

01,19

## Сравнительное исследование теплоемкости икосаэдрических квазикристаллов в твердом и жидком состояниях

© А.Ф. Прекул<sup>1</sup>, Н.И. Щеголихина<sup>1</sup>, А.Б. Гайдученко<sup>2</sup>, К.И. Грушевский<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт реакторных материалов и технологий НИЦ „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия<sup>3</sup> Уральский государственный педагогический университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: prekul@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2011 г.)

Теплоемкость икосаэдрических квазикристаллов  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  и  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$  в области высоких температур изучена вплоть до 1700 К, что без малого на 400 К выше точки плавления вещества. Показано, что расплав обладает избыточной относительно закона Дюлонга–Пти теплоемкостью, которая является прямым продолжением избыточной теплоемкости твердого состояния. Сделан вывод, что избыточная теплоемкость в целом связана с ближним порядком квазикристаллической структуры. Это обстоятельство позволяет идентифицировать орбитальную гибридизацию как наиболее вероятный механизм формирования псевдощели в электронной структуре квазикристаллов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 10-02-00602-а.

### 1. Введение

В экспериментальной физике конденсированных сред часто используется прием сравнительного исследования того или иного свойства в твердом и жидком состоянии вещества. По чувствительности к агрегатному состоянию можно судить о том, с дальним или ближним порядком структуры ассоциировано данное свойство. В настоящей работе этот прием использован для выяснения природы так называемой избыточной теплоемкости икосаэдрических (*i*) квазикристаллов в области высоких температур. Впервые этот эффект наблюдался в [1] при излучении *i*-фазы Al–Pd–Mn в интервале температур 550–1080 К. Позже при изучении *i*-фаз Al–Cu–Fe [2,3] этот эффект был прослежен в интервале 300–930 К. Проявлением избыточной теплоемкости в эксперименте являются превышение полной теплоемкостью системы теплоемкости в модели Дебая при температурах выше 300 К и отклонение от закона Дюлонга–Пти при температурах, больших температуры Дебая  $\Theta_D$ . Во всех исследованных случаях избыточная теплоемкость твердого состояния является довольно сложной непрерывно растущей функцией температуры.

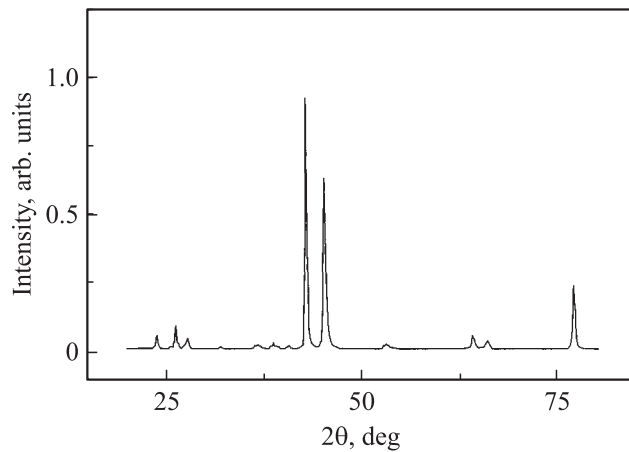
Интерес к явлению избыточной теплоемкости сильно возрос после исследования корреляций между тепловыми, электрическими и магнитными свойствами квазикристаллов [4]. Согласно полученным результатам, источником избыточной теплоемкости могут быть электронные возбуждения, связанные с непостоянством числа носителей заряда и, следовательно, с наличием псевдощели в электронной структуре квазикристаллов. В литературе применительно к квазикристаллам обсуждаются два механизма формирования псевдощели: касание поверх-

ностью Ферми границ зоны Бриллюэна и орбитальная гибридизация. Механизм касания реализуется в кристаллах и квазикристаллах, где дифракционный спектр состоит из последовательности  $\delta$ -функций и отражает наличие дальнего порядка. Механизм орбитальной гибридизации более универсален. Он связан с ближним порядком и может реализовываться в аморфных твердых телах и жидкостях [5]. С экспериментальной точки зрения интересно было выяснить, как поведет себя избыточная теплоемкость твердого состояния квазикристаллов при температурах выше точки плавления.

