist, C. Berger, T. Klein et al., *Phys. Rev.* **B48**, 630 (1993).
4. R. Haberkern, K. Khedhri, C. Madel et al., *Mat. Sci. Eng.* **294-296**, 475 (2000).
5. Z. M. Stadnik, *Springer Ser. Solid-State Sci.* **257-293**, 126 (1999).
6. U. Mizutani, *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 4609 (1998).
7. D. N. Basov, F. S. Pierce, P. Volkov et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1865 (1994).
8. А. Ф. Прекул, Л. В. Номерованная, А. Б. Рольщиков и др., *ФММ* **82**, 75 (1996).
9. A. F. Prekul, N. Yu. Kuzmin, and N. I. Shchegolikhina, *Mat. Sci. Eng.* **294-296**, 527 (2000).
10. S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa, and Y. Fukano, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 6893 (1989).
11. A. F. Prekul, N. Yu. Kuzmin, and N. I. Shchegolikhina, in *Proc. Inter. Conf. "Aperiodic Structures-2001"*, 2001, Krakow, p. 138.
12. M. Audier, P. Guyot, and Y. Brechet, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 55 (1990).
13. C. Beeli, T. Godecke, and R. Luck, in *Proc. 6th Inter. Con. on Quasicrystals*, 1997, Tokyo, Japan, p. 55.
14. L. Mancini, E. Reinier, P. Cloetens et al., *Philos. Mag.* **A78**, 1175 (1998).