

Локальный структурный переход кристалл–квазикристалл в Al-Cu-Fe

А. П. Менушенков¹⁾, Я. В. Ракшун⁺, М. Н. Михеева*, К. В. Клементьев[□], А. А. Теплов*, А. М. Брызкало*

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), 115409 Москва, Россия

⁺ Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

* Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

□ HASYLAB, DESY, D-22607 Hamburg, Germany

Поступила в редакцию 4 апреля 2005 г.

С помощью совместного анализа дальней (EXAFS) и ближней (XANES) тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения исследован процесс перестройки локального окружения меди и железа в тройном сплаве $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ при переходе из кристаллической в квазикристаллическую фазу. Установлено, что ближайшее окружение меди сохраняет симметрию, характерную для кристалла, однако разворот и небольшие смещения атомов медной матрицы приводят к значительной перестройке атомов алюминия вокруг железа. В результате вокруг атомов железа формируются икосаэдрические кластеры с пентагональной симметрией и нарушение трансляционной симметрии сопровождается переходом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ в квазикристаллическое состояние.

PACS: 61.10.Ht, 61.44.Br

Квазикристаллы (квазипериодические кристаллы) образуют новый класс твердых тел, свойства которых не укладываются в рамки классической кристаллографии [1]. По степени и характеру упорядочения они занимают место между аморфными и кристаллическими материалами: при отсутствии трансляционной симметрии в них сохраняется дальний порядок в пространственном расположении атомов. Несмотря на то, что все компоненты квазикристаллов являются хорошими металлами, плотность электронных состояний на уровне Ферми имеет особенность типа псевдощели, а удельное сопротивление квазикристаллической фазы более чем на порядок превышает сопротивление сплавов как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях вследствие локализации электронов на устойчивых конфигурациях атомов (кластерах), служащих глубокими потенциальными ямами-ловушками для валентных электронов [2]. Симметрия кластеров, в частности пентагональная, заметно отличается от симметрии матрицы, что свидетельствует о формировании нового ближнего порядка [3]. Процессы локального упорядочения атомов при переходе от кристаллического к квазикристаллическому состоянию до конца не изучены. Это прежде всего связано со слабой чувствительностью “интегральных” мето-

дов — рентгеноструктурного анализа и нейтронного рассеяния — к особенностям локальной структуры. Очевидные преимущества рентгеновской спектроскопии поглощения для исследования локального упорядочения структуры в квазикристаллах до настоящего времени использованы недостаточно.

Для восполнения указанных пробелов в настоящей работе с помощью совместного анализа дальней (EXAFS) и ближней (околопороговой) (XANES) тонкой структур рентгеновских спектров поглощения проведено сравнительное исследование квазикристаллической и кристаллической фаз Al-Cu-Fe одинакового стехиометрического состава с целью установления локального механизма перехода из кристаллического в квазикристаллическое состояние. Комбинация двух указанных методов позволила не только определить координационные числа, расстояния и тип атомов ближайшего окружения меди и железа в квазикристалле, но и уточнить характер (симметрию) их взаимного расположения.

Квазикристаллические образцы $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ синтезировались путем смешивания порошков электролитически чистых металлов и термической обработки просушенной шихты в вакууме при температуре 800 °С в течение 2 ч. Образцы кристалла-префазы получались в результате термической обработки в вакууме при температуре 500 °С в течение 20 мин. Согласно рентгеноструктурному анализу, более 95% в

¹⁾ e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

квазикристаллических образцах составляла икосаэдрическая структура ($i2213$), а в образцах кристалла префазы – тетрагональная омега-фаза ($\omega2213$).

