

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Квазикристаллы

Ю.Х. Векилов, М.А. Черников

Обзор включает следующие темы: структура квазикристаллов, электронные спектры, спектры возбуждений решётки, физические свойства, применения. Обсуждается аperiodическое заполнение пространства по определённым правилам несколькими различными структурными блоками или перекрывающимися атомными кластерами. Рассматриваются модели регулярной и случайной укладки, икосаэдрического стекла, а также фазонные деформации. Обсуждается влияние аperiodического дальнего порядка и локальной атомной структуры на электронный и тепловой транспорт, оптические, магнитные и другие свойства.

PACS numbers: 61.44.Fw, 71.23.Ft, 75.50.Lk

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006a.0561

Содержание

1. Введение (561).
 2. Структура квазикристаллов (564).
 - 2.1. Типы квазикристаллов и методы их получения.
 - 2.2. Методы описания структуры.
 - 2.3. Фазоны.
 - 2.4. Декорирование структурного остова.
 3. Электронный спектр и структурная стабильность (571).
 4. Возбуждения решётки (573).
 5. Физические свойства квазикристаллов (575).
 - 5.1. Электронный транспорт.
 - 5.2. Оптические свойства.
 - 5.3. Сверхпроводимость.
 - 5.4. Магнетизм.
 - 5.5. Теплопроводность.
 - 5.6. Механические и поверхностные свойства.
 6. Практические применения (582).
 7. Заключение (583).
 8. Приложения (583).
 - 8.1. Число τ .
 - 8.2. Несоизмеримые и длиннопериодные структуры.
- Список литературы (584).

1. Введение

В основе симметрии кристаллической решётки периодически упорядоченных кристаллов лежит периодичность

Ю.Х. Векилов. Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС"

Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация

Тел./Факс (495) 955-00-62

E-mail: yuri.vekilov@gmail.com

М.А. Черников. Российский научный центр "Курчатовский институт"

пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация

Тел. (499) 196-99-35. Факс (499) 196-59-73

E-mail: mchernikov@earthlink.net

Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС"

119049 Москва, Ленинский просп. 4, Российская Федерация

Статья поступила 1 июля 2009 г.,
после доработки 16 ноября 2009 г.

расположения их атомов — параллельные переносы, или трансляции на порождающие кристаллическую решётку основные векторы переводят решётку саму в себя. Трансляции элементарной ячейки на основные векторы решётки позволяют плотно, т.е. без зазоров и перекрытий, заполнить всё пространство и тем самым построить кристаллическую решётку. В дополнение к трансляционной симметрии, кристаллическая решётка может обладать и симметрией по отношению к поворотам и отражениям. Трансляционная симметрия накладывает ограничения на возможные порядки осей симметрии кристаллических решёток. Периодически упорядоченные кристаллы могут иметь оси симметрии второго, третьего, четвёртого или шестого порядков. Повороты вокруг осей симметрии пятого порядка и любого порядка выше шестого не переводят кристаллическую решётку саму в себя, поэтому такие оси симметрии для кристаллов запрещены. Доказательство этой фундаментальной теоремы классической кристаллографии можно найти, например, в V томе Курса теоретической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [1].

В настоящее время хорошо известно, что периодичность не является необходимым условием существования дальнего атомного порядка. Так, например, квазикристаллы обладают строго аperiodическим дальним порядком квазипериодического типа. Трансляционной симметрии, ограничивающей возможные порядки осей симметрии, у квазикристаллов нет, поэтому они могут иметь оси симметрии и тех порядков, которые запрещены для обычных периодически упорядоченных кристаллов. Проиллюстрируем это обстоятельство на примере "паркета Пенроуза", представляющего собой модель решётки двумерного квазикристалла. Отметим, что понятие элементарной ячейки не допускает простого обобщения на квазикристаллы, поскольку для построения квазикристаллических решёток необходимы структурные блоки двух или более типов. Паркет Пенроуза состоит из двух различных структурных блоков — узкого и широкого ромбов с острыми углами при вершинах $\pi/5$

и $2\pi/5$ соответственно. Укладка паркета этими двумя ромбами, начиная с пяти широких ромбов, имеющих общую вершину, по определённым правилам приводит к квазипериодическому покрытию плоскости без зазоров и перекрытий. Паркет Пенроуза обладает единственной точкой, вращение вокруг которой на угол $2\pi/5$ переводит решётку саму в себя, что соответствует точной оси симметрии пятого порядка. Кроме того, паркет Пенроуза обладает вращательной симметрией десятого порядка в том смысле, что поворот на угол $\pi/5$ приводит к решётке, отличие которой от исходной статистически незначительно, — такие решётки неразличимы, например, в дифракционных экспериментах. По аналогии с построением паркета Пенроуза возможно построение квазикристаллической решётки и в трёхмерном случае. Одним из примеров такой решётки является сеть Аммана–Маккея, которая обладает икосаэдрической симметрией и представляет собой плотное заполнение пространства по определённым правилам вытянутыми и сплюснутыми ромбоэдрами с определёнными углами при вершинах. Квазикристаллические решётки подробно обсуждаются в разделе 2.

Апериодический дальний атомный порядок с икосаэдрической симметрией впервые обнаружили Шехтман, Блех, Гратиа и Кан, которые в 1984 г. сообщили о наблюдении необычных картин дифракции электронов в быстро охлаждённом сплаве $Al_{86}Mn_{14}$ [2]. Во-первых, было видно наличие дальнего порядка некристаллического типа — острые брэгговские пики при наличии оси симметрии десятого порядка, несовместимой с периодическим упорядочением. Во-вторых, интенсивность дифракционных пятен не уменьшалась с расстоянием от центра дифракционной картины, как в случае периодически упорядоченных кристаллов. В-третьих, при рассмотрении последовательности рефлексов от центра дифракционной картины к её периферии оказалось, что расстояния между рефлексами связаны степенями числа $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ — золотого сечения (см. приложение 8.1). В-четвёртых, если брэгговские рефлексы периодически упорядоченного кристалла индексируются тремя индексами Миллера, то описание дифракционной картины сплава $Al_{86}Mn_{14}$ потребовало шести индексов. Полный анализ дифракционных картин, полученных вдоль различных кристаллографических направлений, показал наличие шести осей симметрии пятого порядка, десяти осей симметрии третьего порядка и пятнадцати осей симметрии второго порядка. Это позволило прийти к заключению о том, что структура сплава $Al_{86}Mn_{14}$ имеет точечную группу симметрии $m\bar{3}5$, т.е. группу икосаэдра. На рисунке 1 показаны картины дифракции электронов вдоль осей симметрии второго, третьего и пятого порядков типичного икосаэдрического сплава $Al_{69,5}Pd_{21}Mn_{9,5}$.

Теоретическое обоснование существования брэгговских пиков на дифракционных картинах структуры с икосаэдрической симметрией дали Левин и Штайнхардт [3]. Они построили модель квазикристалла, исходя из двух элементарных ячеек с иррациональным отношением их числа и показали, что дифракционная картина апериодической упаковки с икосаэдрической симметрией имеет брэгговские рефлексы на плотном множестве узлов обратного пространства с интенсивностями, которые находятся в хорошем согласии с полученными на сплаве $Al_{86}Mn_{14}$. Квазикристаллическая структура может быть

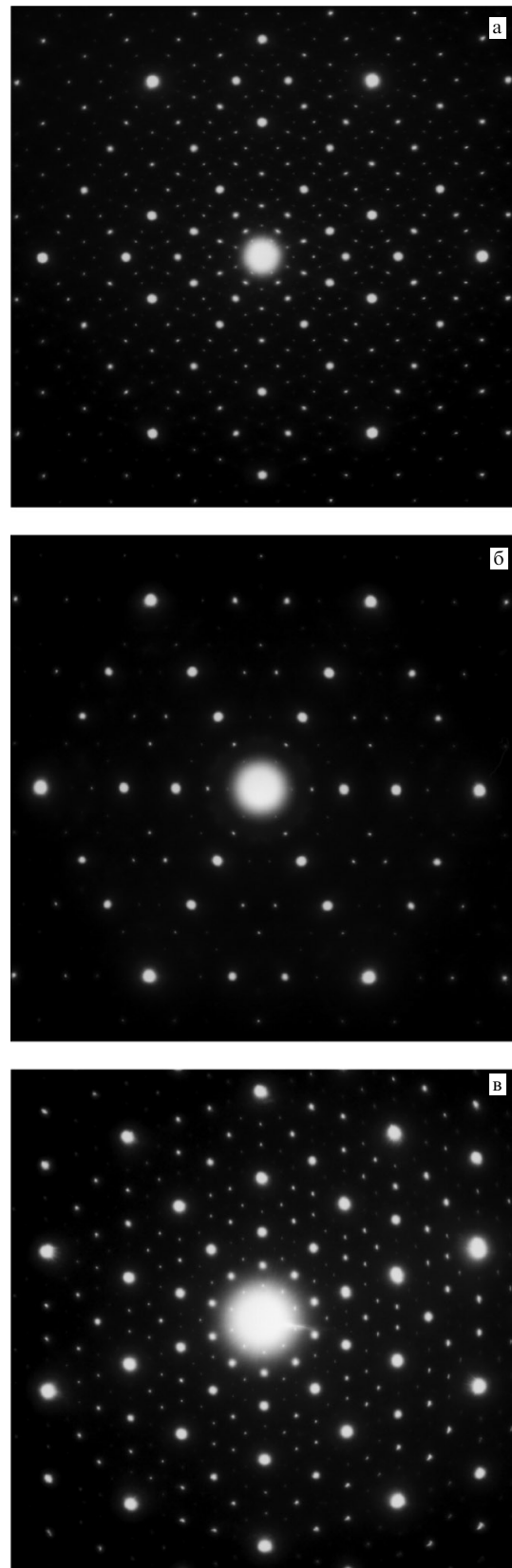


Рис. 1. Картины дифракции электронов икосаэдрической фазы $Al_{69,5}Pd_{21}Mn_{9,5}$: (а) вдоль оси симметрии второго порядка, (б) вдоль оси симметрии третьего порядка, (в) вдоль оси симметрии пятого порядка (по данным К. Эдагавы).

построена апериодической упаковкой пространства без пустот и перекрытий несколькими структурными едини-

цами с соответствующим мотивом — атомной декорацией. Эквивалентный метод построения квазикристаллической структуры состоит в аperiodической упаковке пространства атомными кластерами одного типа, перекрывающимися в соответствии с определёнными правилами, — метод квазиячеек. Физические причины возникновения квазикристаллических структур, по-видимому, состоят в том, что кристаллохимия "требует" икосаэдрического ближнего порядка в упаковке атомов и "навязывает" среде выделенные оси симметрии пятого порядка в направлении химических связей, что несовместимо с трансляционным дальним порядком. Моноэлементных квазикристаллов не существует. Реализуются квазикристаллические структуры в металлических сплавах, причём реальные квазикристаллы часто представляют несовершенную, т.е. дефектную, реализацию совершенной квазикристаллической структуры в основном состоянии. Квазикристаллическая структура близка по энергии к другим структурам, и, в зависимости от условий приготовления, термообработки и состава, квазикристалл может находиться в совершенном квазикристаллическом состоянии даже без присущих ему статических искажений — фазонов, или в микрокристаллическом состоянии с длиной когерентности порядка 10^2 Å и общей псевдоикосаэдрической симметрией.

Квазипериодические структуры изучались в математике, физике и материаловедении и до открытия квазикристаллов. В математике ещё в начале XX века было известно о существовании аperiodических функций, фурье-преобразование которых содержит резкие пики, например функция $f(x) = \cos qx + \cos Qx$, где отношение Q/q — иррациональное число. Аperiodические мозаики были известны ещё в древности и впоследствии интенсивно изучались в геометрии [4]. Термин "аperiodический кристалл" ввёл Шрёдингер [5] в связи с обсуждением структуры гена. В физике твёрдого тела до открытия квазикристаллов исследовались несоизмеримо модулированные фазы (см. приложение 8.2) и композитные кристаллы с модулированной структурой, дифракционные картины которых содержат брэгговские максимумы, расположенные с обычной кристаллической симметрией, но окружённые сателлитными рефлексами. Было также известно о существовании икосаэдрического ближнего порядка в сплавах со сложной структурой, в металлических стёклах, в соединениях бора, содержащих связанные между собой икосаэдры B_{12} [6], в анионе $(B_{12}H_{12})^{2-}$ [7], в кластерах щелочных и благородных металлов [8] и в интерметаллических соединениях, известных сегодня как периодические аппроксиманты квазикристаллов. Тем не менее сомнений в необходимости периодичности для возникновения дальнего порядка не возникало, пока не появилось сообщение об икосаэдрической фазе $Al_{86}Mn_{14}$ с дальним атомным порядком [2]. С тех пор опубликовано множество работ по структуре и свойствам квазикристаллов, а физика квазикристаллов стала самостоятельным разделом физики твёрдого тела.

Открытие квазикристаллов могло произойти и раньше. Так, Брэдли и Гольдшмидт [9], изучавшие медленно охлаждённые сплавы в тройной системе Al–Cu–Fe методом рентгеноструктурного анализа, в 1939 г. сообщили о существовании тройного соединения состава Al_6Cu_2Fe с неизвестной структурой, названного ими фазой ψ . В 1971 г. Преварский [10] исследовал фазовые равновесия в системе Al–Cu–Fe и показал, что фаза ψ

обладает незначительной областью гомогенности и является единственной тройной фазой, существующей в этой тройной системе при температуре 800 °С. В 1987 г. Цай с соавторами [11] показали, что сплав с составом, близким к составу ψ -фазы, представляет собой термодинамически стабильный икосаэдрический квазикристалл. В 1955 г. Харди и Силкок [12] обнаружили в системе Al–Cu–Li фазу, названную ими фазой T2, дифракционная картина которой не поддавалась индексированию. Состав этой фазы близок к Al_6CuLi_3 и соответствует икосаэдрической фазе Al–Cu–Li [13]. В 1978 г. Састри с соавторами наблюдали дифракционную картину с псевдопентагональной симметрией в системе Al–Pd [14]. Позднее в этой системе была обнаружена декагональная квазикристаллическая фаза. Наконец, в 1982 г. Падежнова с соавторами [15] сообщили о существовании в системе Y–Mg–Zn фазы R, порошковая рентгенограмма которой не была ими расшифрована; впоследствии Луо с соавторами показали, что эта фаза обладает икосаэдрической структурой [16]. Перечисленным выше сообщениям в своё время не было уделено достаточного внимания, что и задержало открытие квазикристаллов.

Примечательно, что квазикристаллические сплавы содержат атомы переходных, благородных или редкоземельных металлов, что, возможно, и определяет кристаллохимию ближнего атомного порядка. Многие квазикристаллические фазы существуют на равновесной фазовой диаграмме в относительно узкой области концентраций. Равновесные термодинамические, транспортные, магнитные и механические свойства квазикристаллов, их спектры одночастичных и коллективных возбуждений отличаются от таковых для близких им по составу кристаллических и аморфных фаз. Специфика свойств квазикристаллов определяется как аperiodическим дальним порядком, так и локальным атомным строением. Будучи сплавами металлических элементов, квазикристаллы не являются обычными металлами, изоляторами или полупроводниками. В отличие от изоляторов, плотность электронных состояний на уровне Ферми $n(E_F)$ в квазикристаллах отлична от нуля, но ниже, чем у типичных металлов. К характерным особенностям электронного спектра квазикристаллов относятся псевдощель в плотности электронных состояний на уровне Ферми и тонкая пиковая структура $n(E)$, что отражается на их физических свойствах.

За более чем двадцатилетний период исследований накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по структуре и свойствам квазикристаллов и методам их получения, предложены и в некоторых случаях реализованы идеи по их практическому применению. По квазикристаллам имеется обширная литература: многочисленные статьи, труды конференций и монографии (см., например, [17–29]). Цель настоящего обзора — дать описание основных современных представлений о структуре и физических свойствах квазикристаллов. Обзор рассчитан на широкий круг читателей. Акцентов на конкретных объектах и подробностях теоретических и экспериментальных методов анализа не делается. Рассматриваются особенности структуры и свойств, отличающие квазикристаллы от других твёрдых тел. Кратко обсуждаются возможности практических приложений и перспективы дальнейших исследований.

2. Структура квазикристаллов

2.1. Типы квазикристаллов и методы их получения

Кроме икосаэдрических квазикристаллов, существуют квазикристаллы с другой ориентационной симметрией. Аксиальные квазикристаллы показали наличие поворотных осей симметрии восьмого, десятого и двенадцатого порядков и были названы соответственно октагональными, декагональными и додекагональными фазами. Эти фазы имеют квазипериодическое расположение атомов в плоскостях, перпендикулярных осям симметрии восьмого, десятого и двенадцатого порядков. Сами же квазипериодические плоскости вдоль этих осей упакованы периодическим образом. На рисунке 2 показаны картины дифракции электронов так называемой основной декагональной фазы Al–Ni–Co с высоким содержанием кобальта для трёх направлений распространения в образце пучка электронов, а именно вдоль декагональной оси и вдоль осей A2P и A2D — двух различных осей симметрии 2-го порядка [30]. Имеются также сплавы с квазипериодичностью в одном направлении.

Сплавы Al–Mn и открытые вскоре другие квазикристаллические фазы оказались метастабильными — при нагреве они переходили в периодически упорядоченное состояние. Их можно было получить методом быстрой закалки расплава либо другими экзотическими методами [2, 31]. Метастабильные квазикристаллы обладали высокой степенью беспорядка, что осложнило исследования возможного влияния квазипериодичности на физические свойства. Результаты, полученные на образцах метастабильных фаз, указывали на то, что по своим физическим свойствам такие квазикристаллы близки к разупорядоченным металлам. Открытие икосаэдрической фазы Al–Cu–Li показало, что квазикристаллы могут быть по крайней мере локально устойчивыми и расти практически при равновесных условиях [13]. В то же время анализ дифракционных картин этой и ряда других квазикристаллических фаз показал наличие в них специфических структурных дефектов — фазонов (подробнее о фазонах см. раздел 2.3). Предполагалось, что фазоны — это неотъемлемая черта квазикристаллических структур.

Новые возможности для экспериментального исследования свойств твёрдых тел с квазикристаллической структурой появились после открытия в тройных системах Al–Cu–Fe, Al–Cu–Ru и Al–Cu–Os термодинамически стабильных фаз, кристаллизующихся в гранецентрированную икосаэдрическую (ГЦИ) структуру [11, 32], в которых отсутствуют фазонные искажения [33]. Первые же эксперименты, проведённые на этих фазах, показали, что квазикристаллы следует причислять к отдельному и весьма необычному классу твёрдых тел, сочетающих как свойства стёкол, так и свойства, характерные для периодически упорядоченных кристаллов [34]. Интересным объектом исследований оказалась термодинамически стабильная ГЦИ-фаза в тройной системе Al–Mn–Pd [35–37], брэгговские пики которой не уширены структурными дефектами даже без отжига. Фазовые равновесия в тройной системе Al–Mn–Pd позволяют выращивать монокристаллы икосаэдрической фазы стандартными методами, что дало возможность провести детальные исследования структуры этой фазы и её свойств. Высокая степень структурного совершенства монокристаллов

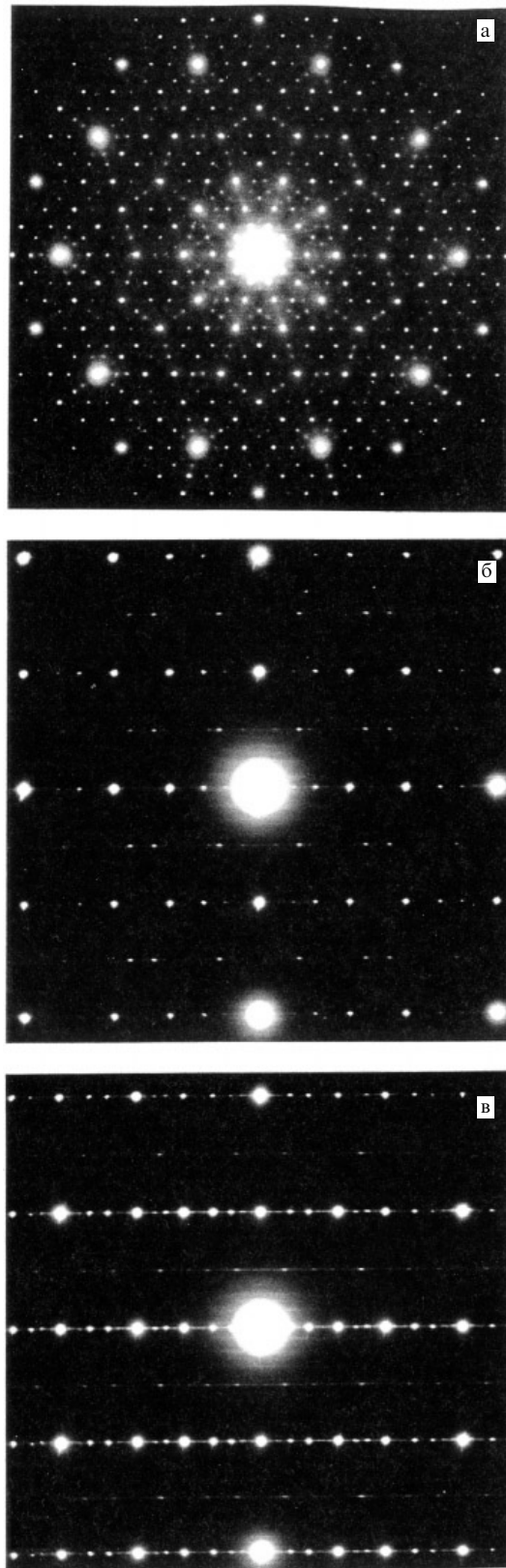


Рис. 2. Картины дифракции электронов декагональной фазы Al–Ni–Co с высоким содержанием кобальта: (а) вдоль оси симметрии десятого порядка, (б), (в) вдоль осей симметрии второго порядка A2P и A2D соответственно (по данным работы [30]).

