

Зависимость электронных свойств квазикристаллов от неравновесной заселенности двухуровневых электронных ловушек

А. Ф. Прекул¹⁾, Н. И. Щеголихина

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 2021 г.

После переработки 2 декабря 2021 г.

Принята к публикации 15 декабря 2021 г.

В квазикристаллах обнаружено новое явление. Показано, что так называемые “экзотические” свойства реальных квазикристаллических материалов обусловлены наличием в основном состоянии системы метастабильных электронных ловушек с неравновесной заселенностью уровней.

DOI: 10.31857/S1234567822030016

1. С самого начала исследований стабильных (упорядочивающихся) икосаэдрических (I-) фаз пристальное внимание исследователей привлекло явление колоссального по величине и обратного по знаку изменения остаточной проводимости $\sigma(0)$ с ростом беспорядка. $\sigma(0)$ может возрастать, причем, на два-три порядка величины. Сформировалось представление, что оптимально упорядоченные I-фазы характеризуются полосой проводимости с глубоким провалом плотности электронных состояний (“псевдощель”) на уровне Ферми. Наличие и глубина псевдощели напрямую зависят от совершенства икосаэдрического дальнего порядка (ILRO – *icosahedral long-range order*). Чем совершеннее ILRO, тем глубже псевдощель, тем меньше $\sigma(0)$ вплоть до перехода металл-изолятор в пределе, когда все волновые векторы квазирешетки являются векторами брэгговского отражения [1]. Колоссальный рост $\sigma(0)$ с беспорядком, в конечном счете, объяснялся тем, что беспорядок “замывает” псевдощель и восстанавливает структуру полосы проводимости типичного металла. На основе подобных представлений возникла довольно стройная зонная парадигма электронных явлений, единая для всего изоструктурного семейства упорядочивающихся икосаэдрических фаз на основе алюминия. В частности, прояснилась градация этих фаз на умеренно-резистивные (типа Al–Li–Cu), высоко-резистивные (типа Al–Cu–Fe) и ультравысоко-резистивные (типа Al–Pd–Re) фазы.

Сумятицу в это понимание вопроса внесли “монокристаллические” материалы Al–Pd–Re. Вопреки ожиданиям, эти материалы оказались более дале-

кими от изоляторного состояния, нежели поликристаллические материалы этой же системы [2]. Это наблюдение нарушило описанную выше градацию I-фаз и вызвало сомнение, являются ли ультравысоко-резистивные свойства поликристаллов собственными свойствами изоструктурного семейства [3–7]. Возникла дилемма. Либо отказаться от самого понятия изоструктурного семейства, либо отказаться от зонной парадигмы псевдощели. В этом контексте, интересно было рассмотреть вариант псевдощели с химической локализацией валентных электронов посредством обмена Гайтлера–Лондона (GL-локализация или ковалентное связывание) [1, 8].

2. Ранее, в развитие GL-механизма псевдощели мы выполнили совместные исследования электронной теплоемкости и локальных туннельных спектров и получили экспериментальное обоснование дифференциальной проводимости квазикристаллов в виде суммы элементарных Шоттки-подобных термов [9]

$$G(V) = \sum_i \mu_e n_i k_B \frac{(\delta V_i/V)^2 \exp(\delta V_i/V)}{(1 + \exp(\delta V_i/V))^2}. \quad (1)$$

Здесь μ_e – подвижность электронов, n_i – число электронов, связанных с отдельного типа ловушками, V – напряжение смещения, k_B – постоянная Больцмана, i – кратность ковалентных связей. Это послужило основой для “кристаллохимической” модели электронной структуры, предполагающей простое, безгибридизационное наложение двух типов спектра. Континуального, в виде полосы проводимости с широкой псевдощелью и дискретного, в виде “дираковской гребенки” двукратно расщепленных локальных уровней [10].

¹⁾e-mail: prekul@imp.uran.ru

Интегрирование выражения (1), с эквивалентной заменой V на T и с учетом постоянной интегрирования σ_0 , воспроизводит полную проводимость системы в виде

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sum_i \mu_e n_i k_B / [1 + \exp(\delta E_i / k_B T)], \quad (2)$$

с двумя типами проводимости – металлической σ_0 по состояниям полосы проводимости и квантовой $\sigma_q(T)$ по возбужденным уровням однотипных ловушек.