XAFS-измерения проводились выше K -краев поглощения меди (8978.7 эВ) и железа (7111.3 эВ) на станции E-4 синхротронного центра HASYLAB, DESY. Использование двухкристального монохроматора Si(111) обеспечивало энергетическое разрешение ~ 1.2 эВ в области K -Cu и ~ 1.0 эВ в области K -Fe края поглощения. Температура в интервале 20–300 К регулировалась с помощью прокачанного гелиевого криостата и поддерживалась со стабильностью не хуже 1 К. Обработка EXAFS-спектров проводилась с использованием программных комплексов VIPER [4] и IFEFFIT [5] согласно стандартной процедуре выделения и фурье-анализа EXAFS-функции:

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_n \frac{1}{kR_n^2} N_n |f_n(\pi, k)| \times \sin(2kR_n + 2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)) e^{-2\sigma_n^2 k^2}, \quad (1)$$

где N_n – координационное число, R_n – средний радиус n -й координационной сферы, σ_n^2 – среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от его среднего значения, называемое фактором Дебая–Валлера. Масштабный множитель S_0^2 учитывает влияние многоэлектронных эффектов. Амплитуды $f_n(\pi, k)$ и фазы обратного рассеяния $2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)$ рассчитывались по программе FEFF-8.20 [6].

Использование специальной процедуры регистрации спектров, позволяющей увеличивать время сбора информации с ростом волнового вектора фотоэлектрона $\sim k^2$, наряду с проведением измерений при низких температурах, обеспечило высокое отношение сигнал-шум вплоть до $k \approx 16 \text{ \AA}^{-1}$ (см. рис.1а и 2а). Это существенно повысило достоверность извлекаемых из EXAFS-анализа данных в сравнении с опубликованными ранее [7, 8], полученными при анализе более коротких спектров до 12 \AA^{-1} .

На рис.1 и 2 представлены экспериментальные EXAFS-функции $\chi(k)k^2$, измеренные при $T = 20$ К выше K -края поглощения меди и железа, а также модули фурье-преобразования $|F(R)|$ EXAFS-функций кристалла и квазикристалла. Отметим, что положение максимумов $|F(R)|$ отличается от реального положения атомов вследствие сдвига фаз обратного рассеяния фотоэлектронов (1). Истинные межатомные расстояния извлекаются с помощью моделирования экспериментальных EXAFS-функций. Результаты EXAFS-анализа сведены в таблицу. Идентификация основных пиков $|F(R)|$ для кристаллической и квазикристаллической фаз проведена на основе дан-

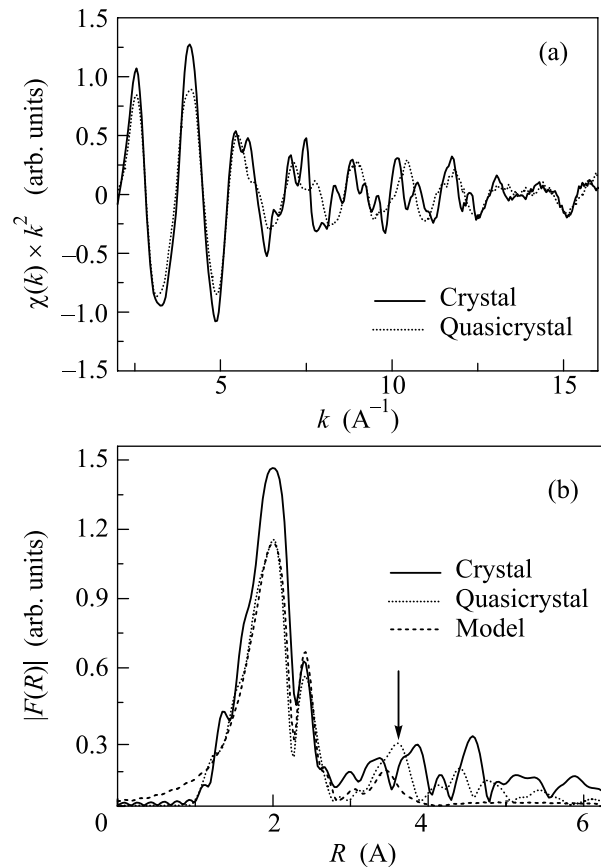


Рис.1. Экспериментальная EXAFS-функция $\chi(k)k^2$, измеренная выше K -Cu края поглощения при 20 К (а) и модуль ее фурье-преобразования $|F(R)|$ (б). Сплошная кривая соответствует кристаллу $\omega2213$, точечная кривая – квазикристаллу $i2213$, пунктир – результат моделирования для квазикристалла

ных рентгеноструктурного анализа, который показал, что структура префазы $\omega2213$ близка к структуре $P4/mnc$ хорошо изученного (см., например, [9, 10]) кристалла-аналога Al_7Cu_2Fe .

