

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Упругие свойства икосаэдрических  
и декагональных квазикристаллов

М.А. Черников

*Рассматриваются вопросы, связанные с определением симметрии тензора модулей упругости квазикристаллов икосаэдрической и декагональной систем. Обсуждаются понятия упругой изотропии и анизотропии и их связь с компонентами тензора модулей упругости, а также экспериментальные подходы к установлению факта, обладает ли исследуемая среда свойством упругой изотропии. Подробно обсуждаются результаты экспериментов по резонансной ультразвуковой спектроскопии, выполненных на монокристаллах икосаэдрической фазы Al-Li-Cu и декагональной фазы Al-Ni-Co.*

PACS numbers: 61.44. – n, 61.44.Br, 62.20.De, 62.30. + d

## Содержание

1. Введение (437).
  2. Икосаэдрическая система (438).
  3. Декагональная система (440).
  4. Заключение (443).
- Список литературы (443).

## 1. Введение

Открытие Шехтманом, Блехом, Гратиасом и Каном квазикристаллической фазы с икосаэдрической симметрией в бинарной системе Al – Mn [1] продемонстрировало, что периодичность не является необходимым условием для формирования дальнего порядка в твердых телах, и привело к существенному пересмотру понимания природы кристаллического состояния. Квазикристаллы обладают многими свойствами, характерными для твердых тел с периодической структурой, например огранкой и дифрактограммами с острыми пиками. Корреляционная длина структуры квазикристаллов, определенная по результатам рентгеноструктурного анализа, может достигать нескольких микрометров, что ставит их по структурному качеству в один ряд с самыми совершенными периодически упорядоченными кристаллами. В то же время квазикристаллы принципиально отличаются от периодически упорядоченных кристаллов отсутствием трансляционной симметрии. Они имеют особый тип аперiodического дальнего порядка и могут обладать вращательной симметрией, не совместимой с периодичностью. Кроме икосаэдрических фаз к

таким квазикристаллам относятся аксиальные фазы с октагональной, декагональной и додекагональной структурами.

Одним из удивительных свойств икосаэдрических квазикристаллов — фаз с дальним координационным порядком и классом дифракционной симметрии икосаэдра — является упругая изотропия [2–5]. Этим свойством не обладает ни один из периодически упорядоченных кристаллов (даже в кубических кристаллах скорость звука зависит от направления распространения звуковой волны). Отметим, что экспериментальное исследование вопроса о том, обладает ли данная среда свойством упругой изотропии, может оказаться нетривиальным. Дело в том, что несмотря на то, что упругие свойства периодически упорядоченных кристаллов всегда анизотропны, соотношения между компонентами тензора модулей упругости могут оказаться весьма близкими к соответствующим соотношениям для изотропной среды. Хорошо известный пример — вольфрам, имеющий наименьшую упругую анизотропию среди периодически упорядоченных кристаллов (скорость звуковых волн в монокристалле вольфрама меняется в зависимости от направления их распространения не более чем на 0,5 %) [6]. Таким образом, для экспериментального исследования слабо анизотропных сред необходима высокая точность измерений.

Первым объектом для детального исследования упругих свойств квазикристаллов стала икосаэдрическая фаза  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$ . Она оказалась термодинамически стабильной, что позволило применять классические методы роста монокристаллов. В отличие от открытых позднее термодинамически стабильных икосаэдрических фаз с совершенной структурой, например Al-Mn-Pd, структура икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$  искажена так называемыми фазонными деформациями, представляющими собой протяженные статические дефекты, характерные для квазикристаллов. Структурное качество фазонно деформированных квазикристаллов может быть существенно улучшено отжигом. Равновес-

М.А. Черников. Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, пл. акад. Курчатова 1, Российская Федерация  
Тел. (095) 196-95-21, 722-01-79. Факс (095) 196-59-73  
E-mail: mchernik@issph.kiae.ru; chernikov@umail.ru

Статья поступила 24 ноября 2004 г.

ная фазовая диаграмма тройной системы Al–Li–Cu [7] позволяет выращивать монокристаллы как икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$ , так и  $R$ -фазы  $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$ , образованной триаконтаэдрическими кластерами, расположенными в узлах объемноцентрированной кубической решетки с большой постоянной  $a = 13,9 \text{ \AA}$  (пространственная группа  $Im\bar{3}$ ) [8].  $R$ -фаза  $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$  представляет собой так называемую аппроксиманту икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$ , т.е. периодически упорядоченный кристалл с элементарной ячейкой, расположение атомов в которой близко к локальной атомной структуре квазикристалла. Значительный интерес представляет возможность сравнительного анализа упругих свойств двух близких как по составу, так и по локальной структуре фаз, одна из которых (икосаэдрическая) предполагается упруго изотропной, а другая (кубическая) должна обладать выраженной анизотропией. Детальные исследования упругих свойств были проведены и на квазикристаллах с гранецентрированной икосаэдрической (г.ц.и.) решеткой в тройной системе Al–Mn–Pd, брэгговские пики которых не уширены структурными дефектами даже без отжига. Высокая степень структурного совершенства монокристаллов г.ц.и. фазы Al–Mn–Pd была подтверждена наблюдением аномального прохождения рентгеновского излучения, т.е. эффекта Бормана [9, 10].