На первый взгляд, $\sigma(0)$ и σ_0 являются адекватными параметрами. Кажется возможным вновь обратиться к “зонному” механизму колоссального роста $\sigma(0)$, предположив, на этот раз, что беспорядок разрушает ловушки и замыкает псевдощель. Дело, однако, в том, что ловушки – это атрибутика икосаэдрического ближнего порядка (ISRO – *icosahedral short-range order*). Это сугубо локальные образования, число типов которых строго задано химическим составом и ограничено насыщенностью ковалентных связей. Благодаря этому, доля ковалентно-связанных электронов в общем количестве изначально валентных электронов сплава, N_{bound}/N_v , является структурным инвариантом системы, т.е. не зависит ни от структуры, ни от ее совершенства. В силу закона сохранения заряда, доля остаточных свободных электронов N_{free}/N_v также должна быть структурно инвариантной. Значит, величина σ_0 в (2) с ростом беспорядка может либо убывать, либо, в крайнем случае, оставаться неизменной. Для роста σ_0 , тем более колоссального роста, в системе вообще нет ресурсов.

3. В поисках разрешения возникшего конфликта, мы обратили внимание на тот факт, что величина квантовой компоненты проводимости $\sigma_q(T)$ в (2) при 1100–1200 К в оптимально упорядоченных I-фазах сравнима с $\sigma(0)$ предельно разупорядоченных материалов. Возникла догадка, что беспорядок в квазикристаллах не разрушает ловушки и не “замыкает” псевдощель. Ловушки обретают склонность к неравновесной заселенности уровней, т.е. к сохранению состояния высокотемпературной заселенности до предельно низких температур. В результате, $\sigma(0) \equiv \sigma_0$ только в случае, если все ловушки находятся в состоянии устойчивого равновесия. В противном случае,

$$\sigma(0) = \sigma_0 + \sigma_{msq}(0), \quad (3)$$

где $\sigma_{msq}(0)$ – это квантовая (!!!) проводимость по метастабильным ловушкам с неравновесной заселенностью уровней.

В обоснование этого тезиса, мы провели целенаправленный поиск эффектов, доказывающих на-

личие метастабильных ловушек в основном состоянии квазикристаллических материалов, и обнаружили следующее.

а) Если возбужденные уровни метастабильных ловушек при $T = 0$ К заполнены, то тепловая энергия на их заполнение поглощаться не может. Значит, колоссальный рост $\sigma(0)$ за счет $\sigma_{msq}(0)$, в отличие от механизма “замытия” псевдощели, не может сопровождаться адекватным ростом γ , коэффициента Зоммерфельда в линейной теплоемкости. На эксперименте эффект “дефицита теплоемкости” хорошо известен [11]. Это одно из так называемых экзотических свойств квазикристаллов, до сих пор не имеющих объяснения.

б) Аналогично, метастабильные GL-пары являются “парамагнитными” центрами по определению. Значит, наличие добавки $\sigma_{msq}(0)$ должен сопутствовать молекулярный ланжевенновский (супер-) парамагнетизм (χ_{sp}) в магнитной восприимчивости при низких температурах. На рисунке 1 показаны полу-

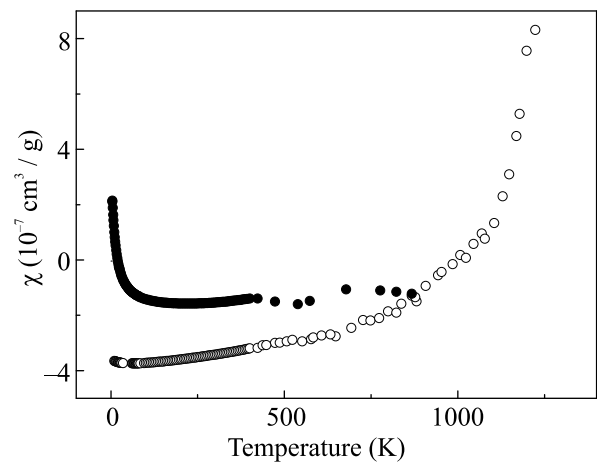


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в упорядоченном (○) и неупорядоченном (●) сплаве $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$

