

на правах рукописи



Клюева Мария Вячеславовна

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОННОГО
ТРАНСПОРТА МОНОКРИСТАЛЛОВ
КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ И АППРОКСИМАНТ
СИСТЕМЫ Al-Co-Cu-Fe

01.04.07

"Физика конденсированного состояния"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Москва, 2016

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и квантовых технологий
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования "Национальный исследовательский технологический университет
"МИСиС"

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент Шулятев Дмитрий
Александрович

Официальные оппоненты: с.н.с., доктор физ.-мат. наук Ионов Андрей
Михайлович (Институт физики твёрдого тела РАН)
с.н.с., кандидат физ.-мат. наук Маркина Мария
Михайловна (МГУ имени Ломоносова)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт"

Защита состоится "13" апреля 2017 г. в 15-30 на заседании диссертационного совета Д
212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования "Национальный исследовательский
технологический университет "МИСиС" по адресу 119991, г. Москва, Ленинский
проспект, д. 4, ауд. А-305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте
www.misis.ru

Автореферат разослан «__» ____ 201_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор



С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Интерес к квазикристаллам, как не просто к новому классу веществ [1], а как к перспективным материалам значительно возрос после открытия стабильных квазикристаллических фаз [2]. Открытие же квазикристаллов с декагональной симметрией [3, 4], сочетающих в себе квазипериодические плоскости и периодические кристаллографические направления предоставило шанс для исследований влияния структурного порядка на физические свойства, такие как электронная проводимость. Свойства квазикристаллов определяются как локальной атомной структурой, так и аперiodическим дальним порядком и существенно отличаются от свойств кристаллических и аморфных материалов. Хотя квазикристаллы являются сплавами металлических элементов, они не обладают свойствами чисто изоляторов или полупроводников. Они имеют ненулевую плотность электронных состояний на уровне Ферми, но она ниже, чем у металлов. Электросопротивление квазикристаллов ниже чем у диэлектриков и легированных полупроводников, но больше, чем у металлов [5]. Данное исследование имеет большое фундаментальное значение для вопросов понимания физики квазикристаллов, поскольку в рассматриваемой системе Al–Co–Cu–Fe в зависимости от концентрации железа реализуется различный структурный порядок. Закономерности связи транспортных свойств с электронной структурой в данной системе ранее не исследовались.

Цели и задачи. Цель данной работы состояла в изучении степени влияния квазипериодичности и сложного локального атомного порядка (кластерной структуры) на электронный транспорт квазикристаллов и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Методом кристаллизации из расплава получить массивные образцы системы Al–Co–Cu–Fe, содержащих различное соотношение Fe/Co, и обладающих различной структурой — от икосаэдрической (100% ат Fe и 0% ат Co) до декагональной (100% ат Co и 0% ат Fe).
- Провести исследования фазового и химического состава монокристаллов.
- Методами Лауэ и просвечивающей электронной микроскопии исследовать структуру полученных монокристаллов.

- Подготовить ориентированные образцы для исследований электронного транспорта вдоль имеющихся кристаллографических осей симметрии.
- Провести исследования электронного транспорта данных монокристаллов в температурном диапазоне 1,7 – 300 К и магнитных полях 0 – 18 Тл.

Научная новизна. Полученные монокристаллы системы Al–Co–Cu–Fe по качеству не уступают полученным ранее другими авторами, а по размеру превышают их. Подход к исследованию транспортных свойств при переходе от икосаэдрических систем к декагональным через аппроксиманты не нов, но к данной системе применён впервые, а температурный и магнитный диапазоны исследований в данной работе расширен по сравнению с до сих пор известными исследованиями. Результаты хорошо согласуются с полученными ранее другими авторами в схожих системах [6–8]. Измерения электронного транспорта для монокристаллических аппроксимант данного состава получены впервые.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в:

- Разработана методика роста для получения огранённых монокристаллов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe высокого качества. Огранка в данном случае позволяет существенно ускорить процесс ориентировки образцов, а также она свидетельствует о монокристалличности образцов.
- Получены новые данные о поведении электрических и магнитных свойств монокристаллов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe. Полученные данные хорошо вписываются и дополняют имеющиеся на данный момент исследования в этой области.
- Выводы, сделанные о степени влияния квазипериодичности и сложного локального атомного порядка (кластерной структуры) на электронный транспорт квазикристаллов и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe имеют большое значение для теории квазикристаллов, как области физики конденсированного состояния.

Методы исследования. Экспериментальные образцы квазикристаллов и аппроксимант выращивались методом кристаллизации из расплава. Технологическая цепочка получения монокристаллических фаз квазикристаллов и аппроксимант

включает в себя следующие этапы: взвешивание исходных материалов на аналитических весах, перемешивание их в агатовой ступке в изопропанол, прессование, помещение в кварцевую ампулу с корундовым тиглем в инертную атмосферу, расплав с последующим медленным охлаждением в печи.

Анализ химического состава производился в Аналитическом сертификационном испытательном центре ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Содержание железа в исследуемых образцах определено методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (iCAP-6500, Thermo Scientific, США).

Рентгенофазовый анализ производился на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4.0 с использованием Co K_α излучения.

Предварительный структурный анализ был осуществлён методом Лауэ на установке УРС-2 с помощью Fe K_α излучения. Съёмка производилась на отражение.

Кристаллическая структура полученных монокристаллов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии. Пробоподготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии осуществлялась с помощью фокусированного ионного пучка (FEI Strata FIB 201) с ускоряющим напряжением 30 кВ. Изображения получены на микроскопе модели JEM-2100 фирмы Jeol при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Измерения электросопротивления производились четырёхконтактным методом в Национальной Лаборатории Сильных Магнитных Полей (США), на сверхпроводящем магните SCM2, работающем на переменном токе. Использовалась температурная вставка (VTI) с рабочим температурным диапазоном от 1,4 К до 300 К.

Обработка результатов производилась с помощью программы QtiPlot 0.9.8.3 [9].

Положения, выносимые на защиту

- Впервые получены массивные монокристаллические образцы квазикристаллов и аппроксимант системы Al-Co-Cu-Fe .
- Результаты структурных исследований показывают что в системе Al-Co-Cu-Fe при увеличении соотношения Fe/Co 0—0,3—1,73—3,4 формируются структуры: декагональный квазикристалл — декагональная аппроксиманта — икосаэдрическая аппроксиманта — икосаэдрический квазикристалл

соответственно.