Не менее интересными представляются упругие свойства декагональных квазикристаллов, упорядоченных периодически вдоль оси симметрии десятого порядка и квазипериодически в плоскости, перпендикулярной к этой оси, т.е. обладающих одновременно структурными свойствами как периодических кристаллов, так и квазикристаллов. С одной стороны, в плоскости, перпендикулярной к оси симметрии 10-го порядка, деформация декагональных квазикристаллов предполагается изотропной [11]. С другой — расчеты спектра возбуждений решетки предсказывают в области низких частот существенное различие дисперсионных соотношений вдоль периодической декагональной оси и вдоль направления в квазипериодической плоскости [12]. В настоящее время известно несколько декагональных фаз, доступных в виде монокристаллов, размеры которых приемлемы для акустических экспериментов; наиболее подробно изучены декагональные квазикристаллы в тройной системе Al–Ni–Co.

В последние годы в литературе появился целый ряд обзорных статей по различным аспектам физики квазикристаллов [13–16]. Вместе с тем, в этих статьях, за исключением кратких упоминаний, специально не рассматривались исследования упругих свойств, несмотря на то, что им уже посвящено значительное число оригинальных работ. В связи с этим представляется своевременной попытка систематизировать результаты по упругим свойствам квазикристаллов. Настоящий обзор посвящен вопросам, связанным с экспериментальным определением симметрии тензора модулей упругости квазикристаллов икосаэдрической и декагональных систем. Подробно обсуждаются понятия упругой изотропии и анизотропии и их связь с компонентами тензора модулей упругости, а также экспериментальные подходы к установлению факта, обладает ли исследуемая среда свойством упругой изотропии. Проводится сопоставление дебаевского вклада в теплоемкость квазикристаллов, рассчитанного по измеренным упругим модулям, и результатов калориметрических экспериментов. За рам-

ками настоящего обзора остался круг вопросов, связанных с влиянием двухъямных туннелирующих систем на скорость и поглощение звука в квазикристаллах при температурах ниже 1 К. Эти вопросы подробно изложены в работе [17].

## 2. Икосаэдрическая система

Зависимость тензора напряжений  $\sigma_{ij}$  от тензора деформаций  $u_{ij}$  инвариантна по отношению к преобразованию инверсии, поэтому классификация кристаллов по их упругим свойствам соответствует классификации по классам дифракционной симметрии, т.е. классам Лауэ. Так, 32 кристаллических класса периодически упорядоченных кристаллов объединены в 11 классов Лауэ — по одному классу для триклинной, моноклинной и ромбической систем и по два класса для гексагональной, тетрагональной, ромбоэдрической и кубической систем [18]. Оба трехмерных кристаллических класса икосаэдрической системы  $235$  и  $m\bar{3}5$  принадлежат классу Лауэ  $m\bar{3}5$  [19, 20]. Свободная упругая энергия квазикристалла класса Лауэ  $m\bar{3}5$ , соответствующая только фоновым деформациям, имеет вид [2–5]

$$F_{el} = \frac{1}{2} c_{xxxx}(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{xxyy}(u_{xx}u_{yy} + u_{xx}u_{zz} + u_{yy}u_{zz}) + (c_{xxxx} - c_{xxyy})(u_{xy}^2 + u_{xz}^2 + u_{yz}^2). \quad (1)$$

Воспользуемся сокращенными обозначениями Фойхта, часто встречающимися в литературе по упругим свойствам кристаллов. В этих обозначениях компоненты тензора четвертого ранга  $c_{ijkl}$  записываются как  $C_{\alpha\beta}$  с двумя индексами, пробегающими значения 1, 2, 3, 4, 5 и 6, которым отвечают пары индексов  $xx, yy, zz, yz, zx$  и  $xy$  соответственно [21]. Выражению (1) для свободной энергии квазикристалла класса Лауэ  $m\bar{3}5$  соответствует матрица модулей упругости

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C' \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где

$$C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}), \quad (3)$$

которая идентична матрице модулей упругости изотропной среды [18]. Деформация квазикристаллов икосаэдрической системы определяется двумя независимыми модулями  $C_{11}$  и  $C_{12}$ , а их упругие свойства изотропны. Различие в упругих свойствах икосаэдрических квазикристаллов и упруго изотропных сред возникает при учете упругих постоянных третьего порядка [22]. Напомним, что свойством упругой изотропии не обладает ни один из периодически упорядоченных кристаллов — их деформация определяется не менее чем тремя независимыми модулями упругости.

Обсудим понятия упругой изотропии и анизотропии и их связь с компонентами тензора модулей упругости, а также опишем экспериментальный подход к установлению факта, обладает ли исследуемая среда свойством

упругой изотропии. Для примера рассмотрим периодически упорядоченные кристаллы кубической системы, в которую входят классы Лауэ  $m\bar{3}m$  (кристаллические классы 432,  $\bar{4}3m$ ,  $m\bar{3}m$ ) и  $m\bar{3}$  (кристаллические классы 23 и  $m\bar{3}$ ). Матрица модулей упругости кубических кристаллов имеет вид [18]

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Независимыми являются три модуля упругости  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{12}$ . Матрица модулей упругости кубических кристаллов отличается от матрицы модулей упругости изотропной среды только тем, что

$$C_{44} \neq \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}). \quad (5)$$

Поэтому представляется полезным сравнить изотропные среды с кубическими кристаллами. Удобной мерой отклонения от упругой изотропии является параметр анизотропии сдвига, который можно определить как

$$\varepsilon_s = 1 - \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (6)$$

Второй член в правой части выражения (6) называется отношением Зенера и представляет собой отношение квадратов скоростей чисто поперечных звуковых волн, поляризованных в кристаллографической плоскости (001) и распространяющихся вдоль направлений [100] и [110]. Для изотропных сред параметр  $\varepsilon_s$  равен нулю.