ченные нами картины магнитного состояния материала $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ после сверхбыстрой закалки из расплава и после оптимального упорядочения. Повидимому, нет квазикристаллообразующих систем, где бы подобный эффект не наблюдался и не объяснялся бы наличием неконтролируемых магнитоактивных примесей. Не ясно было только, почему $\sigma(0)$ и постоянная Кюри в χ_{sp} находятся в практически линейной связи [12]. Ответ очевиден. $\sigma_{msq}(0)$ и постоянная Кюри в χ_{sp} определяются неравновесной заселенностью одних и тех же ловушек.

в) Специфика квантовой проводимости в том, что длина пробега электронов определяется не рассея-

нием на статических дефектах, как в σ_0 , а расстоянием между эквивалентными ловушками. Обычно, эти расстояния $\sim 100 \text{ \AA}$ [13], что равноценно частоте релаксации носителей $\Gamma \leq 10^{14} \text{ с}^{-1}$, характерной для особо чистых металлов. Значит, наличие $\sigma_{msq}(0)$ должен сопутствовать ультраузкий Друде-подобный максимум в $\sigma(\omega)$.

Особенностью $\sigma(\omega)$ реальных квазикристаллических материалов, как известно, является загадочное “отсутствие друдевского максимума” в далекой ИК-области спектра [14, 15]. В оптимально упорядоченных квазикристаллах эту аномалию обычно объясняют малостью Друде-вклада в сравнении с квантовым поглощением. Это действительно так. На рисунке 2 показаны эксперименталь-

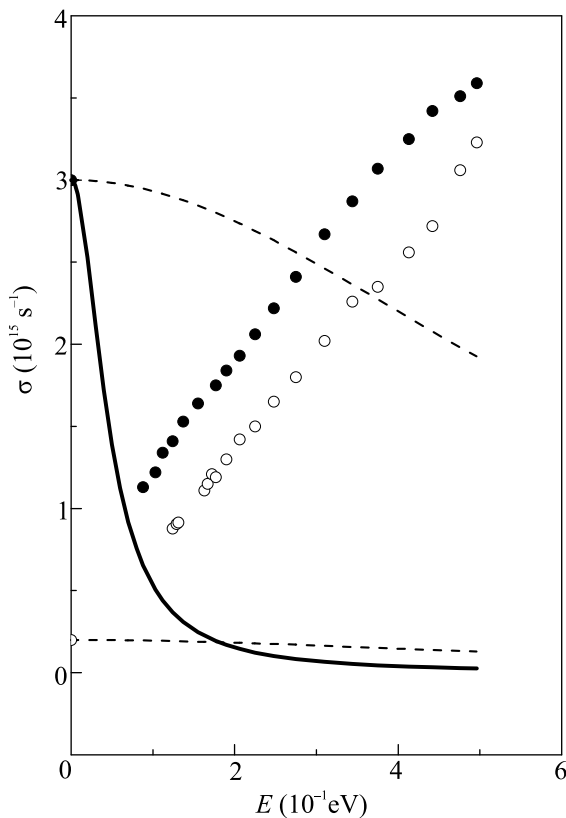


Рис. 2. Оптическая проводимость упорядоченной (○) и неупорядоченной (●) фазы $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ в ИК-области спектра. Пунктирными линиями показаны традиционные металлические Друде-вклады для $\sigma_{\text{stat}} = 2.5 \times 10^{14}$ и $30 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Ультраузкий Друде-максимум условно показан сплошной линией

ные результаты [15] для $\sigma(\omega)$ в оптимально упорядоченной фазе $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ и Друде-вклад для $\sigma_{\text{stat}} = 250 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при частоте релаксации $\Gamma = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, типичной для неупорядоченных металлов. С учетом широкого распределения δE_i ясно, что дело не только и не столько в малости вклада,

