

01

Планарные дефекты икосаэдрической фазы в квазикристаллообразующих сплавах AlCuFe

© Е.В. Шалаева¹, А.Ф. Прекул², С.З. Назарова¹, В.В. Хиллер³

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: shalaeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2011 г.)

Электронно-микроскопическим методом обнаружено, что при формировании стабильной икосаэдрической (i) фазы AlCuFe образуется большое количество планарных дефектов. Дефекты представляют собой нанометрические когерентные вкрапления $P1$ -пентагонального аппроксиманта. Установлено, что образование этих дефектов является результатом неравновесного промежуточного превращения. Вкрапления располагаются в плоскостях с осью симметрии пятого порядка и приводят к упругонапряженному состоянию i -фазы. Анализ дифракционного контраста показал наличие фазонных и фононных атомных смещений, обусловленных несоответствием квазипериодической (i -фаза) и периодической ($P1$ -фаза) решеток. Сформированная структура проявляет повышенное сопротивление по сравнению с i -фазой и рассматривается как модельное состояние дефектной икосаэдрической фазы с преимущественными фононными смещениями.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 10-02-00602а).

1. Введение

Структура дефектов в квазикристаллических икосаэдрических (i) фазах, формирующихся в сплавах, интенсивно исследуется прежде всего для решения задач о влиянии дефектов на низкотемпературные аномалии электрофизических свойств, а также на пластические характеристики этого класса апериодических систем [1,2]. Установлено, что нарушение идеального квазипериодического порядка, связанное с несовершенством химического и структурного ближнего порядка, приводит к ослаблению аномалий электрофизических свойств икосаэдрической структуры [1,3] и может способствовать улучшению ее пластических свойств [4]. Нарушения правил согласования для квазикристаллического порядка, согласно обобщенной гидродинамической теории [5] и N -мерной кристаллографии [6], описываются беспорядочными фазонными смещениями (фазонный беспорядок). Это обусловлено существованием в квазикристаллических структурах дополнительных ($N-3$) степеней свободы (фазонных) по сравнению с кристаллическими структурами. Наряду с чисто фазонными дефектами в квазикристаллах существуют структурные дефекты, подобные кристаллическим: дислокации, разнообразные планарные дефекты [2]. Эти структурные дефекты могут иметь не только обязательную фазонную, но и фононную компоненту, связанную с классическими локальными смещениями и напряжениями решетки (такими же, как в кристаллических структурах). Влияние таких дефектов на низкотемпературные аномалии свойств, а в некоторых случаях и на пластические характеристики

икосаэдрической фазы мало изучено, что связано с недостатком данных об их структуре и отсутствием информации о механизмах их формирования в икосаэдрической фазе.

Среди планарных дефектов икосаэдрической фазы Al-Cu-Fe с составами из области ее стабильности особый интерес вызывают нанометрические планарные дефекты, которые образуются в процессе получения совершенной i -фазы из закаленного состояния [7,8]. Имеющиеся данные об этих дефектах противоречивы. Сделано предположение [8], что эти дефекты являются вкраплениями рациональных кристаллических аппроксимантов икосаэдрической фазы, которые возникают по чисто фазонному механизму из икосаэдрической структуры. Известно, что для кристаллических рациональных аппроксимантов аномальный ход электрофизических характеристик практически не меняется по сравнению с икосаэдрической фазой Al-Cu-Fe [9]. Поэтому исследование физических свойств икосаэдрической фазы с вкраплениями рациональных аппроксимантов позволило бы установить влияние смещений, возникающих на планарных границах в икосаэдрической матрице, на эти свойства; интерес представляют также и пластические характеристики таких композитных структур. Вместе с тем по данным [10,11] икосаэдрическая фаза этих составов находится в концентрационной области стабильности и не испытывает превращений типа квазикристалл-кристаллический аппроксимант. В связи с этим возникает задача систематического исследования обнаруженных планарных дефектов в икосаэдрической фазе в области ее стабильности, установления их структуры и природы.

В настоящей работе с помощью просвечивающей электронной микроскопии и метода проекций и сечений в $6D$ -пространстве показано, что планарные дефекты, наблюдаемые в икосаэдрической структуре при ее получении из закаленных квазикристаллообразующих сплавов с составами из области стабильности ι -фазы $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}-Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$, — это вкрапления пентагонального $P1$ -аппроксиманта. Мы определили фоновую \mathbf{R}_{\parallel} и фазонную \mathbf{R}_{\perp} компоненты вектора смещения для этих планарных дефектов и механизм их возникновения. В работе установлены диапазоны температур формирования этих планарных дефектов. Рассмотрен вопрос об условиях образования планарных вкраплений $P1$ -аппроксиманта и реализации превращения икосаэдрический квазикристалл $\rightarrow P1$ -аппроксимант при получении однофазной стабильной икосаэдрической структуры из закаленных сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}-Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$. Измерены температурные и временные зависимости электросопротивления и магнитной восприимчивости.

2. Методическая часть

2.1. Методика приготовления и исследования сплавов. Квазикристаллообразующие сплавы составов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$, $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ были приготовлены следующим образом. Сплав заданного состава выплавлен из компонентов чистотой не хуже 99.9% в дуговой печи в атмосфере особо чистого гелия. В целях гомогенизации слитки переплавлены пять раз с переворачиванием после каждой плавки. На всех стадиях контролировался вес слитков. Затем 50–100 мг полученного материала расплавлялось в капле в подвешенном состоянии в атмосфере гелия ($P_{He} \sim 10^{-3}$ Торр). Расплав закаливался в виде чешуек и хлопьев при падении капли на поверхность охлажденного медного пода. Изотермические отжиги проводились в атмосфере гелия при температурах 500, 550 и 650°C, т.е. выше температуры превращения остаточной фазы β в фазу ι [8,12]. Время отжига составляло 1, 4, 8, 24 h. Локальный химический анализ выполнен на микроанализаторе Cameca SX 100 с ускоряющим напряжением 15 кэВ и током 29 нА. Стандартные отклонения в определении содержания компонентов Al, Fe, Cu составляет 0.14, 0.09 и 0.15 at.% соответственно.