Первые экспериментальные указания на изотропию упругих свойств икосаэдрических квазикристаллов были получены для икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$ . Ультразвуковыми методами в работах [23, 24] и методом неупругого рассеяния нейтронов в работе [25] было показано, что в зависимости от направления скорости звука в монокристаллах  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$  меняется не более чем на 1–2 %. В монокристаллах икосаэдрической фазы  $\text{Al-Mn-Pd}$  точные измерения скорости звука проводились Амацитом с соавторами [22], которые установили, что скорости  $v_t$  и  $v_l$  соответственно поперечных и продольных звуковых волн, распространяющихся вдоль осей симметрии пятого и второго порядка, отличаются не более чем на 0,2 %, а скорость поперечных звуковых волн, распространяющихся вдоль оси симметрии второго порядка, в пределах погрешности эксперимента порядка 0,01 % не зависит от поляризации. Анализ экспериментальной методики, применявшейся в работе [22], показывает, однако, что, поскольку скорости звука  $v_t$  и  $v_l$  измерялись только для двух кристаллографических направлений, полученные данные, строго говоря, не могут служить доказательством упругой изотропии, определенной как равенство нулю параметра  $\varepsilon_s$ , так как по ним невозможно определить модуль  $C_{12}$  [26].

С высокой точностью и большой степенью достоверности упругая изотропия квазикристалла икосаэдрической симметрии была экспериментально установлена методом резонансной ультразвуковой спектроскопии Спуром с соавторами [26] на примере икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$ . Метод резонансной ультразвуковой спектроскопии [27, 28] позволяет определять все компо-

ненты тензора модулей упругости по частотам механических резонансов свободного образца размером порядка 1 мм. Среди всех методов измерений упругих модулей резонансная ультразвуковая спектроскопия обычно обеспечивает наивысшую абсолютную точность, поскольку для измерений необходим очень слабый сухой контакт между углами образца и ультразвуковыми преобразователями и поэтому нет необходимости в поправках на связывающий материал.

Спур с соавторами [26] провели измерения спектра резонансных частот монокристаллов икосаэдрической и кубической фаз тройной системы  $\text{Al-Li-Cu}$ , ограниченных в виде прямоугольных параллелепипедов объемом 0,1 и 0,3 мм<sup>3</sup> соответственно. Для каждого образца были измерены частоты около 30 резонансов, добротность которых находилась в пределах  $10^3 - 10^5$ . Аппроксимация резонансов функцией Лоренца позволила определить их частоты с относительной точностью в пределах  $10^{-4} - 10^{-6}$ .

В то время, как резонансные частоты образца могут быть рассчитаны по известным модулям упругости [29–31], для определения модулей упругости по известным резонансным частотам необходимо решение обратной задачи. В методе резонансной ультразвуковой спектроскопии анализ резонансных частот основан на минимизации функции

$$F = \sum_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{g_i} - 1 \right)^2, \quad (7)$$

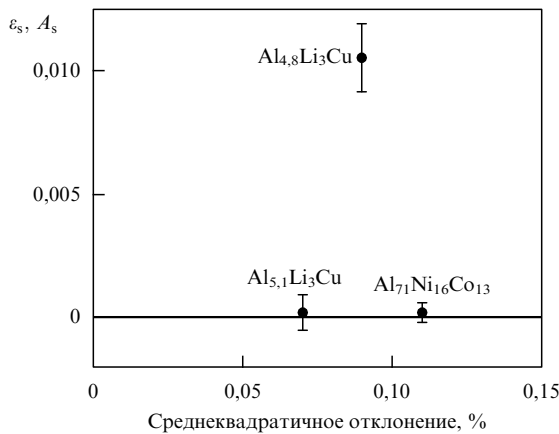
где  $f_i$  и  $g_i$  — соответственно рассчитанная и измеренная частоты резонанса  $i$ , а  $n$  — число измеренных резонансов; поиск минимума функции  $F$  в многомерном пространстве модулей упругости обычно проводится методом нелинейной оптимизации Левенберга–Маркара [27, 28].

В таблице 1 приведены упругие модули, полученные в работе [26] из анализа резонансных частот монокристаллов икосаэдрической и кубической фаз  $\text{Al-Cu-Li}$  в предположении, что исследуемые образцы обладают, по меньшей мере, кубической симметрией, так что независимыми являются не более чем три компоненты тензора модулей упругости. Для образцов обеих фаз среднеквадратичное отклонение спектра частот не превышало 0,1 %, что указывает на прекрасное согласие между измеренными и вычисленными частотами. В таблице 1 также приведены параметры анизотропии  $\varepsilon_s$ .

Для кубической фазы  $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$  параметр  $\varepsilon_s = 0,0105 \pm 0,0014$  сравним по величине с параметром анизотропии вольфрама. В то же время значение параметра  $\varepsilon_s$  в несколько раз выше погрешности измерений, т.е. кубическая фаза  $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$  с высокой степенью достоверности упруго анизотропна. Напротив, пара-

**Таблица 1.** Результаты анализа спектров резонансных частот монокристаллов икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$  и кубической фазы  $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$  [26]. Модули упругости  $C_{\alpha\beta}$  определены в предположении, что исследуемые образцы обладают, по меньшей мере, кубической симметрией, т.е. число независимых модулей равно трем; единицы измерений —  $10^{12}$  дин см<sup>-2</sup>

| Фаза                                  | Среднеквадратичное отклонение, % | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | $\varepsilon_s$     |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|---------------------|
| $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$ | 0,07                             | 1,122    | 0,304    | 0,409    | $0,0002 \pm 0,0007$ |
| $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$ | 0,09                             | 1,112    | 0,311    | 0,396    | $0,0105 \pm 0,0014$ |



**Рис. 1.** Параметр анизотропии сдвига  $\varepsilon_s$  икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$  и ее периодической аппроксиманты — кубической фазы  $\text{Al}_{4,8}\text{Li}_3\text{Cu}$ , а также параметр азимутальной анизотропии сдвига  $A_s$  декагональной фазы  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{16}\text{Co}_{13}$  как функции среднеквадратичного отклонения спектра резонансных частот.