- Результаты исследований электротранспортных свойств показывают что данные свойства декагональных квазикристаллов и аппроксимант сопоставимы со свойствами аморфных материалов, а соответствующие свойства икосаэдрических квазикристаллов хорошо согласуются с литературными данными и показывают зависимость, которая по характеру ближе к полупроводниковой.
- Результаты исследований икосаэдрических квазикристаллов показывают влияние на магнетосопротивление эффектов квантовой интерференции (слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия).

Степень достоверности результатов обеспечена применением современных методик и оборудования на каждом этапе исследования:

- Для получения монокристаллов использовались порошки металлов категории ОСЧ, погрешность в их взвешивании составляла $\pm 0,001$ гр, температура в печи при синтезе контролировалась с точностью $\pm 1^\circ \text{C}$.
- Была произведена тщательная аттестация полученных монокристаллических образцов по трём параметрам — химический состав, фазовый состав и структура.
- Измерения электросопротивления производились на высокочувствительном оборудовании в Национальной Лаборатории Сильных Магнитных Полей (США), которая является одним из мировых лидеров исследований в области физики конденсированного состояния вещества.

Личный вклад автора состоит в получении всех исследуемых в рамках данной работы монокристаллов, их предварительном структурном анализе, получении ориентированных образцов, измерениях электронного транспорта и обработке данных. Совместно с научным руководителем была осуществлена постановка задачи исследования, планирование экспериментов, обсуждение результатов и их научная интерпретация.

Вклад соавторов. Пробоподготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии была проведена к.ф.-м.н. Андреевым Николаем Валерьевичем. Дифракционные картины для структурного анализа получены к.ф.-м.н. Табачковой

Натальей Юрьевной. Спектры для исследования фазового состава образцов подготовлены к.ф.-м.н. Свиридовой Татьяной Александровной.

Результаты диссертационной работы получены в ходе выполнения научно-технического проекта по теме «Композиционные материалы нового поколения на основе наполненных квазикристаллами термопластичных полимерных матриц». Соглашение № 14.578.21.0003 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», мероприятие 1.3, идентификатор проекта RFMEFI57814X0003.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на четырнадцати конференциях – девяти отечественных и пяти международных:

1. Shulyatev D., Klyueva M. и др. Electron transport in Al–Cu–Co–Fe quasicrystals and approximants // Abstracts. Kathmandu, Nepal: University of Liverpool, 2016. С. 103.
2. Ключева М.В., Шулятев Д.А. Особенности электронного транспорта декагональных квазикристаллов системы Al–Co–Cu(Fe) // Тезисы. Гатчина, Ленинградская область: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «КИ», 2016. С. 111.
3. Shulyatev D., Klyueva M. и др. Single crystal growth and study of decagonal Al–Co–Cu and Al–Co–Ni quasicrystals // Abstracts. : Krystalografická společnost, 2015. С. 285.
4. Ключева М.В. и др. Декагональные монокристаллы системы Al–Co–Cu: синтез, структура, резистивные особенности. // Тезисы. г. Гатчина, Ленинградская обл.: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «КИ», 2015. С. 86.
5. Ключева М.В. Разработка методики выращивания и исследование резистивных особенностей моноквазикристаллов Al–Co–Cu и Al–Co–Ni с декагональной симметрией // Тезисы. Москва: МИСиС, 2015. С. 952.
6. Ключева М.В. и др. Синтез и свойства квазикристаллов системы Al–Co–Cu // Тезисы. г. Казань: КФУ, 2014. С. 257.
7. Ключева М.В., Шулятев Д.А., Козловская Н.А. Синтез декагональных монокристаллов Al–Co–Cu // Тезисы докладов 48-ой школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. г. Гатчина, Ленинградская обл.: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «КИ», 2014. С. 32.
8. Ключева М.В. и др. Особенности получения квазикристаллов Al–Co–Cu, возможность наличия резистивных особенностей // Тезисы. г. Дубна: ЛНФ ОИЯИ,

2014.

9. Ключева М.В., Шулятев Д.А., Козловская Н.А. Синтез декагональных монокристаллов Al–Co–Cu // Тезисы. г. Дубна: ЛНФ ОИЯИ, 2013. С. 13.

10. Ключева М.В. и др. Получение декагональных монокристаллов Al–Co–Cu для исследования упругих свойств // Тезисы. г. Гатчина, Ленинградская обл.: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «КИ», 2013. С. 51.

11. Klyueva M.V. и др. Preparation and measurement of lattice parameters by X-ray single crystal of high Al-Cu-Co // Abstracts. Kaliningrad: Immanuel Kant Baltic Federal University, 2012. С. 26.

12. Ключева М.В., Шулятев Д.А., Козловская Н.А. Получение и исследования декагональных квазикристаллов Al–Co–Cu // Тезисы докладов 46-ой школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б.П. Константинова, г. Гатчина, Ленинградская обл.: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «КИ», 2012. С. 101.

13. Ключева М.В. Получение, рентгенофазовый анализ и мёссбауэровская спектроскопия квазикристаллов системы Al–Fe–Cu // Тезисы. Москва: НИТУ МИСиС, 2012. С. 52.

14. Ключева М.В. и др. Получение, рентгеноструктурный анализ и мёссбауэровская спектроскопия квазикристаллов системы Al–Cu–Fe // Тезисы. Москва: НИЦ «КИ», 2011. С. 315.

Публикации. Результаты работы опубликованы в трёх статьях в отечественных и зарубежных реферируемых журналах, рекомендованных высшей аттестационной комиссией Российской Федерации для опубликования научных результатов диссертаций:

1. Шулятев ДА, Ключева МВ, Девараджан У. Анизотропия электротранспортных свойств декагональных квазикристаллов Al-Cu-Co(Fe). ФММ. 2016 г.;117(9).

2. Shulyatev DA, Nigmatulin AS, Chernikov MA, Klyueva MV, Shaitura DS, Golovkova EA. Formation of the icosahedral Al-Cu-Fe phase by solid state reaction. APhysPolA. август 2014 г.;126(2):581.

3. Шулятев, Д. А., М. А. Черников, В. В. Коровушкин, Н. А. Козловская, и М. В. Ключева. «Получение, рентгенофазовый анализи мёссбауэровская спектроскопия

квазикристаллов системы Al-Fe-Cu», вып. 5 (2013 г.): 38–41.