Из рис.1 видно, что как EXAFS-функции кристалла и квазикристалла, измеренные выше K -края меди, так и модули их фурье-преобразования достаточно близко повторяют друг друга. Уменьшение амплитуды максимумов $|F(R)|$ квазикристаллического образца в области 1.0–2.8 Å обусловлено некоторым разупорядочением структуры ближайшего окружения меди. Более далекая область до ~ 3.5 –4.1 Å различается существенно, однако основные особенности повторяются с некоторым сдвигом соответствующих пиков в сторону меньших расстояний.

Анализ спектров показал, что локальное окружение меди в квазикристалле достаточно хорошо описывается моделью, использующей параметры окружения в кристалле-префазе при фиксированных зна-

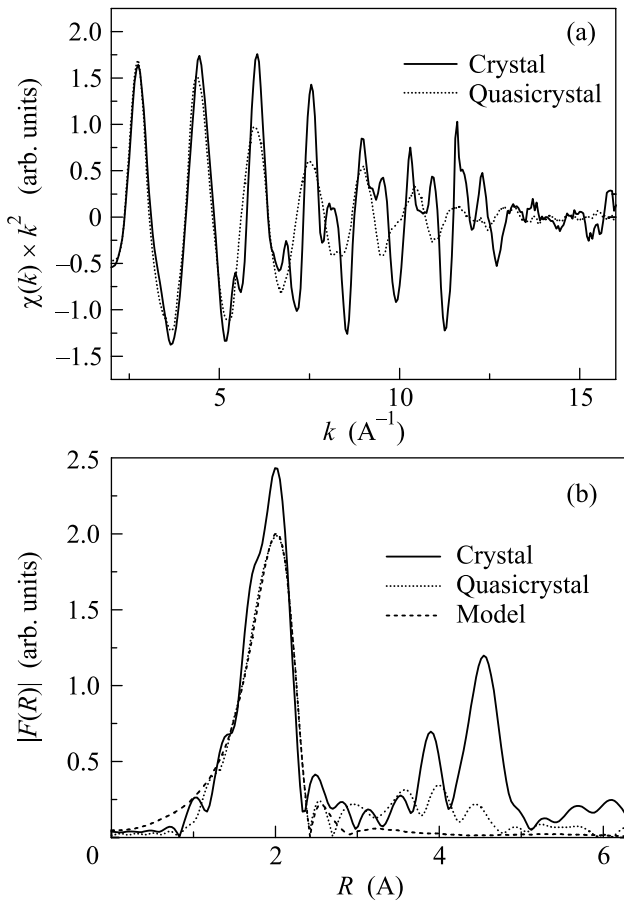


Рис. 2. Экспериментальная EXAFS-функция $\chi(k)k^2$, измеренная выше K -Fe края поглощения при 20 К (а) и модуль ее фурье-преобразования $|F(R)|$ (б). Сплошная кривая соответствует кристаллу $\omega 2213$, точечная кривая – квазикристаллу $i2213$, пунктир – результат моделирования для квазикристалла

чениях координационных чисел и варьировании межатомных расстояний (см. таблицу). При этом лучшая подгонка модельного спектра к экспериментальному достигается при замене части атомов Al(4) на атомы железа. Модель достаточно хорошо описывает не только расщепление первой сферы, но и максимум на расстоянии $\sim 2.7 \text{ \AA}$ (см. рис.1б). В то же время пик, отмеченный стрелкой в районе 3.7 \AA , не проявляется в модельных спектрах, поскольку обусловлен эффектами многократного рассеяния. Таким образом, из данных EXAFS-анализа следует, что локальная структура вокруг атомов меди наследуется квазикристаллом от кристалла при некотором сдвиге и расщеплении ближайших координационных сфер.