Структурные исследования выполнялись методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM 200-CX). Для электронно-микроскопического исследования полученные чешуйки закаленного сплава электролитически полировались в стандартной смеси метанол + азотная кислота после предварительного механического утонения.

Высокотемпературные зависимости магнитной восприимчивости получены в интервале температур 300–1000 К (шаг 15) в вакууме 10^{-3} Па методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикали. Временные зависимости электросопротивления получе-

ны четырехконтактным методом на постоянном токе, измерения проведены в атмосфере особо чистого гелия при давлении $1.1 \cdot 10^5$ Па. Суммарная погрешность в определении абсолютных значений удельного электросопротивления не превышала 5%. Вклад в систематическую погрешность, связанный с изменением линейных размеров образца, не учитывался.

2.2. Методика электронно-дифракционного и электронно-микроскопического анализа. Для анализа электронно-дифракционных картин и описания обратной решетки икосаэдрической фазы использован метод проекций и сечений из шестимерного пространства [6,13], согласно которому

$$\mathbf{G} = \mathbf{g}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\perp}, \quad (1)$$

где \mathbf{G} — вектор периодической обратной решетки икосаэдрической фазы в шестимерном пространстве, \mathbf{g}_{\parallel} , \mathbf{g}_{\perp} — компоненты вектора обратной решетки в трехмерном параллельном (физическом) и перпендикулярном пространствах, определяемые шестимерной матрицей вращения. Индексирование дифракционных векторов \mathbf{g}_{\parallel} и направлений на электронограммах, на электронно-микроскопических изображениях, стереографических проекциях для квазикристаллической икосаэдрической структуры произведено в шестиндексовой системе Канна в кубической системе координат [13].

Определение фоновой и фазонной компонент вектора смещения \mathbf{R} на планарных дефектах выполнено с использованием обобщенного условия строгой экстинкции (SEC) для дифракционного контраста на смещениях, развитого для икосаэдрических квазикристаллов [14]. В соответствии с этим подходом строгое условие экстинкции записывается следующим выражением:

$$\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{u}_{\parallel} = \mathbf{g}_{\perp} \cdot \mathbf{u}_{\perp} = 0, \quad (2)$$

где \mathbf{u}_{\parallel} , \mathbf{u}_{\perp} — компоненты смещений в параллельном (физическом) и перпендикулярном пространствах соответственно (или компоненты фоновых и фазонных смещений соответственно). Условие строгой экстинкции выполняется для ряда рефлексов в позициях $\mathbf{g}_{\parallel}^2 = \tau \cdot \mathbf{g}_{\perp}^2$ ($\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$).

3. Результаты и обсуждение эксперимента

3.1. Структура планарных дефектов, анализ дифракционных картин икосаэдрической фазы. На рис. 1 представлено характерное электронно-микроскопическое изображение, наблюдаемое для квазикристаллообразующих сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ на стадии получения совершенной икосаэдрической фазы из закаленного состояния (температура отжига 550°C). На изображениях выявляется контраст, типичный для планарных дефектов

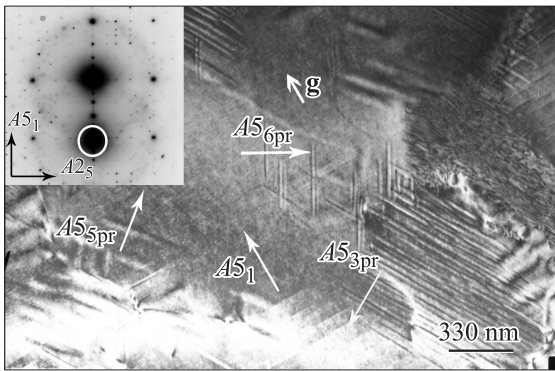


Рис. 1. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение планарных дефектов в плоскостях с осями симметрии $A5_i$, действующий рефлекс $(2/3\ 0/0\ 1/2)$. Ориентация фольги в направлении оси плоскости зеркального направления $A2P_{i1}$. $A5_{i3pr}$, $A5_{i5pr}$, $A5_{i6pr}$ — проекции осей, наклонных к плоскости фольги.

в квазикристаллических структурах с вектором смещения \mathbf{R} на границе дефекта [15]. Это полосчатый контраст в случае наклона плоскости дефекта к электронному пучку и линейный контраст, когда плоскость дефекта параллельна электронному пучку. Анализ следов планарных дефектов, выполненный с привлечением стереографических проекций икосаэдрической фазы в направлении оси симметрии плоскости зеркального отражения $A2P_i$ и в направлении оси симметрии второго порядка (рис. 2), обнаруживает, что планарные дефекты залегают в наиболее плотноупакованных плоскостях t -структуры с осями симметрии пятого порядка $A5_i$. Реализуются все возможные ориентации планарных дефектов по всем шести плоскостям с осями $A5_i$.

Дифракционные картины, полученные в направлении типа $A2_i$ от областей, содержащих планарные дефекты преимущественно одной ориентации, в отличие от дифракционных картин от бездефектных областей