### 2. Эксперимент

Икосаэдрические фазы сплавов Al–Cu–Fe устойчивы до температуры  $\sim 1000$  К. Затем следует интервал структурных превращений с участием *i*-фазы,  $\beta$ - и  $\lambda$ -фаз, который заканчивается плавлением вещества при  $\sim 1300$  К [6,7]. Наши экспериментальные возможности по измерению теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  определялись параметрами двух установок: Netzsch STA 449C Jupiter с рабочим диапазоном 300–1400 К и DSC 404 C с рабочим диапазоном 300–1700 К. Теплоемкость измерялась на образцах в форме тонких пластинок весом от 40 до 100 mg при скорости изменения температуры 10–20 К/min. В обоих случаях использовались прокладки из  $Al_2O_3$ .

Из опыта известно, что при  $T > \Theta_D$  эффект теплового расширения может быть значительным и приводить к заметному различию теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме. Для перевода  $C_p$  в  $C_V$  использовались результаты измерения коэффициен-



**Рис. 1.** Рентгенограмма квазикристаллического образца с номинальным составом  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ .

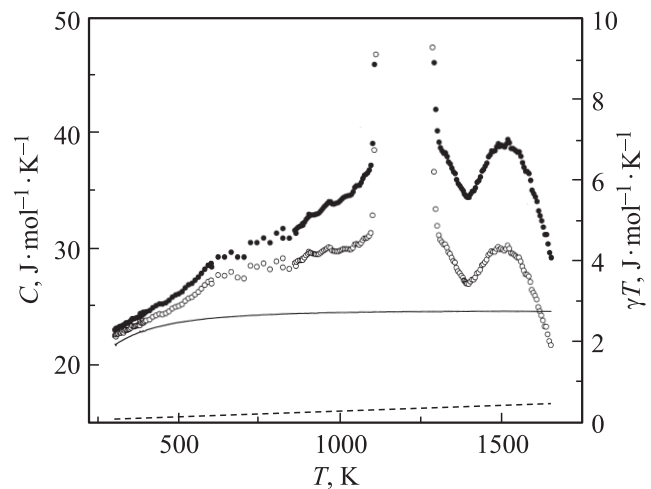
та линейного расширения  $\alpha_L(T)$ . В интервале 300–960 К это было сделано с помощью кварцевого dilatометра SINKO–RICO. При температурах выше точки плавления (1300–1800 К) использованы измерения плотности методом проникающего гамма-излучения. Метод обладает погрешностью не более 0.5% и высокой чувствительностью к малым изменениям исследуемой величины. Использовали танталовый нагреватель и тигли из окиси бериллия. Эксперимент проводили в инертной атмосфере при скорости изменения температуры 2 К/min.

Образцы с номинальным составом  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  и  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  приготовлены из компонентов чистотой не хуже 99.9%. Сплавы готовились в дуговой печи в атмосфере чистого аргона, закаливались на водоохлаждаемом поду методом „молота и наковальни“ и отжигались в атмосфере особо чистого гелия при температуре 1000 К в течение 12 h. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, которые показаны на рис. 1, получены весьма однородные и совершенные  $i$ -фазы.

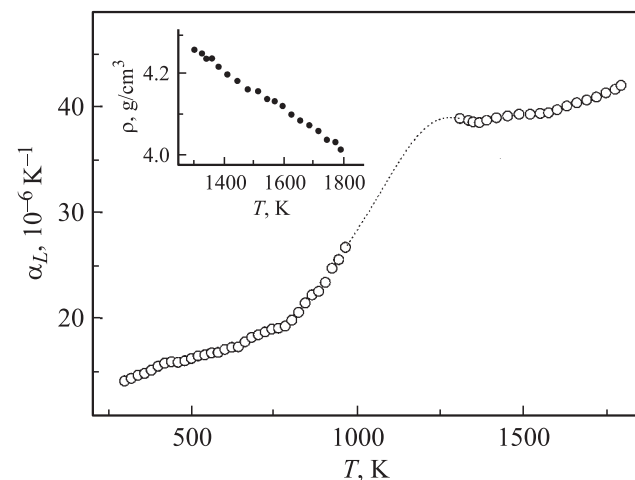
### 3. Результаты эксперимента и их обработка

