

# Автоэлектронная природа тонкой структуры туннельных спектров в икосаэдрических квазикристаллах

А. Ф. Прекул<sup>1)</sup>, Н. И. Щеголихина

Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 апреля 2016 г.

Сообщается основной результат совместного рассмотрения данных калориметрических и туннельных экспериментов на икосаэдрических фазах системы Al–Cu–Fe. Обнаружено, что полезависимая часть туннельного кондактанса может быть представлена суммой элементарных термов, по своей природе подобных тепловым аномалиям Шоттки. Как следствие, особенности тонкой структуры туннельных спектров в виде аномалий нулевого смещения, пиков и горбов могут быть результатом внутренней автоэлектронной эмиссии и свидетельствовать о наличии в электронной структуре квазикристаллов широкого распределения двухуровневых электронных ловушек. Ранее предполагалось, что эти особенности являются прямым отображением плотности одноэлектронных состояний полосы проводимости.

DOI: 10.7868/S0370274X16090101

1. Последние два десятилетия или около того, икосаэдрические фазы в сплавах на основе алюминия с переходными металлами интенсивно изучаются методами туннельной спектроскопии с различными типами контактов: плоскими (*planar junctions*) [1, 2], точечными (*point junctions*) [3, 4] и ломаными (*break junctions*) [4, 5]. Показано, что кривые зависимости туннельного кондактанса ( $G = dJ/dV$ ) от напряжения смещения ( $V$ ) являются сильно нелинейными характеристиками, проявляющими множество особенностей типа аномалий нулевого смещения (АНС), максимумов, горбов, точек перегиба и т.п., с характерным масштабом от нескольких единиц до нескольких сотен мэВ. Тонкую структуру  $G(V)$ -кривых принято объяснять тем, что она является прямым отображением тонкой структуры плотности электронных состояний (ПЭС) в окрестности уровня Ферми. Иными словами, неявно предполагается, что туннельный ток через “квазикристаллический” контакт осуществляется благодаря квантовым переходам между делокализованными состояниями, находящимися по разные стороны от барьера. В рамках этого одноэлектронного приближения возникает довольно правдоподобная картина ПЭС собственно икосаэдрической структуры в виде гребенки экстремально узких пиков, разделенных псевдощелями [1–5].

Вместе с тем, без внимания остается другая, весьма примечательная сторона туннельных экспериментов. Оказывается, тонкая структура  $G(V)$ -кривых

в квазикристаллах сильно зависит от эффективной площади туннельного контакта. Большая площадь контакта ( $> 10 \text{ нм}^2$ ) дает “усредненные”  $G(V)$ -кривые со знакопеременной кривизной, но плавно возрастающие с  $V$ . Малая площадь контакта ( $< 1 \text{ нм}^2$ ) дает “локальные”  $G(V)$ -кривые осциллирующего типа.

Ярко выраженный топографический аспект туннельных спектров привел авторов ряда работ [6–8] к заключению, что в квазикристаллах реализуется аддитивная схема дифференциальной проводимости.  $G(V)$ -кривая, в целом, состоит как бы из двух автономных компонент – полезависимой части  $G_0$ , связанной с остаточными делокализованными электронами полосы проводимости, и полезависимой части  $G_v$ , связанной с энергетически и пространственно хорошо локализованными электронами

$$G(V) = G_0 + G_v. \quad (1)$$

Получается, что тонкая структура присуща исключительно компоненте  $G_v$ . Очевидно также, что в силу пространственной локализации  $G_v$  – особенностей, экстремально узкие пики плотности состояний должны быть разделены не псевдощелями, а реальными щелями. Отсюда следовало бы ожидать в спектре картину множественных особенностей типа аномалий нулевого смещения. В эксперименте, однако, это не так. Всегда наблюдается одиночная особенность непосредственно вблизи  $V = 0$ . Эта специфика реальных спектров впервые породила сомнение в том, что тонкая структура  $G(V)$ -кривых является прямым отображением ПЭС [9] и поставила вопрос о возможности иного механизма.