икосаэдрической фазы Al–Mn–Pd была подтверждена наблюдением эффекта Бормана — аномального прохождения рентгеновских лучей [38–40].

К настоящему времени обнаружено более ста систем на основе алюминия, галлия, меди, кадмия, никеля, титана, тантала и других элементов, в которых образуются квазикристаллы. Как уже говорилось, термодинамически стабильные икосаэдрические фазы могут быть получены и при нормальных условиях затвердевания. Квазикристаллы также могут быть синтезированы с помощью таких методов, как конденсация из пара, затвердевание при высоком давлении, расстеклование аморфного вещества, распад пересыщенных твёрдых растворов, межслойная диффузия, имплантация ионов, механоактивационный процесс и другие [41–46]. Многие методы, которые используются для получения кристаллических и некристаллических фаз, применяются также и для синтеза квазикристаллов.

Образование квазикристаллов из расплава принципиально отличается от образования металлических стёкол. Металлические стёкла наиболее легко образуются вблизи эвтектического состава. Это составы, при которых ни одна кристаллическая фаза не является стабильной, так что в равновесии сплав должен распаться на две или большее количество кристаллических фаз различного состава. В связи с тем, что химическое расслоение является диффузионно-контролируемым процессом, этот процесс является метастабильным, и быстрое охлаждение расплава способствует образованию металлического стекла. Квазикристаллы, напротив, не образуются вблизи составов, близких на фазовой диаграмме к эвтектическому. Отличительной чертой равновесных фазовых диаграмм систем, в которых образуются квазикристаллические фазы, является наличие перитектики (рис. 3). Эти особенности фазовых диаграмм типичны для систем, где имеются сильные взаимодействия между различными атомными составляющими и тенденция к образованию соединений. Квазикристаллы образуются в этих системах путём формирования центров зарождения и последующего роста. Подробную информацию о методах получения различных квазикристаллов можно найти, например, в [13, 47–50].

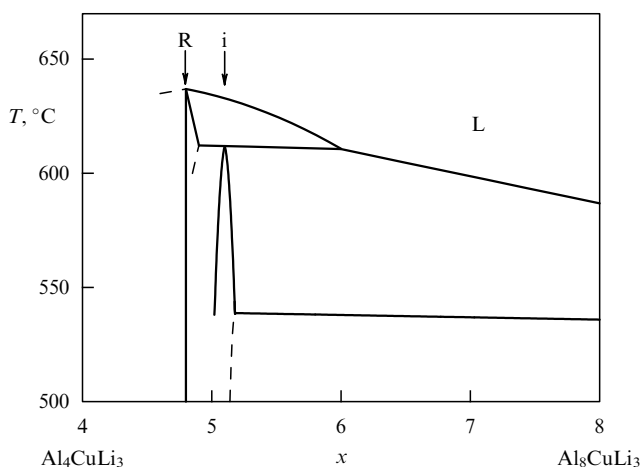


Рис. 3. Вертикальный разрез равновесной фазовой диаграммы тройной системы Al–Cu–Li вдоль линии Al_4CuLi_3 – Al_8CuLi_3 , построенный по данным дифференциального термического анализа, приведённым в работе [47]; i — икосаэдрическая фаза, R — рациональная аппроксиманта с ОЦК-структурой, x — содержание алюминия, L — область существования жидкой фазы.

Ещё одним свойством, свидетельствующим о дальнем порядке в расположении атомов в квазикристаллах, является существование огранки наблюдаемых фаз. Морфология квазикристаллической фазы зависит от условий роста, обнаруживая при этом ряд интересных особенностей. Когда в результате синтеза образуется квазикристаллическая фаза, морфологически часто отражается только её точечная группа симметрии [51]. Например, форма дендритов метастабильной икосаэдрической фазы Al–Mn — пентагональный додекаэдр. Дендриты же термодинамически стабильной икосаэдрической фазы в системе Al–Cu–Li имеют огранку в форме ромбического триконтаэдра. В системе Al–Pd–Mn икосаэдрические квазикристаллы ограничиваются в виде икосододекаэдра. Исследование формирования огранки икосаэдрической фазы в системе Al–Cu–Fe показало, что грани формируются вдоль плотных атомных плоскостей в соответствии с требованием минимума поверхностных напряжений [52].

Несмотря на то, что чистые металлы, как правило, кристаллизуются с образованием простых структур, сплавление может приводить к образованию интерметаллических соединений с довольно сложной структурой. Так, например, две сложные кристаллические фазы $\alpha\text{-Mn}_{12}(\text{Al},\text{Si})_{57}$ и $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ обнаруживают локальный изоморфизм со структурой соответствующих квазикристаллов [53, 54]. Каждое из упомянутых соединений представляет объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) упаковку кластеров, состоящих из концентрических атомных оболочек с икосаэдрической симметрией и содержащих 54 атома в первом случае (икосаэдрический кластер Маккея) и 44 атома во втором (триконтаэдрический кластер Бергмана). Подобные соединения называются периодическими аппроксимантами квазикристаллов. Существует и третий вид кластера (кластер Цая), содержащий 66 атомов — ОЦК-упаковка таких кластеров типична для кристаллических сплавов типа Cd_6Yb , $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$, являющихся периодическими аппроксимантами соответствующих бинарных квазикристаллов [55]. Исследования структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что кластерное строение характерно и для квазикристаллов, однако кластеры упакованы аperiodически в пространстве и являются взаимопроницающими, так что квазикристаллы являются не простым кластерным агрегатом, а структурой с аperiodическим дальним порядком и локальным кластерным строением.

На тесную связь структуры аппроксимант и квазикристаллов указывает сходство их дифракционных картин [56]. Наиболее интенсивные дифракционные пики кристаллических аппроксимант расположены вблизи аналогичных пиков родственных им квазикристаллов. Ещё одним указанием на локальный изоморфизм квазикристаллов и соответствующих аппроксимант является когерентная ориентационная связь их зёрен [57]. Квазикристаллы часто образуются вблизи состава аппроксимант (см. рис. 3), поэтому одним из способов поиска новых квазикристаллических соединений является исследование композиционных областей вблизи составов их кристаллических аппроксимант [58].

2.2. Методы описания структуры

Аperiodические структуры, приводящие к острым брэгговским рефлексам, например паркет Пенроуза, рассмат-

ривались ещё до 1984 г. [59]. Эти структуры в своей основе обладают дальним порядком ориентационного типа. Для описания дифракционных свойств квазикристаллических объектов рассматривались структуры, носящие названия квазипериодических покрытий, или замощений плоскости и пространства [59, 60].

Определим покрытие плоскости параллелограммами [61]. Пусть на плоскости заданы n непараллельных векторов \mathbf{b}_i ($i = 1, \dots, n$). Рассмотрим все параллелограммы, образованные парами векторов $\langle \mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j \rangle$ ($i \neq j$). Покрытием называется такое разбиение плоскости на параллелограммы из этого множества, при котором различные параллелограммы либо не пересекаются, либо имеют общую вершину, либо — общее ребро. Можно также определить покрытие пространства параллелепипедами, введя n векторов \mathbf{b}_i ($i = 1, \dots, n$) и рассмотрев параллелепипеды, порождённые тройками $\langle \mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j, \mathbf{b}_k \rangle$ ($i \neq j, k \neq i$). Аналогично определяются покрытия пространства большей размерности. Покрытием прямой называется её разбиение на отрезки из заданного набора. Среди получающихся таким образом покрытий выделяют класс квазипериодических покрытий, у которых отсутствует дальний порядок трансляционного типа. Именно они используются для структурных моделей квазикристаллов.

Среди предложенных моделей остова структуры квазикристаллических объектов самой распространённой, по-видимому, следует считать двухфрагментарную модель, основанную на квазипериодическом покрытии прямой, плоскости или пространства двумя элементарными структурными единицами. Для одномерного квазикристалла данная модель приводит к последовательности Фибоначчи коротких S и длинных L отрезков с $S = 1$ и $L = \tau$. В двумерном случае двухфрагментарная модель представляет собой паркет Пенроуза, составленный из ромбов двух типов с острыми углами при вершинах $\pi/5$ и $2\pi/5$ (рис. 4), а в трёхмерном — образуемое ромбоэдрами двух типов обобщение паркета Пенроуза, называемое сетью Аммана–Маккея. Общим для перечисленных выше реализаций двухфрагментар-

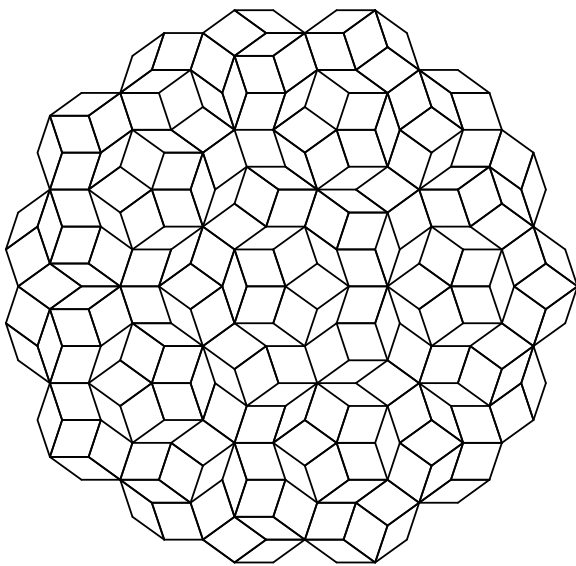


Рис. 4. Двухфрагментарная модель двумерного квазикристалла — паркет Пенроуза, составленный из узких и широких ромбов.

ной модели является отсутствие дальнего порядка трансляционного типа при сохранении дальнего порядка ориентационного типа, что приводит к свойству, известному в случае паркета Пенроуза как теорема Конвея: любая конечная конфигурация паркета встречается в нём квазипериодически бесконечное число раз [62].

Существуют три основных способа построения двухфрагментарной модели: проекционный метод, метод мультигридов и метод, использующий свойство самоподобия квазипериодической структуры. Наиболее удобным для теоретических целей является проекционный метод [3, 63–66], который использовался при изучении несоизмеримо модулированных кристаллов [67, 68]. Его преимущество в том, что восстанавливается периодичность и возможно применение обычного классического анализа дифракционной картины с использованием функции Паттерсона и структурного фактора. Квазикристаллическая функция плотности может быть разложена в ряд Фурье в периодической структуре высокой размерности. При таком разложении число базисных векторов абстрактного пространства больше размерности физического пространства, в котором существует реальный квазикристалл.

Рассмотрим проекционный метод на примере одномерного квазикристалла. Построим на плоскости с координатами X_1, X_2 квадратную решётку с постоянной a (рис. 5). Введём вторую систему координат X_{\parallel}, X_{\perp} , оси которой повернуты на угол $\theta = \arctan \tau^{-1}$ по отношению к осям X_1 и X_2 . Назовём ось X_{\parallel} физическим, или параллельным, пространством, а ось X_{\perp} — дополнительным, или перпендикулярным, пространством. Спроецируем на физическое пространство X_{\parallel} все узлы квадратной решётки, попадающие в трубу проецирования, — параллельную X_{\parallel} полосу, ширина которой равна $a(\cos \theta + \sin \theta)$, т.е. проекции элементарной ячейки квадратной решётки на дополнительное пространство X_{\perp} . На рисунке 5 труба проецирования ограничена штриховыми прямыми, параллельными X_{\parallel} . Проекции попадающих в трубу

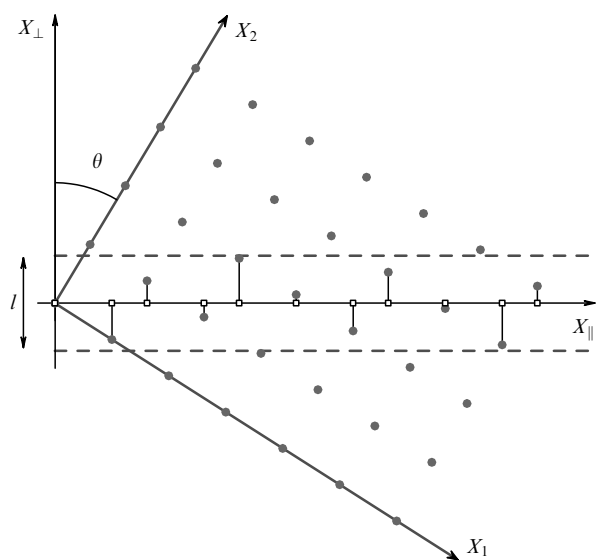


Рис. 5. Построение одномерного квазикристалла (цепочки Фибоначчи) проекционным методом; угол наклона оси X_{\parallel} , т.е. параллельного подпространства, относительно оси X_1 двумерной квадратной решётки, $\theta = \arctan \tau^{-1}$; ширина трубы проецирования l равна $a(\cos \theta + \sin \theta)$.

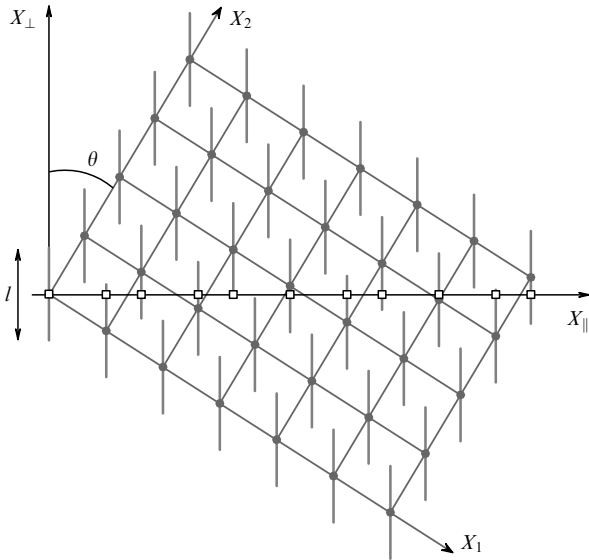


Рис. 6. Построение одномерного квазикристалла методом сечения; длина атомных поверхностей l равна $a(\cos \theta + \sin \theta)$.

проецирования узлов квадратной решётки на физическое пространство X_{\parallel} определяют положение узлов решётки одномерного квазикристалла. Расстояния между узлами такой решётки принимают значения $L = a \cos \theta$ или $S = a \sin \theta$, а их последовательность представляет собой последовательность Фибоначчи.

Квазикристаллические структуры могут быть построены и методом сечения, который имеет определённые преимущества при анализе экспериментальных дифрактограмм. В случае одномерного квазикристалла узлы квадратной решётки декорируются отрезками прямой, параллельными дополнительному пространству X_{\perp} и равными проекции элементарной ячейки квадратной решётки на X_{\perp} (рис. 6). Пересечения этих отрезков, называемых атомными поверхностями, с осью X_{\parallel} определяют положение узлов решётки одномерного квазикристалла. В общем случае элементарная ячейка двумерной решётки может содержать несколько атомных поверхностей, что даёт отображение атомов других сортов и соответствует решёткам с базисом в случае периодически упорядоченных кристаллов.

Фурье-преобразование получающейся одномерной модели квазикристалла приводит к следующему выражению для структурного фактора:

$$S(q_{\parallel}) = \frac{\sin(lq_{\perp}/2)}{lq_{\perp}/2}, \quad (1)$$

где q_{\parallel} и q_{\perp} — соответственно параллельная и перпендикулярная компоненты вектора обратной решётки двумерного кристалла, а l — ширина трубы проецирования [69]. Для получения обратной решётки квазикристалла проекционная техника сохраняется с одним лишь отличием: размер трубы проецирования не фиксирован. Из выражения для структурного фактора $S(q_{\parallel})$ видно, что интенсивность дифракционных пятен ослабевает с ростом $|q_{\perp}|$, т.е. с удалением узла обратной решётки двумерного кристалла от параллельного подпространства q_{\parallel} . В отсутствие базиса двумерной решётки квадрат модуля структурного фактора, пропорциональный интенсивности рассеяния, зависит только от q_{\perp} . В более сложном случае решётки с базисом появляется также и

зависимость от q_{\parallel} . С учётом иррациональности тангенса угла наклона параллельного подпространства q_{\parallel} относительно осей обратной решётки двумерного кристалла, выражение для структурного фактора одномерной модели квазикристалла показывает, что дифракционная картина данной структуры всюду плотна в том смысле, что наиболее интенсивные брэгговские рефлексы, соответствующие малым значениям $|q_{\parallel}|$, окружены рефлексами, имеющими меньшую интенсивность, и т.д.

Проекционный формализм обобщается и на случай двумерной и трёхмерной двухфрагментарных моделей квазикристаллов [70, 71]. Для построения сети Аммана – Маккея используется целочисленная гиперрешётка в шестимерном пространстве и трёхмерные физическое и дополнительное пространства, ориентированные иррациональным образом по отношению к гиперрешётке. Узлы, "близкие" к параллельному подпространству, проецируются на него, и эта проекция представляет собой двухфрагментарный остов структуры трёхмерного квазикристалла. Вершина или узел шестимерной гиперрешётки r_0 присутствует на проекции в параллельном подпространстве, если $n(r_{\perp}) = 1$, где $n(r_{\perp})$ — функция формы проекции элементарной ячейки гиперрешётки на перпендикулярное подпространство, равная единице внутри проекции и нулю вне её. Внутренняя часть ячейки удовлетворяет условию

$$r = \sum_{i=1}^6 x_i a_i, \quad 0 < x < 1, \quad (2)$$

где a_i — орты шестимерной кубической решётки. Поэтому $n(r_{\perp}) = 1$, если

$$r_{\perp} = \sum_{i=1}^6 x_i a_{i\perp}, \quad 0 < x < 1, \quad (3)$$

иначе $n(r_{\perp}) = 0$. Векторы $a_{i\perp}$ направлены вдоль осей 5-го порядка икосаэдра. Соответственно труба проецирования, ортогональный срез которой вдоль дополнительного пространства описывается ненулевыми значениями $n(r_{\perp})$, ограничена в дополнительном пространстве внутренностью ромбического триаконтаэдра — полиэдра, близкого к сфере.

Анализ дифракционной картины сети Аммана – Маккея с атомами в узлах позволил выявить ряд интересных закономерностей [69, 70, 72, 73]: дифракция приводит к появлению всюду плотной картины пятен, однако сильными являются лишь некоторые из них, а остальные, в отсутствие базиса и в пренебрежении атомными факторами рассеяния, существенно подавляются зависимостью структурного фактора от q_{\perp} . Индексация дифракционной картины возможна шестью целыми индексами с использованием базиса векторов, направленных вдоль шести осей пятого порядка икосаэдра. Рефлексы на дифракционной картине могут быть сгруппированы в два класса: одни, у которых сумма индексов чётная, связаны отношением расстояний до центра картины со степенями числа τ , другие, у которых сумма индексов нечётная, — со степенями τ^3 , что хорошо согласуется с экспериментом. Перечисленные особенности дифракционной картины сети Аммана – Маккея позволяют использовать её в качестве основы для структурного анализа реальных квазикристаллов.

Проекционная техника позволяет прояснить наличие у сети Аммана – Маккея дальнего порядка. Действитель-

но, квазикристалл со структурой сети можно трактовать как структуру с вероятностными трансляциями или квазитрансляциями, действительными лишь для части узлов. Рассмотрим случай, когда базис шестимерной гиперрешётки отсутствует. Тогда доля узлов, сместившись из которых на квазитрансляцию

$$t_{\parallel} = \sum_{i=1}^6 m_i a_{i\parallel}, \quad (4)$$

где m — целые числа, $a_{i\parallel}$ — проекции ортов шестимерной гиперрешётки в параллельное подпространство, снова попадём в узел, равна

$$\frac{\int_{\infty} n(r_{\perp}) n(r_{\perp} + t_{\perp}) d^3 r_{\perp}}{\int_{\infty} n(r_{\perp}) d^3 r_{\perp}}. \quad (5)$$

Здесь

$$t_{\perp} = \sum_{i=1}^6 m_i a_{i\perp}, \quad (6)$$

где $a_{i\perp}$ — перпендикулярные проекции ортов шестимерной гиперрешётки. Отметим, что выражение (5) представляет собой отношение объёма в пересечении двух триаконтаэдров, сдвинутых на t_{\perp} друг относительно друга, к объёму триаконтаэдра. Длину квазитрансляции $|t_{\parallel}|$ можно увеличивать до бесконечности, практически не изменяя t_{\perp} , что и означает незатухание дальнего порядка.