Результаты прямых экспериментов, необходимые для получения зависимости  $C_V(T)$ , показаны на рис. 2 и 3. Это кривые  $C_p(T)$  и  $\alpha_L(T)$ . Сразу заметим, что приведенные кривые являются комбинированными, т.е. они не являются кривыми, полученными на одном образце и с одной постановки. Причины этого понять несложно. При проведении измерений, особенно при температурах выше 1000 К, существует множество трудно контролируемых параметров, осложняющих измерения. Из-за низкой теплопроводности сплавов трудно обеспечить условия термодинамического равновесия. Не удастся провести повторные измерения на одном и том же образце, поскольку не удастся избежать окисления об-

разцов. Об этом свидетельствуют контрольные опыты по масс-спектрометрии инертной среды. Дополнительные погрешности возникают также при сшивании участков кривых, полученных разными методами. В результате образцы, различающиеся по номинальному составу, по тепловым свойствам, оказались практически неразличимыми. Кроме того, понадобились значительные технические и аналитические усилия, прежде чем сформировался „собираемый“ образ кривых  $C_p(T)$  и  $\alpha_L(T)$  для квазикристаллообразующих сплавов Al–Cu–Fe с содержанием железа 12–12.5 at.%, представленных на рис. 2 и 3.



**Рис. 2.** Обобщенная картина поведения теплоемкости в квазикристаллических сплавах системы Al–Cu–Fe. Темными точками показана теплоемкость при постоянном давлении  $C_p(T)$ , светлыми — теплоемкость при постоянном объеме  $C_V(T)$ . Сплошная линия — теплоемкость решетки в модели Дебая, штриховая — линейный по температуре электронный вклад.



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента линейного расширения. Пунктирная линия в интервале фазовых превращений проведена ориентировочно. На вставке показана температурная зависимость плотности расплава.

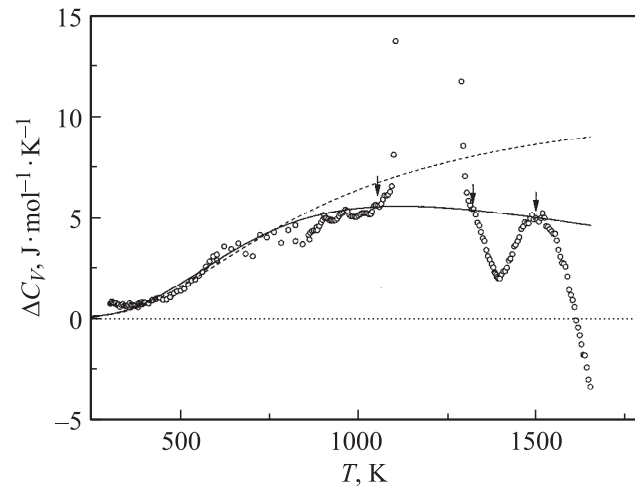
Довольно монотонный рост  $C_p$  имеет место до 1050 К. В области 1050–1300 К наблюдаются мощные эндотермические пики, что, очевидно, связано с твердофазными превращениями и плавлением. Выше точки плавления проявляется немонотонное, но довольно спокойное поведение кривой. Природа наблюдаемых здесь осцилляций неясна. Они могут быть связаны с окислением образцов, а также свидетельствовать о том, что квазикристаллообразующий расплав — это не простая однородная жидкость, где нет собственных структурных превращений. Для коэффициента линейного расширения характерным является довольно сильная температурная зависимость в твердом состоянии и слабая в расплаве. Последняя получена как  $\alpha_L = (1/3)\rho[d(1/\rho)/dT]$  из кривой плотности  $\rho(T)$ . Кривая плотности в расплаве, как можно видеть из вставки на рис. 3, практически линейно спадает с температурой. Подобное поведение плотности наблюдалось ранее в расплаве Al–Pd–Mn [8] и, возможно, является характерным для квазикристаллообразующих расплавов.