<sup>1)</sup>e-mail: prekul@imp.uran.ru

2. Несколько лет назад нами были предприняты исследования удельной теплоемкости квазикристаллов системы Al–Cu–Fe [10 и ссылки здесь]. Целью этих экспериментов было проверить, исчерпывается ли электронная теплоемкость квазикристаллов линейным по температуре металлоподобным вкладом  $\gamma T$  ( $\gamma$  – коэффициент Зоммерфельда), связанным с делокализованными остаточными электронами полосы проводимости. Как показал эксперимент, электронная теплоемкость квазикристаллов содержит избыточный относительно  $\gamma T$  вклад,  $C_{\text{exc}}(T)$ . Этот вклад является осциллирующим по температуре и в случае икосаэдрических фаз, по составу близких к стехиометрии  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ , может быть представлен суммой элементарных термов, каждый из которых является тепловой аномалией Шоттки в виде

$$C_i = N_{0i} k_B \frac{(\delta E_i / k_B T)^2 \exp(\delta E_i / k_B T)}{(1 + \exp(\delta E_i / k_B T))^2}, \quad (2)$$

где  $\delta E_i$  – характерная энергия двухуровневых возбуждений,  $N_{0i}$  – число частиц в основном состоянии,  $k_B$  – константа Больцмана. Так, в случае  $i$ -фазы  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  избыточная теплоемкость является суммой двух термов с характерными энергиями двухуровневых возбуждений 19 и 250 мэВ, соответственно.

Тепловые аномалии Шоттки, в рамках их традиционного понимания, связаны с пороговыми возбуждениями и свидетельствуют о наличии в электронной структуре вещества двукратно расщепленных, энергетически и пространственно хорошо локализованных состояний. В квазикристаллах это могут быть электронные ловушки [10–13].

3. Топографическое сходство электронных состояний из избыточной теплоемкости и из полезависимой части туннельных спектров, побудило нас к поиску корреляций между этими характеристиками.

Мы провели прямое сравнение локальной и усредненной кривых  $G(V)$ , полученных в экспериментах с ломаными контактами для  $i$ -фазы  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  в работе [5], и кривой  $C_{\text{exc}}(T)$ , полученной нами для  $i$ -фазы  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  и получили картину, показанную на рис. 1. Все результаты на этом рисунке показаны “*in situ*”, за исключением того, что все кривые представлены в одном и том же энергетическом формате. Этого оказалось достаточно, чтобы обратить внимание, что туннельные и тепловые характеристики имеют визуально схожие максимумы (на рис. 1 они показаны стрелками), причем при близких по величине энергиях!

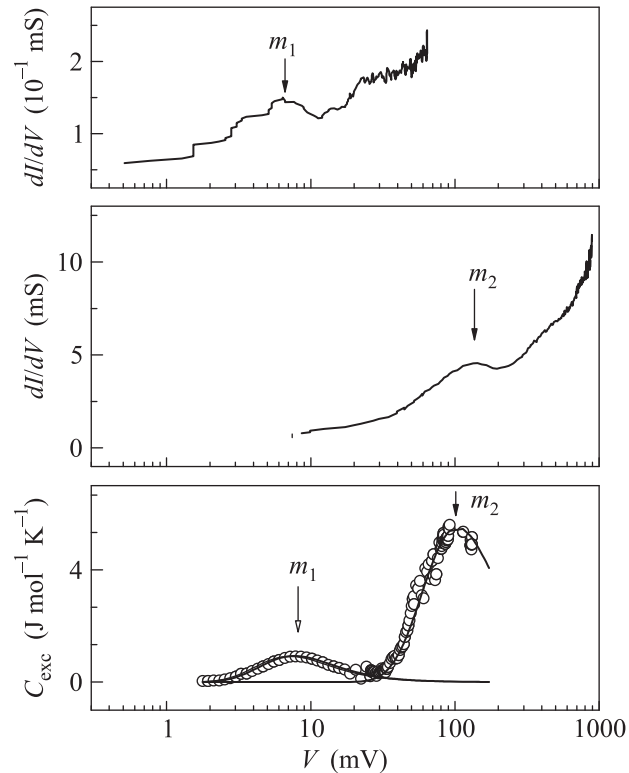


Рис. 1. Визуальное сопоставление локальной и усредненной кривых туннельных спектров, полученных в [5] и избыточной электронной теплоемкости, полученной в [10]. Особенности, сходные по форме и энергии, помечены стрелками