Объем и структура работы. Работа изложена на 102 страницах, содержит 62 рисунка и 7 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Список цитированной литературы содержит 108 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, степень её разработанности, научная новизна, показан вклад автора и соавторов. Излагаются причины, по которым квазикристаллы и их аппроксиманты представляют интерес для

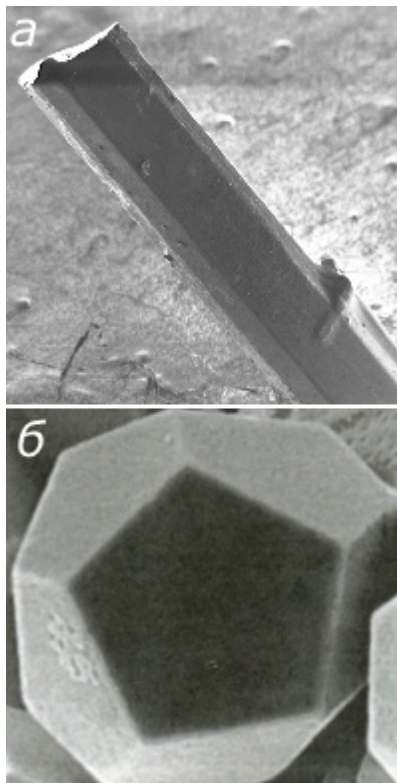


Рисунок 1: а: пример 2-d квазикристалла, б: пример 3-d квазикристалла.

исследования: их нельзя отнести ни к металлам, ни к изоляторам, ни к полупроводникам, хотя, как правило, квазикристаллы представляют из себя сплавы металлических элементов.

В **главе 1** представлен аналитический обзор литературы, который разделён на несколько частей. Первая часть содержит краткую справку о предпосылках и об истории открытия квазикристаллов, описывается геометрия, позволяющая описать их структуру. Во второй части изложена основная информация, которая на данный момент известна о квазикристаллах, их классификация, описываются основные свойства, системы, в которых образуются квазикристаллические соединения. Дано описание двух основных типов квазикристаллических структур: 2-d-аперiodических декагональных и 3-d-аперiodических икосаэдрических квазикристаллов (рисунк 1). В третьей части кратко излагаются методы,

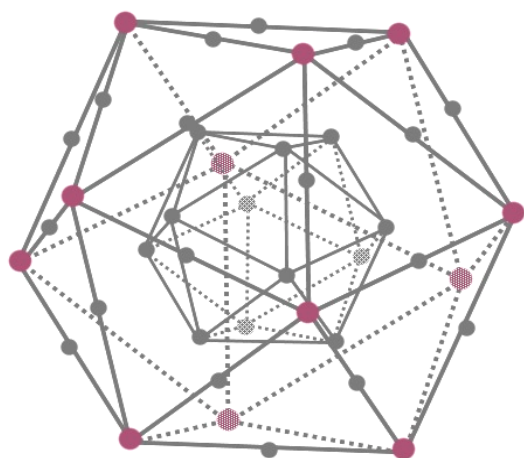


Рисунок 2: Кластер Маккея, состоящий из 54 атомов.

применяемые для описания структуры квазикристаллов, изложена кластерная модель. Существует несколько способов описания структуры аперiodических кристаллов. Все они в большей или меньшей степени опираются на идеи кластерного подхода, построения аперiodических разбиений и технику проецирования из пространств высшей размерности на иррациональную гиперплоскость. Аперiodические разбиения (мозаики) могут быть получены в результате

сборки базовых кластеров (или ячеек) нескольких типов. Блоки мозаики декорируются атомными кластерами по аналогии с тем, как декорируется элементарная ячейка в кристаллах. Дальний порядок получается в результате закономерного пристраивания новых кластеров к уже имеющимся по правилам локального соответствия. Альтернативный путь — подразбиение кластеров на субъединицы меньшего размера по правилам инфляции/дефляции [10]. Существует несколько типов кластеров, которые реализуются в квазикристаллах различных систем. Широкий класс квазикристаллических соединений образуют сплавы алюминия с переходными металлами. В случае, когда в этих сплавах образуются квазикристаллические фазы с икосаэдрической симметрией (как, например, в системе Al–Cu–Fe), их структура формируется из кластеров Маккея (рисунк 2), состоящего из 54 атомов. В случае, когда образуются квазикристаллические фазы с декагональной симметрией (например, в системе Al–Cu–Co), кластеры Маккея деформируются, образуя «колончатую структуру», периодически уложенную в одном направлении и аperiодически в плоскости, перпендикулярной этому направлению. Также в главе 1 описываются структуры и свойства кристаллических аппроксимант — соединений близких к квазикристаллам по составу и структуре, но содержащих в укладке кластеров трансляционную симметрию, и, соответственно, не являющимися аperiодическими.

Глава 2 посвящена описанию методов и подходов, используемых в рамках данной работы для получения монокристаллических образцов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe. На основании анализа тройных фазовых диаграмм систем Al–Cu–Fe и Al–Cu–Co построена гипотетическая псевдо-тройная диаграмма Al–Co–Cu–Fe (рисунк 3). [11] На рисунке 3 отмечены области существования — икосаэдрической Al–Cu–Fe и декагональной Al–Cu–Co квазикристаллических фаз. На псевдо-тройной диаграмме Al–Co–Cu–Fe эти области расположены достаточно близко друг к другу, что позволяет

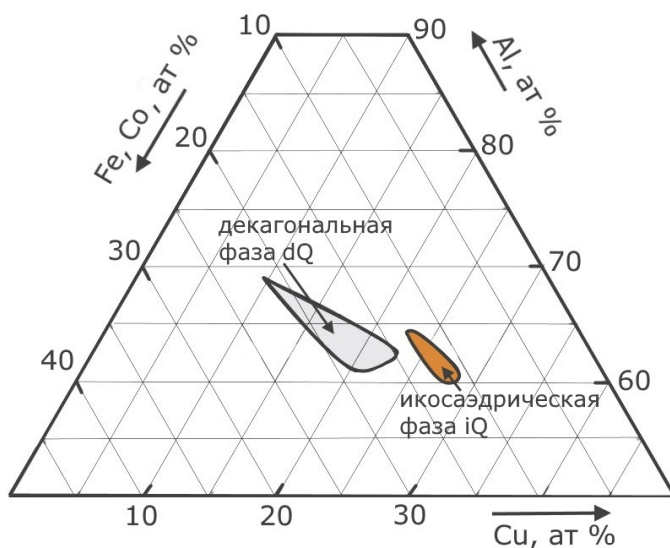


Рисунок 3: Псевдо-тройная диаграмма системы Al–Co–Cu–Fe.