Метод мультигридов аналогичен проекционному методу, но позволяет работать сразу в трёхмерном пространстве и поэтому является более пригодным для выяснения кристаллографических аспектов [74]. С точки зрения метода мультигридов составленный из широких и узких ромбов паркет Пенроуза является дуальной решёткой пентагрида. Пентагридом G называется совокупность пяти наборов равноотстоящих параллельных линий, при этом каждый набор параллельных линий G_j называется гридом:

$$G = \bigcup_{j=1}^5 G_j, \quad (7)$$

$$G_j = x \in R^2, \quad x e_j = k_j + \gamma_j, \quad k_j \in Z, \quad (8)$$

$$e_j = (\cos(j-1)v, \sin(j-1)v), \quad v = \frac{2\pi}{5}, \quad (9)$$

где R^2 и Z — множества всех действительных и целых чисел соответственно. Пять вещественных параметров γ_j , называемых параметрами гридов, определяют позицию начала пентагрида и должны быть выбраны так, чтобы удовлетворить соотношению

$$\sum_j \gamma_j = 0 \pmod{1}. \quad (10)$$

При этом любой набор из трёх прямых не должен пересекаться в одной точке. Пять единичных векторов e_j , направленных к вершинам правильного пятиугольника, определяют каждый грид G_j и называются векторами грида. Пентагрид делит всё пространство на совокупность многоугольников. Паркет Пенроуза получается преобразованием этих многоугольников в вершины ромбов. Следовательно, две решётки — паркет Пенроуза и пентагрид — дуальны друг другу. Метод преоб-

разования следующей. Для каждого многоугольника определим набор пяти целых индексов $K_j(x) = [x e_j - \gamma_j]$, $j = 1, \dots, 5$, где x взято внутри многоугольника и $[x]$ означает наибольшее целое число, меньшее или равное x . Пять индексов $K_j(x)$ определяют вектор

$$P(x) = \sum_{j=1}^5 K_j(x) t_j, \quad (11)$$

дающий координаты вершины ромба (t_j обычно берутся равными e_j). Связность вершин определяется следующим образом: каждая точка пересечения в пространстве мультигридов является общей для четырёх многоугольников, и они преобразуются в четыре вершины ромба. Ромб строится соединением каждой пары вершин, соответствующих многоугольникам, имеющим общее ребро. Генерируя ромбы для всех точек пересечения пентагрида, получим паркет Пенроуза, состоящий из широких и узких ромбов без перекрытий или пустот. Полностью аналогичная техника существует и в трёхмерном пространстве для генерации сети Аммана – Маккея.

Несмотря на то что проекционный метод и метод мультигридов позволяют построить двухфрагментарную квазипериодическую модель совершенного квазикристалла, иногда (особенно для численных расчётов) проще использовать самоподобие структуры упомянутой модели, отражением которой является теорема Коввея. Цепочку Фибоначчи коротких S и длинных L отрезков с помощью этого метода можно построить, применяя преобразование инфляции $L \rightarrow LS$, $S \rightarrow L$. Данное преобразование подразумевает локальную замену всех букв цепочки. Начиная с простого сегмента (например, L) и применяя данное преобразование, можно получить последовательность Фибоначчи. Действительно,

$$L, LS, LSL, LSLLS, LSLLSLSL, \dots \quad (12)$$

В трёхмерном случае сети Аммана – Маккея преобразование инфляции (τ^3 -скейлинг) производит матрица $M(\tau^3) = \tau_{\parallel}^3 P_{\parallel} - \tau_{\perp}^3 P_{\perp} = 2M(\tau) + I$, где

$$M(\tau) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

I — единичная матрица, $P_{\parallel ij} = e_{i\parallel} e_{j\parallel}$, $P_{\perp ij} = e_{i\perp} e_{j\perp}$, а $e_{i\parallel}$ и $e_{i\perp}$ — проекции единичных ортов шестимерной гиперрешётки в параллельное и перпендикулярное подпространства. Аналогичными свойствами обладает и паркет Пенроуза.

Метод сечения позволяет установить связь между квазикристаллами и их периодическими аппроксимантами. Изменим наклон оси X_{\parallel} относительно оси X двумерной решётки на отношение двух последовательных чисел Фибоначчи, например, $\tan \theta = (3/2)^{-1}$. Тогда точки пересечения оси X_{\parallel} атомными поверхностями образуют периодическую структуру, состоящую из одинаковых сегментов одномерного квазикристалла, в данном случае $LSLSL$. Полученную структуру принято называть $3/2$ оптимальной рациональной аппроксимантой квазипериодической структурной цепочки Фибоначчи. Чем ближе к τ отношение двух последовательных

чисел Фибоначчи, т.е. чем больше порядок аппроксиманты, тем больше период получающейся структуры, локально изоморфной одномерному квазикристаллу, и тем труднее по дифракционной картине отличить её от одномерного квазикристалла. Получение двумерных и трёхмерных периодических аппроксимант также связано с рациональным искажением ориентации параллельного подпространства в многомерном пространстве. Таким образом, квазикристалл можно рассматривать как структурный предел ряда оптимальных рациональных аппроксимант с увеличивающимся периодом. Такое представление активно используется в анализе электронного спектра и спектра возбуждений решётки квазикристаллов.

Почти одновременно с открытием икосаэдрических квазикристаллов была предложена альтернативная к двухфрагментарной модели структурная модель остова этих веществ, впоследствии названная моделью икосаэдрического стекла [2, 75, 76]. В применении к икосаэдрической фазе данная модель заключается в следующем. К начальному, "затравочному" икосаэдру случайным образом присоединяются другие икосаэдры при условии, что каждый новый икосаэдр не перекрывается с уже существующими. Присоединение осуществляется по вершинам икосаэдров с сохранением ориентации. Поскольку данная модель подразумевает случайную упаковку икосаэдров, ширина дифракционных пиков структуры получается конечной. Структурный фактор для модели икосаэдрического стекла находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [75]. Следует отметить, однако, что, хотя ряд квазипериодических фаз действительно можно описать моделью икосаэдрического стекла [77], открытие структурно совершенных безфазонных квазикристаллов с узкими дифракционными пиками на рентгенограммах [11] поставило под сомнение общность структурного подхода этой модели.

2.3. Фазоны

Итак, при построении остова икосаэдрической квазикристаллической структуры можно выделить два основных подхода: двухфрагментарную модель — квазипериодическую укладку двух элементарных структурных единиц и модель икосаэдрического стекла — случайную укладку многогранников с заданной симметрией. Основное различие между указанными подходами заключается в том, что в первом случае постулируется существование в расположении атомов дальнего порядка квазипериодического типа, а во втором — только ближнего порядка. Интересно отметить, что явная полярность подходов не сильно сказывается на успешности их применения для объяснения экспериментальных данных по дифракции. Два этих подхода тесно связаны и являются предельными случаями теории, учитывающей дефекты особого рода в квазикристаллах, именуемые фазонами. Фазоны — это возбуждения квазикристаллической решётки, диффузионные моды, обусловленные локальными перераспределениями атомных узлов. К понятию фазонов проще всего прийти, используя представления проекционной техники. Плотность квазикристалла можно записать в виде

$$\rho(r_{\parallel}) = \int_{\infty}^{\infty} \rho(r) n(r_{\perp}) d^3 r_{\perp}, \quad (14)$$

где $\rho(r)$ — плотность шестимерного гиперкристалла, $n(r_{\perp})$ — функция формы проекции элементарной гиперячейки на перпендикулярное пространство. Периодическая плотность $\rho(r)$ может быть разложена в ряд Фурье:

$$\rho(r_{\parallel}) = \sum_Q \rho_Q \exp(iQr), \quad (15)$$

где Q — векторы обратной решётки шестимерного гиперкристалла. В разложение (15) могут быть введены дополнительные фазы $F_Q(r)$, искажающие $\rho(r)$, которые раскладываются на компоненты параллельного и перпендикулярного пространств, т.е.

$$F_Q(r) = Q_{\parallel} u(r) + Q_{\perp} w(r). \quad (16)$$

Векторные поля $u(r)$ и $w(r)$ описывают фононы и фазоны соответственно. Последние приводят к появлению в физическом пространстве локальных конфигураций, запрещённых в совершенной двухфрагментарной модели (для паркета Пенроуза и сети Аммана–Маккея существуют однозначные локальные правила укладки [71]). Введение фазонов становится возможным из-за появления в проекционном формализме дополнительных степеней свободы. Линейные фазонные поля приводят к сдвигу дифракционных пиков от "идеальных" позиций, а нелинейные — к их уширению и изменению формы [48].

Если фазоны отсутствуют, то мы приходим к модели квазикристалла, остов которого описывается сетью Аммана–Маккея или её низкоразмерными аналогами. Такая структура получается при использовании фиксированного наклона трубы проецирования в высокоразмерной решётке. При малых ограниченных случайных флуктуациях наклона трубы проецирования около "правильного" значения получаемая в результате проецирования структура описывается моделью случайной упаковки. Дифракционная картина от такой структуры состоит из брэгговских пиков, обнаруживаемых на идеальных позициях, и диффузного рассеяния от дефектов [48]. При наличии больших и неограниченных отклонений наклона трубы от правильного значения получаемая в результате проецирования структура удовлетворительно описывается в рамках модели икосаэдрического стекла. Беспорядок в параллельном подпространстве в данном случае принято называть фазонными деформациями. Дифракционная картина структур с фазонными деформациями состоит из относительно резких пиков, смещённых из идеальных позиций. Ширина пиков увеличивается с ростом перпендикулярной составляющей вектора обратной решётки гиперкристалла [48, 78].

Время релаксации фононных смещений в квазикристаллах, как и в обычных периодически упорядоченных кристаллах, определяется скоростью звука, а время релаксации фазонных искажений (диффузионные фазонные моды), как показывает эксперимент, велико: оно может достигать нескольких недель при комнатной температуре. Возможны также фазонные флуктуации с характерным временем порядка 10^2 с.

Сильное уширение брэгговских пиков, а также их смещение от идеальных позиций, наблюдаемые экспериментально, связаны с понижением симметрии в квазикристаллах из-за "вмороженных" фазонных мод. При переходе с понижением симметрии в некоторых направлениях квазикристаллическая фаза становится соизмеримой. Несоизмеримость, определяемая геометрией ико-

саэдра, описывается иррациональным числом τ . В фазе с пониженной симметрией число τ заменяется каким-либо его рациональным приближением (отношением двух последовательных чисел Фибоначчи). Анализ понижения симметрии, вызванного фазонами, может быть проведён с помощью теории групп. Максимальными подгруппами точечной группы икосаэдра $Y_h = Y \times C_i$ являются $T_h = T \times C_i$, $D_{5d} = D_5 \times C_i$ и $D_{3d} = D_3 \times C_i$. При анализе спонтанного понижения симметрии $Y_h = G \times C_i$ с участием фазонных полей искажений обычно ограничиваются рассмотрением переходов $Y \rightarrow G$, где $G = T, D_5, D_3$ (тетраэдрическая, пентагональная и тригональная симметрии соответственно). Получаемая в результате структура называется периодическим квазикристаллом. Подобным образом можно описать и близкие к квазикристаллам по химическому составу и локальному атомному порядку фазы Франка–Каспера, если вместо τ использовать его рациональную аппроксиманту $5/3$ [79].

Вмороженные фазоны долгое время считались неустойчивыми дефектами, присущими квазикристаллу и образующимися на стадии его роста. Подобная картина наблюдается и в случае несоизмеримо модулированных кристаллов. Их структура также описывается с помощью многомерного пространства, в котором периодически расположены непрерывные атомные поверхности. В несоизмеримых фазах также существуют фазонные степени свободы, которые, однако, могут быть описаны с помощью линейной комбинации длинноволновых фононов. В квазикристаллах ситуация иная: атомные поверхности являются разорванными, вследствие чего фононные и фазонные смещения независимы, и поэтому последние нельзя представить как смещения атомов в трёхмерном физическом пространстве по аналогии с фононными смещениями. С этим, по-видимому, и связано большое время релаксации фазонных искажений и, следовательно, возможность их вмораживания. В таких системах, как, например, Al–Cu–Fe, Al–Cu–Ru и Al–Mn–Pd существуют квазикристаллы, в которых фазонные деформации отсутствуют, о чём свидетельствуют отсутствие смещений дифракционных пиков и почти на порядок меньшая их ширина. Основным доказательством фазонных деформаций является следующее обстоятельство. В таких квазикристаллах, как, например, Al–Mn и Al–Cu–Li, нет систематической зависимости ширины пиков от величины параллельной составляющей вектора обратной решётки G_{\parallel} ; однако ширина линейно зависит от перпендикулярной составляющей G_{\perp} , что доказывает присутствие в структуре фазонных деформаций. Фазонные деформации описываются тензором третьего ранга 3×3 , элементами которого являются частные производные фазонной координаты по координатам физического подпространства. В квазикристаллах Al–Cu–Fe, Al–Cu–Ru и Al–Mn–Pd, наоборот, существует линейная зависимость уширения от G_{\parallel} , как и в периодически упорядоченных кристаллах, а зависимость от G_{\perp} не является систематической. Такие квазикристаллы получили название бесфазонных [33].

Другие типы дефектов — дислокации, поверхности — являются более сложными образованиями, чем аналогичные объекты в периодически упорядоченных кристаллах, в силу несоизмеримой природы квазикристаллических фаз. Дислокации в квазикристаллах имеют вектор Бюргерса, содержащий фазонную компоненту, что затрудняет их подвижность, так как движение дислокаций

всегда оставляет фазонный след. Необходимость существования винтовых дислокаций для осуществления спирального роста квазикристалла не очевидна. Сообщалось также о повышенной концентрации точечных дефектов в квазикристаллических объектах — в совершенной икосаэдрической фазе Al–Cu–Fe она на три порядка больше, чем в типичных периодических кристаллах [80].

2.4. Декорирование структурного остова

Задача об определении декорирования остова квазикристалла атомами или кластерами атомов аналогична нахождению базиса или позиций атомов в элементарной ячейке периодически упорядоченного кристалла, если известны пространственная группа и периоды решётки. Поскольку, как уже было сказано, наиболее распространённой моделью структурного остова квазикристаллов является двухфрагментарная модель, некоторые исследователи пытались определить конкретное расположение атомов в этом остове, используя развитую технику анализа структуры с помощью функции Паттерсона. Трёхмерная функция Паттерсона $P(r_{\parallel})$ определяется как фурье-преобразование дифракционных интенсивностей, полученных в эксперименте, т.е.

$$P(r_{\parallel}) = \sum_i I(S_i) \exp(-2\pi S_i r_{\parallel}), \quad (17)$$

где суммирование проводится по всем рефлексам с векторами рассеяния S_i . Следует заметить, что $P(r_{\parallel})$ предоставляет максимальное количество информации, получаемое без каких-либо дополнительных предположений. Функция Паттерсона может также рассматриваться как трёхмерная парная корреляционная функция, которая даёт информацию как о разрешённых межатомных расстояниях в структуре, так и угловую информацию. Вычисление $P(r_{\parallel})$ в параллельном пространстве приводит к аперидической функции, сопоставление максимумов которой с теоретическим остовом структуры квазикристалла определяет ту или иную декорационную модель. Однако на практике данная процедура встречает ряд трудностей расшифровки функции Паттерсона из-за квазипериодичности структуры. С этой точки зрения более предпочтителен расчёт шестимерной функции Паттерсона [81], которая позволяет выявить базис шестимерной гиперрешётки и форму атомных поверхностей в шестимерном пространстве — трёхмерных "ортогональных" объектов, аналогичных сегментам, изображённым на рис. 6. Отметим, что если форма атомных поверхностей в перпендикулярном пространстве отличается от ромбического триаконтаэдра, остов спроецированной структуры уже не описывается сетью Аммана–Маккея, приводя к более сложным объектам [82].

Позиции атомов в квазикристалле можно установить сопоставлением с родственными кристаллическими фазами — периодическими аппроксимантами, используя локальный структурный изоморфизм указанных объектов. В случае кристаллической R-фазы Al–Cu–Li элементарная ячейка может быть разделена на острые ромбоэдры и ромбические додекаэдры (составленные из двух "вытянутых" и двух "сплюснутых" ромбоэдров) с определённой декорацией этих многогранников. Учитывая рациональный наклон трубы проецирования в шестимерной гиперрешётке для получения периодических аппроксимант, эта декорация может быть пригодной

и для описания структуры стабильного икосаэдрического квазикристалла Al–Cu–Li. Сложности топологического характера затрудняют проверку данной гипотезы. Анализ несколько упрощённого варианта этой декорации даёт сходные с экспериментальными теоретические дифракционные картины [81]. Для описания структуры икосаэдрической фазы в системе Al–Cu–Li авторы работы [83] предложили декорировать ромбоэдри сети Аммана–Маккея, увеличенные в τ^3 раз по сравнению с экспериментально определённым минимальным размером, большими триаконтаэдрами Полинга, имеющими сложную атомную структуру и встречающимися при описании R-фазы. Качественное согласие рассчитанных дифракционных картин с экспериментом действительно наблюдалось, однако слабые "теоретические" пики, отсутствующие в эксперименте, по-видимому, требуют уточнения этой модели.

Соединение двух указанных подходов к расшифровке атомной структуры квазикристаллов, т.е. анализ структуры с помощью функции Паттерсона и сопоставление с декорацией периодических аппроксимант, является наиболее общим структурным подходом. Действительно, рассчитав функцию Паттерсона для кристаллической аппроксиманты, можно определить атомный базис шестимерной гиперрешётки. Квазикристаллическая структура в параллельном пространстве определяется тогда переориентацией трубы и проецированием структуры с базисом в физическое пространство. Изложенный подход был использован в работах [84, 85], где α -фаза в системе Al–Mn–Si рассматривалась как 1/1 рациональная аппроксиманта икосаэдрического квазикристалла. Определив по функции Паттерсона атомную декорацию гиперрешётки и изменив наклон трубы проецирования на иррациональный, авторы получили атомную структуру икосаэдрической фазы в системе Al–Mn–Si. Несмотря на достигнутое удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по дифракции, полученная модель содержала много нефизически коротких межатомных расстояний. Замена первоначально использовавшихся сферических атомных поверхностей полиэдрическими привела к разумным межатомным расстояниям, правильной атомной плотности и локальной структуре, сходной с локальной структурой α -Al–Mn–Si, содержащей большое количество икосаэдрических кластеров Маккея. Подобная процедура применялась и к другим квазикристаллическим фазам [86, 87].

Кроме перечисленных методов, достаточно широкое распространение получил метод расшифровки атомной структуры, который сразу исходит из конкретного варианта базиса шестимерной гиперрешётки. В применении к структурному остову сети Аммана–Маккея он заключается в следующем. Производится перебор различных базисов шестимерной гиперрешётки и соответствующий расчёт дифракционных картин до удовлетворительного совпадения с экспериментальными дифракционными картинками. В трёхмерном параллельном пространстве данная процедура приводит к декорации ромбоэдров атомами различных сортов. Однако из-за структурных особенностей квазикристаллов указанный метод трудоёмок и его, по-видимому, имеет смысл применять только тогда, когда известно, что данный остов достаточно просто декорируется атомами и удовлетворительно описывает структуру квазикристалла той или иной системы, что может быть выяснено при по-

мощи любого из перечисленных выше методов. Было, например, показано, что основное описание икосаэдрического квазикристалла в системе Al–Mn сетью Аммана–Маккея удовлетворительно описывает атомную структуру с достаточно простой декорацией [88].

Проблема определения расположения атомов в квазикристаллических фазах по-прежнему остаётся одной из важных, поскольку точность расшифровки базиса для квазикристаллов всё ещё значительно меньше, чем для периодически упорядоченных кристаллов [89]. Установлено, что, как и для аппроксимант, для квазикристаллов характерна кластерная структура. Для трёхмерных структур три типа кластеров, описанных выше, формируют икосаэдрический квазикристалл, декорируя по определённым правилам перекрытия пространственную аperiодическую решётку. Колончатые кластеры образуют двумерные квазикристаллические структуры. Позиции атомов в кластерах фиксированы, однако возможен химический беспорядок. Предлагалось также формировать двумерные квазикристаллические структуры методом квазиячеек с укладкой плоскостей одним декагональным "двухцветным" структурным блоком. Такая процедура, предложенная Гуммельт [90], эквивалентна построению паркета Пенроуза с соответствующими правилами перекрытия кластеров.

3. Электронный спектр и структурная стабильность

Вопрос о вероятности образования икосаэдрической фазы при быстром охлаждении из однородного (жидкого) состояния рассматривался в рамках теории фазовых переходов Ландау ещё до открытия квазикристаллов. Рассматривая разложение свободной энергии слабонеоднородной системы по степеням плотности и ограничиваясь членами третьего и четвёртого порядков, Александер и Мактаг пришли к выводу, что икосаэдрическая структура термодинамически менее выгодна, чем объёмноцентрированная кубическая (ОЦК) или гексагональная [91]. Согласно их оценкам, предпочтительной оказывается ОЦК-структура. Позднее Мермин и Троян [92], учтя члены пятого порядка, а также Калугин, Китаев и Левитов [63], рассмотрев неустойчивость однородного состояния относительно образования волны плотности с икосаэдрической симметрией с учётом двух звезд волновых векторов, соответствующих вершинам и рёбрам икосаэдра, показали, что образование икосаэдрической фазы может быть более вероятным.

Существенно понизить свободную энергию может учёт энтропийного вклада. Энтропия случайного квазикристалла выше энтропии регулярных квазикристаллов, имеющих другой наклон трёхмерного пространства к шестимерной решётке. С другой стороны, если предположить, что регулярный квазикристалл является основным состоянием, то введение фазонов в структуру должно сопровождаться ростом полной энергии из-за появления конфигураций, которых нет в основном состоянии. Конкуренция этих вкладов в значительной степени должна определить реальную структуру квазикристаллов.