Появилась догадка, что максимумы туннельного кондактанса, подобно максимумам избыточной теплоемкости, могут быть связаны с двухуровневыми возбуждениями электронных ловушек. Для этого нужно предположить, что в квазикристаллах имеются носители заряда, концентрация которых зависит от электрического поля аналогично тому, как заселенность верхнего уровня в модели Шоттки зависит от температуры [14], т.е.,

$$N_{Vi} = \frac{N_{0i}}{1 + \exp(\delta E_i / V)}. \quad (3)$$

В приближении, что подвижность ( $\mu_e$ ) этих носителей слабо зависит или вовсе не зависит от поля, легко показать, что дифференциальная проводимость будет определяться зависимостью от  $V$  в виде

$$G_i(V) = \frac{\mu_e dN_{Vi}}{dV} = \mu_e N_{0i} k_B \frac{(\delta V_i / V)^2 \exp(\delta V_i / V)}{(1 + \exp(\delta V_i / V))^2}, \quad (4)$$

Благодаря математической тождественности выражений (4) и (2) достигается простое и наглядное по-

нимание идентичности тепловых и туннельных максимумов.

По аналогии с избыточной теплоемкостью резонно ожидать также, что полезависимые компоненты  $G_v$  в целом должны быть результатом суммирования множества элементарных термов (4), различающихся энергией расщепления сопряженных уровней ловушек. Исходя из этого, мы выполнили детальный анализ локальных и усредненных кривых  $G_v(V)$ , используя зависимость (4) в качестве пробной функции.

4. На рис. 2 сплошной тонкой линией воспроизведен локальный спектр из [5] в прямых координатах

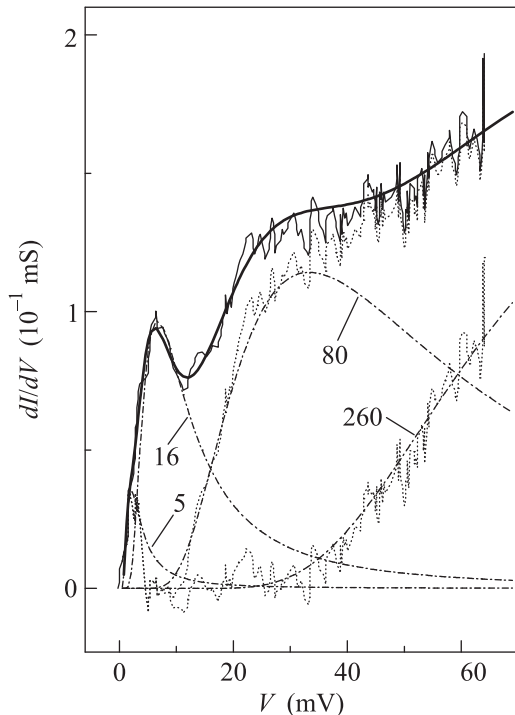


Рис. 2. Дезинтеграция локальной  $G(V)$ -кривой на элементарные термы с характерной энергией расщепления уровней  $\delta E_i = 5, 16, 80$  и  $260$  мэВ. Экспериментальная кривая – тонкая сплошная линия. Элементарные термы – штрихпунктирные линии. Сумма термов показана толстой сплошной линией. Точечными линиями показаны остатки после вычитания термов

по энергии. Кривая отчетливо демонстрирует типичный набор обсуждаемых в литературе особенностей – аномалий нулевого смещения, выраженных максимумов и выраженных горбов. Для начала мы аппроксимировали максимум, как наиболее хорошо определенную особенность, с привязкой в точке максимума. Результат показан штрихпунктирной линией и помечен цифрой 16. Качество описания, как видно, не самое лучшее, но не это главное. Привязка в точке максимума дала для характерной энергии двухуров-

невых возбуждений величину  $\delta E = 16$  мэВ, что по порядку величины совпадает с  $\delta E = 19$  мэВ из теплоемкости [10].

По существу, мы сразу получили результат, близкий к ожидаемому. И этот результат не единственный. Нетрудно заметить, что зависимость (4) вблизи  $V = 0$  воспроизводит еще одну характерную особенность туннельного спектра – аномалию нулевого смещения.

В развитие достигнутого, мы применили формулу (4) для аппроксимации остатка от локальной экспериментальной кривой после вычитания расчетной кривой 16. Этот остаток показан на рис. 2 точечной линией. Он, как видно, имеет небольшой максимум в районе 2 мэВ и горб в районе 30 мэВ. Аппроксимации этих двух особенностей формулой (4) показаны штрихпунктирными линиями и помечены цифрами 5 и 80, в соответствии с величинами  $\delta E_i$  из условия наилучшей подгонки. Аналогичным образом мы поступили со следующим остатком, образовавшимся после вычитания кривых 5, 16 и 80. Этот остаток также показан точечной линией. В нем, как видно, проявилась только одна характерная особенность – аномалия нулевого смещения. Описание этой особенности показано на рис. 2 штрихпунктирной линией, помеченной цифрой 260. Наилучшая подгонка этого остатка достигнута при параметре  $\delta E_i = 260$  мэВ, что практически совпадает с  $\delta E_i = 250$  мэВ, второй характерной энергией двухуровневых возбуждений из теплоемкости [10].