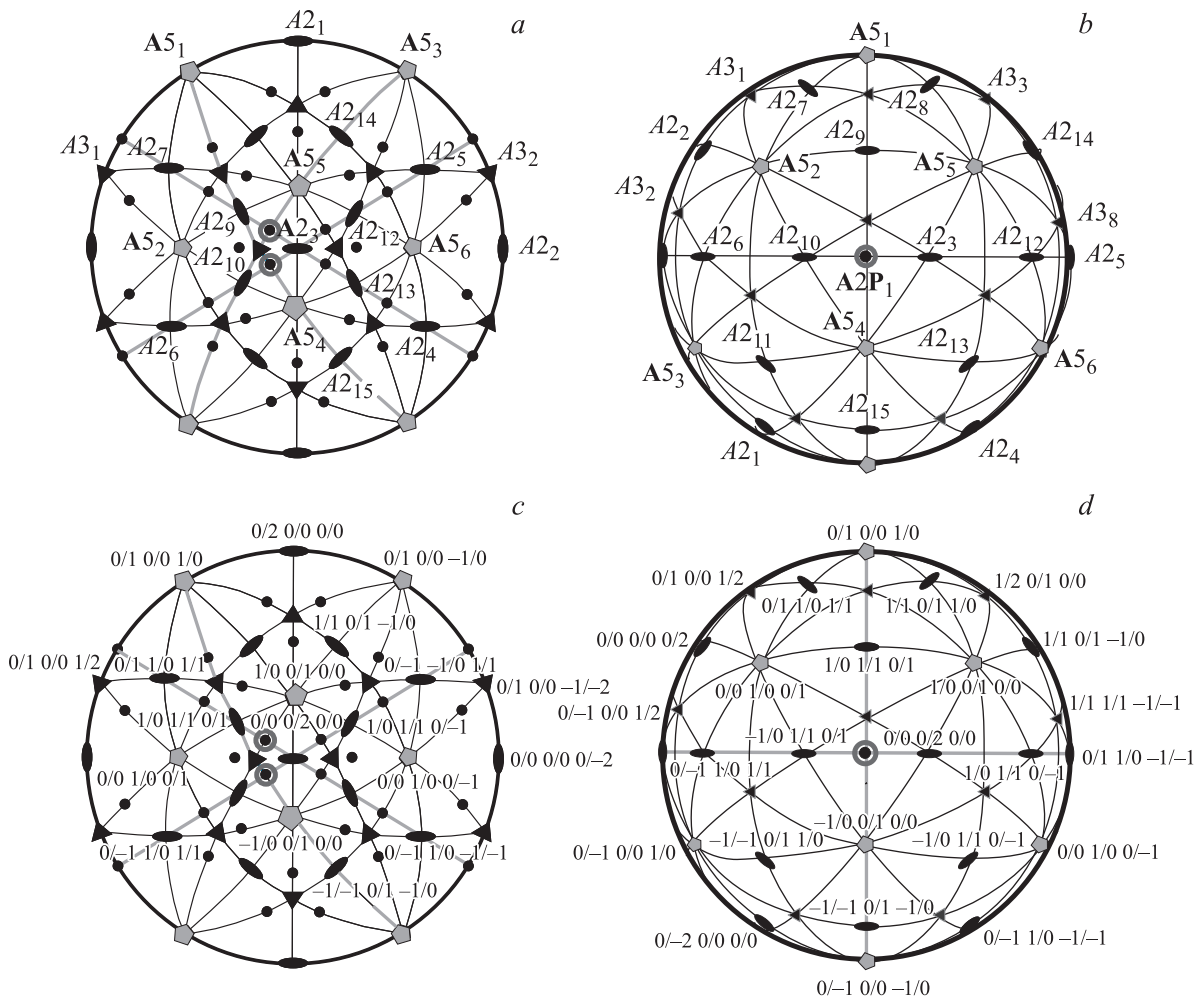


Рис. 2. Стереографические проекции для икосаэдрической пространственной группы $(m\bar{3}5)$ в направлении оси симметрии второго порядка $A2_{i3}$ $[0/0\ 0/2\ 0/0]$ (a,c) и в направлении оси симметрии плоскости зеркального отражения $A2P_{i1}$ $[-1/0\ 1/3\ 0/1]$ (b,d). Направления осей симметрии проиндексированы в шестиндексовой системе Канна [5].