С микроскопической точки зрения энергию связи определяют два основных вклада: прямое взаимодействие ионов и косвенное взаимодействие ионов через валентные электроны. Анализ электростатического вклада

в энергию связи "идеальной" икосаэдрической квазикристаллической структуры показывает, что постоянная Маделунга декорированных сетей Аммана–Маккея существенно меньше, чем для плотноупакованных структур [93–96]. Соответственно вклад прямого электростатического взаимодействия ионов в энергию связи мал по сравнению с энергией косвенного взаимодействия ионов через валентные электроны. При этом особенности электронного спектра оказываются существенными для структурной устойчивости.

Трудности анализа электронного спектра и электронных транспортных свойств квазикристаллов обусловлены, главным образом, неприменимостью теоремы Блоха. Для одномерного квазикристалла или цепочки Фибоначчи в приближении сильной связи энергии узлов, или интегралы перескока являются параметрами, которые квазипериодически "перемешиваются" между собой в порядке, диктуемом последовательностью Фибоначчи. В приближении сильной связи задача решается аналитически. При этом оказывается, что спектр имеет самоподобную структуру энергетических щелей, называемую "чёртовой лестницей", и общая ширина зон стремится к нулю по степенному закону с увеличением размера системы $B \sim N^a$. Энергетический спектр представляет собой канторово множество меры Лебега нуль. Напомним, что множество, лежащее на числовой оси, называется множеством меры Лебега нуль, если для любого $\varepsilon > 0$ существует покрытие этого множества конечной или счётной системой интервалов, сумма длин которых меньше ε . Другой особенностью электронной структуры одномерного квазикристалла является критическое поведение волновых функций электронов, которые не являются ни делокализованными, ни локализованными. Согласно классификации по нормировочному интегралу, волновая функция $\psi(r)$ является локализованной, если интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r)|^2 dr$ сходится; делокализованной или протяжённой, если $\int_{|r|<R} |\psi(r)|^2 dr \sim R^d$, где d — размерность пространства; критической, если нормировочный интеграл не описывается двумя вышеупомянутыми случаями. В соответствии с этим определением, степенная волновая функция $\psi(r) \sim |r|^{-\alpha}$ является локализованной, если $\alpha > d/2$. Соответственно электросопротивление одномерного квазикристалла степенным образом зависит от длины [63, 97, 98].

Характерные для одномерного квазикристалла свойства не обязательно являются общими для квазипериодических объектов более высокой размерности. Особенность одномерных периодических систем хорошо известна в проблеме локализации Андерсона: волновые функции остаются всегда локализованными, при сколь угодно малой степени беспорядка. В то же время для последовательности Фибоначчи волновые функции всегда критические. Ещё более важным является тот факт, что цепочка Фибоначчи рассматривается в задаче, подразумевающей распределение двузначных потенциалов или интегралов перескока по топологически регулярной решётке. Реальные же квазикристаллы топологически непериодичны в трёхмерном пространстве, и некоторые из результатов, полученных для цепочки Фибоначчи, характерны только для одномерных систем.

Изучение двумерного паркета Пенроуза в рамках приближения сильной связи показало, что спектр не содержит всюду плотной, самоподобной щелевой структуры, характерной для канторова множества, но имеет

сингулярную часть, т.е. является негладким. Гладкими называют спектры, в которых межуровневые промежутки ΔE в термодинамическом пределе зависят от размера системы как $\Delta E \sim 1/N$, а негладкими — спектры с $\Delta E \sim 1/N^\beta$, где $\beta \neq 1$ [99–101]. Большинство волновых функций для двумерной квазикристаллической модели являются критическими. Зависимость контактанса от длины исследовалась на так называемых полупериодических паркетах Пенроуза, которые могут быть получены как периодические упаковки квазипериодических полос бесконечной длины. Был обнаружен степенной спад контактанса по мере увеличения длины квазипериодической полосы. Зависимость контактанса от энергии сильно осциллирует, что связано, по-видимому, с негладким характером спектра двумерного квазикристалла [99–101]. Вводимые в структуру случайным образом неразрешённые для паркета Пенроуза топологические конфигурации (фазоны) сглаживают особенности плотности электронных состояний двумерного совершенного квазикристалла, и контактанс увеличивается при некоторых значениях энергии, где плотность состояний совершенной системы близка к нулю. Это обстоятельство может быть причиной увеличения проводимости реальных квазикристаллов с увеличением плотности случайных фазонов [102].

Электронный спектр трёхмерного (икосаэдрического) квазикристалла исследовался в работах [103, 104]. Квазикристалл рассматривался как предел последовательности периодических рациональных аппроксимантов с увеличивающимся периодом. Для сети Аммана–Маккея с центральной и вершинной декорациями ромбоэдров в приближении сильной связи было показано, что волновые функции вблизи энергии Ферми являются критическими. Спектр не содержит самоподобную структуру щелей, и его мера Лебега ненулевая, однако небольшая сингулярная часть существует. Характерная для периодических структур корневая энергетическая зависимость спектра искажается и с ростом порядка аппроксимантов по мере приближения к квазикристаллу становится пиковой. Волновые функции вблизи уровня Ферми являются критическими, а их огибающая убывает с расстоянием по степенному закону.

Характерной особенностью электронного спектра икосаэдрических квазикристаллов, на которую указывают как расчёты электронных спектров, так и экспериментальные данные по теплоёмкости, фотоэмиссии, ядерному магнитному резонансу (ЯМР), а также результаты туннельных экспериментов, является наличие псевдощели в плотности состояний на уровне Ферми. Основной причиной образования псевдощели в электронном спектре является касание сферы Ферми с гранями зоны Бриллюэна. В результате интерференции электронных волн с волновыми векторами \mathbf{K} и $\mathbf{K} + \mathbf{G}$ появляется псевдощель. Здесь \mathbf{G} — вектор обратной решётки, соответствующий брэгговскому отражению и удовлетворяющий условию $|\mathbf{G}| = 2k_F$, где k_F — радиус ферми-сферы. Хотя зоны Бриллюэна, строго говоря, не могут быть сконструированы для аperiodических кристаллов, для квазикристаллов можно ввести псевдозоны Бриллюэна, соответствующие первым сильным брэгговским рефлексам. Из-за высокого фактора повторяемости таких рефлексов псевдозоны Бриллюэна в квазикристаллах являются почти сферическими, и соответственно псевдощель получается более широкой и глубокой, по

сравнению, например, с псевдощелью в кристаллических аппроксимантах [105–107]. Псевдощель наблюдается и в аморфных, и в кристаллических сплавах, однако в квазикристаллах она более ярко выражена. Попадание уровня Ферми в псевдощель при определённом соотношении числа валентных электронов на атом стабилизирует структуру. Это хорошо известно из электронной теории сплавов правило Юм-Розери, применимость которого к квазикристаллам рассматривалась рядом авторов [108–112, 55].

Эмпирически известно, что стабильные икосаэдрические квазикристаллы образуются при среднем числе валентных электронов на атом e/a , близком к 1,7 или 2,1. Квазикристаллы без переходных элементов, такие как Al–Li–Cu, Zn–Mg–R ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Er, Ho$) принадлежат к семейству квазикристаллов с $e/a = 2,1$, для которого рассчитанный из электронной плотности диаметр сферы Ферми $2k_F$ близок к векторам обратной решётки (222100) и (311111). Однако стабильные бинарные квазикристаллы $Cd_{5,7}Yb$ и $Cd_{17}Ca_3$ реализуются при $e/a = 2$. Фотоэмиссионный эксперимент и теоретические расчёты показывают, что уровень Ферми в этих объектах не находится в минимуме наблюдаемой псевдощели и что основной причиной образования псевдощели является не взаимодействие сферы Ферми с псевдосоной Бриллюэна, а $sp-d$ -гибридизация электронных состояний [55]. Каждому из трёх указанных значений e/a соответствует свой фундаментальный кластер атомов, из которых построены соответствующие квазикристаллы и аппроксиманты (см. раздел 2.1). Псевдощель не является свойством, универсальным для всех квазикристаллов, например, для декагональных квазикристаллов её наличие не установлено, что обусловлено периодичностью упаковки квазикристаллических плоскостей и естественно не отвергает значимость критерия Юм-Розери.

Электронный спектр квазикристаллов наряду с псевдощелью обладает тонкой пиковой структурой с шириной щелей порядка 10–50 мэВ. Это обстоятельство подробно обсуждалось, в частности, в работе [101] и подтверждено экспериментами по туннелированию [113–115] и ЯМР [116]. Подобная структура спектра указывает на существование почти бездисперсионных плоских энергетических зон и соответственно на малую подвижность носителей тока в квазикристаллах.

4. Возбуждения решётки

Задачи о собственных колебательных модах и одноэлектронных состояниях приводят к одинаковым уравнениям, поэтому можно воспользоваться результатами работ, посвящённых исследованию поведения невзаимодействующих электронов в квазикристаллах. За исключением одномерного случая [97, 117], в литературе не существует точных решений. В двумерном и в трёхмерном случаях можно лишь показать, что гипотеза существования в квазикристаллах квазиблоховских состояний неприменима [118]. Блоховские состояния в периодических упорядоченных кристаллах локализованы в импульсном пространстве и поэтому напоминают состояния, занятые свободными частицами. Собственные состояния в квазикристаллах никогда не локализованы в k -пространстве. Эти состояния всегда подвержены внутреннему распаду, однако в пределе слабого рассеяния скорость внутреннего распада пренебрежимо мала. Хотя

уравнение для собственных колебательных мод и одноэлектронное уравнение Шрёдингера очень похожи, между ними есть важное различие. В то время как масштаб импульсов занятых электронных состояний даётся импульсом Ферми p_F и поэтому не может быть выбран произвольно, в случае возбуждений решётки всегда существует длинноволновый предел, где квазипериодичность потенциала не играет существенной роли.

Как уже отмечалось, для одномерной модели квазикристалла было найдено точное решение задачи о собственных колебательных модах [119] и одноэлектронного уравнения Шрёдингера [118]. Это решение было получено с использованием формализма трансфер-матриц, связывающих смещения двух соседних атомов в случае колебательных мод или два независимых решения уравнения Шрёдингера, например, Ψ и Ψ' . Основной результат соответствующей теории состоит в том, что класс универсальности задачи определяется значением единственного параметра J [117, 98]. Стандартный выбор этого параметра — половина следа мультипликативного коммутатора трансфер-матриц, соответствующих определённым узлам цепочки Фибоначчи. Параметр J никогда не принимает значений, меньших единицы, а случай, когда он равен единице, соответствует классу универсальности периодической цепочки. Приведём выражение для параметра J в случае, когда цепочка Фибоначчи состоит из атомов двух различных масс m_1 и m_2 , а упругие силы между соседними атомами одинаковы. Трансфер-матрица, связывающая вектор смещения $\mathbf{u}_n = (u_{n-1}, u_n)$, где u_i — амплитуда колебаний атома i , с вектором смещения $\mathbf{u}_{n+1} = (u_n, u_{n+1})$, для моды заданной частоты ω может быть записана как

$$T_n = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 2 - m_n k^{-1} \omega^2 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Здесь m_n — масса атома на узле n , а k — упругая постоянная. С учётом членов порядка ω^4 половина следа мультипликативного коммутатора трансфер-матриц на двух соседних узлах 1 и 2 записывается как

$$J = \frac{1}{2} \text{tr}(T_1 T_2 T_1^{-1} T_2^{-1}) = 1 + \frac{(m_1 - m_2)^2}{2k^2} \omega^4. \quad (19)$$

При уменьшении частоты параметр J стремится к единице. Это отражает тот факт, что в длинноволновом пределе локальные детали квазикристаллической структуры становятся менее важными.

Хотя спектр возбуждений решётки одномерного квазикристалла имеет меру нуль, как и в случае одноэлектронного уравнения Шрёдингера для цепочки Фибоначчи, в длинноволновом пределе спектр возбуждений выглядит как непрерывный, поскольку ширины щелей становятся меньше расстояния между собственными модами цепочки конечной длины. На рисунке 7 показаны частоты собственных мод цепочки Фибоначчи, состоящей из 233 атомов с отношением масс 3/2, как функции псевдоволнового вектора q , определяемого как плотность узлов собственных мод [120]. Такое определение является естественным обобщением волнового вектора в случае квазипериодической цепочки, поскольку плотность узлов пропорциональна величине волнового вектора в случае периодической цепочки. На графике зависимости $\omega(q)$, приведённом на рис. 7, заметны только наиболее значительные щели. Из точного решения для цепочки Фибоначчи известно, что ширины таких щелей

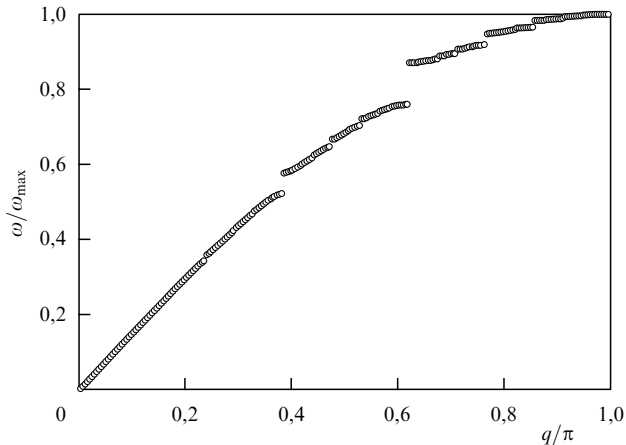


Рис. 7. Частоты собственных колебательных мод цепочки Фибоначчи, состоящей из 233 атомов двух различных масс; отношение масс равно 3/2 (по данным работы [120]).

спектра пропорциональны $\sqrt{J-1}$, т.е. квадрату частоты [117, 98].

Расчёты динамического отклика реалистичных трёхмерных моделей квазикристаллических решёток проводились как для рациональных аппроксимант с большой элементарной ячейкой, так и для больших квазикристаллических кластеров. Теоретические исследования моделей рациональных аппроксимант с элементарными ячейками, содержащими до 10^5 атомов, выявили, наряду с акустическими модами вблизи наиболее интенсивных брэгговских пиков, иерархическую структуру ветвей возбуждений решётки с псевдощелями, которая достигает самых низких частот и приводит к отклонению от обычной, т.е. квадратичной по частоте, плотности колебательных мод уже при сравнительно низких частотах [121]. При этом введение в модель структурных дефектов приводит к размытию особенностей в плотности колебательных мод. Интересно отметить, что с увеличением порядка аппроксиманты дисперсия акустических ветвей становится всё более и более изотропной, а поперечные скорости звука стремятся к одному и тому же значению. В квазикристаллах с икосаэдрической симметрией закон дисперсии акустических ветвей колебаний изотропен, а поперечные акустические ветви вырождены.

Экспериментальные исследования динамики решётки квазикристаллов методом неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей проводились на нескольких различных системах, включая икосаэдрические фазы Al–Li–Cu, Al–Cu–Fe, Al–Mn–Pd, Y–Mg–Zn, Zn–Mg–Sc [122–130] и декагональную фазу Al–Ni–Co [131]. Сравнительный анализ спектров возбуждений решётки икосаэдрической фазы Zn–Mg–Sc и её 1/1 рациональной аппроксиманты Zn–Sc проведён в работе [130]. Среди икосаэдрических фаз динамика решётки подробно исследована для фазы Al–Mn–Pd в связи с возможностью роста монокристаллов большого размера и высокого структурного качества. Перечислим основные результаты для икосаэдрической фазы Al–Mn–Pd [126, 127].

В длинноволновом пределе экспериментально наблюдаемые возбуждения икосаэдрической решётки представляют собой хорошо определённые акустические моды с шириной, соответствующей разрешению спектрометра. Акустические моды являются изотропными, а

их скорости находятся в хорошем соответствии с результатами ультразвуковых измерений, выполненных на тех же образцах Al–Mn–Pd. Следует отметить, что однозначное соответствие между измеренным энергетическим спектром рассеянных нейтронов и определённой ветвью спектра возбуждений (дисперсионного соотношения) может быть установлено только в области низких частот. В области промежуточных частот каждый измеренный сигнал оказывается возможным связать с определённым сильным брэгговским пиком. Таким образом, выбор сильных брэгговских пиков в качестве центров "зон" позволяет описывать экспериментальные результаты на языке дисперсионных соотношений.

В области частот выше 2 ТГц ширина продольно поляризованной акустической моды начинает быстро возрастать, а наклон соответствующего дисперсионного соотношения начинает уменьшаться; выше 3 ТГц продольная акустическая мода становится практически бездисперсионной. Ширина поперечно поляризованных акустических мод начинает возрастать для волновых векторов $q > 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ и достигает значений порядка 1 ТГц при $q = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$, а соответствующие этим модам дисперсионные соотношения значительно отклоняются от линейного закона (рис. 8). Такое поведение спектров возбуждений решётки, характерное для всех икосаэдрических квазикристаллов, не позволяет проводить измерения законов дисперсии при частотах, больших 6–8 ТГц. Отметим, однако, что измерения обобщённой плотности колебательных мод $g(\omega)$ методом неупругого рассеяния нейтронов по времени пролёта возможны до частот порядка 12–14 ТГц [132]. В дополнение к акустическим модам в интервале частот 2–6 ТГц были обнаружены четыре бездисперсионные моды шириной порядка 1 ТГц.

Спектры возбуждений решётки $\omega(\mathbf{q})$ декагональной фазы Al–Ni–Co для некоторых симметричных направлений, измеренные при 300 К методом неупругого рассеяния нейтронов на трёхосном спектрометре, опубликованы в работах [131, 133]. Две поперечные и две продольные моды, распространяющиеся параллельно кристаллографическим направлениям $[11\bar{1}0]$ и $[00002]$, наблюдались вблизи брэгговских пиков (00002) и $(11\bar{1}0)$ соответственно; векторы поляризации этих мод лежали в

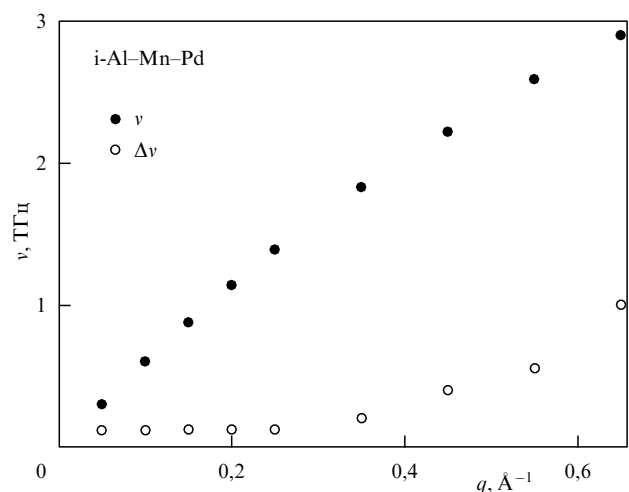


Рис. 8. Частота ν и ширина $\Delta\nu$ поперечно поляризованных акустических мод в икосаэдрической фазе Al–Mn–Pd как функции волнового вектора q (по данным работы [127]).

плоскости, образованной направлениями $[00002]$ и $[1\bar{1}\bar{1}0]$ [131]. Скорости звука в декагональной фазе Al–Ni–Co, полученные из данных $\omega(\mathbf{q})$ в длинноволновом пределе, находятся в хорошем согласии с компонентами тензора модулей упругости c_{ij} , определёнными методом ультразвуковой резонансной спектроскопии [134, 135]. В работе [131] было установлено, что дисперсия акустических возбуждений изотропна в пределах погрешности эксперимента для волновых векторов $|\mathbf{q}| < 0,55 \text{ \AA}^{-1}$. Это обстоятельство находится в качественном согласии с результатами измерений c_{ij} , показавшими, что изменение скоростей звука $v_i(\theta)$ с полярным углом θ между волновым вектором звуковой волны и декагональной осью не превышает 13% [134, 135]. В то же время следует отметить, что экспериментальные результаты, опубликованные в работе [131], находятся в противоречии с результатами теоретического исследования возбуждений решётки в декагональных квазикристаллах, проведённого на примере фазы Al–Mn [136]. Теория предсказывает сильно анизотропную дисперсию для возбуждений решётки, распространяющихся в квазипериодической плоскости и вдоль периодического направления.

На динамику решётки квазикристаллов определённым образом влияет локальная кластерная структура. Наблюдаются различия между квазикристаллами с кластерами Маккея и Бергмана. У первых обобщённая плотность колебательных мод $g(\omega)$ более гладкая и бесструктурная, содержащая одну или две полосы фонного спектра. У вторых в коротковолновой части спектра наблюдается структурированный спектр с несколькими энергетическими подзонами, что обусловлено различиями в короткодействующем межатомном взаимодействии. Различия в спектрах возбуждений решётки квазикристаллов и их рациональных аппроксимантов небольшие [130]. В спектрах $g(\omega)$ наблюдается некоторое различие в позициях пиков и их интенсивности: у структур с кластерами Бергмана для аппроксимантов пики более узкие, чем у квазикристаллов; у структур с кластерами Маккея этого нет.

