

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАЗИКРИСТАЛЛА СИСТЕМЫ Al-Pd-Mn

А.А.Ремпель<sup>1)</sup>, С.З.Назарова, А.И.Гусев<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН  
620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 6 июля 2000 г.

В интервале температур от 4 до 1100 К измерена магнитная восприимчивость монокристаллического икосаэдрического квазикристалла  $Al_{70.2}Pd_{21.3}Mn_{8.5}$ . Показано, что восприимчивость квазикристалла включает температурно-независимый диамагнитный вклад и температурно-зависимый парамагнитный вклад Кюри и парамагнитный вклад Паули для электронной системы с энергетической щелью. Анализ низкотемпературной восприимчивости обнаружил наличие в квазикристалле при 4 К около 0.008% ионов с магнитным моментом  $4\mu_B$ . Предположено, что ионы с нескомпенсированным магнитным моментом появляются вблизи структурных вакансий в решетке квазикристалла. Оценены ширина энергетической щели  $\Delta = 0.64$  эВ между валентной зоной и зоной проводимости и эффективная масса носителей заряда, равная примерно 70 массам электрона.

PACS: 61.44.+p; 75.20.-g

С момента экспериментального обнаружения квазикристаллического состояния твердого тела [1] оно постоянно привлекает исследователей. Структура квазикристаллов не имеет трансляционной симметрии [2], и поэтому они обладают необычными механическими, электрическими [3, 4] и магнитными [4, 5] свойствами. Ключом к пониманию стабильности квазикристаллов является выяснение роли атомных дефектов (вакансии в разных подрешетках, свободные объемы, вакансионные кластеры) в их структуре [6] и свойствах. Заметное влияние на свойства квазикристаллов оказывают примесные дефекты.

Магнитные свойства и электронная структура квазикристаллов как нового класса веществ до сих пор однозначно не определены. Актуальными остаются вопросы о том, к какому типу проводников (металлы или полупроводники) и магнетиков относятся квазикристаллы, каким образом отсутствие трансляционной симметрии кристаллической структуры, наличие осей симметрии 5-го порядка и размытой в связи с этим поверхности Ферми отражается на электронной структуре квазикристаллов. Для ответа на эти вопросы полезны исследования магнитных свойств особо чистых и бездефектных монокристаллических квазикристаллов. Стабильные икосаэдрические фазы обнаружены в нескольких тройных системах алюминия с такими элементами как Cu, Fe, Ru, Pd, Re, Mn и Si.

В связи с этим в настоящей работе изучена магнитная восприимчивость  $\chi$  высокочистого монокристаллического образца квазикристалла  $Al_{70.2}Pd_{21.3}Mn_{8.5}$  с икосаэдрической структурой, которая удовлетворительно описывается модельной структурой Бодарда [7]. Монокристалл  $Al_{70.2}Pd_{21.3}Mn_{8.5}$  с минимальным содержанием примесей, не превышающим 1 ат.%, и пористостью менее 5% выращен методом Чохральского в Institut für Festkörperforschung (Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany).

<sup>1)</sup> e-mail: rempel@ihim.uran.ru, gusev@ihim.uran.ru

Магнитные измерения в интервале температур 4-300 К выполнены на вибромагнитометре MPMS-XL-5 Quantum Design, а при температуре от 300 до 1000 К восприимчивость измеряли методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикали. Низкотемпературные измерения проводили в магнитных полях до 50 кЭ с ориентацией оси второго порядка монокристалла вдоль и перпендикулярно направлению поля. При температуре выше 300 К магнитную восприимчивость  $\chi$  измеряли в полях от 7.2 до 8.8 кЭ на порошке того же самого монокристалла.