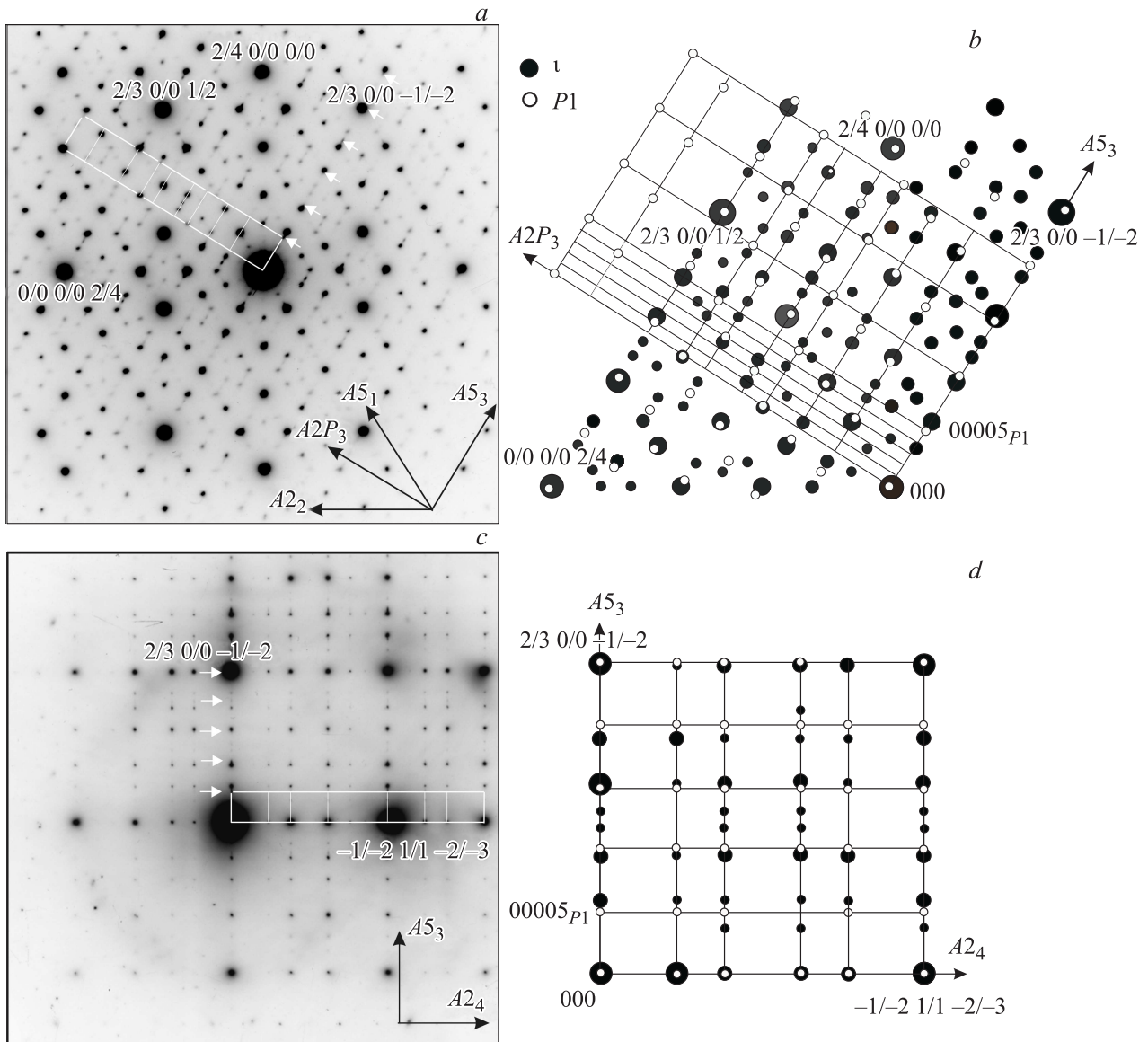


Рис. 3. Электронно-дифракционные картины (*a,c*) и рассчитанные для них схемы (*b,d*), полученные от областей икосаэдрической фазы с планарными дефектами в сплаве $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ ($t_{sm} = 550^{\circ}C$). Ориентация фольги: *a,b* — в направлении оси симметрии второго порядка $A2_{i3}$, *c,d* — в направлении оси плоскости зеркального отражения $A2P_{i2}$. Светлыми стрелками указаны положения периодических рефлексов $P1$ -аппроксиманта в нулевом ряду. Размер дифракционных отражений t -фазы пропорционален их интенсивности.

выявляют не только рефлексы икосаэдрической фазы, но и дополнительные рефлексы, а также малоинтенсивные диффузные эффекты в виде тяжей, связывающих эти рефлексы с матричными рефлексами t -фазы (рис. 3,*a,b*). Экспериментальные позиции рефлексов икосаэдрической фазы в пределах точности электронно-дифракционной методики ($\sim 0.01 \text{ \AA}$) согласуются с расчетными позициями для совершенного квазипериодического порядка (рис. 3,*b*). Дополнительные рефлексы смещены относительно позиций рефлексов икосаэдрической фазы в направлении оси симметрии пятого порядка, перпендикулярной плоскости залегания дефектов; направление смещения рефлексов и направ-

ление тяжей совпадают (рис. 3,*a*). Вся совокупность дополнительных рефлексов на дифракционной картине, полученной вдоль оси типа $A2_i$, может быть описана второй обратной решеткой. Эта решетка имеет периодическую трансляцию в направлении соответствующей оси $A5_i$ и квазипериодическую в перпендикулярном ей направлении типа $A2P$. На дифракционной картине в направлении $A2_{i3}$ это оси $A5_{i3}$ и $A2P_{i3}$. Этот результат подтверждается и на дифракционной картине, полученной в направлении оси $A2P_{i2}$, перпендикулярной, согласно стереографической проекции, направлению $A5_{i3}$ (рис. 3,*c,d*). Трансляционный вектор обратной решетки второй фазы $|g_{per}|$ в физическом пространстве имеет

следующее соотношение с вектором обратной решетки для рефлекса $(2/3 \ 0/0 \ -1/ \ -2)$ икосаэдрической фазы: $|\mathbf{g}_{\text{per}}| = 1/25 |g_{\parallel}(2/3 \ 0/0 \ -1/ \ -2)| = 1/52.25 \ \text{\AA}^{-1}$.

Модель дополнительной обратной решетки с трансляцией в направлении $A5_{i3}$, построенная нами на основании экспериментальных дифракционных картин, полностью согласуется с расчетными дифракционными картинками, полученными с помощью Фурье-преобразований высокоразрешающих изображений от прослоек $P1$ -пентагонального кристаллического аппроксиманта в работе [16]. Тогда $|\mathbf{g}_{\text{пер}}| = 1/25 |g_{\parallel}(2/3 \ 0/0 \ -1/ \ -2)| = |g_{00001_{P1}}|$. Позиции дополнительных рефлексов на экспериментальных дифракционных картинах совпадают с позициями рефлексов $P1$ -аппроксиманта, рассчитанными с использованием матрицы $\varepsilon_{i \rightarrow P1}$ линейного фазонного сдвига, которая определяет трансформацию $i \rightarrow P1$ по фазонному механизму [16]

$$[\mathbf{g}_{\parallel P1}] = [\mathbf{g}_{\parallel i}] +^t \varepsilon_{i \rightarrow P1} [\mathbf{g}_{\perp i}], \quad (3)$$

$$\varepsilon_{i \rightarrow P1} = \frac{a_{6D} \cdot 2}{2^{1/2} \cdot 5^{1/2}} \tau^2 \begin{pmatrix} 1 & -\tau & 0 \\ \tau^{-1} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где a_{6D} — параметр икосаэдрической фазы в 6D-пространстве, $|\mathbf{g}_{\parallel P1}|$ — модуль вектора обратной решетки $P1$ -аппроксиманта в физическом пространстве. Присутствие на экспериментальных дифракционных картинах слабоинтенсивных диффузных тяжелей в направлении рефлексов $P1$ -аппроксиманта, смещенных от рефлексов i -фазы, отражает наличие характерного для превращения $i \rightarrow P1$ спектра линейных фазонных смещений в икосаэдрической структуре.

Обнаруженные дифракционные эффекты и контраст на электронно-микроскопических изображениях указывают, что на промежуточной стадии получения совершенной икосаэдрической фазы в квазикристаллообразующих сплавах $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{13} - \text{Al}_{61.7}\text{Cu}_{25.2}\text{Fe}_{13.1}$ в ней формируются планарные дефекты, залегающие по плоскостям с осями симметрии $A5_i$. Планарные дефекты представляют собой прослойки (или вкрастания) $P1$ -пентагонального кристаллического аппроксиманта с трансляционной периодичностью 52.25\AA в направлении, перпендикулярном плоскости вкрастания, и квазипериодичностью в плоскости сопряжения вкрастания и квазикристаллической икосаэдрической структуры. Концентрация дефектов растет со временем отжига и температурой.