5. Физические свойства квазикристаллов

Квазикристаллы — это, в основном, интерметаллические сплавы, но их свойства отличаются от свойств близких по составу кристаллических и аморфных фаз. По свойствам квазикристаллов накоплен большой экспериментальный материал и имеются хорошие обзоры и монографии (см., например, [24–26, 28, 107, 137]). Особенности свойств квазикристаллов определяются аперриодическим дальним порядком и локальным атомным строением. Выделить влияние этих факторов можно, сравнивая свойства квазикристаллов и аппроксимантов. В разделе 5 будут рассмотрены электронный и тепловой транспорт, сверхпроводимость, магнитные и механические свойства. Обсуждение начнём с электронного транспорта.

5.1. Электронный транспорт

Электросопротивление квазикристаллов меньше, чем у изоляторов и легированных полупроводников, но выше, чем у металлов и у соответствующих периодических аппроксимантов. Концентрация носителей по данным измерений эффекта Холла (коэффициент Холла у квазикристаллов может быть знакопеременным и зависящим от температуры) порядка $10^{20}–10^{21} \text{ см}^{-3}$, поэтому

является вполне актуальным вопрос о том, в каком состоянии находятся электроны. Удельное сопротивление икосаэдрических квазикристаллов при температуре жидкого гелия $\rho_{4,2\text{K}}$ меняется в пределах от 70 мкОм см у Al–Mg–Cu до 2 Ом см у поликристаллических образцов Al–Pd–Re. У монокристаллов икосаэдрической фазы Al–Pd–Re сопротивление не превышает 2000–4000 мкОм см при 300 К и 3000–6000 мкОм см при 2 К.

Температурный коэффициент сопротивления $d\rho/dT$ икосаэдрических квазикристаллов, как правило, отрицательный. Исключение составляет икосаэдрическая фаза Al–Mg–Cu, сопротивление которой практически не меняется с температурой. У декагональных квазикристаллов температурный коэффициент сопротивления отрицателен только в квазикристаллических плоскостях, а вдоль периодического направления $d\rho/dT > 0$; при этом сопротивление вдоль периодического направления ρ_p существенно ниже сопротивления вдоль направления в квазипериодической плоскости ρ_q . Вклады остаточного сопротивления $\rho(0)$ при нулевой температуре и температурно зависимой части $\Delta\rho(T)$ не аддитивны (аддитивность этих вкладов для периодически упорядоченных металлов — известное правило Матиссена). В случае икосаэдрических квазикристаллов вместо сопротивления складываются проводимости: $\sigma(T) = \sigma(0) + \Delta\sigma(T)$.

Изменение сопротивления икосаэдрических квазикристаллов с температурой обычно характеризуется отношением $R = \rho_{4\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$. Практически для всех икосаэдрических квазикристаллов величина R лежит в пределах 1,1–4. Так, например, для стабильных фаз Al–Cu–Li и Al–Cu–Ru $R \approx 2$. Исключение составляет икосаэдрическая фаза Al–Pd–Re, у которой R меняется в пределах от 2 до 250 в зависимости от состава и условий синтеза (рис. 9) [138]. У монокристаллов этой фазы $R \approx 2$. Беспорядок в квазикристаллах уменьшает сопротивление, в основном низкотемпературное. В случае совершенного квазикристаллического объекта проводимость $\sigma(0)$ должна быть нулевой, однако из-за локального химического беспорядка $\sigma(0)$ будет конечной. У большинства икосаэдрических квазикристаллов $\sigma(T) \sim T^\beta$ с $1 \leq \beta \leq 1,5$ в интервале температур выше 20 К. При низких температурах зависящий от температуры вклад в проводимость $\Delta\sigma(T)$ ведёт себя как $T^{1/2}$, что связывают с поправкой к проводимости вследствие электрон-электронного взаимодействия и активно обсуждают в литературе совместно с экспериментами по магнетосопротивлению [139].

Поликристаллические образцы икосаэдрического сплава Al–Pd–Re с большими значениями R при низких температурах ведут себя как неупорядоченные проводники вблизи перехода металл–изолятор. У сплавов Al–Pd–Re с малыми R $\Delta\sigma(T) \sim T^{1/2}$. У образцов с $R > 10$ при $T < 10$ К наблюдается зависимость $\Delta\sigma(T) \sim T^{1/3}$, характерная для режима $\Delta\sigma(T) > \sigma(0)$ в критической области перехода металл–изолятор. При более высоких значениях R наблюдается типичная для состояния изолятора прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^p]$ с $p = 1/4$ (закон Мотта) или $p = 1/2$ (закон Эфроса–Шкловского) [140]. При постоянной плотности состояний на уровне Ферми для переходов с фононами $p = 1/(d+1)$ (закон Мотта), где d — размерность системы (при учёте электрон-электронного взаимодействия $p = 1/2$). Характерно, что у монокристаллов икосаэдрической фазы

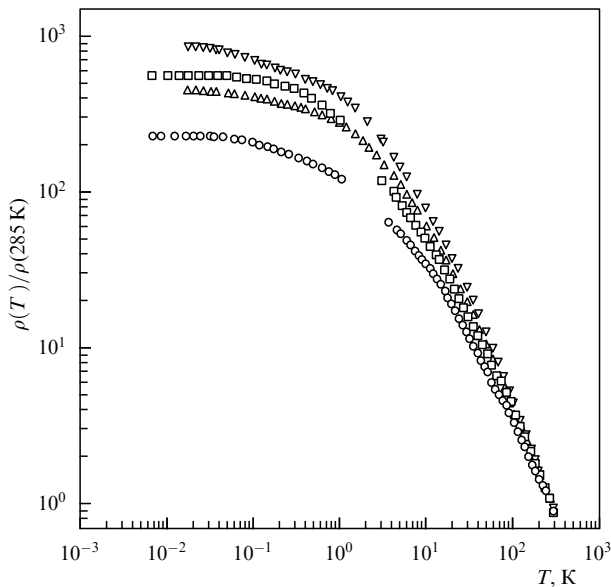


Рис. 9. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления поликристаллических образцов икосаэдрических сплавов Al–Pd–Re с различными значениями ρ_{4K}/ρ_{285K} . (Рисунок перепечатан с разрешения Rodmar M. Zavaliche F, Poon S J, Rapp Ö *Phys. Rev. B* 60 10807 (1999). © Американское физическое общество 1999.)

Al–Pd–Re и у всех остальных квазикристаллических фаз переход в состояние с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка не наблюдается.

Существует определённая корреляция между величиной сопротивления и особенностями электронного спектра квазикристаллов. Для сплавов с $\rho < 500$ мкОм см величина сопротивления коррелирует с глубиной псевдощели на уровне Ферми. При $\rho > 500$ мкОм см наличия псевдощели недостаточно, высокое сопротивление обусловлено малой подвижностью носителей тока, т.е. эффектами локализации. Высокое, по сравнению с обычными металлами и легированными полупроводниками, сопротивление квазикристаллов — это следствие особенностей химической связи и структуры, проявляющееся в специфическом локальном кластерном строении и аperiодическом дальнем порядке. Специфическая зависимость от дефектности и отрицательный знак температурного коэффициента сопротивления в квазикристаллах обусловлены аperiодическим дальним порядком. Действительно, у аппроксимант с подобным ближним порядком, как правило, $d\rho/dT > 0$, и только при $\rho > 500–1000$ мкОм см и большом химическом беспорядке, т.е. беспорядке замещения в кластере, $d\rho/dT$ меняет знак [105]. Как известно, у типичных неупорядоченных металлических сплавов $d\rho/dT$ становится отрицательным при $\rho > 150$ мкОм см — при таких значениях удельного сопротивления начинает проявляться локализация, обусловленная беспорядком [141]. Отсутствие пика Друде в оптической проводимости квазикристаллов также указывает на локализацию электронных состояний (см. раздел 5.2). У аппроксимант с высокими значениями ρ и значительным химическим беспорядком пик Друде также отсутствует. Следует ожидать появления пика Друде при температурах выше температуры Дебая θ_D [142], но такие эксперименты пока не ставились.

Последовательной теории электронного транспорта в квазикристаллах нет, прежде всего, в силу непримени-

мости к ним теоремы Блоха. Большинство рассмотренных находятся на уровне качественных рассуждений. В анализе электронного транспорта в квазикристаллах рассматриваются два сценария: кластерный подход и рассеяние в поле аperiодического потенциала. Существующие кластерные модели типа модели химической локализации, предполагающей блокирование части "потенциально металлических" электронов химическими связями аналогично тому, как это происходит в двухкомпонентных расплавах, одним из компонентов которых является щелочной металл [143, 144], и модели самоподобных кластеров [145] качественно объясняют природу высокого сопротивления в квазикристаллах.

Описание электронных свойств реальной системы с аperiодическим потенциалом возможно в модели многокомпонентной поверхности Ферми, содержащей большое число электронных и дырочных карманов. В основе этой модели лежит так называемая гипотеза зонной структуры, которая была применена для анализа спектра оптической проводимости икосаэдрического квазикристалла Al–Cu–Fe [146]. Модель многокомпонентной поверхности Ферми была разработана для описания температурной зависимости электропроводности и термо-э.д.с. в работах Буркова, Варламова и Ливанова [147, 148] и в дальнейшем применена для описания высокотемпературной проводимости и локализации электронов в квазикристаллах [149]. Модель позволяет успешно применять к квазикристаллам квазиклассическую теорию электронного транспорта Блоха–Больцмана для описания температурной зависимости проводимости, её зависимости от дефектности, описать эффекты локализации в режиме $k_F l > 1$, где l — средняя длина свободного пробега носителей, а также качественно учесть сильную локализацию при $k_F l \sim 1$. Логика этой модели состоит в следующем. При рассмотрении квазикристалла как структурного предела последовательности периодических аппроксимант с возрастающим периодом поверхность Ферми становится более многокомпонентной, содержащей всё большее число электронно-дырочных карманов. При низких температурах возможно только внутривалинное рассеяние с малой передачей импульса. С увеличением температуры возрастает вероятность междолинных переходов, что и приводит к росту проводимости с температурой. При $k_F^i l \sim 1$, где k_F^i — фермиевский импульс в i -й долине, выполняется критерий Иоффе–Регеля и становится возможной локализация электронов с характерным температурным поведением проводимости. Модель предсказывает возрастание проводимости с дефектностью и также оказывается полезной при объяснении спектров оптической проводимости [146], теплопроводности [150] и диамagnetизма [151] квазикристаллов.

Коэффициенты Холла R_H и Зеебека S икосаэдрических фаз большие по абсолютной величине и сильно зависят от температуры, причём типы температурной зависимости проявляют большое разнообразие [139]. Так, например, в образцах Al–Cu–Fe и Al–Cu–Ru с $R_H < 0$ величина $|R_H|$ на два порядка превышает типичные значения для металлических стёкол и соответствует эффективной концентрации носителей n_{eff} порядка $(2–5) \times 10^{20}$ см⁻³ [152, 153]. Абсолютная величина и знак коэффициента Холла икосаэдрических фаз Al–Cu–Fe существенно зависят от химического состава [154]. При низких температурах значения коэффициента Холла и

электропроводности коррелируют с содержанием железа — при содержании железа 12,5 ат.% R_H меняет знак, а σ достигает своего минимального значения. Коэффициент Холла икосаэдрических фаз Al–Re–Pd при низких температурах положителен, по абсолютной величине на три порядка выше, чем характерные значения $|R_H|$ аморфных металлов [155] и может, в зависимости от химического состава, менять знак при увеличении температуры. В икосаэдрических фазах Y–Mg–Zn $R_H < 0$, а эффективная концентрация носителей $n_{\text{eff}} \approx 2,3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что соответствует приблизительно одному носителю на 25 атомов [156]. Коэффициент Зеебека в квазикристаллических фазах с низкой электропроводностью, таких, например, как Al–Cu–Ru, сильно зависит от температуры и в некоторых случаях даже меняет знак [153]. Коэффициент Зеебека фазы Al–Re–Pd быстро растёт с увеличением содержания в образце переходных металлов (палладия или рения) [157, 158]. В тех икосаэдрических фазах, электропроводность которых сравнительно высока, например R–Mg–Zn ($R = \text{Y, Dy, Tb, Ho, Er}$), коэффициент Зеебека S линейно зависит от температуры выше приблизительно 50 К с наклоном кривых $S(T)$ в интервале 0,015–0,030 мкВ К⁻² [159]. В целом, такое сложное поведение коэффициентов Зеебека и Холла икосаэдрических фаз указывает на существенную роль зонной структуры.

5.2. Оптические свойства

По оптическим свойствам квазикристаллы отличаются как от металлов, так и от полупроводников [160–163, 156]. В пределе низких частот коэффициент отражения R икосаэдрических фаз близок к единице, а характерной особенностью действительной части $\sigma_1(\omega)$ комплексной оптической проводимости $\sigma(\omega)$ является сильная полоса поглощения в видимой области спектра (рис. 10). Считается, что эта полоса связана с возбуждениями через псевдощель в спектре возбуждений, которая открывается вследствие стабилизации икосаэдрической фазы по механизму типа Юм-Розери. Другая широкая полоса поглощения в спектре $\sigma_1(\omega)$, по-видимому, обусловленная распределением связанных состояний, наблюдается в средней и дальней инфракрасных областях спектра. В дальнем инфракрасном диапазоне в спектрах оптической проводимости икосаэдрических квазикристаллов слабо выражен или практически неразрешим пик Друде, который наблюдается в спектрах $\sigma_1(\omega)$ как периодически упорядоченных металлов, так и неупорядоченных сплавов. Последовательное описание спектров оптической проводимости икосаэдрических квазикристаллов может быть дано в модели многокомпонентной поверхности Ферми. Например в спектрах оптической проводимости икосаэдрической фазы Al–Pd–Re с ростом температуры наблюдается увеличение σ_1 в области низких частот [164], что качественно укладывается в представления модели.

Спектры оптической проводимости $\sigma_1(\omega)$ декагональных фаз существенно анизотропны [165, 166]. Так, например, для периодического направления декагональной фазы Al–Ni–Co основной вклад в $\sigma_1(\omega)$ при низких частотах — узкий пик Друде с плазменной частотой $\omega_p \sim 1,2 \text{ эВ}$ и частотой рассеяния свободных носителей $\Gamma \sim 1,4 \times 10^{-2} \text{ эВ}$ и двумя дополнительными полосами поглощения при 0,1 и 2 эВ в области более высоких частот (см. рис. 10). Оптическая проводимость этого

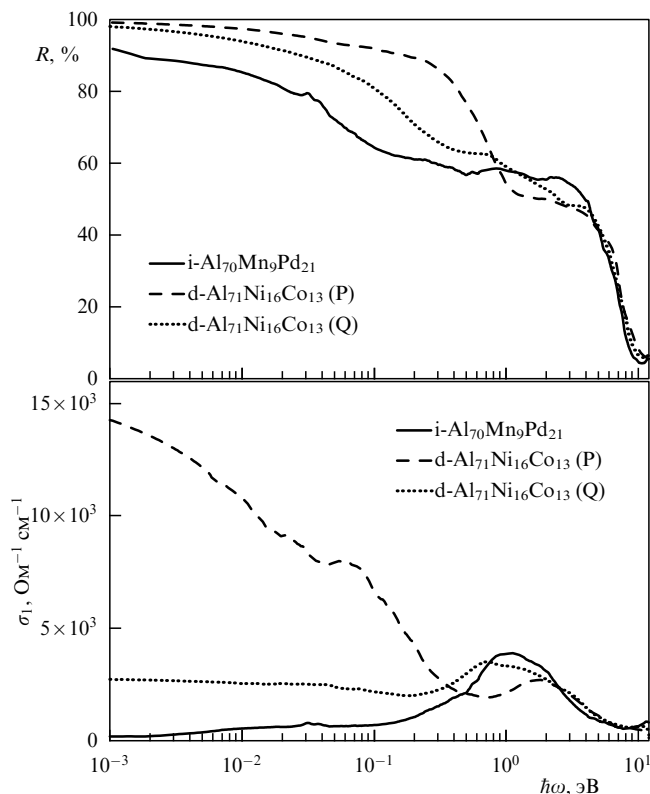


Рис. 10. Коэффициент отражения R и действительная часть $\sigma_1(\omega)$ комплексной оптической проводимости $\sigma(\omega)$ икосаэдрической фазы $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$ и декагональной фазы $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{16}\text{Co}_{13}$ для периодического направления (P) и для направления в квазипериодической плоскости (Q) (по данным работы [166]).

материала вдоль направления в квазипериодической плоскости $\sigma_1(\omega)$ характеризуется значительно более широким пиком Друде с $\omega_p \sim 2 \text{ эВ}$ и $\Gamma \sim 0,2 \text{ эВ}$ и одной высокочастотной полосой поглощения при 1 эВ. Предполагается, что полосы поглощения при 2 и 1 эВ для периодического направления и для направления в квазипериодической плоскости соответственно связаны с возбуждениями через псевдощель в спектре возбуждений. Эти полосы менее выражены в спектрах оптической проводимости декагональных квазикристаллов, чем в спектрах $\sigma_1(\omega)$ икосаэдрических квазикристаллов, что вызвано более высокой проводимостью декагональных фаз при низких частотах.

5.3. Сверхпроводимость

Большинство квазикристаллов не является сверхпроводниками, а фазы, в которых сверхпроводимость была экспериментально обнаружена, не относятся к числу квазикристаллических фаз с высокой степенью совершенства структуры. В сверхпроводящее состояние могут переходить некоторые рациональные аппроксиманты квазикристаллов, а также их аморфные композиционные аналоги. Причиной отсутствия сверхпроводимости в квазикристаллах с совершенной структурой является малость константы электрон-фононного взаимодействия. Действительно, множество векторов обратной решётки для квазикристалла — плотное, а каждый вектор рассеяния есть вектор обратной решётки. В то же время матричный элемент электрон-фононного взаимодействия для процессов переброса равен нулю [167].

Перечислим наиболее существенные результаты по исследованию сверхпроводимости в квазикристаллах. Вонг с соавторами [168] сравнивали электрические транспортные свойства образцов состава $\text{Al}_{52,4}\text{Cu}_{12,6}\text{Mg}_{35}$ с икосаэдрической структурой и кубической структурой типа Франка–Каспера и обнаружили, что они переходят в сверхпроводящее состояние соответственно при 0,81 и 0,73 К. Полученные из результатов измерений температурной зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ производные H_{c2} по температуре при $T = T_c$ близки по величине и составляют $-3,3$ и $-2,7$ кЭ K^{-1} для икосаэдрической и кубической фаз соответственно. Для икосаэдрической фазы $\text{Al}_{52,4}\text{Cu}_{12,6}\text{Mg}_{35}$ перенормированная плотность электронных состояний на уровне Ферми, рассчитанная по $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ и удельному электрическому сопротивлению в нормальном состоянии, близка по величине к плотности состояний для модели свободных электронов.

По результатам исследования низкотемпературной теплоёмкости Грэнбер и Чен [169] обнаружили, что кубическая, икосаэдрическая и аморфная фазы состава $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$, полученные методом быстрой закалки расплава с последующим отжигом, переходят в сверхпроводящее состояние при температурах соответственно 0,31, 0,41 и 0,75 К. Показано, что икосаэдрическая фаза $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ представляет собой хорошо описываемый теорией Бардина–Купера–Шриффера в пределе слабой связи сверхпроводник с плотностью электронных состояний на уровне Ферми, близкой по величине к плотности состояний модели свободных электронов, и температурой Дебая θ_D , близкой к θ_D кубической фазы. По своим свойствам икосаэдрическая фаза $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ во всех отношениях оказалась значительно ближе к кристаллической кубической фазе, чем к аморфной. Интересно отметить, что полученные в работе [169] данные по температурной зависимости теплоёмкости в сверхпроводящем состоянии $C_s(T)$ не дают прямых указаний на присутствие при $T < T_c$ линейного по температуре вклада в низкотемпературную теплоёмкость, связанного с возбуждениями двухъямных туннелирующих систем, которые определяют тепловые и упругие свойства аморфных веществ при низких температурах. Тем не менее данные по теплоёмкости $C_s(T)$ икосаэдрической фазы $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$, полученные вплоть до температуры около 0,05 К, т.е. значительно ниже критической температуры, позволили установить верхний предел для величины коэффициента линейного по температуре вклада в теплоёмкость при $T < T_c$ на уровне $0,55$ мкДж $\text{г}^{-1} \text{K}^{-2}$, что составляет приблизительно половину коэффициента линейного вклада в теплоёмкость сверхпроводящего металлического стекла $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ [170].

Стадник с соавторами исследовали электрические транспортные свойства сплава $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,3}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{10}$ [171]. Аморфные образцы этого сплава, полученные методом быстрой закалки, переходят в сверхпроводящее состояние при температуре 1,7 К. Отжиг аморфных образцов приводит к формированию в аморфной матрице изометрических включений икосаэдрической фазы размером порядка 3×10^2 Å, причём аморфная матрица занимает более 50 % объёма образцов. Двухфазные образцы не переходят в сверхпроводящее состояние, по крайней мере, при $T > 1,5$ К, т.е. включения находящейся в нормальном состоянии икосаэдрической фазы подавляют критическую температуру. С учётом того что критическая температура икосаэдрической фазы $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ почти вдвое ниже критической темпера-

туры сплавов того же состава в аморфном состоянии, было бы интересно расширить температурный диапазон исследований электрических транспортных свойств двухфазных образцов $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,3}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{10}$ в сторону низких температур.