Локальная туннельная кривая в интервале  $0 < V < 65$  мэВ, как видно, дезинтегрировалась на четыре элементарных терма с характерной энергией 5, 16, 80 и 260 мэВ, соответственно. Сплошной толстой линией на рис. 2 показан результат суммирования этих термов. Видно, что суммирование дает хорошую аппроксимацию эксперимента в целом. Кроме того, это суммирование порождает два эффекта. Возникают особенности типа горба и, из множества аномалий нулевого смещения, остается одиночная аномалия непосредственно вблизи  $V = 0$  с наименьшей величиной  $\delta E_i$ . Остальные АНС становятся скрытыми.

Усредненный спектр из [5] воспроизведен на рис. 3. Кривая интересна тем, что определена в диапазоне энергий  $0 < V < 850$  мэВ, значительно превышающим возможности теплового эксперимента. При этом высокоэнергетическая часть кривой демонстрирует две выраженные особенности – максимум и горб.

Результаты проведенного анализа с использованием зависимости (4) показаны на рис. 3 штрих-

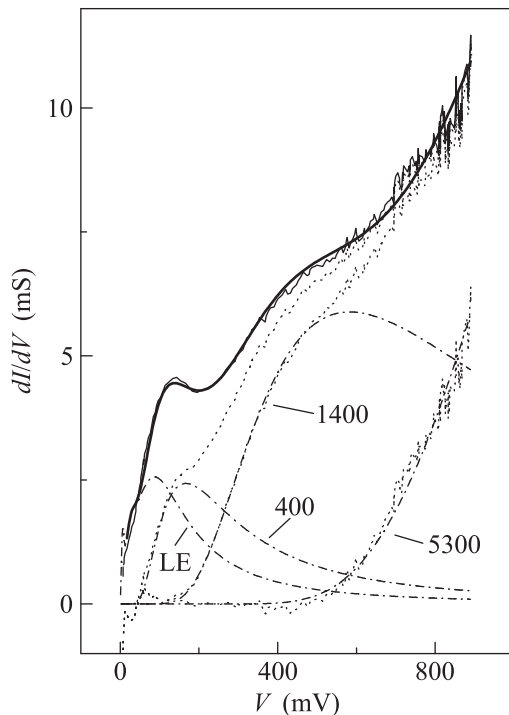


Рис. 3. Описание экспериментальной усредненной  $G(V)$ -кривой (тонкая сплошная линия) суммой элементарных термов с  $\delta E_i = 5, 16, 80, 260, 400, 1400$  и  $5300$  мэВ (толстая сплошная линия). Низкоэнергетическая (LE) часть спектра и дополнительные термы показаны штрихпунктирными линиями. Остатки после вычитания расчетных кривых показаны точечными линиями

пунктирными линиями. Как видно, обнаружилось дополнительные элементарные термы с характерными энергиями  $\delta E_i = 400, 1400$  и  $5300$  мэВ, соответственно. Процедура их выделения аналогична той, что описана выше. Единственное пояснение, которое необходимо сделать, касается учета низкоэнергетической части спектра с целью получения остатка. Усредненная кривая в этой части спектра сильно сглажена, но обусловлена, надо полагать, теми же элементарными термами, что и локальная кривая выше. Исходя из этого, для аппроксимирования низкоэнергетической части спектра при  $V < 70$  мэВ, мы использовали весь набор “локальных” характерных энергий в виде LE-вклада. Именно поэтому “высокоэнергетический” остаток, показанный на рис. 3 точечной линией, демонстрирует “отрицательные выбросы” вблизи  $V = 0$ . Это никоим образом не сказывается на результатах аппроксимации высокоэнергетического остатка от усредненной кривой, и всей этой кривой в целом набором элементарных термов (4), с характерными

энергиями щелей  $\delta E_i = 5, 16, 260, 400, 1400$  и  $5300$  мэВ. Последнее показано на рис. 3 сплошной толстой линией.