аграмм систем Al–Cu–Fe и Al–Cu–Co построена гипотетическая псевдо-тройная диаграмма Al–Co–Cu–Fe (рисунк 3). [11] На рисунке 3 отмечены области существования — икосаэдрической Al–Cu–Fe и декагональной Al–Cu–Co квазикристаллических фаз. На псевдо-тройной диаграмме Al–Co–Cu–Fe эти области расположены достаточно близко друг к другу, что позволяет

предположить, что замещая кобальт на железо в соединении Al–Cu–Co можно получить четырехкомпонентные квазикристаллические фазы и кристаллические аппроксиманты Al–Co–Cu–Fe.

Получение монокристаллов Al–Co–Cu–Fe осуществлялось методом роста из раствора в расплаве. Составы исходных заготовок для синтеза выбирались таким образом, чтобы на псевдо-тройной диаграмме Al–Co–Cu–Fe они находились в областях, соответствующих декагональной и икосаэдрической фазам и в области между ними. Порошки Al, Co, Cu и Fe чистотой 99,99% взвешивались в необходимых пропорциях, тщательно перемешивались и прессовались в таблетки диаметром 5–10 мм. Готовые таблетки помещались в тигли Al_2O_3 . Для предотвращения окисления исходных компонентов при высоких температурах, рост монокристаллов проводился в инертной атмосфере (аргон): тигли с образцами помещались в кварцевую ампулу, откуда откачивался воздух, напускался инертный газ, после чего ампулы герметизировались. Технологическая цепочка получения заготовок для выращивания монокристаллов представлена на [рисунке 4](#).

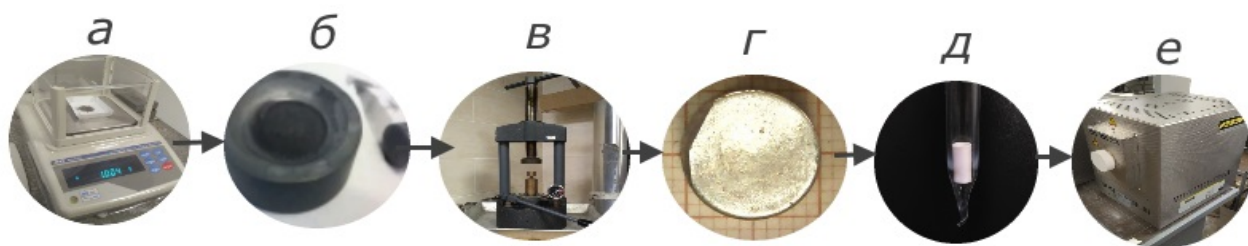


Рисунок 4: Схема технологической цепочки получения заготовок для выращивания монокристаллов системы Al–Co–Cu–Fe: а) взвешивание исходных компонентов, б) перемешивание компонентов, в) прессование образцов, г) заготовка для роста монокристаллов, д) герметичная кварцевая ампула с тиглем с заготовками, е) печь для синтеза монокристаллов методом кристаллизации из раствора в расплаве.

Режимы термообработки исходных заготовок для получения монокристаллов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe выбирались на основании анализа псевдобинарных диаграмм (вертикальных сечений тройных диаграмм Al–Cu–Fe и Al–Cu–Co) ([рисунк 5](#)). [12] На псевдобинарной диаграмме Al–Cu–Co присутствует область первичной кристаллизации декагональной фазы (область D, [рисунк 5а](#)), соответствующая концентрациям 2–8 ат. % кобальта. Фазовая же диаграмма системы Al–Cu–Fe такой области не имеет ([рисунк 5б](#)).

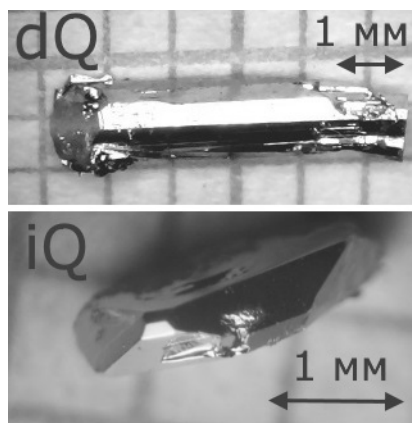
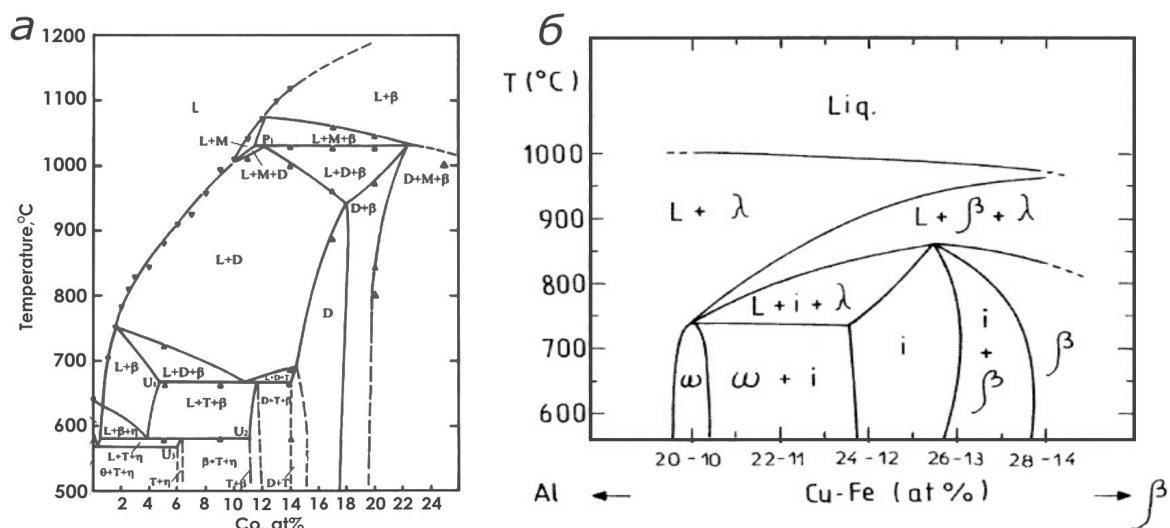