Сверхпроводимость сплавов Ti–Zr–Ni, содержащих икосаэдрические фазы, обсуждалась в работах [172, 173]. В работе [173] приводятся результаты измерений удельного электрического сопротивления образцов исходного состава $\text{Ti}_{41,5}\text{Zr}_{41,5}\text{Ni}_{17}$, полученных методом быстрой закалки, в нулевом внешнем магнитном поле в интервале температур от 0,3 до 300 К и при фиксированных значениях внешнего магнитного поля в диапазоне от 0 до 16 кЭ в интервале температур от 0,3 до 2 К. На основе экспериментальных данных сделан вывод о возможности сверхпроводимости в этих образцах с $T_c \approx 1,6$ К. При уменьшении температуры ниже 1,6 К наблюдается падение удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ образцов Ti–Zr–Ni ниже значений, соответствующих нормальному состоянию, которое носит ступенчатый характер. Нулевое сопротивление наблюдалось только у одного образца при $T \approx 0,35$ К. В связи с тем что исследуемые образцы Ti–Zr–Ni содержали две различные икосаэдрические фазы и третью фазу, состав которой лежит в области гомогенности 1/1 рациональной периодической аппроксиманты, последовательный анализ полученных данных $\rho(T, H)$ представляется затруднительным. Тем не менее интересно отметить, что температурная зависимость верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ фазы Ti–Zr–Ni с максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние, определённого по началу отклонения кривой $\rho(T)$ от уровня, соответствующего нормальному состоянию, приводит к оценке $-(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ порядка 10 кЭ K^{-1} . Для сравнения значения $-(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ аморфных сверхпроводников $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})_{0,78}\text{Ni}_{0,22}$, $0,1 \leq x \leq 0,3$, с температурами перехода в интервале от 2,8 до 3,3 К лежат в пределах от 31 до 36 кЭ K^{-1} [174].

5.4. Магнетизм

В квазикристаллах наблюдались различные типы магнитного поведения, от диамагнетизма [175–177] до замерзания магнитных моментов по типу спинового стекла [178–180] и даже ферромагнитного упорядочения [181–184]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть представлена как сумма диамагнитного вклада и парамагнитного вклада, меняющегося с температурой по закону Кюри–Вейса [185], или вклада состояния спинового стекла [180]. Различные вклады в магнитную восприимчивость икосаэдрических квазикристаллов, включая парамагнитный, спиновый паулиевский и диамагнитный вклады, анализировались в работе [151], в которой показано, что относительно слабый диамагнетизм связан с атомоподобным диамагнитным вкладом электронов проводимости в электронных карманах многокомпонентной поверхности Ферми, а диамагнитный вклад типа Ландау–Пайерлса мал в силу того, что эффективная масса электронов не является малой. При температурах выше температуры Дебая θ_D превалирует парамагнитный вклад Паули, температурная зависимость которого связана с псевдоделюцией в плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Среди термодинамически стабильных икосаэдрических квазикристаллов собственным, т.е. не связанным с примесями, поведением типа спинового стекла обладают, например, фазы Al–Mn–Pd, R–Mg–Zn (R = Gd,

Dy, Tb, Ho, Er) и R -Mg-Cd ($R = Gd, Dy, Tb$). Особенностью состояния спинового стекла в икосаэдрической фазе Al-Mn-Pd, на которую указывают магнитный вклад и ядерный сверхтонкий вклад в низкотемпературную теплоёмкость, является необычно низкая концентрация магнитных моментов, участвующих в процессе замерзания. Такая концентрация соответствует приблизительно одному проценту всех ионов марганца, что предполагает существование в этой фазе двух типов ионов марганца — магнитных и немагнитных [178]. Их происхождение является предметом активных теоретических и экспериментальных исследований [186–188]. Напомним, что в канонических спиновых стёклах $Cu_{1-x}Mn_x$, $Ag_{1-x}Mn_x$ и $Au_{1-x}Mn_x$ магнитны все ионы марганца. Следует отметить, что в икосаэдрических фазах в тройной системе Al-Mn-Pd как доля магнитных ионов марганца, так и температура замерзания спинового стекла T_f быстро растут с увеличением концентрации марганца в образцах [189]. Например, при увеличении содержания марганца с 9 до 11 ат. % температура замерзания T_f возрастает в семь раз, с 0,5 до 3,5 К [178, 190]. Для икосаэдрической фазы Al-Mn-Pd отношение температуры замерзания T_f к концентрации магнитных ионов x , которое характеризует силу взаимодействия между магнитными моментами, составляет 450 К, что сравнимо по величине с отношениями T_f/x в канонических спиновых стёклах $Cu_{1-x}Mn_x$, $Ag_{1-x}Mn_x$ и $Au_{1-x}Mn_x$ с сильным обменным взаимодействием Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды между магнитными моментами марганца [191, 192].

Состояние спинового стекла наблюдалось и в декагональной фазе тройной системы Al-Mn-Pd, которая обладает узкой областью гомогенности вблизи состава $Al_{69,8}Mn_{18,1}Pd_{12,1}$ и содержит вдвое больше марганца, чем соответствующая икосаэдрическая фаза [193, 194]. Магнитная восприимчивость третьего порядка этой фазы имеет типичный для спиновых стёкол минимум при температуре замерзания $T_f = 12$ К, а "термоостаточная" намагниченность M_{TR} при температурах ниже T_f медленно меняется со временем по степенному закону, что также характерно для спиновых стекол. Температурная зависимость магнитной энтропии декагональной фазы $Al_{69,8}Mn_{18,1}Pd_{12,1}$, связанная с замерзанием магнитных моментов, указывает на то, что так же как и в случае икосаэдрической фазы Al-Mn-Pd, значительная часть ионов марганца не обладает магнитным моментом при низких температурах. Сато с соавторами оценили по данным магнитных измерений долю магнитных ионов марганца в декагональной фазе Al-Mn-Pd в 14 % [193]. В то же время результаты измерений ядерного магнитного резонанса указывают на то, что магнитными являются 50 % ионов марганца [195]. Таким образом, отношение температуры замерзания к концентрации магнитных ионов T_f/x попадает в интервал от 130 до 480 К, что свидетельствует о сильном обменном взаимодействии.

Магнитные свойства квазикристаллов R -Mg-Zn ($R = Gd, Dy, Tb, Ho, Er$) с гранцентрированной икосаэдрической структурой существенно отличаются от магнитных свойств икосаэдрической и декагональной фаз в тройной системе Al-Mn-Pd, в первую очередь, тем, что магнитными являются все ионы тяжёлых редкоземельных элементов, а взаимодействие между ними значительно слабее и характеризуется значениями параметра T_f/x в пределах от 15 до 70 К [180]. Процесс замерзания магнитных моментов в икосаэдрических квазикристал-

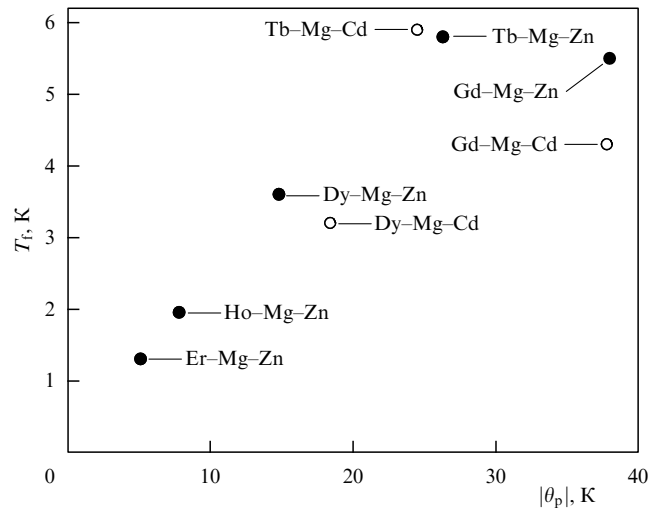


Рис. 11. Зависимость температуры замерзания T_f от абсолютной величины парамагнитной температуры Кюри θ_p для икосаэдрических фаз Gd-Mg-Zn [179], R -Mg-Zn ($R = Dy, Tb, Ho, Er$) [180] и R -Mg-Cd ($R = Gd, Dy, Tb$) [196].

лах R -Mg-Zn представляется весьма необычным. Эффекты кристаллического электрического поля приводят к значительной локальной магнитной анизотропии на редкоземельных ионах Dy, Tb, Ho и Er с отличным от нуля орбитальным моментом L [180, 156]. Локальная анизотропия проявляется, например, в более высокой температуре замерзания T_f икосаэдрической фазы Tb-Mg-Zn, по сравнению с икосаэдрической фазой Gd-Mg-Zn, несмотря на то что параметр де Жена $\xi = (g-1)^2 J(J+1)$ тербия ниже, чем параметр де Жена гадолия (рис. 11). Аналогичное соотношение температур замерзания установлено и для квазикристаллических фаз с примитивной икосаэдрической структурой Tb-Mg-Cd и Gd-Mg-Cd [196]. Таким образом, процесс замерзания магнитных моментов в икосаэдрических квазикристаллах R -Mg-Zn и R -Mg-Cd напоминает поведение аксиальных спиновых стёкол $Y_{1-x}R_x$ и $Sc_{1-x}R_x$ с гексагональной структурой [197].

К интересным особенностям низкотемпературного состояния икосаэдрических фаз R -Mg-Zn следует отнести наблюдение короткодействующих антиферромагнитных спиновых корреляций между моментами ионов Ho^{3+} в квазикристаллах Ho-Mg-Zn [198]. Необычно и поведение термоостаточной намагниченности M_{TR} икосаэдрических квазикристаллов Tb-Mg-Zn, которая линейно растёт с напряжённостью магнитного поля H_{FC} , в котором производится охлаждение исследуемого образца до температуры измерений — такое поведение $M_{TR}(H_{FC})$ характерно для суперпарамагнетиков, а не для спиновых стёкол [199].

Значительный интерес к икосаэдрическим фазам R -Mg-Zn связан с дискуссией о возможности существования квазипериодического магнитного дальнего порядка антиферромагнитного типа [200]. В ранних экспериментах, используя поликристаллические образцы, Хаттори с соавторами [179], а также Шарье и Шмит [201] показали, что фазы $R_8Mg_{42}Zn_{50}$ ($R = Gd, Dy, Tb, Ho, Er$) переходят в состояние типа спинового стекла с температурами замерзания ниже 10 К, а их магнитная восприимчивость в широком диапазоне температур значительно выше T_f может быть описана законом Кюри–Вейса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри θ_p , указы-

вающей на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия между моментами редкоземельных ионов. В работе [202] Шарье с соавторами опубликовали полученные на поликристаллических образцах порошковые нейтронограммы, указывающие на возможность перехода квазикристаллов с $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ в основное состояние с квазипериодическим типом антиферромагнитного дальнего порядка при температурах $T_N > T_f$. Следует отметить, что интенсивность линий, соответствующих брэгговским отражениям, интерпретированном в работе [202] как проявление антиферромагнитного упорядочения, была слабой, а на нейтронограммах было заметно значительное диффузное магнитное рассеяние. Позднее Ислам с соавторами [203] провели измерения рассеяния нейтронов в икосаэдрических фазах $R\text{-Mg-Zn}$ и не нашли никаких признаков антиферромагнитного упорядочения в порошкообразных образцах, приготовленных из монокристаллов; в то же время, на поликристаллических образцах, полученных методом быстрого охлаждения, удалось воспроизвести некоторые из дополнительных магнитных линий, наблюдавшихся в работе [202]. В настоящее время, с учётом имеющихся данных о равновесных фазовых диаграммах тройных систем $R\text{-Mg-Zn}$ в области концентраций, соответствующих икосаэдрическим фазам, считается, что дополнительные магнитные линии на нейтронограммах поликристаллических образцов могли быть связаны с магнитным упорядочением небольших включений периодически упорядоченной фазы, поэтому вопрос о возможности существования антиферромагнитного упорядочения в квазикристаллах остаётся открытым.

Ферромагнитные свойства наблюдались у ряда икосаэдрических фаз, включая $\text{Al}_{70-x}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}\text{B}_x$ ($3 < x < 6$) и $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-x}\text{Fe}_y$ ($5 < x < 10, 10 < y < 20$). Температура Кюри квазикристаллов $\text{Al}_{70-x}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}\text{B}_x$ лежит в пределах между 480 и 550 К [181, 182]. Икосаэдрическая фаза $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$ характеризуется температурой Кюри в интервале 280–340 К, максимальной намагниченностью насыщения $M_s \approx 7,5 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$ и средним значением сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{\text{hf}} \rangle \approx 10^2 \text{ кЭ}$ [183, 184]. Ферромагнетизм в этой фазе является пространственно неоднородным. Данные измерений эффекта Мёссбауэра показали, что только 12–15 % атомов железа в этой фазе обладают магнитным моментом. Магнитные свойства икосаэдрической фазы $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$ указывают на существование больших магнитных кластеров размером $(2-3) \times 10^2 \text{ \AA}$. Кластеры таких размеров содержат порядка 4×10^4 ромбоэдров, из которых построена сеть Аммана – Маккея.

Теоретико-групповой анализ показывает, что ферромагнетизм несовместим с икосаэдрической симметрией [204]. В случаях, когда магнитное поле направлено вдоль осей пятого, третьего и второго порядка, икосаэдрическая симметрия понижается соответственно до пентагональной, тригональной и ромбической. Возникающая магнитоупругость должна через фазонные искажения привести к магнитно-неоднородному состоянию, что подтверждается опубликованными экспериментальными данными по ферромагнетизму в квазикристаллах с икосаэдрическим упорядочением.

5.5. Теплопроводность

Теплопроводность твёрдых тел, в том числе и квазикристаллов, в широкой области температур определяется решёточным и электронным вкладом. В типичных икосаэдрических квазикристаллах, в связи с относитель-

но невысокой плотностью носителей, преобладающим механизмом теплопроводности при $T \lesssim 100 \text{ К}$ является перенос тепла возбуждениями квазикристаллической решётки. Поведение температурной зависимости решёточной теплопроводности $\lambda_1(T)$ икосаэдрических квазикристаллов отличается от поведения $\lambda_1(T)$ как периодически упорядоченных кристаллов, так и аморфных веществ.

Кривая $\lambda_1(T)$ периодических кристаллов имеет явно выраженный максимум, как правило, в интервале температур от 10 до 30 К. В периодических кристаллах в температурном диапазоне несколько выше максимума на кривой $\lambda_1(T)$ тепловое сопротивление решётки определяется процессами переброса и поэтому экспоненциально увеличивается с ростом температуры благодаря экспоненциальному увеличению числа занятых высокочастотных фононных состояний, для которых разрешены такие процессы [205]. Напомним, что экспериментальное подтверждение режима, в котором процессы переброса определяют тепловое сопротивление $\lambda_1^{-1}(T)$ путём наблюдения зависимости $\lambda_1(T) \propto T^\xi \times \exp(\theta_D/bT)$, где ξ и b порядка единицы, не является тривиальным. Подобная зависимость $\lambda_1(T)$ может наблюдаться в ограниченном температурном диапазоне $1/30 \lesssim T/\theta_D \lesssim 1/10$, а для её наблюдения необходимы монокристаллы высокого структурного качества и высокой изотопической чистоты [206]. При понижении температуры переход к режиму теплопроводности, ограниченной рассеянием фононов на границах образца (режим Казимира) или на электронах проводимости соответственно для диэлектрических и металлических кристаллов, приводит к максимуму в температурной зависимости фононной теплопроводности, показанной на рис. 12 для ^7LiF [207].

Теплопроводность решётки λ_1 аморфных твёрдых тел монотонно возрастает с ростом температуры, причём в интервале температур приблизительно между 2 и 10 К наблюдается так называемое λ -плато; на рис. 12 такое поведение кривой $\lambda_1(T)$ показано для аморфного диоксида кремния [208]. При $T \lesssim 1 \text{ К}$ решёточная теплопроводность аморфных твёрдых тел меняется с температурой по степенному закону $\lambda_1(T) = AT^n$ с показателем степени n , близким к 2, что связано с низкочастотными возбуждениями, спектральная плотность которых в широком диапазоне частот слабо зависит от частоты. Эти возбуждения не распространяются и не осуществляют перенос тепла. Рассеяние подвижных акустических мод с участием стационарных низкочастотных возбуждений ограничивает среднюю длину свободного пробега l акустических мод и, следовательно, теплопроводность решётки λ_1 . Низкотемпературные тепловые и упругие свойства аморфных твёрдых тел, связанные с низкочастотными возбуждениями, описываются моделью двухъямных туннелирующих систем [209, 210]. Считается, что λ -плато вызвано резким уменьшением средней длины свободного пробега l возбуждений решётки с увеличением частоты ω [208]. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что $l \propto \omega^n$ с показателем степени n в пределах от -4 до -3 [211]. Выше λ -плато решёточная теплопроводность аморфных твёрдых тел начинает увеличиваться с ростом температуры. При этом величина λ_1 близка к так называемой минимальной теплопроводности λ_{min} , соответствующей режиму, в котором средняя длина свободного пробега возбуждений решётки равна половине длины волны возбуждения [212].

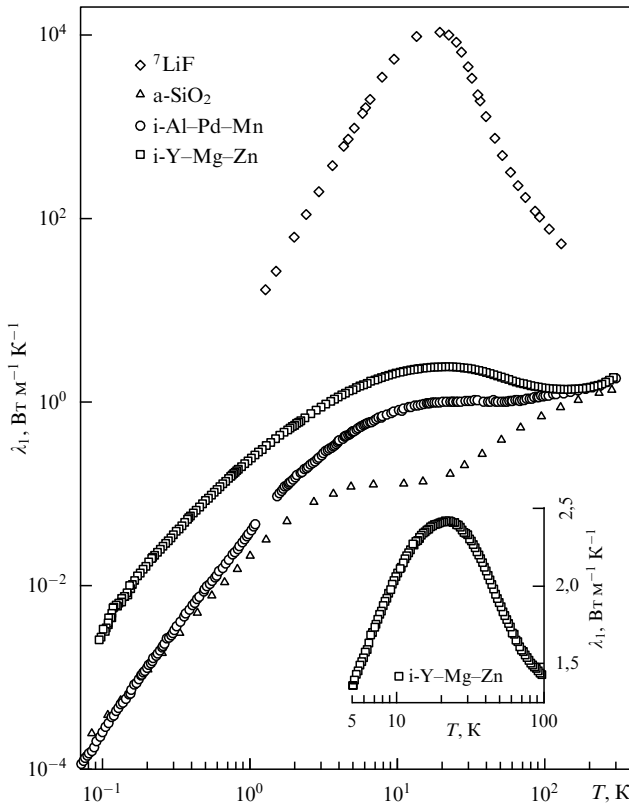


Рис. 12. Решёточная теплопроводность λ_l икосаэдрических фаз Al–Mn–Pd и Y–Mg–Zn как функция температуры [213, 214, 159]; для сравнения показана теплопроводность периодически упорядоченного кристалла ${}^7\text{LiF}$ и аморфного диоксида кремния (по данным работ [206, 208]); на вставке показана зависимость $\lambda_l(T)$ икосаэдрической фазы Y–Mg–Zn вблизи максимума.

На рисунке 12 показана температурная зависимость решёточной теплопроводности $\lambda_l(T)$ икосаэдрической фазы Al–Mn–Pd. При температурах ниже 1 К теплопроводность ограничена резонансным рассеянием фононов на низкочастотных возбуждениях, которые описываются моделью двухъямных туннелирующих систем, и меняется приблизительно как T^2 [213–215]. Существующие двухъямных туннелирующих систем в квазикристаллах Al–Mn–Pd было продемонстрировано в низкотемпературных ультразвуковых экспериментах Вернье и соавторов [216], которые обнаружили два характерных признака присутствия туннелирующих систем в исследованном ими образце — логарифмический по температуре вклад в температурную зависимость поперечной скорости звука $v_t(T)$, а также нелинейное поглощение поперечных акустических волн [217]. Рассеяние возбуждений решётки на двухъямных туннелирующих системах, как правило, уменьшает λ_l до значений, на порядок величины меньших, чем в пределе Казимира.

При температурах выше нескольких десятков кельвин теплопроводность решётки медленно растёт с температурой — в этой области температур ответственные за транспорт тепла колебательные моды квазикристаллической решётки уже не могут быть представлены как распространяющиеся коллективные возбуждения. Ниже высокотемпературного режима на кривой теплопроводности квазикристалла можно выделить две области — область рассеяния фононов на двухъямных туннелирующих системах, в которой $d\lambda_l/dT > 0$, и область процессов переброса ($d\lambda_l/dT < 0$). Разделяющий эти области мак-

симум значительно ниже и шире, чем пик между областью рассеяния на границах и областью процессов переброса на кривой теплопроводности периодически упорядоченного кристалла. В случае сильного рассеяния фононов двухъямными туннелирующими системами этот максимум и область процессов переброса могут вырождаться в плато ($d\lambda_l/dT \approx 0$).