На рис.1 для температуры 300 К показаны результаты измерений намагниченности  $\sigma$  при разной ориентации монокристалла  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  относительно направления магнитного поля. Изменение ориентации оси 2-го порядка монокристалла с параллельной направлению поля  $H$  на перпендикулярную приводит к слабому изменению величины восприимчивости от  $-0.39 \cdot 10^{-6}$  до  $-0.37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Ранее анизотропию магнитной восприимчивости монокристаллического квазикристалла  $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21.1}\text{Mn}_{8.4}$ , состав которого близок к исследованному нами, наблюдали авторы [8]. При температуре 200 К восприимчивость монокристалла с ориентацией параллельно полю  $H$  оси 2-го и 5-го порядков составила  $-0.15 \cdot 10^{-6}$  и  $+0.16 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, измерения обнаружили слабую кристаллографическую анизотропию восприимчивости монокристаллического квазикристалла  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ . На последующих рисунках все результаты измерений приведены для случая, когда ось второго порядка монокристалла совпадает с направлением поля.

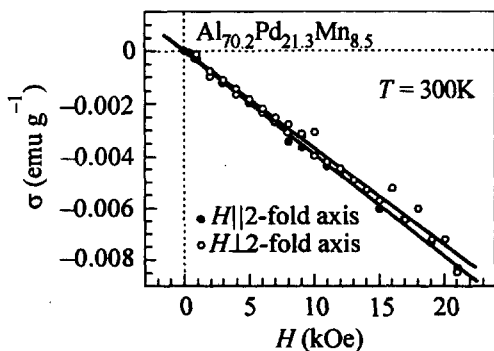


Рис.1. Разный наклон зависимостей  $\sigma(H)$  при ориентации оси 2-го порядка квазикристалла параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля  $H$  свидетельствует о небольшой анизотропии намагниченности квазикристалла

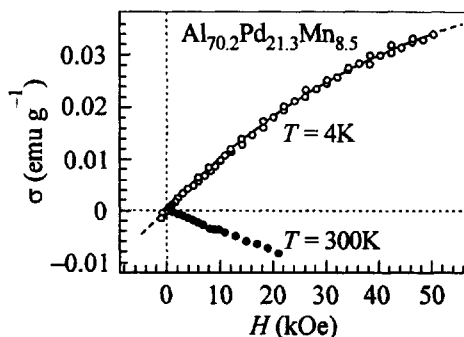


Рис.2. Зависимость намагниченности  $\sigma$  квазикристалла  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  от напряженности  $H$  магнитного поля при 4 и 300 К. Нелинейный характер зависимости  $\sigma(H)$ , измеренной при температуре 4 К в полях  $H > 20$  кЭ, обусловлен криомагнитной аномалией. Сплошная линия – аппроксимация зависимости  $\sigma(H)$  функцией (2). Относительная концентрация  $n$  ионов, обладающих магнитным моментом  $\sim 4\mu_B$ , равна  $8.1 \cdot 10^{-5}$

Измерения показали, что на температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  явно выделяются два участка с противоположным изменением восприимчивости как функции температуры. Резкое убывание восприимчивости на низкотемпературном (при  $T < 300$  К) участке характерно для парамагнитной составляющей типа Кюри  $\chi = C/T$ .

Рассмотрим более подробно низкотемпературный участок зависимости  $\chi(T)$ . Часто при интерпретации магнитных измерений наличие низкотемпературного парамагнитного "хвоста" объясняют наличием ферромагнитных примесей. Для выяснения того, имеются ли в образце ферромагнитные примеси, мы измерили зависимость намагниченности  $\sigma$  от напряженности  $H$  магнитного поля. Измерения показали, что квазикристалл не обладает остаточной намагниченностью, так как функции  $\sigma(H)$ , построенные для разных температур, проходят через начало координат (рис.2). Это свидетельствует об отсутствии в изученном образце ферромагнитных примесей, поэтому обнаруженная в восприимчивости парамагнитная составляющая типа Кюри обусловлена, скорее всего, особенностями структуры квазикристалла.