В то же время, структура локального окружения железа при переходе в квазикристаллическое состояние меняется кардинально. Это проявляется

Параметры ближайшего окружения атомов меди и железа в кристалле и квазикристалле $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ при $T = 20 \text{ К}$. Точность измерения расстояний составляет 0.01 \AA . Звездочкой отмечены данные рентгеноструктурного анализа для кристалла-аналога $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ [10]

К-край	Кристалл				Квазикристалл		
	тип атома	N	R^* , Å	R , Å	тип атома	N	R , Å
Cu	Al(1)	2	2.506	2.46	Al	2	2.47
	Al(2)	2	2.516	2.53	Al	2	2.52
	Cu(3)	2	2.610	2.59	Cu	2	2.64
	Al(4)	2	2.620	2.59	Al(Fe)	2	2.59
	Al(5)	2	2.710	2.69	Al	2	2.68
	Cu(6)	1	3.023	3.02	Cu	1	2.83
Fe	Al	1	2.447	2.33	Al	9	2.52
	Al	4	2.475	2.45	Cu	3	2.59
	Al	4	2.478	2.64			

уже в сильном падении амплитуды экспериментальной EXAFS-функции (рис.2а). Вид модуля фурье-преобразования EXAFS-функции квазикристалла более характерен для аморфной системы (рис.2б). Меняется форма и положение пика $|F(R)|$, соответствующего ближайшей координационной сфере, а сферы окружения, следующие за ближайшей на расстояниях $\sim 2.9 \text{ \AA}$ и $\sim 4.5 \text{ \AA}$, практически не проявляются. Это свидетельствует как о перестройке атомов внутри ближайшей сферы, так и об отсутствии в квазикристалле какого-либо упорядочения в расположении атомов вне ближайшей сферы окружения железа.

Естественно, что столь сильные изменения невозможно описать, оставаясь в рамках кристаллического приближения, как в случае анализа локального окружения меди. Как было показано нами ранее [11], наилучшее моделирование экспериментальной K -Fe EXAFS-функции достигается, если первая координационная сфера вокруг железа представляет из себя икосаэдр. Однако в отличие от авторов работ [7, 8], также использовавших икосаэдрическое окружение, мы показали, что в ближайшую сферу, кроме атомов алюминия, входят также и атомы меди, занимающие позиции некоторых атомов алюминия в кристалле-префаза (см. таблицу). Соответственно, как отмечалось выше, в ближайшем окружении меди в квазикристалле в позиции некоторых атомов алюминия оказываются атомы железа с координационным числом $N \approx 0.5$.

В результате совместного EXAFS-анализа особенностей локального окружения меди и железа предложен следующий механизм локального структурного упорядочения квазикристаллической фазы $i2213$. При переходе от кристалла к квазикристаллу проис-

ходит небольшое увеличение расстояния между центральным атомом меди и атомами меди, расположенными в позициях 3 и более значительное уменьшение расстояния до атомов меди в позициях 6 (см. рис.3а и таблицу). При сохранении в целом симметрии ло-

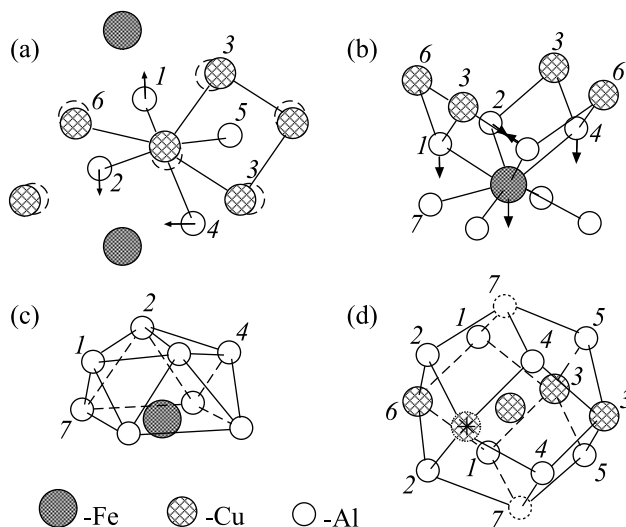


Рис.3. Схема перестройки локальной структуры при образовании квазикристалла. (а) поворот медной подсистемы (вид вдоль оси c), (б) смещения атомов алюминия, приводящие к формированию икосаэдрического кластера вокруг атомов железа, (с) верхняя часть икосаэдра вокруг железа и (д) формирование додекаэдра вокруг меди. Звездочкой отмечена вакансия в окружении меди

кальной структуры вокруг атомов меди описанное изменение расстояний может произойти в результате разворота квадратов из медных атомов (с одновременным увеличением стороны квадрата) в направлении ближайших атомов алюминия. Поскольку при переходе в квазикристаллическую фазу расстояния Cu-Al практически не меняются, атомы алюминия, окружающие медь, смещаются вслед за атомами меди относительно железа, образуя икосаэдрический кластер пентагональной симметрии с атомом железа в центре (см. рис.3б и с).