Рисунок 6: фото
монокристаллических
образцов декагонального
dQ и икосаэдрического iQ
квазикристаллов

В результате были получены монокристаллы Al–Cu–Co с декагональной симметрией (рисунк 6dQ). Увеличение концентрации железа приводит к сужению, а при дальнейшем увеличении к исчезновению области первичной кристаллизации однофазных образцов. Режимы термообработки, используемые для получения монокристаллов Al–Co–Cu–Fe с содержанием железа больше 1 ат. % приведены на рисунке 7. Нагрев производился до температуры 1200 °С (превышающей температуры ликвидус на соответствующих псевдобинарных диаграммах) с двухчасовой выдержкой в жидком состоянии. Затем заготовка со скоростью 1 град/мин охлаждалась до температуры на 20 градусов ниже максимальной температуры существования

состояния необходимо для того, чтобы предотвратить зарождение посторонних фаз,

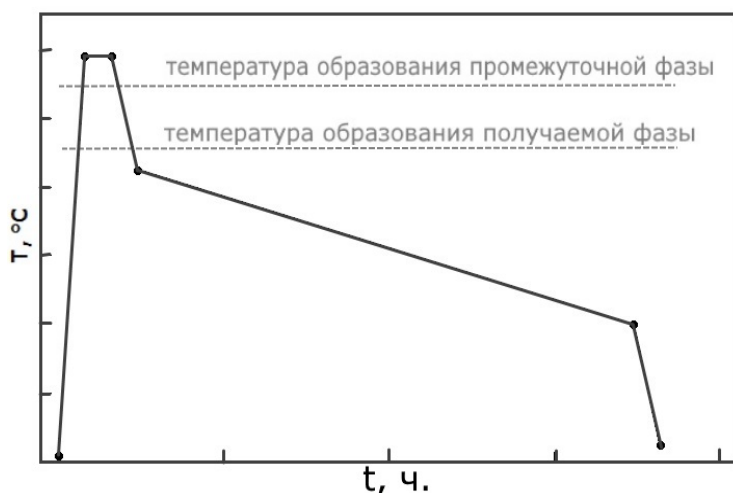


Рисунок 7: Режим термообработки для получения декагональных монокристаллов системы Al–Co–Cu методом роста из расплава.

находящихся в равновесии с жидкостью при соответствующих температурах. Затем образцы охлаждались до температуры 400 °C со скоростью 2–3 град/час. В результате были получены монокристаллы Al–Co–Cu–Fe с различным соотношением Fe/Co. Характерные линейные размеры выращенных монокристаллов – несколько миллиметров. Фазовый и химический

анализы полученных монокристаллов показали, что при увеличении отношения Fe/Co происходит последовательная трансформации структуры: декагональный квазикристалл (d–Q) — декагональная аппроксиманта (d–A) — икосаэдрическая аппроксиманта (i–A) — икосаэдрический квазикристалл (i–Q). Морфология монокристаллов изменяется при увеличении отношения Fe/Co от вытянутых десятигранных призм (форма, характерная для монокристаллов с декагональной симметрией), до многогранников с плоскими углами граней, характерными для монокристаллов с икосаэдрической симметрией.

Таблица 1: Химический состав четырёх типов монокристаллов – декагональных монокристаллов (d-Q), декагональных аппроксимант (d-A), икосаэдрических монокристаллов (i-Q) и икосаэдрических аппроксимант (i-A).

at%	d-Q	d-A	i-Q	i-A
Al	64,34	63,12	64,36	71,06
Fe	0,07	2,68	10,39	13,81
Co	18,25	9,48	3,05	8,28
Cu	17,34	24,73	22,20	6,85

Исследования фазового состава производились на измельчённых механическим образом монокристаллах методами рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН 4.0 с использованием $\text{Co}_{K\alpha}$ излучения. Анализ фазового состава исследуемых монокристаллов подтвердил, что образцы dQ, iQ, dA на 100 % состоят из — декагональной, икосаэдрической, а также кристаллической декагональной аппроксиманты соответственно. Образец iA на 100 % состоит из фазы $\text{Cu}_6\text{Fe}_{21}\text{Al}_{73}$,

пространственной группы $C2/m$ с параметрами решётки $a=15,444 \text{ \AA}$, $b=8,007 \text{ \AA}$, $c=12,432 \text{ \AA}$ и углом $b=107,97^\circ$ и согласно литературным данным [12], является икосаэдрической аппроксимантой.

В главе 3 рассказывается об исследованиях структуры выращенных монокристаллов системы $Al-Co-Cu-Fe$, который производился с помощью обратного Лауэ анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Была проанализирована структура четырёх типов образцов относящихся, согласно данным рентгенофазового анализа, к декагональным и икосаэдрическим квазикристаллическим фазам и к соответствующим кристаллическим аппроксимантам. Результаты структурных исследований хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа: при увеличении соотношения концентраций Fe/Co симметрия кристаллической структуры образцов изменяется от 2-d-аперриодической декагональной к 3-d-аперриодической икосаэдрической через структуры соответствующих кристаллических аппроксимант. Таким образом, изменение соотношения концентраций Fe/Co приводит как к изменению локальной атомной структуры (переход от кластера Маккея с икосаэдрической симметрией, к «колончатой» структуре кластера с декагональной симметрией), так и к переходу от аперриодической к периодической укладке кластеров, характерных для квазикристаллических фаз и кристаллических аппроксимант соответственно.