метр анизотропии икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$  составляет всего  $0,0002 \pm 0,0007$ . Таким образом, икосаэдрический квазикристалл  $\text{Al}_{5,1}\text{Li}_3\text{Cu}$  является значительно более изотропным, чем любой из периодически упорядоченных кристаллов, а его упругая изотропия подтверждается тем обстоятельством, что погрешность измерения параметра анизотропии  $\varepsilon_s$  значительно превышает значение этого параметра. Экспериментальные погрешности, связанные с определением параметра упругой анизотропии икосаэдрической и кубической фаз  $\text{Al-Cu-Li}$  методом резонансной ультразвуковой спектроскопии, приведены на рис. 1, где для обеих фаз параметр  $\varepsilon_s$  построен как функция среднеквадратичного отклонения спектра резонансных частот.

Рассчитаем по данным упругих модулей  $C_{11}$  и  $C_{12}$  вклад возбуждений решетки в низкотемпературную теплоемкость и температуру Дебая  $\theta_D$  икосаэдрической фазы  $\text{Al-Li-Cu}$ . При низких температурах только длинноволновые акустические моды вносят вклад в теплоемкость, которая дается выражением

$$C_D(T) = \frac{2\pi^2 k_B^4}{5\hbar^3} \frac{1}{v_s^3} T^3, \quad (8)$$

где  $1/v_s^3$  — усредненный обратный куб длинноволновых фазовых скоростей  $v_i$  трех акустических мод [32]. Для упруго изотропной среды  $1/v_s^3$  записывается как

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right), \quad (9)$$

а скорости продольных и поперечных звуковых волн равны соответственно  $v_l = \sqrt{C_{11}/\rho}$  и  $v_t = \sqrt{C'/\rho}$ , где  $\rho$  — плотность. Подстановка полученных в работе [26] значений упругих модулей и приведенной в работе [23] оценки плотности в выражения (8) и (9) приводит к  $C_D/T^3 = 13,2 \text{ мДж (г-атом К}^4)^{-1}$ . Следует отметить, что коэффициент  $\beta$  кубического по температуре вклада в низкотемпературную теплоемкость икосаэдрической фазы  $\text{Al-Li-Cu}$ , определенный в работе [33] по данным калориметрических измерений в диапазоне температур 1–6 К, составляет  $19 \text{ мДж (г-атом К}^4)^{-1}$ , т.е. превышает рассчитанное по результатам акустических измерений

[26] отношение  $C_D/T^3$  модели Дебая. Избыточный вклад в низкотемпературную теплоемкость  $C_p(T)$ , пропорциональный  $T^3$ , характерен для многих икосаэдрических квазикристаллов, включая г.д.и. фазы  $\text{Al-Cu-Fe}$ ,  $\text{Al-Mn-Pd}$  и  $\text{Al-Re-Pd}$  [33, 34].

Акустический вклад в теплоемкость часто характеризуется температурой Дебая  $\theta_D$ . Для квазикристалла обычное определение  $\theta_D$ , основанное на числе атомов в примитивной ячейке периодически упорядоченного кристалла, не является однозначным. Температуру Дебая квазикристалла естественно определить как

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N_A}{V_0} \right)^{1/3} v_s, \quad (10)$$

где  $V_0$  — объем одного грамм-атома. Используя это определение, получаем для икосаэдрической фазы  $\text{Al-Li-Cu}$   $\theta_D = 528 \text{ К}$ .

### 3. Декагональная система

Рассмотрим упругие свойства декагональных квазикристаллов. Декагональная система состоит из двух классов Лауэ —  $10/m$  и  $10/mmm$ , объединяющих трехмерные кристаллические классы  $10$ ,  $10/m$  и  $1022$ ,  $10mm$ ,  $10m2$ ,  $10/mmm$  соответственно [11, 35]. В системе координат с осью  $z$ , выбранной вдоль оси симметрии 10-го порядка, свободная упругая энергия квазикристалла класса Лауэ  $10/m$  или  $10/mmm$ , соответствующая только фоновым деформациям, имеет вид [11]

$$F_{el} = \frac{1}{2} c_{xxxx}(u_{xx}^2 + u_{yy}^2) + \frac{1}{2} c_{zzzz} u_{zz}^2 + c_{xxzz}(u_{xx} u_{zz} + u_{yy} u_{zz}) + c_{xxyy} u_{xx} u_{yy} + (c_{xxxx} - c_{xxyy}) u_{xy}^2 + 2c_{xzzx}(u_{xz}^2 + u_{yz}^2). \quad (11)$$

Число независимых компонент тензора модулей упругости равно пяти. Различие между упругими свойствами квазикристаллов, принадлежащих к классам Лауэ  $10/m$  и  $10/mmm$ , появляется лишь при учете упругих постоянных третьего порядка или фазонных степеней свободы [11]. Матрица модулей упругости декагональных квазикристаллов имеет вид