Исследование формы K -края поглощения меди и железа – XANES-спектров, представленных на рис.4а и 4б, свидетельствует в пользу правомерности предложенного механизма. Как видно из рис.4а, структура края поглощения меди при переходе из кристалла в квазикристалл меняется незначительно. Наибольшие изменения связаны с ростом амплитуды пика B и уменьшением амплитуды основного максимума C . Сохранение энергетических положений основных особенностей спектров указывает на подобие симметрии

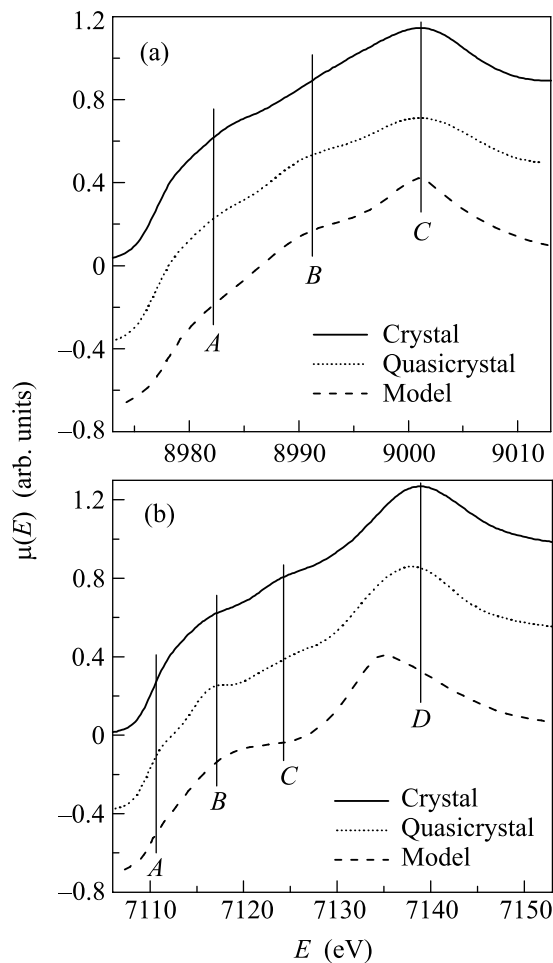


Рис.4. Форма K -края поглощения кристалла префазы $\omega 2213$ (сплошная кривая) и квазикристалла $i2213$ (точечная кривая) при 20 К для меди (а) и железа (б). Пунктиром показан результат моделирования для квазикристалла

ближайшего окружения атомов меди в кристалле и квазикристалле.

Изменения формы края поглощения железа более существенны: наряду с сильным ростом амплитуды пика B наблюдается энергетический сдвиг максимумов A , C и D , свидетельствующий об изменении симметрии локального окружения железа.

Моделирование XANES-спектров проводилось с помощью программы FEFF-8.20 [6], основанной на расчете спектров поглощения из первых принципов. В работе не ставилась задача точного описания формы края поглощения, а предполагалась реализация возможности выбора модели локального окружения, наиболее адекватно описывающей энергетическое положение основных спектральных особенностей при разумных размерах кластера.

При анализе формы *K*-Cu края поглощения квазикристалла с использованием различных видов кластеров [12] наиболее адекватной оказалась модель, в которой первой координационной сферой вокруг атомов меди является додекаэдр. Результаты оптимального моделирования приведены на рис. 4а в виде пунктирной кривой для кластера размером 5.23 Å, включающего 57 атомов. Увеличение размера кластера приводит лишь к увеличению времени счета, не внося существенных улучшений качества моделирования, что является дополнительным подтверждением сохранения симметрии и достаточно высокой степени упорядочения локального окружения меди в квазикристалле.