сколько в том, что квантовое поглощение быстро возрастает практически с нулевых энергий [10, 14, 15] и скрывает друдевский максимум. Казалось бы, увеличение σ_{stat} хотя бы на порядок при прочих равных условиях, т.е. $\Gamma = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, приведет к тому, что Друде-вклад перекроет рост квантового поглощения и будет наблюдаться во всей ИК-области спектра, см. рис. 2. Выполненная нами экспериментальная проверка в неупорядоченной фазе $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ с $\sigma_{\text{stat}} = 3500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ показала, что ничего подобного не происходит. Быстрый рост квантового поглощения по-прежнему легко наблюдается. Это означает, что $\Gamma \ll 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Действительно, из условия, что кривая Друде проходит левее наименьшей энергии в нашем эксперименте (0.08 эВ), можно оценить $\Gamma \leq 7 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Вполне правдоподобно, что система обладает двумя друдевскими вкладами. Один из них связан с $\sigma_0 \sim 250 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$, другой – с $\sigma_{msq}(0) \sim 3300 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma \leq 7 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ в полном соответствии с выражением (3).

г) Квантовая компонента проводимости $\sigma_q(T)$ в выражении (2) является суммой множества дискретных термов. Термы автономны [10]. Значит, проявлением добавки $\sigma_{msq}(0)$ должна быть картина ступенчатого изменения проводимости в процессе релаксации сильнонеравновесного состояния. Воспользуемся результатами [10] и численно смоделируем изменение $\sigma(T)$ в фазе $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ путем последовательного “замораживания” высокоэнергетических термов. На рисунке 3 показана равновесная кривая $\sigma(T)$ с учетом всех шести термов $\delta E_i = 5, 20, 80, 250, 400$ и 1500 мэВ (кривая VI), кривая V – для случая с замороженным термом “1500”, IV – для замороженных термов “1500 и 400”, III – для замороженных термов “1500, 400 и 250”, II – для замороженных термов “1500, 400, 250 и 80” и, наконец, кривая I – для замороженных термов “1500, 400, 250, 80 и 20”. Терм “5” предполагаем равновесным.

При описанной выше процедуре, $\sigma_{msq}(0)$ увеличивается от 0 до $\sim 3300 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Если теперь этот сильнонеравновесный материал нагревать от 0 К, то возрастание проводимости благодаря терму “5” будет наблюдаться только до температуры “разблокировки” терма “20”. Здесь произойдет скачкообразный спад, т.е. переход с кривой I на кривую II (показано стрелкой).

Дальнейшее возрастание проводимости благодаря равновесному терму “20” будет наблюдаться до температуры “разблокировки” терма “80” и т.д. Дальнейший ход событий ясен из графика.

Возникает характерная многоступенчатая картина изменения $\sigma(T)$. Число ступеней, как и число

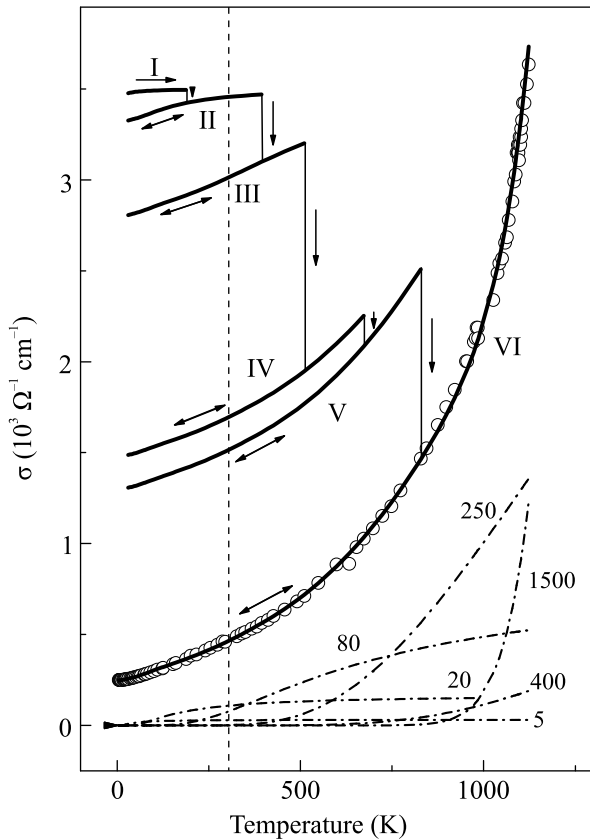


Рис. 3. Схема многоступенчатой релаксации проводимости в сплаве $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ согласно кристаллохимической модели [10] и выражения (2). Температуры разблокировки являются чисто умозрительными. Подробности см. в тексте

термов квантовой проводимости в (2), определяется кратностью ковалентных связей. Теперь, что касается эксперимента.