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C' \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где  $C'$  определяется выражением (3). В качестве независимых модулей обычно выбирают  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{13}$ . Равенство (3) уменьшает число независимых модулей упругости, определяющих деформацию с отличными от нуля компонентами тензора деформации  $u_{xx}$ ,  $u_{xy}$  и  $u_{yy}$ , т.е. деформацию в квазипериодической плоскости  $xy$ , до двух, как и для изотропной среды. Таким образом, в плоскости, перпендикулярной к оси симметрии 10-го порядка, упругие свойства декагонального квазикристалла изотропны; иначе говоря, декагональный квазикристалл обладает свойством *поперечной упругой изотропии*. Среди периодически упорядоченных твердых тел этим свойством обладают только гексагональные кристаллы [21].

Воспользуемся аналогией с икосаэдрическими квазикристаллами (см. раздел 2) и обсудим связь поперечной упругой изотропии и анизотропии с компонентами тензора модулей упругости. Рассмотрим периодически упорядоченные кристаллы класса Лауэ  $4/mmm$  тетрагональной системы, в который входят кристаллические классы  $422$ ,  $4mm$ ,  $\bar{4}2m$  и  $4/mmm$ . Матрица модулей упругости кристаллов класса Лауэ  $4/mmm$  записывается как [18]

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Независимыми являются шесть модулей, которые обычно выбираются как  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{13}$ . Матрицы модулей упругости тетрагонального кристалла класса Лауэ  $4/mmm$  и поперечно изотропной среды отличаются только тем, что

$$C_{66} \neq \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}). \quad (14)$$

Поэтому поперечно изотропные среды можно сравнивать с тетрагональными кристаллами класса Лауэ  $4/mmm$ , которые наиболее близки к ним по упругим свойствам. В качестве меры отклонения от состояния поперечной изотропии выберем параметр азимутальной анизотропии сдвига

$$A_s = 1 - \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (15)$$

Второй член в правой части выражения (15) представляет собой отношение квадратов скоростей чисто поперечных волн, поляризованных в плоскости (001) и распространяющихся вдоль направлений [100] и [110]. Для поперечно изотропных сред  $A_s = 0$ .

Упругая изотропия квазикристалла декагональной симметрии была экспериментально установлена в работе [36] на примере фазы Al-Ni-Co. Так же как и в рассмотренном в разделе 2 случае икосаэдрической фазы  $Al_{5,1}Li_3Cu$  [26], применялся метод резонансной ультразвуковой спектроскопии. Измерения компонент тензора модулей упругости проводились на монокристаллическом образце декагональной фазы состава  $Al_{71}Ni_{16}Co_{13}$ , ограниченном в виде прямоугольного параллелепипеда размером  $2,0 \times 1,2 \times 1,2$  мм с ребрами, параллельными осям симметрии второго и десятого порядков. Спектр резонансных частот измерялся в диапазоне 1–3 МГц, в котором наблюдалось в общей сложности 30 резонансов. В зависимости от возбуждаемой моды добротность  $Q$  исследуемого образца находилась в пределах  $1,5 \times 10^3 - 2,5 \times 10^3$ .

Точность определения модулей упругости оценивалась в предположении, что вблизи минимума функция  $F$  (см. выражение (7)) является квадратичной функцией модулей упругости. В этом случае поверхности постоянного значения функции  $F$  представляют собой эллипсоиды. Погрешность измерения модуля упругости определялась по длинам полуосей эллипсоида, соответствующего значению  $F$ , которое превышает минимальное значение на 2%. Как правило, в тех случаях, когда среднеквадратичное отклонение измеренного спектра от

рассчитанного не более 0,1 %, определенные по данному критерию погрешности измерений превышают все ошибки измерений, включая ошибки, связанные с воспроизводимостью, и составляют порядка 1, 0,02 и 3 % соответственно для модулей сжатия, сдвига и недиагональных модулей [27].

Модули упругости декагонального квазикристалла  $Al_{71}Ni_{16}Co_{13}$ , приведенные в табл. 2, были определены в предположении, что исследуемый квазикристалл обладает, по меньшей мере, симметрией, соответствующей классу Лауэ  $4/mmm$ , так что независимыми являются не более чем *шесть* компонент тензора модулей упругости. Среднеквадратичное отклонение при таком анализе резонансных частот оказалось равным всего 0,11 %, а погрешности измерений чистых модулей сдвига  $C_{66}$  и  $C'$  составили 0,03 %. Рассчитанный по данным  $C_{66}$  и  $C'$  параметр азимутальной анизотропии сдвига  $A_s$  составил  $0,0002 \pm 0,0004$ . То обстоятельство, что величина параметра  $A_s$  крайне мала и не превышает погрешности измерений, указывает на практически совершенную поперечную упругую изотропию, как и ожидается для декагонального квазикристалла. Для сравнения с обсуждавшимися в разделе 2 погрешностями определения параметра анизотропии  $\epsilon_s$  икосаэдрической и кубической фаз Al-Cu-Li на рис. 1 параметр азимутальной анизотропии сдвига  $A_s$  декагональной фазы Al-Ni-Co построен как функция среднеквадратичного отклонения спектра резонансных частот.