В следующих разделах на основании анализа дифракционного контраста от планарных дефектов определим, возникают ли на границе раздела вкрастаний $P1$ -аппроксиманта с икосаэдрической матрицей векторы смещения \mathbf{R} . Далее рассмотрим вопрос об условиях формирования планарных вкрастаний $P1$ -аппроксиманта в икосаэдрической матрице при получении совершенной икосаэдрической структуры из закаленных квазикристаллообразующих сплавов $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{13} - \text{Al}_{61.7}\text{Cu}_{25.2}\text{Fe}_{13.1}$.

3.2. Определение фононной и фазонной компонент вектора смещения на планарных вкрастаниях $P1$ -аппроксиманта. Наблюдаемый на планарных вкрастаниях полосчатый дифракционный контраст мы относим к контрасту типа полос смещения, который возникает в матричных отражениях i -фазы на когерентных выделениях. Условие формирования такого контраста, так же как и в случае кристаллов [17], следует считать наличие вектора смещения \mathbf{R} на границах i -матрицы и $P1$ -выделения. Модуль вектора атомных смещений матрицы на когерентных выделениях толщиной Δt определяется несоответствием решеточных параметров δ на границах сопряжения матрицы и когерентного выделения и числом дислокаций несоответствия: $|\mathbf{R}| = \Delta t \delta - n|\mathbf{b}|$. В рамках подхода, развитого для квазикристаллической решетки [14], для определения фононной компоненты вектора смещения \mathbf{R}_{\parallel} используем условие сильной экстинкции (SEC).

Определение фононной компоненты вектора смещения на планарных вкрастаниях упрощается, если учесть, что в анализируемой икосаэдрической фазе эти дефекты залегают во всех возможных плоскостях с осями симметрии пятого порядка. Для дифракционного эксперимента достаточно выбрать участок, содержащий планарные вкрастания с несколькими возможными ориентациями (параллельно и наклонно к электронному пучку). Для интерпретации результатов в этом случае используются стереографические проекции двух ориентаций икосаэдрического квазикристалла в направлении оси симметрии второго порядка, например $A2_{i3}$, и в направлении одной из ближайших к ней осей плоскости зеркального отражения, например $A2_{P1}$ (рис. 2). На проекциях указаны выходы и индексы по системе Канна всех осей симметрии пространственной группы икосаэдрического квазикристалла $m\bar{3}5$ [13].

Обнаружено, что погасание контраста наблюдается всегда, если вектор \mathbf{g}_{\parallel} лежит в плоскости планарного дефекта. Для дефектов с осью симметрии $A5_{i1}$, параллельных пучку, это дифракционные векторы $\mathbf{g}_{\parallel} = (1/2 \ 1/1 \ -2/ \ -3)$ и $\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \tau = (2/3 \ 1/2 \ -3/ \ -5)$ вдоль оси $A2_{i5} [0/1 \ 1/0 \ -1/ \ -1]$, а для дефектов с осью симметрии $A5_{i6}$, наклонных к пучку, это векторы $\mathbf{g}_{\parallel} = (2/4 \ 0/0 \ 0/0)$ и $\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \tau = (4/6 \ 0/0 \ 0/0)$ вдоль оси $A2_{i1} [0/2 \ 0/0 \ 0/0]$ (рис. 4,а,б). Если \mathbf{g}_{\parallel} лежит в плоскости, содержащей нормаль к дефекту, то контраст на дефекте наблюдается всегда. Для дефектов с осью симметрии $A5_{i1}$ контраст наблюдается, например, в рефлексах $\mathbf{g}_{\parallel} = (1/2 \ 0/0 \ 1/1)$ и $\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \tau = (2/3 \ 0/0 \ 1/2)$ ряда в направлении оси $A5_{i1} [0/1 \ 0/0 \ 1/0]$ (рис. 1), для дефектов же с осью симметрии $A5_{i6}$ контраст наблюдается в рефлексах $\mathbf{g}_{\parallel} = (0/0 \ 0/0 \ 2/4)$, $\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \tau = (0/0 \ 0/0 \ 4/6)$ ряда в направлении оси $A2_{i2} [0/0 \ 0/0 \ 0/2]$ (рис. 4,с). Обнаруженные условия погасания и наблюдения контраста указывают, что фононная компонента вектора смещения параллельна нормали к плоскости дефекта и соответственно оси симметрии пятого порядка. Фононная компонента вектора смещения для плоскости