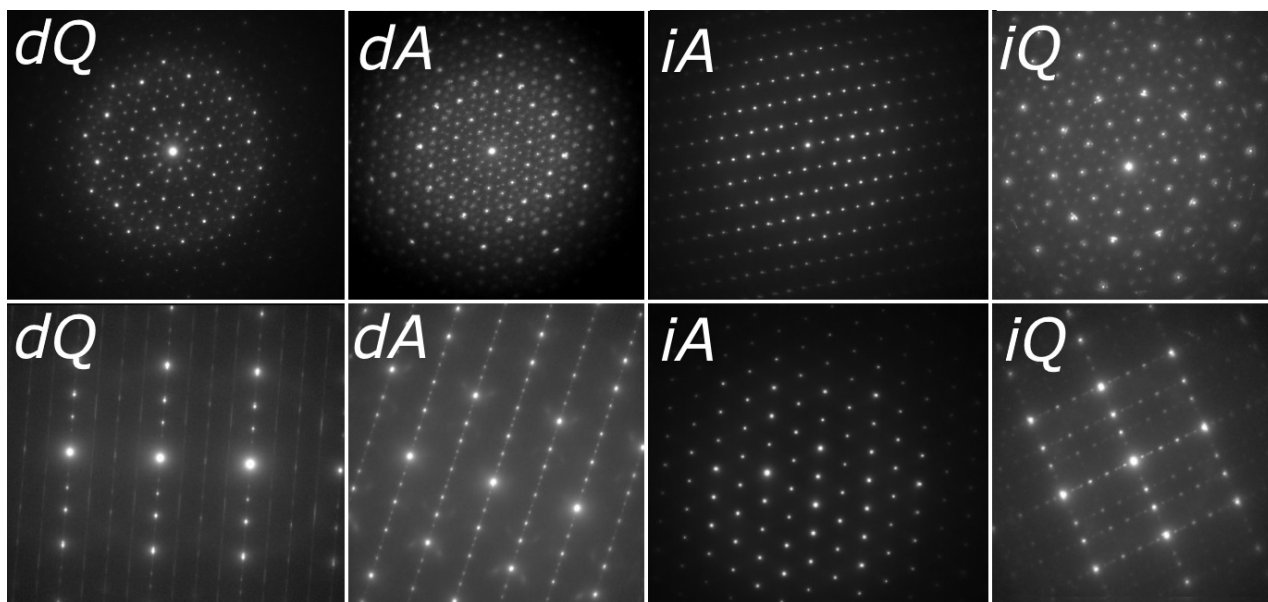


Рисунок 8: Картины электронной дифракции, полученные от образцов dQ–декагонального квазикристалла, dA–декагональной аппроксиманты, iA–икосаэдрической аппроксиманты, iQ–икосаэдрического квазикристалла.

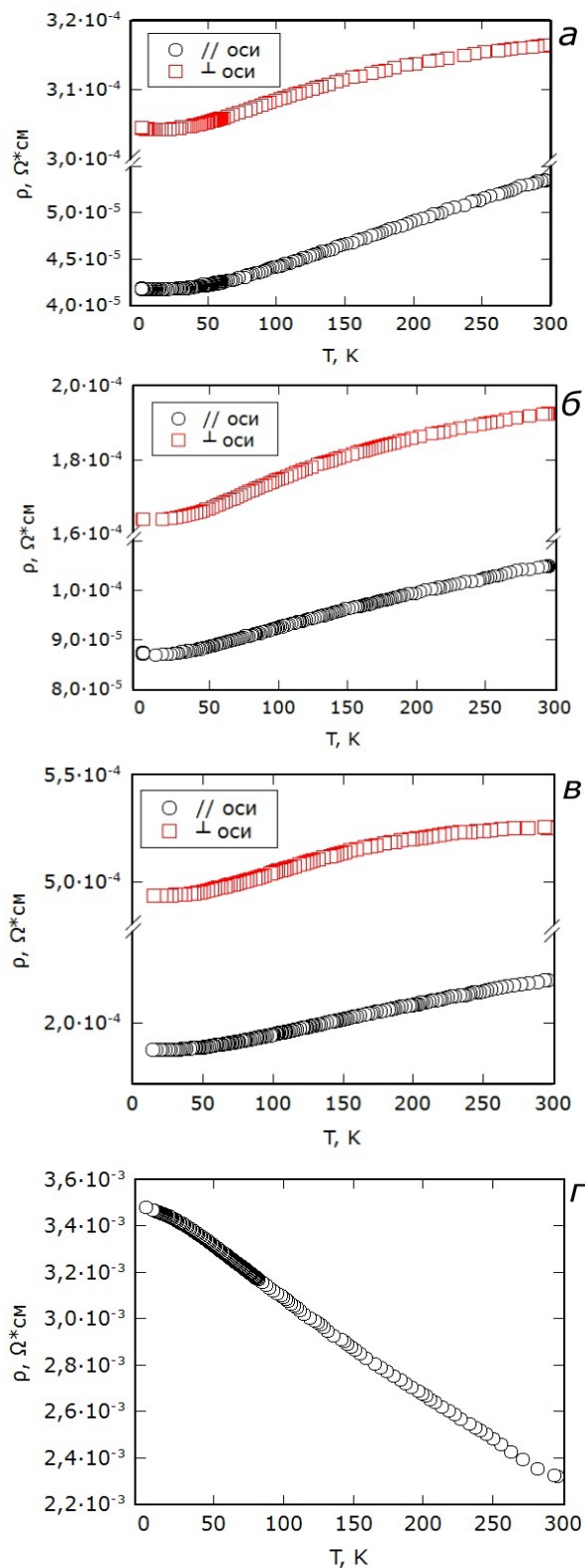


Рисунок 9: Температурные зависимости удельного электросопротивления в нулевом поле образцов, ориентированных в периодическом направлении $\rho_{//}(T)$ и в аперiodической плоскости $\rho_{\perp}(T)$.

Глава 4 посвящена исследованиям электронного транспорта квазикристаллов и аппроксимант системы Al-Co-Cu-Fe. Из выращенных монокристаллов вырезались образцы в форме прямоугольных параллелепипедов, на которых стандартным четырехконтактным методом измерялись температурные зависимости сопротивления в диапазоне температур 1,4–300 К и в магнитных полях до 18 Тл. Измерения проводились для двух конфигураций: при протекании тока вдоль длинной оси образцов и в перпендикулярном направлении. Магнитное поле в обеих конфигурациях было приложено перпендикулярно направлению протекания тока и параллельно квазипериодической плоскости. Температурные зависимости удельных сопротивлений образцов представлены на рисунке 9. Для декагонального квазикристалла и кристаллических аппроксимант наблюдается корреляция между величиной удельного сопротивления ρ_{300} и величиной температурного коэффициента α_{300} при комнатной температуре: при увеличении величины ρ_{300} , значение α_{300} уменьшается. Такая корреляция наблюдается в неупорядоченных системах, в частности, в аморфных сплавах (корреляция Mooij) [13]. В декагональном квазикристалле и декагональной аппроксиманте наблюдается сильная анизотропия проводимости.