Наблюдаемая нелинейность зависимости  $\sigma(H)$ , измеренной при 4 К в полях с напряженностью более 20 кЭ, связана с приближением намагниченности к насыщению, то есть с криомагнитной аномалией. Без учета пространственного квантования и взаимодействия атомов намагниченность единицы объема описывается зависимостью [9]

$$\sigma_V(H) = Nn\mu L(\mu H/k_B T), \quad (1)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема;  $n$  – относительная концентрация атомов, обладающих магнитным моментом;  $\mu = p\mu_B$  – магнитный момент;  $L(x) = (\text{cth}x - 1/x)$  – функция Ланжевена. Легко видеть, что при низкой температуре и в сильных полях, когда  $\mu H \gg k_B T$ , функция Ланжевена  $L(x) \rightarrow 1$ , вследствие чего намагниченность  $\sigma_V$  выходит на насыщение. С учетом того, что  $N = N_A \rho / M$  ( $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность;  $M$  – молекулярная масса) и измеренная намагниченность единицы массы равна  $\sigma = \sigma_V / \rho$ , выражение (1) можно преобразовать к виду, описывающему намагниченность единицы массы:

$$\sigma(H) = (N_A / M) n p \mu_B L(p \mu_B H / k_B T). \quad (2)$$

При расчете параметров функции (2) в измеренную намагниченность вводили поправку на температурно-независимый диамагнитный вклад, поэтому в правой части функции (2) учитывали дополнительное слагаемое  $\chi_0 H$ . Выполненный расчет показал, что экспериментальная зависимость  $\sigma(H)$  для  $T = 4$  К хорошо описывается функцией (2) с параметрами  $p = 3.99$  и  $n = 8.1 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, при температуре 4 К около 0.008% всех атомов в квазикристалле обладают нескомпенсированным магнитным моментом, равным приблизительно  $4\mu_B$ . Такая величина магнитного момента наиболее соответствует иону  $Mn^{4+}$  [9] и может быть связана с нескомпенсированным магнитным моментом тех атомов Mn, которые находятся вблизи дефектов кристаллической структуры или в узлах кристаллической решетки, принадлежащих атомам другого сорта. С учетом содержания Mn в квазикристалле, при 4 К магнитный момент  $4\mu_B$  имеет один атом марганца из 1000. Наличие атомных дефектов в решетке изученного квазикристалла подтверждается экспериментами по аннигиляции позитронов [6]. Действительно, измеренное время жизни позитронов  $214 \pm 4$  пс свидетельствует о наличии в квазикристалле структурных вакансий, то есть незанятых атомами узлов решетки.

Изменение магнитной восприимчивости квазикристалла при температуре ниже 300 К показано на рис.3. Измеренная зависимость  $\chi(T)$  хорошо описывается функцией Кюри с температурно-независимым диамагнитным вкладом. При температуре ниже 30 К наблюдается меньший, чем следует из закона Кюри, рост восприимчи-

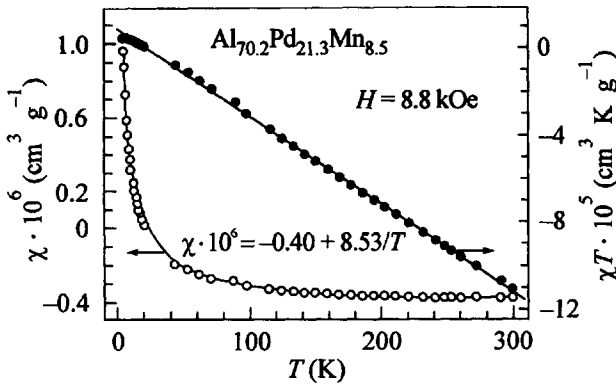


Рис.3. Низкотемпературная магнитная восприимчивость  $\chi$  монокристаллического квазикристалла  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ . Нелинейность зависимости  $\chi T$  при температуре ниже 30 К обусловлена криомагнитной аномалией. Измерения выполнены в поле  $H = 8.8 \text{ кЭ}$

вости. Это отклонение связано с описанной криомагнитной аномалией. В интервале температур от 4 до 20 К константа Кюри  $C$  равна  $5.13 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$ , а для более широкого и высокотемпературного интервала 20 – 300 К  $C = 8.53 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$ . Для интервала температур 4 – 300 К константа Кюри  $C$  равна  $8.03 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Общий вид зависимости  $\chi(T)$  в интервале температур от 4 до 1000 К, измеренной в поле  $H = 8.8 \text{ кЭ}$ , изображен на рис.4. Второй участок зависимости  $\chi(T)$  соответ-