На рисунке 3 вертикальной пунктирной линией показана граница, разделяющая температуры ниже и выше комнатной, температуры, до которой, как правило, производилась закалка материалов. Левее этой границы, в “параллелизме” кривых легко угадывается картина так называемого Обратного Правила Маттиссена (IMR – *inverse Matthiassen rule* [13]), широко известной и до сих пор не имевшей объяснения эмпирической закономерности. Нетрудно догадаться, что экспериментальная IMR-картина при $T \lesssim 300\text{ K}$ – это часть модельной диаграммы на рис. 3. По результатам прежних экспериментов [15, 16] для сплава Al-Cu-Fe с номинальным содержанием $\text{Fe} \sim 12.5\text{ ат. \%}$ мы восстановили полную диаграмму и показываем ее на рис. 4. Качественное сходство модельной и экспериментальной картин поразительное. Особенно впечатляет осциллирующий ха-

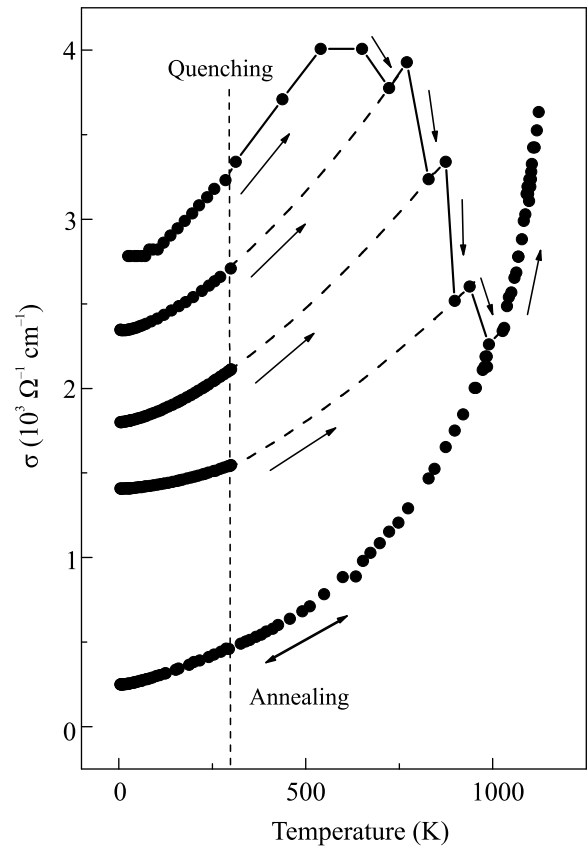


Рис. 4. Реальная картина многоступенчатой релаксации проводимости в сплаве $\text{Al}_{63.5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12.5}$ согласно данным [16]

рактер огибающей всех частных петель гистерезиса. Как оказалось, подобные полные диаграммы наблюдались при изучении проводимости квазикристаллообразующих систем Al-Cu-Fe и Al-Pd-Re на различных стадиях структурной релаксации от “аморфных” до “оптимально упорядоченных” состояний [17, 18], но физический смысл этих диаграмм, равно как и IMR-закономерности понять не удалось. Сравнение рис. 3 и 4 с рис. 1b в [17] и рис. 2a в [18] выявляет еще одно важное обстоятельство – хорошее численное совпадение количества ступеней с количеством элементарных термов квантовой проводимости. Все это однозначно доказывает, что особенности электронного транспорта в реальных квазикристаллах определяются наличием двух типов проводимости – металлической σ_0 и квантовой σ_q . Причем, квантовая проводимость проявляет себя двояко. Равновесные ловушки обеспечивают термически-индуцированный рост проводимости при конечных температурах, тогда как неравновесные ловушки обеспечивают рост $\sigma(0)$, создавая тем самым иллюзию колоссального роста металлической проводимости. Ясно, что IMR –

это результат совместного действия этих двух факторов.