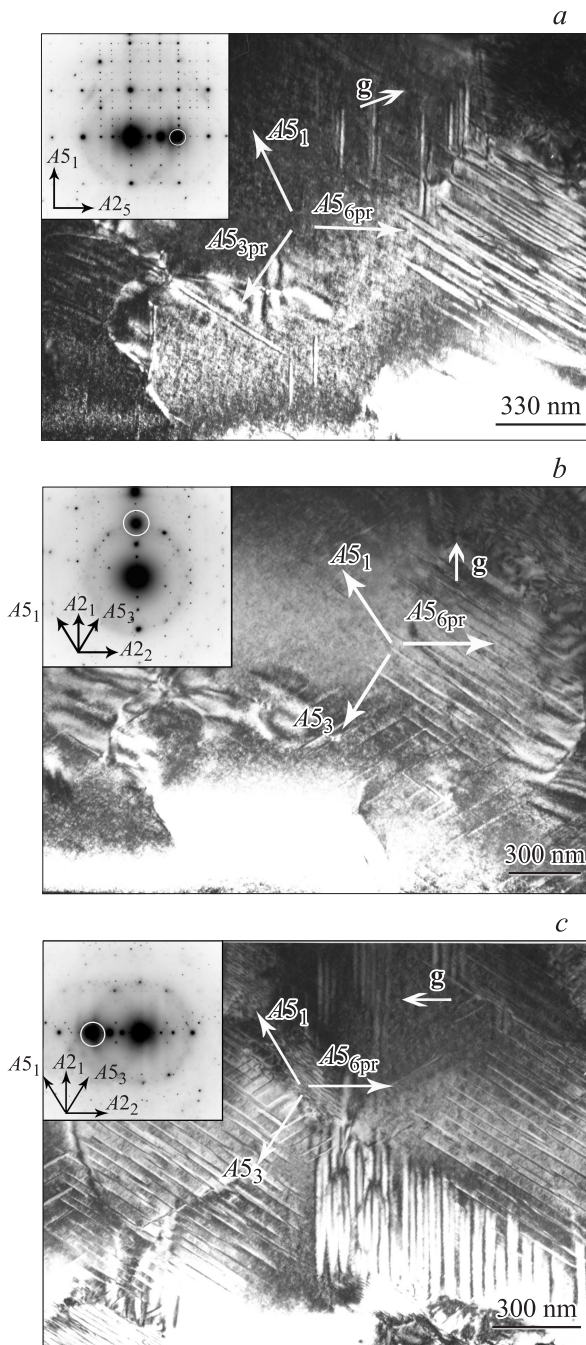


Рис. 4. Темнопольные электронно-микроскопические изображения планарных $P1$ -вкрастаний: a — в рефлексе $\mathbf{g}_{\parallel} = (1/2 \ 1/1 \ -2/ \ -3)$, ориентация фольги в направлении $A2P_{i1}$ $[1/0 \ 1/3 \ 0/1]$, b — в рефлексе $\mathbf{g}_{\parallel} = (2/4 \ 0/0 \ 0/0)$, ориентация фольги в направлении $A2i_3$ $[0/0 \ 0/2 \ 0/0]$, c — в рефлексе $\mathbf{g}_{\parallel} = (0/0 \ 0/0 \ 2/4)$, ориентация фольги в направлении $A2i_3$ $[0/0 \ 0/2 \ 0/0]$.

сопряжения, параллельной плоскости с осью симметрии, например, $A5_{i1}$, записывается тогда в следующем виде — $[0/1 \ 0/0 \ 1/0]$. Фазонная также ненулевая компонента вектора смещения соответственно записывается в виде: $[1/0 \ 0/0 \ 0/ \ -1]$.

Установленные погасания контраста на выделениях $P1$ -пентагонального аппроксиманта в квазикристаллической матрице обнаруживают фоновую компоненту вектора смещения \mathbf{R}_{\parallel} , перпендикулярную плоскости сопряжения выделения и матрицы. Фоновая компонента вектора смещения (т.е. элементарные смещения квазикристаллической решетки) в плоскости сопряжения отсутствует. В силу этого основной вклад в фоновую компоненту вектора смещения \mathbf{R}_{\parallel} на границе сопряжения будут вносить параметрическое несоответствие решеток матрицы и выделения вдоль направления $A5_i$, перпендикулярного плоскости сопряжения решеток. В направлении, перпендикулярном плоскости сопряжения, $P1$ -аппроксимант имеет трансляционный периодический закон упаковки, квазикристаллическая структура — аperiодический закон, несоизмеримый с периодическим законом по определению, что обуславливает параметрическое несоответствие решеток в этом направлении. Параметры несоответствия решеток, полученные для различных дифракционных отражений, составляют величины не более 1%. Сопрягающиеся плоскости квазикристаллической матрицы и выделения $P1$ -аппроксиманта имеют аperiодическую структуру с совпадающим законом замощения в направлении $A2P_i$, это сопряжение не сопровождается отличной от нуля фоновой компонентой смещения — элементарными смещениями аperiодических решеток в плоскости сопряжения.

Образование в икосаэдрической матрице когерентных планарных вкрастаний $P1$ -аппроксиманта по плоскостям сопряжения с осями симметрии $A5$ вызывает ненулевые фоновые \mathbf{R}_{\parallel} и фазонные \mathbf{R}_{\perp} смещения решетки икосаэдрической структуры, т.е. сопровождается упругонапряженным состоянием икосаэдрической матрицы в окрестности пластинчатых вкрастаний $P1$ -аппроксиманта. Фоновая компонента имеет направление $[0/1 \ 0/0 \ 1/0]$, перпендикулярное плоскости сопряжения с вкрастаниями $P1$ -аппроксиманта и параллельное направлению трансляционной периодичности в структуре аппроксиманта.

3.3. Условия формирования вкрастаний $P1$ -аппроксиманта в икосаэдрической фазе в сплавах $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13} - Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$. Согласно равновесной диаграмме [10,11], в интервале температур $550 - 650^{\circ}C$ сплавы составов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13} - Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ принадлежат стабильной икосаэдрической фазе; в этой области не происходит превращений квазикристаллическая фаза \leftrightarrow кристаллические аппроксиманты, и икосаэдрическая фаза не проявляет признаков структурной неустойчивости. В наших экспериментах установлено, что при получении совершенной стабильной икосаэдрической фазы указанных составов в процессе отжига быстрозакаленных сплавов имеется стадия образования дефектной икосаэдрической фазы с планарными вкрастаниями $P1$ -кристаллического аппроксиманта. При более длительных отжигах (до 24 h) может формироваться двухфазная структура с $P1$ - и $P2$ -аппроксимантными кристаллическими фазами. Все это указывает на то, что закаленная икосаэдрическая

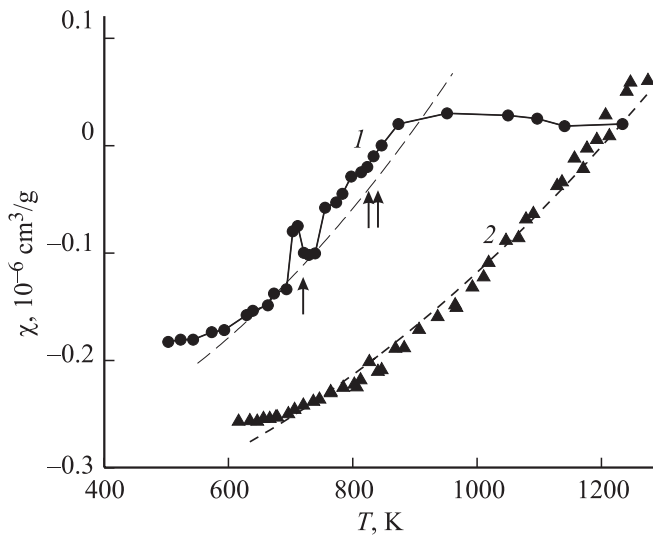


Рис. 5. Высокотемпературные зависимости магнитной восприимчивости для закаленного сплава $Al_{62.3}Cu_{24.9}Fe_{12.8}$ (кривая 1) и совершенной и косаэдрической фазы (кривая 2). Единичной стрелкой указана температура превращения остаточной β -фазы в фазу ι ($T < 773$ K), двойной стрелкой — температурный интервал превращения закаленной исходной ι -фазы в $P1$ -аппроксимант ($773 < T < 900$ K). Штриховые линии — аппроксимации магнитной восприимчивости зависимостью Паули $\chi_P(T) = \chi_P(0) + AT^2$.