**Таблица 2.** Модули упругости декагонального квазикристалла  $Al_{71}Ni_{16}Co_{13}$ , определенные по спектрам частот механического резонанса в предположении, что число независимых модулей равно  $n$  [36]; единицы измерений —  $10^{12}$  дин см<sup>-2</sup>

| $n$ | $T, K$ | $C_{11}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ |
|-----|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 6   | 290    | 2,3430   | 2,3221   | 0,7019   | 0,8845   | 0,5736   | 0,6662   |
| 5   | 5      | 2,4199   | 2,4019   | 0,7282   | 0,9175   | 0,5849   | 0,6669   |

До сих пор мы обсуждали деформацию декагонального квазикристалла Al-Ni-Co в квазипериодической плоскости. Перейдем теперь к сравнению упругих свойств в квазипериодической плоскости, трансляционная симметрия в которой отсутствует, и в направлении декагональной оси, вдоль которой имеет место дальний порядок периодического типа. Введем определение полярной упругой анизотропии, т.е. отклонения от состояния полной упругой изотропии. Для количественной оценки полярной анизотропии поперечно изотропной среды могут быть использованы два параметра, а именно полярная анизотропия сдвига

$$P_s = 1 - \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}, \quad (16)$$

где  $2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$  — отношение квадратов скоростей чисто сдвиговых волн, распространяющихся в плоскости (001) и поляризованных соответственно вдоль направления [001] и в плоскости (001), и полярная анизотропия сжатия

$$P_c = 1 - \frac{C_{11}}{C_{33}}. \quad (17)$$

Второй член в правой части выражения (17) представляет собой отношение квадратов скоростей чисто продольных волн, распространяющихся в плоскости (001) и

вдоль направления [001]. Для обоих параметров полярной анизотропии величина, равная нулю, соответствует состоянию полной упругой изотропии.

Для декагональной фазы Al-Ni-Co параметры  $P_s$  и  $P_c$  составляют соответственно 0,207 и  $-0,009$ , что указывает на неожиданно слабую полярную упругую анизотропию. Поскольку модули упругости  $C_{11}$  и  $C_{33}$  тесно связаны с межатомными потенциалами, близость к нулю определяемой выражением (17) полярной анизотропии сжатия  $P_c$  может означать, что силы связи вдоль периодического направления и вдоль направлений в квазипериодической плоскости практически одинаковы, что находится в соответствии с представлениями об универсальности локального порядка в декагональных и икосаэдрических фазах [37].

Для иллюстрации полярной упругой анизотропии декагонального квазикристалла Al-Ni-Co можно построить поверхность обратной фазовой скорости, которая характеризует зависимость обратной фазовой скорости монохроматической упругой волны  $s = v^{-1}$  от направления волновой нормали и представляет собой геометрическое место точек, определяемых радиус-векторами обратной фазовой скорости  $\mathbf{s} = \mathbf{n}/v$  в пространстве волновых нормалей, т.е. в координатах  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$ . Нормаль к поверхности обратной фазовой скорости совпадает с направлением вектора групповой скорости  $\mathbf{V} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$ . Существует три листа поверхности обратной фазовой скорости, обычно обозначаемые в соответствии с поляризацией соответствующих акустических волн: квазипродольной ( $L$ ) для внутреннего листа и квазисдвиговой ( $T_1$ ,  $T_2$ ) для двух внешних листов, причем каждый лист обладает центром симметрии. Поверхность обратной фазовой скорости и определяемая соотношением  $\omega(\mathbf{k}) = \text{const}$  поверхность постоянной частоты имеют одинаковую форму и отличаются только масштабом.

Распространение монохроматической упругой волны в анизотропной среде описывается уравнениями Кристоффеля

$$(\Gamma_{ik} - \rho v^2 \delta_{ik}) u_k = 0, \quad (18)$$

где  $\Gamma_{ik} = c_{ijkl} n_j n_l$  — тензор Кристоффеля, а  $u_k$  — вектор поляризации [38]. Зависимость фазовой скорости от направления волновой нормали определяется уравнением

$$|\Gamma_{ik} - \rho v^2 \delta_{ik}| = 0. \quad (19)$$

Для поперечно изотропных сред решения уравнения (19) даются выражениями

$$\begin{aligned} \rho v_{T_1}^2 &= C_{44} + \frac{1}{2} c \sin^2 \theta, \\ \rho v_{L, T_2}^2 &= C_{44} + \frac{1}{2} (a \sin^2 \theta + h \cos^2 \theta) \pm \\ &\pm \frac{1}{2} [(a \sin^2 \theta + h \cos^2 \theta)^2 - 4(ah - d^2) \sin^2 \theta \cos^2 \theta]^{1/2}, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\theta$  — угол между вектором волновой нормали  $\mathbf{n}$  и полярной осью  $z$ , а параметры  $a$ ,  $c$ ,  $d$  и  $h$  определены следующим образом:  $a = C_{11} - C_{44}$ ,  $c = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ ,  $d = C_{13} + C_{44}$ ,  $h = C_{33} - C_{44}$  [21].

Поверхность обратной фазовой скорости поперечно изотропных сред обладает круговой симметрией относительно полярной оси  $z$ . Сечение поверхности обратной

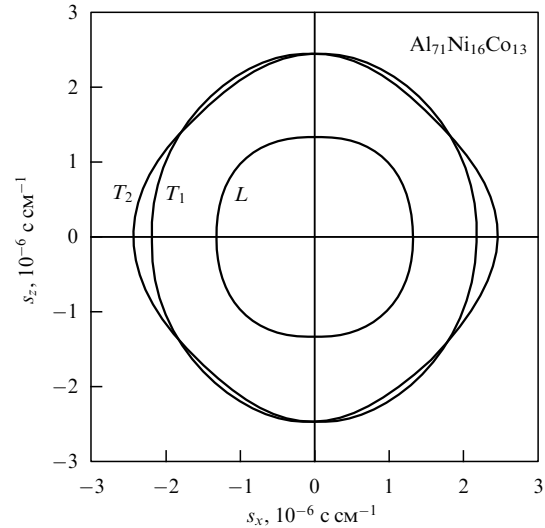


Рис. 2. Сечение поверхности обратной фазовой скорости декагонального квазикристалла  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{16}\text{Co}_{13}$  плоскостью, содержащей декагональную ось  $z$ .