4. Таким образом, колоссальный рост $\sigma(0)$ – это определяющее, но далеко не единственное проявление метастабильных ловушек в основном состоянии системы. Обнаружилась феноменальная зависимость электрических, магнитных, тепловых и оптических свойств реальных квазикристаллических материалов от наличия неравновесно заселенных ловушек. Конечно, наиболее знаковым проявлением этой зависимости должно быть нарушение градации I-фаз по степени совершенства ILRO. Тот факт, что монокристаллические Al–Pd–Re материалы не являются ультравысоко-резистивными материалами, означает, что эти материалы являются далекими от состояния устойчивого равновесия. Прямым доказательством этого на эксперименте было бы обнаружение описанных выше проявлений неравновесной заселенности в исходных монокристаллических материалах и “обнуление” этих проявлений в процессе дополнительных термообработок. Однако систематические исследования подобного рода до сих пор практически не проводились. Поэтому мы ограничились рассмотрением эффектов, которые обрели статус эмпирических закономерностей. Это – колоссальный рост $\sigma(0)$ при “дефиците электронной теплоемкости свободных носителей”, молекулярный (супер-) парамагнетизм при низких температурах, это – ультразвукий Друдемаксимум в оптике и это, наконец, многоступенчатый характер релаксационных процессов и IMR в электронном транспорте. Этого, очевидно, достаточно для общего вывода, что склонность к неравновесной заселенности является фундаментальной особенностью квазикристаллообразующих сплавов. До сих пор это качество не учитывалось ни в эксперименте, ни в теории. Между тем, как видно, оно является источником комплекса эффектов, осложняющих понимание свойств истинно равновесных квазикристаллических структур.

Выражаем благодарность С. М. Подгорных за помощь в магнитных экспериментах и в обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, # АААА-А18-118020290104-2).

1. C. Janot, *Quasicrystals*, Oxford Science Publication, 2-nd ed. (1994), p. 324.
2. J. Q. Guo, T. J. Sato, E. Abe, H. Takakura, and A. P. Tsai, *Phil. Mag. Lett.* **80**(7), 495 (2000).
3. I. R. Fisher, X. P. Xie, I. Tudora, C. W. Gao, C. Song, P. C. Canfield, K. Dennis, D. Abanoz, and M. J. Kramer, *Philos. Mag. B* **82**, 1089 (2002).
4. J. Dolinsek, P. J. McGuinness, M. Klanjšek, I. Smiljanić, A. Smontara, E. S. Zijlstra, S. K. Bose, I. R. Fisher, M. J. Kramer, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **74**, 134201 (2006).
5. S. J. Poon and Ö. Rapp, *Phys. Rev. B* **76**, 216201 (2007).
6. J. Delahaye and C. Berger, *Eur. Phys. J. B* **88**, 102 (2015).
7. Ю. Х. Векилов, М. А. Черников, Я. Долинчек, *ФММ* **117**, 19 (2016).
8. В. Ф. Гантмахер, *УФН* **172**, 1283 (2002).
9. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 684 (2016).
10. A. F. Prekul and N. I. Shchegolikhina, *Crystals* **6**(9), 119 (2016).
11. T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991).
12. J. J. Prejean, C. Berger, A. Sulpice, and Y. Calvayrac, *Phys. Rev. B* **65**, 140203 (2002).
13. D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).
14. C. C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Antounian, A. Sahnoune, and J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. Lett.* **67** 2694 (1991).
15. А. Ф. Прекул, Л. В. Номерованная, А. Б. Рольщиков, Н. И. Щеголихина, С. В. Ярцев, *ФММ* **82**, 75 (1996).
16. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, *Кристаллография* **52**(6), 1032 (2007).
17. R. Haberkern, C. Roth, R. Knofle, F. Zavaliche, and P. Haussler, *Proc. 6-th Int. Conf. on Quasicrystals*, World Scientific, Singapore (1998), p. 643.
18. R. Haberkern, K. Khedhri, C. Madel, and P. Häussler, *Mater. Sci. Eng. A* **294–296**, 475 (2000).