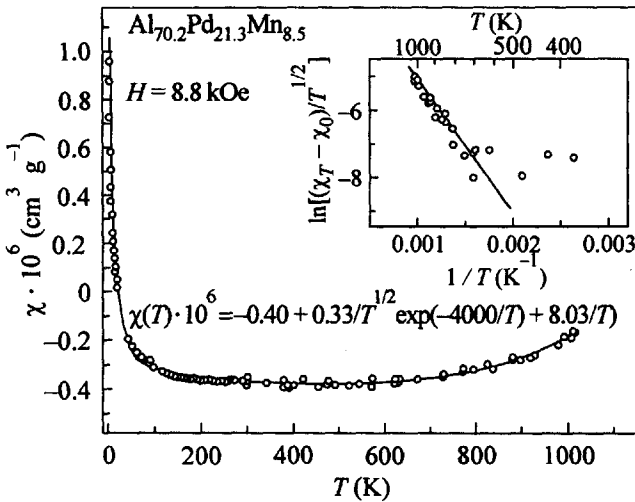


Рис.4. Изменение магнитной восприимчивости квазикристалла  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  в области температур от 4 до 1000 К. На вставке приведена зависимость высокотемпературной восприимчивости от  $1/T$ . Аппроксимация зависимости  $\chi(T)$  функцией (5) показана сплошной линией

ствует температурам выше 300 К. Для этого участка характерен нелинейный рост восприимчивости, что означает усиление парамагнетизма системы с ростом температуры. Численный анализ показал, что в интервале температур 300 – 1000 К магнитная восприимчивость  $\chi(T) \propto T^{1/2} \exp(-B/T)$ . Зависимость такого вида характерна для полупроводников, когда термически активированные носители заряда образуют невырожденный электронный газ и подчиняются статистике Больцмана. Согласно [9, 10], в этом случае концентрация электронов в полосе проводимости описывается функцией

$$n_e = 2(m^*)^{3/2} (k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \exp(-\Delta / 2k_B T), \quad (3)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона;  $\Delta$  – ширина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Тогда в соответствии с формулой Кюри  $\chi_p(T) = n_e(\mu_B)^2/k_B T$  часть магнитной восприимчивости, зависящая от температуры, будет иметь парамагнитную составляющую вида

$$\chi_p(T) = 2(m^*/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2 T^{1/2} \exp(-\Delta/2k_B T) \equiv AT^{1/2} \exp(-B/T), \quad (4)$$

где  $A = 2(m_0/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2 q^{3/2} = 3.008 \cdot 10^{-9} q^{3/2} [\text{K}^{-1/2}]$ ;  $q = m^*/m_0$ ;  $m_0$  – масса электрона;  $B = \Delta/2k_B$ . Заметим, что формула (4) описывает безразмерную восприимчивость единицы объема. С учетом отмеченных особенностей зависимости  $\chi(T)$  измеренная массовая восприимчивость квазикристалла во всем исследованном температурном интервале от 4 до 1000 К была аппроксимирована функцией

$$\chi(T) = \chi_0 + A_m T^{1/2} \exp(-B/T) + C/T, \quad (5)$$

учитывающей температурно-независимый вклад  $\chi_0$ , температурно-зависимый парамагнитный вклад Паули для электронной системы с энергетической щелью и парамагнитный вклад Кюри. Коэффициент  $A_m = A/\rho$ , где  $\rho = 5.37 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  – плотность квазикристалла  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ .

Температурно-независимый вклад  $\chi_0 = -0.40 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  функции (5) является диамагнитным и определяется диамагнетизмом атомных остовов Al, Pd, и Mn.

Эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$ , соответствующий константе Кюри  $C = 5.13 - 8.53 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$  и вычисленный с учетом плотности квазикристалла, равен всего лишь  $\sim 0.04 - 0.06 \mu_B$ . Этот магнитный момент является результатом усреднения по всем атомам квазикристалла. Поскольку относительная концентрация магнитных ионов  $n = 8.1 \cdot 10^{-5}$ , то с ее учетом величина магнитного момента, определенная из константы Кюри  $C = 5.13 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$  для области низких температур, равна  $\sim 4.8 \mu_B$ . Таким образом, результаты обработки полевой и температурной зависимостей восприимчивости неплохо согласуются между собой.

Коэффициент  $A_m$  зависимости (5) равен  $0.33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1/2}$ . Абсолютную эффективную массу носителей можно оценить по формуле

$$m^* = (2A^2)^{1/3} \pi \hbar^2 (k_B \mu_B^4)^{-1/3} \equiv [2(A_m \rho)^2]^{1/3} \pi \hbar^2 (k_B \mu_B^4)^{-1/3} \quad (6)$$

или через массу  $m_0$  электрона:

$$m^* = 4.799 \cdot 10^5 A^{2/3} m_0 \equiv 4.799 \cdot 10^5 (A_m \rho)^{2/3} m_0, \quad (7)$$

используя величину коэффициента  $A = A_m \rho$ . Оценка показала, что эффективная масса достаточно велика и составляет  $\sim 70 m_0$ . Большая эффективная масса электронов подтверждает правомерность использования классической статистики Больцмана для описания невырожденного электронного газа. Величина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости мала и равна  $\Delta = 2k_B B = 0.64 \text{ эВ}$ . Совокупность полученных данных позволяет рассматривать исследованный квазикристалл  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  как узкощелевой полупроводник.

Таким образом, в настоящей работе установлено наличие в квазикристалле структурных дефектов. Это может приводить к появлению примесных уровней в запрещенной зоне. В частности, предположение о тонкой структуре запрещенной зоны высказано в работе [11] на основе значительного разброса точек зависимости

$\ln[(\chi_T - \chi_0)/T^{1/2}]$  от  $1/T$ , полученной при измерении магнитной восприимчивости квазикристалла  $\text{Al}_{62.0}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  при  $T < 50$  К. Авторы [11] предположили, что параметр активации носителей вблизи уровня Ферми в слое 0.1 эВ принимает ряд дискретных значений с расстоянием между ними в несколько десятков мэВ. Однако в настоящей работе кривая зависимости  $\ln[(\chi_T - \chi_0)/T^{1/2}]$  от  $1/T$  является гладкой (некоторый разброс точек наблюдается только при высокой температуре около 400 К) и поэтому о тонкой структуре щели говорить нельзя. Для исследования примесных уровней или тонкой структуры щели необходимы спектроскопические измерения.

Авторы благодарят Н.-Е. Schaefer'a за обсуждение результатов, В. Grushko за предоставление образца и А. В. Королева за помощь в проведении эксперимента.

- 
1. D. Shechtman, I. Blech, J. Cahn, and D. Gratias, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
  2. D. Shechtman and I. Blech, *Metal. Trans.* **16A**, 1005 (1985).
  3. S. L. Poon, *Adv. Physics* **41**, 303 (1992).
  4. *Lectures on Quasicrystals*, Eds. F. Hippert and D. Gratias, Les Ulis (France): Les Editions de Physique, 1994.
  5. R. Bellissent, F. Hippert, P. Monod, and F. Vigneron, *Phys. Rev.* **B36**, 5540 (1987).
  6. F. Baier, A. Rempel, R. Würschum, and H.-E. Schaefer, in *Quasicrystals at Strasbourg (1-3 April 1998 Joint Colloquium of GDR-CINQ and SPQK*, Strasbourg, Universite L. Pasteur, 1998, p.18.
  7. M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 10149 (1992).
  8. M. Rodmar, M. Ahlgren, C. Berger et al., *Czechoslovak. J. Phys.* **46** (suppl.S5), 2703 (1996).
  9. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва, 1971.
  10. J. S. Blakemore, *Solid State Physics*, Cambridge, Cambridge University Press, 1985.
  11. А. Ф. Прекул, Н. Ю. Кузьмин, Н. И. Щеголихина, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 206 (1999).