фазовой скорости декагонального квазикристалла Al-Ni-Co плоскостью, содержащей полярную ось  $z$ , полученное из выражений (20) и (21) с использованием значений модулей упругости  $C_{\alpha\beta}$  (см. табл. 2), показано на рис. 2. Все листы поверхности обратной фазовой скорости всюду выпуклы, поэтому в пределах каждого листа соответствие между вектором групповой скорости  $\mathbf{V}$  и вектором волновой нормали  $\mathbf{n}$  взаимно однозначно, т.е. каждому вектору  $\mathbf{n}$  отвечает одно определенное направление  $\mathbf{V}$ , и наоборот. В целом, форма листов поверхности обратной фазовой скорости свидетельствует о слабой полярной анизотропии.

На слабую полярную упругую анизотропию указывают и дисперсионные кривые  $\omega(q)$ , измеренные для некоторых симметричных направлений декагонального квазикристалла Al-Ni-Co методом неупругого рассеяния нейтронов [39, 40]. Следует отметить, что скорости звука, полученные из дисперсионных кривых в пределе малых волновых векторов, находятся в хорошем согласии с упругими модулями, определенными методом ультразвуковой резонансной спектроскопии.

Знание всех упругих модулей  $C_{\alpha\beta}$  позволяет рассчитать вклад возбуждений решетки в низкотемпературную теплоемкость декагональной фазы Al-Ni-Co, используя выражение (8). Для поперечно изотропной среды усредненный обратный куб длинноволновых фазовых скоростей  $v_i$  трех акустических мод можно записать как [32]

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_{i=T_1, T_2, L} \int_0^\pi \frac{1}{v_i^3(\theta)} \frac{\sin \theta d\theta}{2}. \quad (22)$$

Численное интегрирование выражения (22) с использованием выражений (20) и (21) для угловой зависимости скоростей звука  $v_i(\theta)$  и модулей упругости  $C_{\alpha\beta}$ , измеренных при температуре 5 К (см. табл. 2), дает  $v_s = 4,9 \times 10^3 \text{ м с}^{-1}$ . Подстановка полученного значения средней скорости звука  $v_s$  в выражение (8) приводит к коэффициенту акустического вклада в низкотемпературную теплоемкость  $C_D/T^3 = 8,9 \text{ мкДж (г-атом К}^4)^{-1}$ , в хорошем согласии с коэффициентом  $\beta = (9,5 \pm 0,6) \text{ мкДж (г-атом К}^4)^{-1}$  кубического вклада в

низкотемпературную теплоемкость, измеренную на том же самом образце [41]. Полученному значению  $C_D/T^3$  соответствует температура Дебая  $\theta_D = 602$  К.

#### 4. Заключение

Точные измерения модулей упругости икосаэдрического квазикристалла  $Al_{5.1}Li_3Cu$  методом резонансной ультразвуковой спектроскопии позволили установить, что этот квазикристалл является упруго изотропной средой, что соответствует теоретическим предсказаниям. Параметр упругой анизотропии составляет всего  $0,0002 \pm 0,0007$ ; таким образом, икосаэдрический квазикристалл  $Al_{5.1}Li_3Cu$  представляет собой более изотропную среду, чем любой из периодически упорядоченных кристаллов. Напротив, кубическая фаза  $Al_{4.8}Li_3Cu$ , периодическая аппроксиманта икосаэдрического квазикристалла  $Al_{5.1}Li_3Cu$ , обладает хотя и очень малой, но надежно измеримой упругой анизотропией.

На основе детального анализа спектра резонансных частот монокристалла фазы  $Al_{71}Ni_{16}Co_{13}$  с декагональной структурой экспериментально установлено, что число независимых модулей упругости, которые определяют деформацию в квазипериодической плоскости, равно двум, как и для изотропной среды. Эта квазикристаллическая фаза обладает свойством поперечной упругой изотропии с точностью  $0,0002 \pm 0,0004$ . Малая полярная упругая анизотропия декагонального квазикристалла  $Al_{71}Ni_{16}Co_{13}$  свидетельствует о близости к состоянию полной упругой изотропии и находится в соответствии с представлениями об универсальности локального упорядочения в декагональных и икосаэдрических квазикристаллах.

Таким образом, применение метода резонансной ультразвуковой спектроскопии позволило экспериментально определить симметрию тензора модулей упругости квазикристаллов с икосаэдрической и декагональной структурами на примерах икосаэдрической фазы  $Al_{5.1}Li_3Cu$  и декагональной фазы  $Al_{71}Ni_{16}Co_{13}$  соответственно. Икосаэдрический и декагональный квазикристаллы с точки зрения их упругих свойств представляют собой изотропную среду и поперечно изотропную среду соответственно.

В заключение автор выражает признательность Х.Р. Отту и А. Миглиори за обсуждение результатов экспериментов по резонансной ультразвуковой спектроскопии, а также Н.А. Черноплекову за обсуждение спектров возбуждений решетки в металлах с примесями и сплавах.