Уменьшение λ_l с ростом температуры в промежуточной области температур обусловлено процессами переброса, которые в квазикристаллах имеют следующие особенности. В отличие от периодически упорядоченных кристаллов, в которых естественный масштаб для процессов переброса определяется вектором обратной решётки, в квазикристаллах импульс колебательных возбуждений может быть передан решётке малыми порциями, не ограниченными снизу по величине. Частота процессов переброса в квазикристаллах имеет поэтому более слабую, а именно степенную зависимость от температуры [120]. Это приводит к значительно более пологому, чем для периодических кристаллов, участку отрицательного наклона $d\lambda_l/dT$ кривой $\lambda_l(T)$ или даже к λ -плато, расположенному, однако, при значительно более высоких температурах, чем λ -плато типичного аморфного вещества, что является общим наблюдением для квазикристаллов. Соответственно максимум зависимости $\lambda_l(T)$ отражает переход от режима преимущественного рассеяния фононов туннелирующими системами к режиму, где преобладающим механизмом теплового сопротивления решётки становятся квазикристаллические процессы переброса. Перечисленные выше особенности кривой $\lambda_l(T)$ квазикристалла, в частности максимум или λ -плато, наблюдались на температурных зависимостях как решёточной теплопроводности икосаэдрических фаз [213–218], так и решёточной теплопроводности декагональных фаз вдоль направления в квазипериодической плоскости [166, 219].

Электронный вклад λ_{el} в теплопроводность икосаэдрических квазикристаллов становится существенным при температурах выше 100 К, а для фаз с высокой концентрацией носителей, таких, например, как Y–Mg–Zn, — и при более низких температурах. Оценки электронного вклада в предположении справедливости закона Видемана–Франца, который применим для модели многокомпонентной поверхности Ферми при высоких температурах, приводит к квадратичной по температуре зависимости $\lambda_{el}(T)$ [150]. Эти оценки подтверждаются данными по теплопроводности икосаэдрической фазы Al–Cu–Fe, рассчитанными по результатам измерений температуропроводности и теплоёмкости при высоких температурах: в диапазоне температур от 300 до 800 К, где электронная теплопроводность существенно превышает решёточную, λ меняется с температурой как T^α , где $\alpha = 1,9 \pm 0,1$, а предположение $\alpha = 2$ приводит к значению числа Лоренца $L \approx 2,8 \times 10^{-8}$ Вт Ом К⁻², что несколько выше значения L_0 модели Зоммерфельда [220].

5.6. Механические и поверхностные свойства

По механическим свойствам квазикристаллов имеется много данных. При температурах ниже 600 °С квазикристаллы непластичны. Разрушение поликристаллических образцов идёт по границам зёрен. При температуре выше 650 °С появляется пластичность, разрушение становится внутризёренным. Как известно, пластичность определяется подвижностью дислокаций. В квазикристаллах вектор Бюргера дислокаций содержит фазонную компоненту, т.е. движение дислокаций лимитируется диффу-

зией, слабой при $T \leq 600^\circ\text{C}$, что и определяет малую подвижность дислокаций в квазикристаллах. Аперриодический дальний порядок проявляется не только в этом. Поскольку упругие модули у квазикристаллов и обычных кристаллов по величине примерно одинаковы, то и пределы текучести у них примерно одинаковы. Но с увеличением деформации в периодических кристаллах наблюдается деформационное упрочнение, а в квазикристаллах — разупрочнение [221]. Этот эффект связан с аперриодическим дальним порядком и объясняется тем, что при деформации правила соответствия структур выше и ниже плоскостей скольжения дислокаций из-за фазонных искажений нарушаются, что и приводит к разупрочнению. Ползучесть также имеет свои особенности: при малых напряжениях скорость ползучести уменьшается, а при больших — увеличивается. Другие характеристики (микротвёрдость и др.) также указывают на влияние аперриодического дальнего порядка.

Для чистых поверхностей квазипериодичность сохраняется и на поверхности. Как и у обычных периодически упорядоченных кристаллов, поверхность состоит из плоских зёрен, разделённых крутыми ступенями [221]. В квазикристаллах на основе алюминия поверхность обогащена алюминием. Поверхностное натяжение квазикристаллов низкое, промежуточное между тефлоном и нержавеющей сталью. Поверхностная энергия совершенных квазикристаллов на 25 % больше поверхностной энергии тефлона. Низкая поверхностная энергия — следствие псевдощели в электронном спектре, а для квазикристаллов на основе алюминия — следствие малого вклада в плотность электронных Z -состояний Al. Соответственно мал коэффициент трения, который у икосаэдрической фазы Al–Cu–Fe составляет примерно 0,12–0,14. Природа низкого коэффициента трения — в особенностях химической связи (в основном, ковалентной) вблизи поверхности. Небольшая, порядка 5 %, добавка кубической фазы β -AlFe(Cu) в квазикристаллический сплав $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ удваивает его коэффициент трения. В кислородном окружении квазикристаллы, содержащие алюминий, пассивируются, образуя тонкий защитный слой оксида алюминия. Сильное окисление может привести к реконструкции поверхности и её переходу в кристаллическое состояние. Так как коэффициент диффузии составляющих элементов в квазикристалле меньше, чем у чистых элементов, то именно поверхностный слой определяет, какой элемент окисляется. При высоких температурах скорость окисления поверхности Al–Cu–Fe увеличивается, содержание меди меняется и медь инициирует переход θ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Таким образом, антикоррозионная стойкость квазикристаллического сплава связана, главным образом, с окислением составляющих элементов, а не с квазикристаллическостью.

6. Практические применения

Интерес к применению квазикристаллов в значительной мере связан с необычным сочетанием высокой твёрдости, износостойкости и коррозионной стойкости с низкой теплопроводностью, "смачиваемостью" и низким коэффициентом трения. Применение монокристаллов и поликристаллов квазикристаллических фаз в качестве конструкционных материалов ограничено их высокой хрупкостью и низкой деформируемостью при комнатной температуре. Это ограничение может быть снято, например, путём использования квазикристаллических фаз в

виде покрытий, а также в качестве включений в двухфазных материалах или наполнителях в композитных материалах.

Покрытия на основе икосаэдрической фазы Al–Cu–Fe хорошо совместимы с алюминиевыми сплавами, нержавеющей сталью и чугуном, обладают высокими износостойкостью и коррозионной стойкостью, а также устойчивостью к высоким температурам. В сочетании с недорогими исходными материалами и доступными процессами нанесения перечисленные свойства открывают широкие возможности применения квазикристаллических покрытий в химической промышленности. В настоящее время французской фирмой Sitram производится широкий ассортимент посуды для приготовления пищи с антипригарным покрытием Cybernox на основе икосаэдрической фазы Al–Cu–Fe с добавками хрома.

Включения квазикристаллических фаз в таких матрицах, как сталь, алюминий, циркониевые и магниевые сплавы, приводят к увеличению прочности в сочетании с хорошей пластичностью, особенно при повышенных температурах. Такие двухфазные материалы могут быть получены, например, кристаллизацией многокомпонентного расплава в определённой области равновесной фазовой диаграммы. Первым материалом, содержащим квазикристаллические включения, который начал применяться в промышленности, оказалась мартенситно-старенная сталь Sandvik Bioline IRK91, которая содержит, кроме Fe, 12 вес.% Cr, 9 вес.% Ni, 4 вес.% Mo, 2 вес.% Cu, 0,9 вес.% Ti, 0,3 вес.% Al, 0,15 вес.% Si и менее 0,05 вес.% C и N [222, 223]. После закалки эта сталь обладает мартенситной структурой с высокой плотностью дислокаций и практически не содержит включений других фаз. Старение приводит к формированию в мартенситной матрице частиц термодинамически стабильной икосаэдрической фазы следующего состава: 50 вес.% Mo, 30 вес.% Fe, 15 вес.% Cr, а также следы Ni и Si [222, 223]. Максимальная твёрдость стали Sandvik Bioline IRK91 после термообработки составляет 730 HV (по Виккерсу), а предельная прочность на разрыв достигает 3000 МПа. Эта сталь является лучшим материалом для сверхтонких шовных игл с каналом, применяемых в микрохирургии глаза.

Среди многофазных материалов, содержащих включения икосаэдрических квазикристаллов, следует упомянуть и алюминиевые сплавы Al–Mn–Ce–Co и Al–Cr–Ce–Co, получаемые методом экструзии. Эти материалы обладают предельной прочностью на разрыв в диапазоне 500–850 МПа, модулем Юнга порядка 100 ГПа, относительным удлинением 6–25 %, ударной вязкостью в пределах 60–180 кДж м^{-2} и хорошей ковкостью [224]. Прочность при температуре 200°C достигает 200 МПа, что значительно превышает аналогичные показатели для упрочняемых старением алюминиевых сплавов. Совокупность перечисленных параметров позволяет говорить о появлении нового класса высокопрочных алюминиевых сплавов.

К перспективным областям применений квазикристаллов следует отнести и преобразование солнечной энергии. Возможность использования квазикристаллов в селективных поглотителях солнечного излучения, применяемых для нагрева воды в тепловых генераторах электрической энергии и в бытовых водонагревателях, основана на особенностях спектра оптического отражения этих материалов в видимом и инфракрасном диапазонах. Квазикристаллы с икосаэдрической структурой имеют мощные полосы поглощения в видимой области

и высокий коэффициент отражения в инфракрасной области спектра, что позволяет минимизировать потери на тепловое излучение.

В последнее время всё большее внимание стало уделяться фотонным квазикристаллам, т.е. искусственно созданным гетероструктурам, являющимся аperiодическими аналогами кристаллических фотонных кристаллов — прозрачных объектов с периодически модулированным показателем преломления. В энергетическом спектре электромагнитного излучения, распространяющегося в таких структурах, вследствие дифракции возникает так называемая запрещённая фотонная зона, т.е. интервал частот, в котором существенно понижается прозрачность. Значительное ослабление излучения происходит при достаточно большой глубине модуляции показателя преломления, когда период модуляции приблизительно равен длине волны излучения. В периодически модулированных структурах запрещённая зона анизотропна и зависит от направления распространения и поляризации электромагнитной волны. В квазикристаллических структурах, например, с октагональной и пентагональной симметрией, вследствие высокой точечной симметрии и аperiодического дальнего порядка, запрещённая зона становится более изотропной и понижение прозрачности практически не зависит от направления распространения. Фотонные квазикристаллические структуры уже находят применение в электронике [225]. Ведутся исследования также и в области фоновых квазикристаллов, представляющих собой искусственно созданные структуры с квазипериодической модуляцией акустического импеданса, которые могут найти применение в акустических фильтрах, зеркалах и звукопоглощающих экранах [225].

Среди других перспективных применений квазикристаллов и материалов на их основе можно отметить катализаторы, термоэлектрические холодильники и генераторы электрической энергии, металлгидридные системы хранения водорода, а также квазикристаллические сверхрешётки для генерации высших гармоник в лазерной технике.

7. Заключение

В обзоре рассмотрены особенности структуры и свойств квазикристаллов. Охватить весь материал по этой теме, естественно, невозможно. Не обсуждались эксперименты по исследованию локальной атомной структуры методами рентгеновской спектроскопии поглощения с применением синхротронных источников, электронной микроскопии атомного разрешения, туннельные эксперименты, эксперименты по ЯМР и эффекту Мёссбауэра. И, хотя наметился "тренд" в сторону обычного материала, квазикристаллы по-прежнему вызывают не только практический, но и академический интерес. Если о структуре известно многое, существуют хорошо разработанные и экспериментально изученные модели, то при обсуждении свойств нет единой концепции и много "спекуляций". Более того, большинство экспериментальных работ выполнено при низких или сравнительно невысоких температурах (как правило, не выше комнатной), а область высоких температур, вплоть до температуры плавления или перитектического разложения, оказалась сравнительно мало исследованной. Между тем, именно здесь следует ожидать целый ряд интересных эффектов. При высоких температурах, выше температуры Дебая θ_D , возрастает вклад электронов и в про-

водимости, и в теплопроводность и следует ожидать выполнения закона Видемана — Франца, что может быть проверено экспериментально. В оптике следует ожидать появления пика Друде в оптической проводимости, а также увеличения коэффициента отражения света в видимой части спектра. Новые эффекты при повышенных температурах могут быть обнаружены и в измерениях теплоёмкости. При температурах выше дебаевской возможен дополнительный вклад электронов в теплоёмкость из-за усиления электрон-фононного рассеяния и вклады, обусловленные динамикой фазонов, что также требует экспериментальной проверки. По-прежнему интересна проблема температурного поведения статической проводимости. Так, переход к режиму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при низких температурах наблюдается только у поликристаллических образцов икосаэдрической фазы Al–Pd–Re с $R > 10$, в то время как у монокристаллов Al–Pd–Re и других икосаэдрических фаз такой режим отсутствует. Поликристаллические образцы икосаэдрической фазы Al–Pd–Re ведут себя как гранулированные электронные системы, где основными факторами, ответственными за проводимость, являются туннелирование и кулоновская блокада.

Активно развивающимся направлением исследований является создание искусственных квазикристаллических структур — гетеропереходов, фотонных квазикристаллов, квазикристаллических последовательностей квантовых ям. Благодаря изотропной фотонной запрещённой зоне, фотонные квазикристаллы более удобны для применений, чем их периодические аналоги. Начиная изучаться, пока только на теоретическом уровне, спектры одночастичных и двухчастичных возбуждений в квазикристаллических последовательностях квантовых ям [226]. Здесь возможно резонансное прохождение при определённых энергиях, а также локализация возбуждений при конечных степенях возмущения в одномерных структурах. Интересным объектом исследований могут стать жидкие квазикристаллы [227]. Наконец, нельзя не упомянуть и о недавнем обнаружении включений икосаэдрической фазы Al–Cu–Fe в содержащих минералы хатырakit и купалит агломератах, найденных в вулканических породах Корякского нагорья [228]. Таким образом, несмотря на уже солидную историю, квазикристаллы продолжают вызывать большой академический и практический интерес.

В заключение авторы выражают признательность К. Эдагаве за предоставленную возможность опубликовать картины дифракции электронов в икосаэдрическом сплаве Al_{69,5}Pd₂₁Mn_{9,5}. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 08-02-01461-а, 09-02-00147-а) и программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)" Министерства образования и науки Российской Федерации (грант РНП.2.1.1/1552).

8. Приложения

8.1. Число τ

Число τ (золотое сечение) является представителем специального класса иррациональных чисел, называемых алгебраическими целыми. Последние определяются как корни алгебраического уравнения

$$x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \dots + a_0 = 0,$$

где все a_n — целые числа. Число τ определяется как решение простейшего квадратного уравнения $\tau^2 = \tau + 1$, которое является уравнением самоподобия. Записав его в виде $1 = 1/\tau + 1/\tau^2$, видим, что оно определяет разбиение отрезка единичной длины на два отрезка с длинами $1/\tau$ и $1/\tau^2$, пропорциональное отношение которых и есть τ . Число τ может быть представлено как непрерывная дробь

$$\tau = \{1, 1, 1, \dots\} \equiv 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}}$$

и является неподвижной точкой гиперболического отображения. С числом τ связана последовательность чисел Фибоначчи, порождаемая рекуррентным соотношением $F_{n+2} = F_{n+1} + F_n$ с начальными условиями $F_0 = 1, F_1 = 1$. Для больших n , $F(n) = \tau^n / \sqrt{5}$, $\lim_{n \rightarrow \infty} F_{n+1}/F_n = \tau$. Квазикристаллы с симметрией 5-го и 10-го порядка самоподобны относительно растяжения в τ раз. У квазикристаллов с симметрией 8-го и 12-го порядка коэффициентами растяжения самоподобия являются числа $(1 + \sqrt{2})/2$ и $(2 + \sqrt{3})/2$ соответственно. Говоря о самоподобии, следует подчеркнуть, что это своеобразная симметрия системы относительно однородного растяжения размеров системы (масштабная инвариантность или скейлинг). Самоподобие квазикристаллов (естественно, и кристаллов) состоит в том, что есть такие точки в пространстве, относительно которых при увеличении растяжения до любой другой точки решётки в q раз попадаешь опять в точку решётки.

8.2. Несоизмеримые и длиннопериодные структуры

Периодичность кристалла проявляется в периодичности его дифракционной картины. В несоизмеримых и длиннопериодных структурах дифракционная картина характеризуется наличием сателлитных рефлексов. Пусть имеется периодическая структура с узлами $x_n = an$, где a — межатомное расстояние, а n — целое число. Если атомы смещены к новым позициям,

$$X_n = x_n + f \sin(qxn), \quad q = q_1 \left(\frac{2\pi}{a} \right), \quad (\text{П.1})$$

то получается модулированная структура. Если q_1 — ненулевое рациональное число, тогда структура (П.1) тоже периодическая, но с большой элементарной ячейкой (соизмеримая длиннопериодическая структура). Когда q_1 — иррациональное число, получается несоизмеримая структура, не имеющая периодичности, но являющаяся квазипериодической (квазипериодическая функция является суперпозицией периодических функций, периоды которых взаимно несоизмеримы). Термин "квазипериодичность" взят из теории динамических систем: система является квазипериодической во времени, если описывается суперпозицией нескольких несоизмеримых частот. Несоизмеримость может быть вызвана не только смещениями атомов. Она может возникнуть, например, в результате магнитной модуляции (в соединениях с редкоземельными элементами, композиционными неоднородностями в нестехиометрических структурах, при упорядочении магнитных моментов в редкоземельных металлах), а также композиционных неоднородностей в нестехиометрических структурах. Структуру несоизмеримых фаз удобно описывать, используя аппарат многомерной кристаллографии, который впоследствии был применён и к квазикристал-

лам. Так, для обычного периодически модулированного кристалла все дифракционные пики определяются тремя индексами: $K = ha^* + kb^* + lc^*$, где a^*, b^*, c^* — базисные векторы обратной решётки, а h, k, l — целые числа (индексы Миллера). При наличии модуляции вектор дифракции

$$K = ha^* + kb^* + lc^* + m(\alpha a^* + \gamma c^*).$$

Пики с $m = 0$ — это основные рефлексы, с $m \neq 0$ — сателлитные отражения. В этом случае не существует трёхмерного базиса, для которого a^*, b^*, c^* и $q = \alpha a^* + \gamma c^*$ одновременно были бы целыми. Однако можно рассматривать брэгговские пики как проекцию на трёхмерное пространство брэгговских пиков четырёхмерной обратной решётки. Таким образом, K является проекцией K_3 четырёхмерной обратной решётки с целыми координатами h, k, l, m . Данным брэгговским пикам соответствует уже четырёхмерная периодическая структура; реальная физическая структура определяется сечением этой четырёхмерной периодической структуры трёхмерной гиперплоскостью. Соответственно гиперпространство для трёхмерных квазикристаллов является шестимерным: векторы дифракции имеют вид

$$K = (h_1 + h_4\tau, h_2 + h_5\tau, h_3 + h_6\tau).$$

Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976) с. 440 [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Pt. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
2. Shechtman D et al. *Phys. Rev. Lett.* **53** 1951 (1984)
3. Levine D, Steinhardt P J *Phys. Rev. Lett.* **53** 2477 (1984)
4. Senechal M *Quasicrystals and Geometry* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1996)
5. Schrödinger E *What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell and Mind and Matter* (Cambridge: Univ. Press, 1967) [Шредингер Э *Что такое жизнь? С точки зрения физики* (М.: Атомиздат, 1972)]
6. Kimura K et al. *J. Solid State Chem.* **133** 302 (1997)
7. Shoemaker D P, Shoemaker C B, in *Introduction to Quasicrystals* (Ed. M V Jarić) (Boston: Academic Press, 1988) p. 1
8. de Jongh L J (Ed.) *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1994)
9. Bradley A J, Goldschmidt H J J. *Inst. Met.* **65** 403 (1939)
10. Преварский А П *Изв. АН СССР Металлы* (4) 220 (1971)
11. Tsai A-P, Inoue A, Masumoto T *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** L1505 (1987)
12. Hardy H K, Silcock J M J. *Inst. Met.* **84** 423 (1955)
13. Dubost B et al. *Nature* **324** 48 (1986)
14. Sastry G V S et al. *Mater. Res. Bull.* **13** 1065 (1978)
15. Падужнова Е М и др. *Изв. АН СССР Металлы* (4) 204 (1982)
16. Luo Z et al. *Scripta Metall.* **28** 1513 (1993)
17. Janot C, Mosseri R (Eds) *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Quasicrystals, 22–26 May 1995, Avignon, France* (Singapore: World Scientific, 1995)
18. Takeuchi S, Fujiwara T (Eds) *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Quasicrystals, 26–30 May 1997, Tokyo, Japan* (Singapore: World Scientific, 1998)
19. "Proc. of the 7th Intern. Conf. on Quasicrystals, 20–24 September 1999, Stuttgart, Germany" *Mater. Sci. Eng. A* **294–296** (2000) pp. 1–912
20. "Proc. of the 8th Intern. Conf. on Quasicrystals, 8–13 September 2002, Bangalore, India" *J. Non-Cryst. Solids* **334–335** (2004)
21. "Proc. of the 9th Intern. Conf. on Quasicrystals, 22–26 May 2005, Ames, Iowa, USA" *Philos. Mag.* **86** (3–5); (4–6) (2006)
22. "Quasicrystals: the Silver Jubilee" *Philos. Mag.* **88** (13–15) (2008)
23. "Proc. of the 10th Intern. Conf. on Quasicrystals, 6–10 July 2008, Zurich, Switzerland" *Z. Kristallogr.* **223** (11–12) (2008); **224** (1–2) (2009)
24. Stadnik Z M (Ed.) *Physical Properties of Quasicrystals* (Berlin: Springer, 1999)
25. Trebin H-R (Ed.) *Quasicrystals: Structure and Physical Properties* (Weinheim: Wiley-VCH, 2003)