Величина удельного сопротивления, измеренная вдоль длинной оси образцов $\rho_{//}$, совпадающей с осью (псевдоосью) десятого порядка, значительно ниже величины удельного сопротивления в перпендикулярном направлении, $\rho_{\perp}$. Кривая $\rho_{//}$ растет почти линейно выше 50 К с ростом температуры, в то время как кривая $\rho_{\perp}$ в том же температурном диапазоне хорошо аппроксимируется полиномом второго порядка. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами измерений температурных зависимостей сопротивления декагональных квазикристаллов, полученных различными методами (рисунок 10). [6–8] Для икосаэдрической аппроксиманты также наблюдается сильная анизотропия электросопротивления, соизмеримая с анизотропией электросопротивления декагональной фазы. Соизмеримы и значения удельных сопротивлений этих образцов. Удельное сопротивление икосаэдрического квазикристалла Al–Co–Cu–Fe значительно больше чем в декагональных квазикристаллах и кристаллических аппроксимантах. Удельное сопротивление икосаэдрического квазикристалла возрастает с понижением температуры во всем температурном диапазоне измерений. Результаты исследований температурных зависимостей удельного сопротивления квазикристаллических фаз и кристаллических аппроксимант хорошо согласуются с теорией Фабера–Займана, применяемой для аморфных материалов.

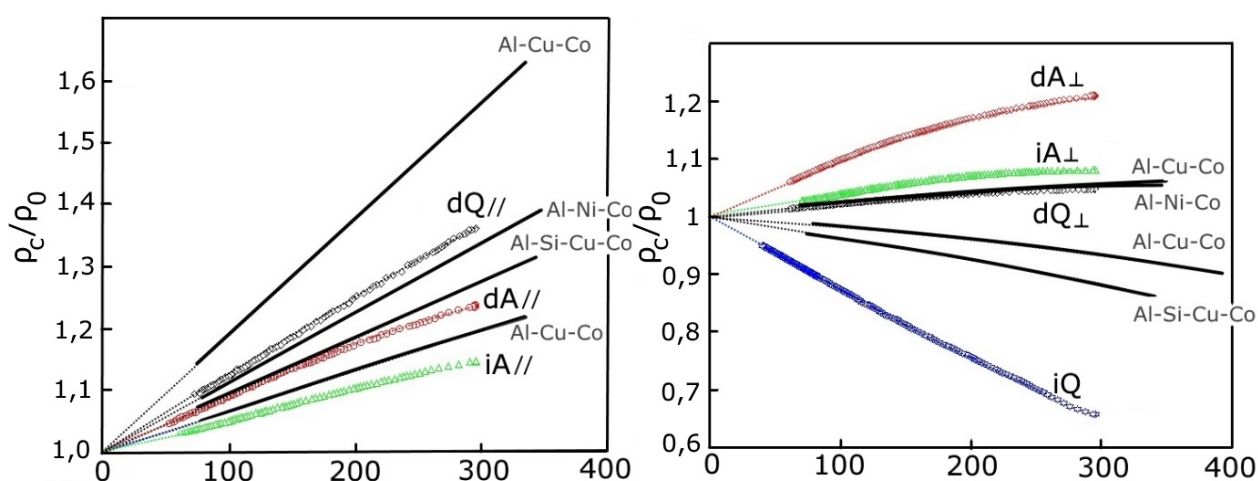


Рисунок 10: Нормированное удельное электросопротивление $\rho/\rho_0(T)$; слева: измеренное вдоль оси роста кристаллов ($dQ_{//}$, $dA_{//}$, $iA_{//}$); справа: измеренное перпендикулярно направлению роста ($dQ_{\perp}$, $dA_{\perp}$, $iA_{\perp}$, iQ), а также литературные данные d-Al–Cu–Co, d-Al–Ni–Co, d-Al–Si–Cu–Co, d-Al–Cu–Co. [6–8]

В главе 5 описываются результаты исследования магнетосопротивления монокристаллов системы Al–Co–Cu–Fe. При температуре $T=1,7$ К во всех образцах

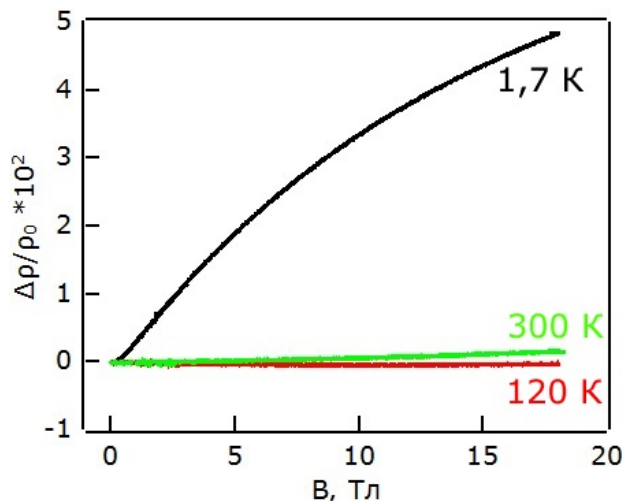


Рисунок 11: Магнетосопротивление икосаэдрического квазикристалла iQ при температурах 1,7, 120 и 300 К

наблюдается сильное положительное магнетосопротивление.

Полевые зависимости сопротивления декагонального квазикристалла и кристаллических аппроксимант спрямляются в координатах $\Delta\rho/\rho(B^2)$ (рисунок 12 слева). Для икосаэдрического квазикристалла линейная зависимость появляется в координатах $\Delta\rho/\rho(B^{1/2})$ (рисунок 12 справа).

При температуре $T=120$ К в квазикристалле с икосаэдрической симметрией наблюдается слабое отрицательное магнетосопротивление

(рисунок 12). Отрицательное магнетосопротивление в квазикристаллах обусловлено вкладом квантово-интерференционных эффектов (электрон-электронного взаимодействия и слабой локализации) в процессы рассеяния [14].