#### Elastic properties of icosahedral and decagonal quasi-crystals

M.A. Chernikov

Russian Research Center "Kurchatov Institute"

pl. Kurchatov 1, 123182 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 196-95 21, 722-01 79. Fax (7-095) 196-59 73

E-mail: mchernik@issph.kiae.ru; chernikov@umail.ru

Problems associated with determining the symmetry properties of the elastic modulus tensor of icosahedral and decagonal quasicrystals are reviewed. Notions of elastic isotropy and anisotropy are considered, and their relation to the components of the elastic modulus tensor is discussed. The question is addressed of how to determine experimentally whether a system under study is elastically isotropic. Results from resonant ultrasound spectroscopy experiments on single quasicrystals of icosahedral Al–Li–Cu and decagonal Al–Ni–Co are discussed in detail.

PACS numbers: 61.44.–n, 61.44.Br, 62.20.De, 62.30.+d

Bibliography — 41 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 175 (4) 437–443 (2005)

#### Список литературы

1. Shechtman D et al. *Phys. Rev. Lett.* **53** 1951 (1984)
2. Levine D et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1520 (1985)
3. Bak P *Phys. Rev. B* **32** 5764 (1985)
4. Kalugin P A, Kitaev A Yu, Levitov L S *J. Phys. Lett. (Paris)* **46** L601 (1985)
5. Lubensky T C, Ramaswamy S, Toner J *Phys. Rev. B* **32** 7444 (1985)
6. Featherston F H, Neighbours J R *Phys. Rev.* **130** 1324 (1963)
7. Kortan A R et al. *J. Cryst. Growth* **128** 1086 (1993)
8. Goldman A I, Kelton R F *Rev. Mod. Phys.* **65** 213 (1993)
9. Kycia S W et al. *Phys. Rev. B* **48** 3544 (1993)
10. Hartwig J et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** A103 (2001)
11. Yang W et al. *Phys. Rev. B* **51** 3906 (1995)
12. Hafner J, Krajčič M, Mihalković M *Phys. Rev. Lett.* **76** 2738 (1996)
13. Quilichini M, Janssen T *Rev. Mod. Phys.* **69** 277 (1997)
14. Suck J B, Häussler P, Schreiber M (Eds) *Quasicrystals: An Introduction to Structure, Physical Properties, and Application of Quasicrystals* (New York: Springer-Verlag, 1998)
15. Stadnik Z M (Ed.) *Physical Properties of Quasicrystals* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 126) (Berlin: Springer, 1999)
16. Trebin H-R (Ed.) *Quasicrystals: Structure and Physical Properties* (Weinheim: Wiley-VCH, 2003)
17. Thompson EunJoo, Vu P D, Pohl R O *Phys. Rev. B* **62** 11437 (2000)
18. Every A G, in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases* Vol. 1 (Eds M Levy, H E Bass, R R Stern) (San Diego: Academic Press, 2001) p. 3
19. Levitov L S, Rhyner J J *Phys. (Paris)* **49** 1835 (1988)
20. Rokhsar D S, Wright D C, Mermin N D *Acta Cryst. A* **44** 197 (1988)
21. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Наука, 1987)
22. Amazit Y, de Boissieu M, Zarembowitch A *Europhys. Lett.* **20** 703 (1992)
23. Reynolds G A M et al. *Phys. Rev. B* **41** 1194 (1990)
24. Sathish S, Kulik A, Gremaud G *Solid State Commun.* **77** 403 (1991)
25. Goldman A I et al. *Phys. Rev. B* **45** 10280 (1992)
26. Spoor P S, Maynard J D, Kortan A R *Phys. Rev. Lett.* **75** 3462 (1995)
27. Migliori A et al. *Physica B* **183** 1 (1993)
28. Migliori A, Sarrao J L *Resonant Ultrasound Spectroscopy: Applications to Physics, Materials Measurements, and Nondestructive Evaluation* (New York: Wiley, 1997)
29. Demarest H H (Jr) *Trans. Am. Geophys. Union* **53** 526 (1972)
30. Ohno I J. *Phys. Earth.* **24** 355 (1976)
31. Visscher W M et al. *J. Acoust. Soc. Am.* **90** 2154 (1991)
32. Maradudin A A et al. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* 2nd ed. (New York: Academic Press, 1971)
33. Wang K, Garoche P *Phys. Rev. B* **55** 250 (1997)
34. Wälti Ch et al. *Phys. Rev. B* **57** 10504 (1998)
35. Rabson D A et al. *Rev. Mod. Phys.* **63** 699 (1991)
36. Chernikov M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 321 (1998)
37. Dmitrienko V E, Kamensky V G, in *Aperiodic'94: Proc. of the Intern. Conf. on Aperiodic Crystals, 18–22 September 1994, Les Diablerets, Switzerland* (Eds G Chapuis, W Paciorek) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 131
38. Christoffel E B *Ann. Mat. Pura Appl.* **8** 193 (1877)
39. Dugain F et al., in *Aperiodic'97: Proc. of the Intern. Conf. on Aperiodic Crystals, 27–31 August 1997, Alpe d'Huez, France* (Eds M de Boissieu, J-L Verger-Gaugry, R Currat) (Singapore: World Scientific, 1997) p. 651
40. Dugain F et al. *Eur. Phys. J. B* **7** 513 (1999)
41. Bianchi A D et al. *Phys. Rev. B* **58** 3046 (1998)

Received 24 November 2004  
Physics – Uspekhi **48** (4) (2005)