фаза испытывает превращение квазикристалл \rightarrow кристаллический аппроксимант.

Для определения температурных интервалов превращения квазикристалл $\rightarrow P1$ -кристаллический аппроксимант при формировании совершенной икосаэдрической фазы в процессе отжига закаленных сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13} - Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ были проведены измерения временных и температурных зависимостей электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Согласно результатам электронно-микроскопических исследований, планарные вкрапления $P1$ -аппроксиманта в икосаэдрической фазе наблюдаются в диапазоне температур $500 - 600^\circ C$. При температуре $650^\circ C$ сплав имеет однофазную икосаэдрическую структуру. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (кривая 1 на рис. 5) в интервале температур отжига $500 - 600^\circ C$ демонстрирует заметные отклонения (превышение) от аппроксимации эксперимента зависимостью Паули $\chi_P(T) = \chi_P(0) + AT^2$, характерной для закаленной ι -фазы [18]. Очевидно, что эти отклонения связаны с обнаруженными смещениями и упругими искажениями в икосаэдрической фазе на границе с $P1$ -аппроксимантами (кривая 1). Прекращение роста магнитной восприимчивости благодаря известному усилению диамагнитного вклада при совершенствовании икосаэдрической фазы [18,19] начинается выше температур $\sim 600^\circ C$. Выше этой температуры происходит обратное превращение $P1 \rightarrow \iota$. В дальнейшем зависимость магнитной восприимчивости имеет ход, характерный для температурно-

зависимой компоненты парамагнетизма совершенной икосаэдрической фазы (кривая 2), с более низкими значениями магнитной восприимчивости, чем для закаленной несовершенной квазикристаллической структуры.

Временные зависимости электросопротивления, полученные последовательно при температурах отжига $500, 550$ и $600^\circ C$, обнаруживают рост сопротивления (рис. 6). Эффект на временной зависимости электросопротивления, сопровождающий обратное превращение $P1 \rightarrow \iota$, а именно снижение сопротивления, начинается, так же как и для зависимости магнитной восприимчивости, только после $600^\circ C$ — при температуре $630^\circ C$. Такой характер изменения электросопротивления обусловлен преимущественно фононным вкладом в рассеяние носителей от смещений на планарных вкраплениях. Фазонные смещения и фазонный беспорядок в икосаэдрической структуре сопровождаются увеличением числа носителей заряда и должны приводить к обратным эффектам с уменьшением сопротивления [1].

Таким образом, ход временных и температурных зависимостей электросопротивления и магнитной восприимчивости закаленных сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13} - Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ и данные электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о последовательности превращений: ι -фаза $\rightarrow P1$ -аппроксимант при температурах $500 - 600^\circ C$, где $P1$ -аппроксимант распределяется в ι -фазе в виде планарных вкрастаний, и $P1 \rightarrow \iota$ -фаза при температурах более $630 - 650^\circ C$.

Как уже отмечалось выше, согласно стабильной диаграмме, для составов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13} - Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13}$ в диапазоне температур $550 - 600^\circ C$ превращения ι -фаза \rightarrow кристаллический аппроксимант не реализуются. Более того, структурное состояние ι -фазы с вкрастаниями только $P1$ -аппроксиманта (без вкрастаний $P2$ -аппроксиманта) ранее не обнаруживалось ни как стабильное, ни как метастабильное. Наблюдаемые нами превращения следует рассматривать как неравновесные при формиро-

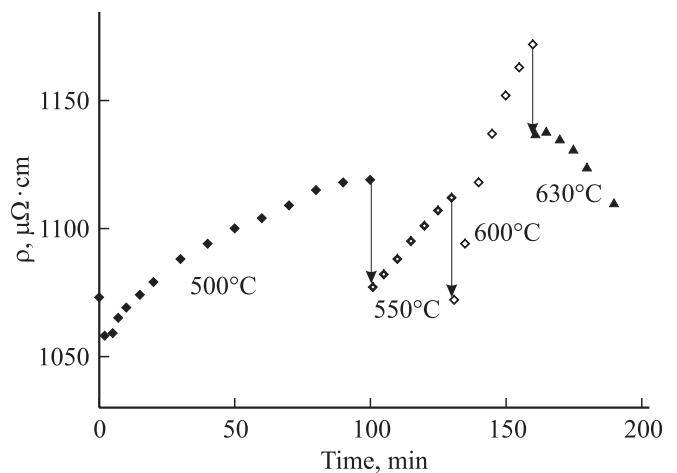


Рис. 6. Временные зависимости электросопротивления закаленного сплава $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ для температур последовательных отжигов $500 - 630^\circ C$.

вании икосаэдрической фазы из быстрозакаленных сплавов указанных составов, а состояние икосаэдрической фазы с планарными вращающимися $P1$ -аппроксиманта — как метастабильные и промежуточные.