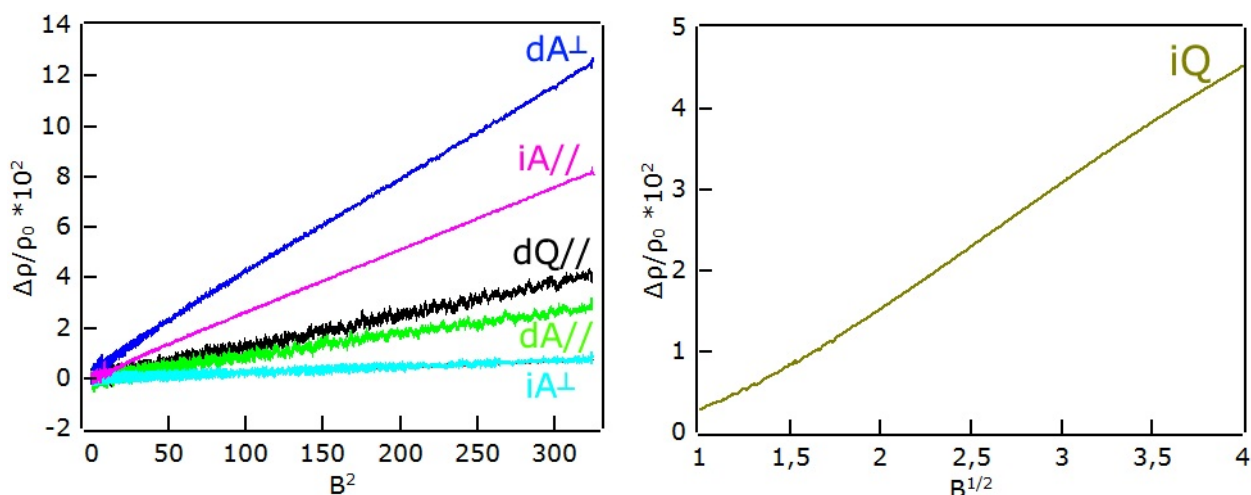


Рисунок 12: Спрямленное в координатах $\Delta\rho/\rho_0(B^2)$ магнетосопротивление декагональных квазикристаллов и аппроксимант системы Al–Co–Cu и спрямленное в координатах $\Delta\rho/\rho_0(B^{1/2})$ магнетосопротивление квазикристалла системы Al–Cu–Fe при температурах 1,7 К.

Основные выводы.

1. В системе Al–Co–Cu–Fe получена новая четырехкомпонентная квазикристаллическая фаза с икосаэдрической симметрией, а также четырехкомпонентные икосаэдрическая и декагональная кристаллические аппроксиманты.
2. Показано, что при увеличении отношения Fe/Co происходит последовательное изменение структуры: декагональный квазикристалл → декагональная аппроксиманта → икосаэдрическая аппроксиманта → икосаэдрический квазикристалл.
3. В системе Al–Co–Cu–Fe обнаружена сильная анизотропия электросопротивления икосаэдрической аппроксиманты соизмеримая с анизотропией электросопротивления декагональной фазы.
4. Для кристаллических аппроксимант и декагональных квазикристаллов установлена корреляция, характерная для неупорядоченных систем: уменьшение температурного коэффициента при увеличении величины удельного электросопротивления.
5. Установлено, что электротранспортные свойства декагонального квазикристалла и кристаллических аппроксимант в четырехкомпонентной системе Al–Co–Cu–Fe существенно отличаются от электротранспортных свойств икосаэдрического квазикристалла: а) температурный коэффициент сопротивления декагональных квазикристаллов и кристаллических аппроксимант положителен в диапазоне температур 1,7–300 К; температурный коэффициент сопротивления икосаэдрического квазикристалла отрицателен в указанном диапазоне температур, б) магнетосопротивление декагонального квазикристалла и кристаллических аппроксимант пропорционально B^2 . В икосаэдрическом квазикристалле магнетосопротивление пропорционально $B^{1/2}$.
6. Показано, что электротранспортные свойства квазикристаллических фаз и кристаллических аппроксимант в системе Al–Co–Cu–Fe хорошо согласуются с теорией Фабера–Займана, применяемой для аморфных материалов, с учетом квантово-интерференционных эффектов, что позволяет рассматривать электронный транспорт в квазикристаллах как совокупность баллистического и диффузионного движения носителей зарядов.

Список цитируемой литературы

1. Shechtman D. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry / Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. // *Physical Review Letters* – 1984. – Т. 53 – № 20 – С.1951–1953.
2. Dubost B. Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology / Dubost B., Lang J.-M., Tanaka M., Sainfort P., Audier M. // *Nature* – 1986. – Т. 324 – № 6092 – С.48–50.
3. Bendersky L. Quasicrystal with One-Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis / Bendersky L. // *Physical Review Letters* – 1985. – Т. 55 – № 14 – С.1461–1463.
4. Chattopadhyay K. Electron microscopy of quasi-crystals in rapidly solidified Al-14% Mn alloys / Chattopadhyay K., Ranganathan S., Subbanna G.N., Thangaraj N. // *Scripta Metallurgica* – 1985. – Т. 19 – № 6 – С.767–771.
5. Черников М.А. Квазикристаллы / Черников М.А., Векилов Ю.Х. // *Успехи физических наук* – 2010. – Т. 180 – № 6 – С.561–586.
6. Yun-ping W. Universality in the resistivity-temperature relationship for decagonal quasicrystals / Yun-ping W., Dian-lin Z. // *Physical Review B* – 1994. – Т. 49 – № 18 – С.13204–13207.
7. He L.X. Stable Al–Cu–Co decagonal quasicrystals with decaprismatic solidification morphology / He L.X., Wu Y.K., Meng X.M., Kuo K.H. // *Philosophical Magazine Letters* – 1990. – Т. 61 – № 1 – С.15–19.
8. Chen L.F. Phd thesis, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 1992.
9. Vasilief I. QtiPlot: data analysis and scientific visualization / I. Vasilief.
10. Senechal M. Quasicrystals and Geometry / M. Senechal – CUP Archive, 1996. – 310c.
11. Grushko B. Formation of quasiperiodic and related periodic intermetallics in alloy systems of aluminum with transition metals / Grushko B., Velikanova T. // *Calphad* – 2007. – Т. 31 – № 2 – С.217–232.
12. Trebin H.-R. Quasicrystals structure and Physical Properties / H.-R. Trebin – Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach, 2003.
13. Cywinski R. Amorphous Intermetallic Alloys: Resistivity / под ред. R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssi re. Oxford: Elsevier, 2001. – 160–166c.
14. Rapp  . Electronic transport properties of quasicrystals: the unique case of the magnetoresistance / Rapp  . // *Materials Science and Engineering: A* – 2000. – Т. 294–296 – С.458–463.