Существование нескольких неэквивалентных позиций железа в квазикристалле [13] затрудняет однозначное моделирование формы *K*-Fe края поглощения. Лучшей оказывается икосаэдрическая модель, причем локальный характер упорядочения ближайшего окружения железа подтверждается тем фактом, что удовлетворительные результаты получают лишь при использовании кластеров достаточно малого размера 4.61 Å (43 атома). Увеличение размера кластера привело к ухудшению результатов моделирования, что указывает на нарушение симметрии и подтверждает вывод EXAFS-анализа о структурном разупорядочении вне икосаэдрических кластеров окружения железа.

Таким образом, совместный анализ EXAFS- и XANES-спектров выше *K*-краев поглощения меди и железа позволяет установить некоторые характерные особенности изменения локальной структуры при переходе из кристаллического в квазикристаллическое состояние, схематически изображенные на рис. 3.

В соответствии с результатами EXAFS-анализа разворот медных квадратов вызывает перестройку в расположении атомов алюминия, что приводит к формированию икосаэдрических кластеров вокруг железа. Эти изменения описаны в виде фаз (а) и (б) на рис. 3. Верхняя часть икосаэдрического кластера вокруг железа показана на рис. 3с, а на рис. 3d представлен результирующий кластер в виде додекаэдра, образовавшийся вокруг атомов меди, в соответствии с результатами XANES-анализа. Позиции вершин 7 оказываются близки к позициям Al в кристалле, а одно из мест в плоскости, насыщенной медью, является вакантным. Вакансия расположена на расстояниях ≈ 2.5 Å и ≈ 4.0 Å от ближайших медных атомов.

Наличие вакансии в ближайшем окружении меди в квазикристалле находится в полном соответствии с результатами исследований квазиупругого рассеяния нейтронов, обнаруживших быстрые ($\tau \approx 10$ пс)

локальные перескоки атомов меди на расстояния ≈ 2.5 Å и ≈ 4.0 Å [14]. При этом локальные перескоки атомов железа происходят значительно медленнее ($\tau \approx 160$ пс).

В заключение необходимо отметить, что предложенный механизм локального структурного перехода согласуется с выводами о важной роли меди в формировании электронных состояний на поверхности Ферми в квазикристаллическом Al-Cu-Fe [15]. На основании исследования рентгеновской фотоэмиссии в работе [15] показано, что *3d*-Cu-состояния сдвигают плотность *3p*-Al-состояний в сторону больших, а *3d*-Fe-состояний – меньших энергий связей, способствуя Fe3*d*-Al3*p*-гибридации и интегральному уменьшению плотности состояний с образованием псевдощели на поверхности Ферми.

Авторы признательны Н. А. Черноплекову, М. Г. Землянову, П. П. Паршину и А. В. Кузнецову за обсуждение результатов и полезные замечания, Г. В. Ласковой и Д. С. Шайтуре за подготовку образцов и проведение рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 05-02-16996 и # 04-02-16017) и программы “Университеты России” (проект 146-05).

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
2. В. Ф. Гантмахер, УФН **172**, 1283 (2002).
3. J.-M. Dubois, Mater. Science and Engrn. **294-296**, 4 (2000).
4. K. V. Klementev, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 209 (2001).
5. M. Newville, J. Synchrotron Rad. **8**, 322 (2001).
6. M. Newville, B. Ravel, D. Haskel et al., Physica **B208&209**, 154 (1995).
7. A. Sadoc, J.P. Itié, A. Polian et al., Physica **B208&209**, 495 (1995).
8. J. P. Gomilšek, I. Arçon, A. Kodre, and J. Dolinšek, Solid State Commun. **123**, 527 (2002).
9. M. G. Bown and P. J. Bown, Acta Cryst. **9**, 911 (1956).
10. G. T. de Laissardière, Z. Dankházi, E. Belin et al., Phys. Rev. **B51**, 14035 (1995).
11. А. П. Менушенков, Я. В. Ракшун, Д. С. Шайтура и др., Поверхность **11**, 66 (2003).
12. K. Sugiyama, T. Kato, T. Ogawa et al., J. of Alloys and Compounds **299**, 169 (2000).
13. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Машков и др., ФТТ **46**, 510 (2004).
14. S. Lyonard, G. Coddens, B. Hennion, and Y. Calvayrac, Physica **B234-236**, 28 (1997).
15. E. Belin, Z. Dankhazi, A. Sadoc et al., J. Phys.: Condens. Matter **2**, 4459 (1992).