5. В итоге полезависимые части  $G(V)$ -кривых в целом и все типы особенностей их тонкой структуры могут быть представлены суммой элементарных термов (4). Каждый терм имеет максимум и особенность типа АНС. Более богатая элементарными термами картина туннельных спектров, в сравнении с теплоемкостью, обусловлена, очевидно, их более высокой разрешающей способностью и более широким интервалом исследуемых энергий. Одинаково эффективные двухуровневые возбуждения 16 и 260 идентичным образом отражаются в тепловых и туннельных характеристиках.

Все это означает, что между термическими и электрическими возбуждениями в квазикристаллах нет особой разницы. Это обстоятельство дает ключ к пониманию микроскопического механизма электрических элементарных термов. Тепловые термы (2) по определению являются результатом внутренней тепловой эмиссии электронов между сопряженными уровнями электронных ловушек. Значит, термы дифференциальной проводимости (4) являются результатом внутренней автоэлектронной эмиссии (эффект Зинера) [15] между теми же уровнями. Отсюда – источник носителей заряда, концентрация которых экспоненциальным образом (3) зависит от напряжения смещения. Отсюда – тонкая структура туннельных спектров.

Насколько нам известно, явление внутренней полевой эмиссии никогда ранее не учитывалось при интерпретации туннельных спектров квазикристаллов. Между тем это явление, если оно есть, всегда свидетельствует о наличии реальных щелей. Стало быть, тонкая структура туннельных спектров, в случае ее автоэлектронной природы, становится прямым экспериментальным доказательством многощелевого спектра электронных возбуждений, являющегося в квазикристаллах, как известно, предметом многолетней теоретической дискуссии [16–18].

Авторы благодарят д-ра Окада (J.T. Okada) за постоянный интерес к работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Спин”, # 01201463333000) при частичной поддержке РФФИ (грант # 160200085-а) и Комплексной программы УрО РАН (проект # 15-17-2-12).

1. R. Escudero, J.C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, and M. Boudard, J. Phys. Cond. Mat. **11**, 383 (1999).

2. L. Guohong, H. Haifeng, W. Yunping, L. Li, L. Shanlin, J. Xiunian, and Zh. Dianlin, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1229 (1999).
3. T. Klein, O.G. Symko, D.N. Davydov, and A.M. Jansen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3656 (1995).
4. D.N. Davydov, D. Mayou, C. Berger, C. Gignoux, A. Neumann, A.G.M. Janssen, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3173 (1996).
5. J. T. Okada, T. Ekino, Y. Yokoyamas, T. Takasaki, Y. Watanabe, and S. Nanao, *J. Phys. Soc. of Japan* **76**, 033707 (2007).
6. R. Widmer, O. Groning, P. Ruffieux, and P. Groning, *Philos. Mag.* **86**, 781 (2006).
7. R. Mader, R. Widmer, P. Groning, P. Ruffieux, W. Steurer, and O. Groning, *New Journal of Phys.* **12**, 073043 (2010).
8. R. Mader, R. Widmer, P. Groning, W. Steurer, and O. Groning, *Phys. Rev. B* **87**, 075425 (2013).
9. J. Delahaye, T. Schaub, and C. Berger, *Phil. Mag.* **86**, 789 (2006).
10. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, *ФТТ* **55**, 2148 (2013).
11. A. Prekul, N. Schegolikhina, and E. Shalaeva, *Acta Physica Polonica A* **126**, 497 (2014).
12. В. Ф. Гантмахер, *УФН* **172**, 1283 (2002).
13. C. Janot and M. de Boissieu, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1674 (1994); C. Janot, *Europhys. News* **27**, 60 (1996).
14. W. H. Keesom, N. Pearlman in *Handbook der Physik, Bd. 14-15*, Springer-Verlag, Berlin (1956) [П. Кеезом, Н. Пирлман, в кн. *Физика низких температур*, под ред. А. И. Шальникова, ИИЛ, М. (1959), с. 315].
15. A. G. Chynoweth, *Progress in Semiconductors* **4**, 95 (1960) [А. Чайновет, *УФН* **LXXV**(1), 169 (1961)].
16. M. Kohmoto and B. Sutherland, *Phys. Rev. B* **34**, 3849 (1986).
17. T. Fujiwara, in *Physical Properties of Quasicrystals*, ed. by Z. M. Stadnik, Springer-Verlag, Berlin (1999), p. 169.
18. M. Krajci and J. Hafner, *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, 7201 (2002).
19. E. S. Zijlstra and T. Janssen, *Europhys. Lett.* **52**, 578 (2000).