Проанализируем возможные причины появления $P1$ -аппроксиманта в области стабильности t -фазы. Одним из основных условий формирования планарных $P1$ -вращающихся и структурной неустойчивости икосаэдрической фазы могут быть локальные перераспределения компонентов в сплавах. Такие перераспределения всегда характерны для квазикристаллических быстрозакаленных сплавов, они сопровождаются исходной двухфазной дендритной структурой ($t + \beta$ -твердый раствор $AlCuFe$) [12] и сохраняются при температурах отжига выше $500^\circ C$, несмотря на то что превращение β -фаза $\rightarrow t$ -фаза заканчивается до $500^\circ C$. По данным электронно-зондового микроанализа локальные перераспределения железа — компонента, наиболее существенно влияющего на концентрационную границу стабильности икосаэдрической фазы, — при временах отжига 1–24 h, например, для $550^\circ C$ составляют не более чем 0.1 at.%. При таких локальных отклонениях составов от макроскопических значений $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ – $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ и при температурах 550 – $600^\circ C$ икосаэдрическая фаза находится в области стабильности, когда не должны наблюдаться признаки структурной неустойчивости этой фазы и планарные вращающиеся кристаллические аппроксиманты [10,11]. Локальные отклонения состава могут приводить к превращению икосаэдрической фазы $\rightarrow P1$ -аппроксимант только на ранних стадиях отжига при температурах $\sim 500^\circ C$, где значения этих отклонений больше чем 0.2 at.%.

Мы полагаем, что образование и стабильность планарных вращающихся кристаллического аппроксиманта при температурах 550 – $600^\circ C$ следует связывать в значительной степени с остаточным напряженным состоянием сплава. Экспериментальные доказательства влияния напряжений и деформации на структурную неустойчивость икосаэдрической фазы в сплавах $AlCuFe$ и инициирование превращения икосаэдрическая фаза \rightarrow кристаллический аппроксимант были продемонстрированы в работе [20]. Для исследуемого нами закаленного сплава источником напряженного состояния могут быть остаточные закалочные напряжения, в том числе и фазонные, и напряжения, возникающие, как считают авторы работ [20,21], в ходе превращения $\beta \rightarrow t$ в диапазоне температур $450 < t < 500^\circ C$.

4. Заключение

Методами просвечивающей электронной микроскопии с использованием методики проекций и сечений в шестимерном пространстве, электронно-зондового микроанализа и измерений электрофизических свойств обнаружено, что образование стабильной икосаэдрической фазы в квазикристаллообразующих сплавах

$Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ – $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ в диапазоне температур 500 – $600^\circ C$ сопровождается неравновесным превращением с выделением планарных дефектов. Это нанометрические когерентные вращающиеся $P1$ -пентагонального аппроксиманта t -фазы, для которых плоскости сопряжения $t/P1$ - фаз имеют квазипериодическую структуру и перпендикулярную ось симметрии пятого порядка. В направлении этой оси $P1$ -аппроксимант имеет периодическую, а t -фаза квазипериодическую структуру.

Образование нанометрических вращающихся сопровождается упруго-напряженным состоянием t -фазы. Анализ дифракционного контраста в условиях строгой экстинкции показал наличие фоновых и фазонных смещений в икосаэдрической структуре на границах с $P1$ -аппроксимантом. Фононные смещения имеют направление $[0/1\ 0/0\ 1/0]$, параллельное направлению оси симметрии пятого порядка, и обусловлены несоответствием квазипериодической и периодической решеток с величинами в пределах 1%.

Сформированная структура (икосаэдрическая фаза с вращающимися $P1$ -аппроксиманта) в высокотемпературной области (500 – $600^\circ C$) проявляет повышенное сопротивление по сравнению с икосаэдрической фазой. В связи с этим такая структура является модельным объектом для исследования низкотемпературных аномалий электрофизических свойств и пластических характеристик дефектной икосаэдрической фазы с преимущественными фононными смещениями.

Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП УрО РАН „Электронная микроскопия“.

Авторы выражают благодарность А.Н. Укусникову и Э.Н. Фризену за техническую помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] G. Kasner, H. Wegman, H. Bottger. In: Quasicrystals, structure and physical properties / Ed. H.-R. Trebin. Wiley-VCH, Weinheim (2003). P. 272.
- [2] K. Urban, M. Feuerbacher, M. Wollgarten, M. Bartsch, U. Messerschmidt. In: Physical properties of quasicrystals / Ed. Z.M. Stadnik. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. (1999). P. 361.
- [3] C. Berger. In: Lectures on quasicrystals / Eds F. Hippert, D. Gratias. Les Editions de Physique. Les Ulis (1994). P. 463.
- [4] M. Kleman. Eur. Phys. J. B **31**, 315 (2003).
- [5] J. E.S. Socolar, T.C. Lubensky, P.J. Steinhardt. Phys. Rev. B **34**, 3345 (1986).
- [6] W. Steurer, S. Deloudi. Crystallography of Quasicrystals. Springer, Heidelberg-Dordcht-London-N. Y. (2009). 376 p.
- [7] M. Bessiere, A. Quivy, S. Lefebvre, J. Devaud-Rzepski, Y. Calvayrac. J. Phys. I (France) **1**, 1823 (1991).
- [8] Е.В. Шалаева, А.Ф. Прекул. ФММ **109**, 424 (2010).
- [9] J.M. Dubois. Physica Scripta. **49**, 17 (1993).
- [10] P.A. Bancel. Phil. Mag. Lett. **67**, 43 (1993).

- [11] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, F. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessiere, Y. Calvayrac. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2487 (1996).
- [12] E.V. Shalaeva, A.F. Prekul. *Phil. Mag.* **87**, 2913 (2007).
- [13] J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. *J. Mater. Res.* **1**, 13 (1986).
- [14] M. Wollgarten, D. Gratias, Z. Zhang, K. Urban. *Phil. Mag. A* **64**, 819 (1991).
- [15] R. Wang, M. Feuerbacher, W. Yang, K. Urban. *Phil. Mag. A* **78**, 273 (1998).
- [16] N. Menguy, M. Auder, P. Guyot, M. Vacher. *Phil. Mag. B* **68**, 595 (1993).
- [17] Г. Томас, М. Дж. Горинжд. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. Наука, М. (1983). 318 с.
- [18] A.F. Prekul, N.Yu. Kuz'min, N.I. Shchegolikhina. *J. Alloys Comp.* **342**, 405 (2001).
- [19] E. Belin-Ferre, M. Klanjsek, Z. Jaglicic, J. Dolinsek, J.M. Dubois. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 6911 (2005).
- [20] J. S. Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong, J.M. Dubois. *Phil. Mag. A* **80**, 1645 (2000).
- [21] J. M. Dubois. *Useful quasicrystals*. World Scientific, Singapore (2005). 482 p.