26. Suck J-B, Schreiber M, Häussler P (Eds) *Quasicrystals* (Berlin: Springer-Verlag, 2002)
27. Janssen T, Chapuis G, de Boissieu M *Aperiodic Crystals: from Modulated Phases to Quasicrystals* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2007)
28. Fujiwara T, Ishii Y (Eds) *Quasicrystals* (Amsterdam: Elsevier Science, 2008)
29. Steurer W, Deloudi S *Crystallography of Quasicrystals* (New York: Springer, 2009)
30. Ritsch S, Ph.D. Thesis (Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, 1996)
31. Janot C, Dubois J M *J. Phys. F: Met. Phys.* **18** 2303 (1988)
32. Tsai A-P, Inoue A, Masumoto T *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L1587 (1988)
33. Guryan C A et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 2409 (1989)
34. Kimura K, Takeuchi S, in *Quasicrystals: The State of the Art* (Eds D P DiVincenzo, P J Steinhardt) (Singapore: World Scientific, 1991) p. 313
35. Tsai A-P et al. *Mater. Trans. JIM* **31** 98 (1990)
36. Beeli C, Nissen H-U, Robadey J *Philos. Mag. Lett.* **63** 87 (1991)
37. Beeli C, Ph.D. Thesis (Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, 1992)
38. Berenson R, Birman J L *Phys. Rev. B* **34** 8926 (1986)
39. Kucia S W et al. *Phys. Rev. B* **48** 3544 (1993)
40. Härtwig J et al. *J. Phys. D* **34** A103 (2001)
41. Drehman A J, Pelton A R, Noack M A *J. Mater. Res.* **1** 741 (1986)
42. Ramachandrarao P, Sastry G V S *Pramana* **25** L225 (1985)
43. Lilienfeld D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **55** 1587 (1985)
44. Follstaedt D M, Knapp J A *J. Appl. Phys.* **59** 1756 (1986)
45. Cassada W A et al. *Phys. Rev. Lett.* **56** 2276 (1986)
46. Budai J D, Aziz M J *Phys. Rev. B* **33** 2876 (1986)
47. Chen H S, Kortan A R, Parsey J M (Jr.) *Phys. Rev. B* **36** 7681 (1987)
48. Guyot P, Kramer P, de Boissieu M *Rep. Prog. Phys.* **54** 1373 (1991)
49. Tsai A P, in *Physical Properties of Quasicrystals* (Ed. Z M Stadnik) (Berlin: Springer, 1999) p. 5
50. Fisher I R et al. *Mater. Sci. Eng. A* **294–296** 10 (2000)
51. Ranganathan S, Chattopadhyay K *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21** 437 (1991)
52. McAlister A J et al. *Ser. Met.* **21** 103 (1987)
53. Elser V, Henley C L *Phys. Rev. Lett.* **55** 2883 (1985)
54. Henley C L, Elser V *Philos. Mag.* **53** 59 (1986)
55. Tsai A P, in *The Science of Complex Alloy Phases* (Eds P Turchi, T Massalski) (Pittsburgh: TMS Publ., 2005) p. 201
56. Goldman A I, Kelton R F *Rev. Mod. Phys.* **65** 213 (1993)
57. Koskenmaki D C, Chen H S, Rao K V *Phys. Rev. B* **33** 5328 (1986)
58. Chen H S et al. *Phys. Rev. B* **35** 9326 (1987)
59. Penrose R *Bull. Inst. Math. Appl.* **10** 266 (1974)
60. de Bruijn N G *Proc. K. Ned. Akad. Wet. A* **84** 39 (1981)
61. Левитов Л С *ЖЭТФ* **93** 1832 (1987) [Levitov L S *Sov. Phys. JETP* **66** 1046 (1987)]
62. Gardner M *Sci. Am.* **236** (1) 110 (1977)
63. Калугин П А, Китаев А Ю, Левитов Л С *Письма в ЖЭТФ* **41** 119 (1985) [Kalugin P A, Kitaev A Yu, Levitov L S *Sov. JETP Lett.* **41** 145 (1985)]
64. Kalugin P A, Kitayev A Yu, Levitov L S *J. Physique Lett.* **46** 601 (1985)
65. Gratias D, Cahn J W *Scripta Met.* **20** 1193 (1986)
66. Kramer P, Neri R *Acta Cryst. A* **40** 580 (1984)
67. de Wolff P M *Acta Cryst. A* **30** 777 (1974)
68. Janner A, Janssen T *Phys. Rev. B* **15** 643 (1977)
69. Elser V *Phys. Rev. B* **32** 4892 (1985)
70. Elser V *Acta Cryst. A* **42** 36 (1986)
71. Henley C L *Phys. Rev. B* **34** 797 (1986)
72. Kramer P *Acta Cryst. A* **43** 486 (1987)
73. Шелехов Е В, Скаков Ю А *Кристаллография* **35** 1354 (1990)
74. Корепин В Е *Записки научных семинаров ЛОМИ* **155** 116 (1986)
75. Stephens P W, Goldman A I *Phys. Rev. Lett.* **56** 1168 (1986)
76. Robertson J L, Moss S C *Phys. Rev. Lett.* **66** 353 (1991)
77. Chidambaram R et al., in *Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter* (Eds D Romeo, V Castano, A Gomez) (Singapore: World Scientific, 1990) p. 330
78. Manaila R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **6** 2307 (1994)
79. Ishii Y *J. Non-Cryst. Solids* **117–118** 840 (1990)
80. Chidambaram R et al. *Phys. Rev. B* **48** 3030 (1993)
81. van Smaalen S, de Boer J L, Shen Y *Phys. Rev. B* **43** 929 (1991)
82. de Boissieu M, Janot C, Dubois J M *J. Phys. Condens. Matter* **2** 2499 (1990)
83. Audier M, Guyot P *Mater. Trans. JIM Suppl.* **29** 427 (1988)
84. Cahn J W, Gratias D, Mozer B *J. Physique* **49** 1225 (1988)
85. Gratias D, Cahn J W, Mozer B *Phys. Rev. B* **38** 1643 (1988)
86. Hiraga K et al. *Philos. Mag. B* **67** 193 (1993)
87. de Boissieu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3538 (1994)
88. Yamaguchi T, Fujima N *J. Non-Cryst. Solids* **117–118** 765 (1990)
89. Ракшун Я В, Автореф. дисс.... канд. физ.-мат. наук (М.: МИФИ, 2007)
90. Gummelt P *Geometriae Dedicata* **62** 1 (1996)
91. Alexander S, McTague J *Phys. Rev. Lett.* **41** 702 (1978)
92. Mermin N D, Troian S M *Phys. Rev. Lett.* **54** 1524 (1985)
93. Smith A P, Ashcroft N W *Phys. Rev. B* **38** 12942 (1988)
94. Smith A P *Phys. Rev. B* **42** 1189 (1990)
95. Оленев Д В, Коржавый П А, Векилов Ю Х *ЖЭТФ* **104** 4130 (1993) [Olenev D V, Korzhavii P A, Vekilov Yu Kh *JETP* **77** 998 (1993)]
96. Оленев Д В, Векилов Ю Х *Письма в ЖЭТФ* **60** 706 (1994) [Olenev D V, Vekilov Yu Kh *JETP Lett.* **60** 726 (1994)]
97. Kohmoto M, Kadanoff L P, Tang C *Phys. Rev. Lett.* **50** 1870 (1983)
98. Kohmoto M, Sutherland B, Tang C *Phys. Rev. B* **35** 1020 (1987)
99. Tsunetsugu H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 1420 (1986)
100. Tsunetsugu H et al. *Phys. Rev. B* **43** 8879 (1991)
101. Fujiwara T, in *Physical Properties of Quasicrystals* (Ed. Z M Stadnik) (Berlin: Springer, 1999) p. 169
102. Yamamoto S, Fujiwara T *Phys. Rev. B* **62** 8841 (1995)
103. Vekilov Yu Kh, Isaev E I, Arslanov S F *Phys. Rev. B* **51** 14040 (2000)
104. Векилов Ю Х, Исаев Э И, Годонюк А В *ЖЭТФ* **124** 1121 (2003) [Vekilov Yu Kh, Isaev E I, Godoniuk A V *JETP* **97** 1005 (2003)]
105. Mizutani U *J. Phys. Condens Matter* **10** 4609 (1998)
106. Mizutani U *Materials Sci. Eng. A* **294–296** 464 (2000)
107. Mizutani U, Takeuchi T, Sato H *J. Phys. Condens Matter* **14** R767 (2002)
108. Bancel P A, Heiney P A *Phys. Rev. B* **33** 7917 (1986)
109. Friedel J *Helv. Phys. Acta* **61** 538 (1988)
110. Smith A P, Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **59** 1365 (1987)
111. Vaks V G, Kamyshechenko V V, Samolyuk G D *Phys. Lett. A* **132** 131 (1988)
112. Фрадкин М А *Письма в ЖЭТФ* **49** 612 (1989) [Fradkin M A *JETP Lett.* **49** 705 (1989)]
113. Davydov D N et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3173 (1996)
114. Widmer R et al. *Philos. Mag.* **86** 781 (2006)
115. Okada J T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 033707 (2007)
116. Dolinšek J et al. *Phys. Rev. B* **62** 8862 (2000)
117. Калугин П А, Китаев А Ю, Левитов Л С *ЖЭТФ* **91** 692 (1986) [Kalugin P A, Kitaev A Yu, Levitov L S *JETP* **64** 410 (1986)]
118. Векилов Ю Х, Исаев Э И *Письма в ЖЭТФ* **75** 703 (2002) [Vekilov Yu Kh, Isaev E I *JETP Lett.* **75** 583 (2003)]
119. Lu J P, Odagaki T, Birman J L *Phys. Rev. B* **33** 4809 (1986)
120. Kalugin P A et al. *Phys. Rev. B* **53** 14145 (1996)
121. Los J, Janssen T, Gähler F *J. de Physique I* **3** 1431 (1993)
122. Goldman A I et al. *Phys. Rev. B* **43** 8763 (1991)
123. Goldman A I et al. *Phys. Rev. B* **45** 10280 (1992)
124. Quilichini M et al. *J. Physique I* **51** 1785 (1990)
125. Quilichini M et al. *J. Physique II* **2** 125 (1992)
126. de Boissieu M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **5** 4945 (1993)
127. Boudard M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **7** 7299 (1995)
128. Quilichini M *Rev. Mod. Phys.* **69** 277 (1997)
129. Shibata K et al. *J. Phys. Condens. Matter* **14** 1847 (2002)
130. de Boissieu M et al. *Nature Mater.* **6** 977 (2007)
131. Dugain F et al., in *Aperiodic'97: Proc. of the Intern. Conf. on Aperiodic Crystals, 1997, France* (Eds M de Boissieu, J-L Verger-Gaugry, R Currat) (Singapore: World Scientific, 1997) p. 651
132. Suck J-B *J. Non-Cryst. Solids* **153–154** 573 (1993)
133. Dugain F et al. *Eur. Phys. J. B* **7** 513 (1999)
134. Chernikov M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 321 (1998)
135. Черников М А *УФН* **175** 437 (2005) [Chernikov M A *Phys. Usp.* **48** 411 (2005)]
136. Hafner J, Krajčí M, Mihalkovič M *Phys. Rev. Lett.* **76** 2738 (1996)
137. Poon S J *Adv. Phys.* **41** 303 (1992)
138. Rodmar M et al. *Phys. Rev. B* **60** 10807 (1999)
139. Rapp Ö, in *Physical Properties of Quasicrystals* (Ed. Z M Stadnik) (Berlin: Springer, 1999) p. 127
140. Rapp Ö, Srinivas V, Poon S J *Phys. Rev. B* **71** 012202 (2005)
141. Mooij J H *Phys. Status Solidi A* **17** 521 (1973)
142. Chernikov M A, Isaev E I, Vekilov Yu Kh *Phys. Lett. A* **373** 2179 (2009)
143. Гантмахер В Ф *УФН* **172** 1283 (2002) [Gantmakher V F *Phys. Usp.* **45** 1165 (2002)]

144. Гантмахер В Ф *Электронны в неупорядоченных средах* (М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005); Gantmakher V F *Electrons and Disorder in Solids* (Oxford: Clarendon Press, 2005)
145. Janot C *Int. J. Mod. Phys. B* **8** 2245 (1994)
146. Burkov S E, Timusk T, Ashcroft N W *J. Phys. Condens. Matter* **4** 9447 (1992)
147. Burkov S E, Varlamov A A, Livanov D V *Письма в ЖЭТФ* **62** 361 (1995) [*JETP Lett.* **62** 338 (1995)]
148. Burkov S E, Varlamov A A, Livanov D V *Phys. Rev. B* **53** 11504 (1996)
149. Векеров Ю Х, Исаев Е И, Ливанов Д В *ЖЭТФ* **121** 203 (2002) [Vekilov Yu Kh, Isaev E I, Livanov D V *JETP* **94** 172 (2002)]
150. Vekilov Yu Kh, Isaev E I, Johansson B *Phys. Lett. A* **352** 524 (2006)
151. Vekilov Yu Kh, Isaev E I, Johansson B *Solid State Commun.* **133** 473 (2005)
152. Klein T et al. *Europhys. Lett.* **13** 129 (1990)
153. Biggs B D, Poon S J, Munirathnam N R *Phys. Rev. Lett.* **65** 2700 (1990)
154. Lindqvist P et al. *Phys. Rev. B* **48** 630 (1993)
155. Pierce F S, Guo Q, Poon S J *Phys. Rev. Lett.* **73** 2220 (1994)
156. Chernikov M A et al. *Phys. Rev. B* **62** 262 (2000)
157. Kirihara K, Nagata T, Kimura K J. *Alloys Comp.* **342** 469 (2002)
158. Kirihara K, Kimura K J. *Appl. Phys.* **92** 979 (2002)
159. Giannò K et al. *Mater. Sci. Eng. A* **294–296** 715 (2000)
160. Homes C C et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 2694 (1991)
161. Degiorgi L et al. *Solid State Commun.* **87** 721 (1993)
162. Basov D N et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 1865 (1994)
163. Burkov S E, Rashkeev S N *Solid State Commun.* **92** 525 (1994)
164. Bianchi A D et al. *Phys. Rev. B* **55** 5730 (1997)
165. Basov D N et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 1937 (1994)
166. Bianchi A D et al. *Phys. Rev. B* **58** 3046 (1998)
167. Ziman J M *Electrons and Phonons* (Oxford: Clarendon Press, 1960) [Займан Дж *Электроны и фононы* (М.: ИЛ, 1962)]
168. Wong K M et al. *Phys. Rev. B* **35** 2494 (1987)
169. Graebner J E, Chen H S *Phys. Rev. Lett.* **58** 1945 (1987)
170. Graebner J E et al. *Phys. Rev. Lett.* **39** 1480 (1977)
171. Stadnik Z M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **14** 6883 (2002)
172. Azhazha V et al. *Phys. Lett. A* **303** 87 (2002)
173. Ажажа В М и др. *Физика низких температур* **31** 629 (2005) [Azhazha V M et al. *Low Temp. Phys.* **31** 477 (2005)]
174. Karkut M G, Hake R R *Phys. Rev. B* **28** 1396 (1983)
175. Matsuo S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **1** 6893 (1989)
176. Saito K, Matsuo S, Ishimasa T *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 604 (1993)
177. Lüeck R, Kek S J. *Non-Cryst. Solids* **153–154** 329 (1993)
178. Chernikov M A et al. *Phys. Rev. B* **48** 3058 (1993)
179. Hattori Y et al. *J. Phys. Condens. Matter* **7** 2313 (1995)
180. Fisher I R et al. *Phys. Rev. B* **59** 308 (1999)
181. Yokoyama Y, Inoue A, Masumoto T *Mater. Trans. JIM* **33** 1012 (1992)
182. Yokoyama Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 3488 (1994)
183. Lin C R et al. *Phys. Lett. A* **196** 365 (1995)
184. Любутин И С, Линь Ч Р, Линь С Т *ЖЭТФ* **111** 1449 (1997) [Lyubutin I S, Lin Ch R, Lin S T *JETP* **84** 800 (1997)]
185. Matsuo S et al. *J. Phys. F* **18** L175 (1988)
186. Krajčí M, Hafner J *Phys. Rev. B* **78** 224207 (2008)
187. Rau D et al. *Eur. Phys. J. B* **46** 281 (2005)
188. Prejean J J et al. *Phys. Rev. B* **73** 214205 (2006)
189. Hippert F et al. *Phys. Rev. B* **68** 134402 (2003)
190. Lasjaunias J C et al. *Phys. Rev. B* **52** 886 (1995)
191. Canella V, in *Amorphous Magnetism* (Eds H O Hooper, M A de Graaf) (New York: Plenum Press, 1973)
192. Ford P J, Mydosh J A *Phys. Rev. B* **14** 2057 (1976)
193. Satoh M et al. *Mater. Sci. Eng. A* **181–182** 801 (1994)
194. Chernikov M A et al. *Phys. Rev. B* **68** 094202 (2003)
195. Rau D et al. *Phys. Rev. B* **68** 134204 (2003)
196. Sebastian S E et al. *Philos. Mag.* **84** 1029 (2004)
197. Baberschke K et al. *Phys. Rev. B* **29** 4999 (1984)
198. Sato T J et al. *Phys. Rev. B* **61** 476 (2000)
199. Dolinšek J et al. *Phys. Rev. B* **64** 224209 (2001)
200. Lifshitz R *Phys. Rev. Lett.* **80** 2717 (1998)
201. Charrier B, Schmitt D J. *Magn. Magn. Mater.* **171** 106 (1997)
202. Charrier B, Ouladdiaf B, Schmitt D *Phys. Rev. Lett.* **78** 4637 (1997)
203. Islam Z et al. *Phys. Rev. B* **57** R11047 (1998)
204. Векеров Ю Х и др. *ЖЭТФ* **127** 1279 (2005) [Vekilov Yu Kh et al. *JETP* **100** 1127 (2005)]
205. Peierls R *Ann. Physik* **395** 1055 (1929)
206. Berman R *Thermal Conduction in Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1976)
207. Berman R, Brock J C F *Proc. R. Soc. London A* **289** 46 (1965)
208. Freeman J J, Anderson A C *Phys. Rev. B* **34** 5684 (1986)
209. Anderson P W, Halperin B I, Varma C M *Philos. Mag.* **25** 1 (1972)
210. Phillips W A *J. Low Temp. Phys.* **7** 351 (1972)
211. Zaitlin M P, Anderson A C *Phys. Rev. B* **12** 4475 (1975)
212. Cahill D G, Pohl R O *Solid State Commun.* **70** 927 (1989)
213. Chernikov M A, Bianchi A, Ott H R *Phys. Rev. B* **51** 153 (1995)
214. Chernikov M A et al., in *Quasicrystals. Proc. of the 5th Intern. Conf., 1995, France* (Eds C Janot, R Mosseri) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 569
215. Chernikov M A et al. *Europhys. Lett.* **35** 431 (1996)
216. Vernier N et al. *Europhys. Lett.* **22** 187 (1993)
217. Piche L et al. *Phys. Rev. Lett.* **32** 1426 (1974)
218. Kuo Y K et al. *Phys. Rev. B* **72** 054202 (2005)
219. Edagawa K et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 1071 (1996)
220. Perrot A et al., in *Quasicrystals. Proc. of the 5th Intern. Conf., 1995, France* (Eds C Janot, R Mosseri) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 588
221. Huttunen-Saarivirta E *J. Alloys Comp.* **363** 154 (2004)
222. Liu P, Hultin Stigenberg A, Nilsson J-O *Scripta Metall. Mater.* **31** 249 (1994)
223. Nilsson J-O, Liu P, Dzugutov M, in *Quasicrystals: Symp., 30 November-2 December 1998, Boston, MA* (Eds J-M Dubois et al.) (Warrendale, PA: Materials Research Society, 1999) p. 513
224. Inoue A et al., in *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Quasicrystals, 26–30 May 1997, Tokyo, Japan* (Eds S Takeuchi, T Fujiwara) (Singapore: World Scientific, 1997) p. 723
225. Steurer W, Sutter-Widmer D *J. Phys. D* **40** R229 (2007)
226. Kaputkina N E et al. *Philos. Mag.* **88** 2253 (2008)
227. Zeng X et al. *Nature* **98** 157 (2004)
228. Bindi L et al. *Science* **324** 1306 (2009)

Quasicrystals

Yu.Kh. Vekilov

National University of Science and Technology "MISIS", Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-495) 955-00 62. E-mail: yuri.vekilov@gmail.com

M.A. Chernikov

Russian Research Centre "Kurchatov Institute"
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 196-99 35. Fax (7-499) 196-59 73. E-mail: mchernikov@earthlink.net
National University of Science and Technology "MISIS", Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation

We review the structure of quasicrystals and their electronic spectra, lattice excitation spectra, physical properties, and applications. The aperiodic filling of space according to certain rules with several structural units or overlapping atomic clusters is discussed. Perfect tiling, random tiling, and icosahedral glass models, as well as phason strain are considered. The effect that the aperiodic long-range order and local atomic structure have on electronic and thermal transport and on the optical, magnetic, and other properties is examined.

PACS numbers: 61.44.Fw, 71.23.Ft, 75.50.Lk
Bibliography — 228 references
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (6) 561–586 (2010)

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006a.0561
Received 1 July 2009, revised 16 November 2009
Physics–Uspekhi **53** (6) (2010)