Перевод  $C_p$  в  $C_V$  осуществлен путем известного эмпирического приема [9]

$$C_V = C_p(1 - \alpha_L GT). \quad (1)$$

Коэффициент Грюнрайзена во всем интервале температур принят равным величине для твердого состояния:  $G = 1.7$  [10]. Полученная в этом приближении зависимость  $C_V(T)$  также показана на рис. 2. Здесь же представлены вклады  $C_D$  и  $\gamma T$  ( $C_D$  — решеточная теплоемкость, рассчитанная в приближении модели Дебая,  $\gamma$  — коэффициент Зоммерфельда для теплоемкости электронов проводимости). Согласно данным [11], для этих параметров приняты значения  $\Theta_D = 509$  К,  $\gamma = 2.93 \cdot 10^{-4}$  J/(mol · K<sup>2</sup>). Наконец, на рис. 4 показана температурная зависимость избыточной теплоемкости  $\Delta C_V(T)$ . Она получена как разность  $\Delta C_V(T) = C_V(T) - C_D - \gamma T$ . Это основной результат настоящей работы.

Проследить основную линию вклада  $\Delta C_V$ , связанного с собственными возбуждениями системы, несложно в интервале 300–1050 К. Здесь имеется неплохое качественное и количественное соответствие с результатами предыдущих экспериментов [2,3]. В интервале 1050–1700 К наблюдается весьма развитая пиковая структура, обусловленная скрытой теплотой фазовых переходов. Вследствие этого на данном участке можно наметить лишь реперы искомого вклада — экспериментальные точки или части экспериментальной кривой, которые можно идентифицировать как „подошвы“ пиков. В интервале 1050–1300 К имеют место мощные эндотермические пики, которые увеличивают полную теплоемкость. Небольшие плечи в начале и в конце этого интервала воспроизводятся от опыта к опыту и могут быть идентифицированы как „подошвы“ этих пиков. На рис. 4 они помечены стрелками. Что касается кривой  $\Delta C_V(T)$  в расплаве, то вначале она устремляется практически к нулю при 1400 К. Если ограничиться этой



**Рис. 4.** Избыточная теплоемкость (точки) и ее описание функцией Эйнштейна (штриховая линия) и функцией Шоттки (сплошная линия). Стрелками указаны реперы основной линии вклада, связанного с собственными возбуждениями системы.

температурой, то можно заключить, что избыточная теплоемкость в расплаве отсутствует. Лишь дальнейший ход кривой показывает, что это не так. Теплоемкость вновь возрастает, достигает максимума при 1500 К и вновь резко спадает. На сей раз спад настолько глубокий, что высокотемпературный „хвост“ кривой  $\Delta C_V(T)$  в нарушение закона Дюлонга–Пти оказывается в области отрицательных величин. Объяснить этот эффект приближенным характером учета теплового расширения по формуле (1) не удастся. Для этого нужно положить  $G < 1$ , что нереально. Значит, в расплаве имеют место экзотермические реакции, которые в отличие от эндотермических реакций интервала 1050–1300 К уменьшают полную теплоемкость системы и дают резкие и глубокие провалы относительно основной линии искомого вклада. Иными словами, в интервале 1300–1700 К плоский максимум при 1500 К можно идентифицировать как „подошву“ экзотермических пиков. На рис. 4 это место также помечено стрелкой. Плечо при 1300 К находится на границе, разделяющей интервалы эндотермических и экзотермических реакций, и является „подошвой“ эндотермического пика слева и экзотермического пика справа.

Характерные точки, помеченные на рис. 4 стрелками, естественно принять за реперы основной линии. При количественном сравнении величин  $\Delta C_V$  в этих точках можно видеть, что избыточная теплоемкость в расплаве является убывающей функцией температуры, т. е. основная линия является кривой с максимумом. В итоге вырисовывается своеобразная картина избыточного вклада. Вклад пренебрежимо мал при температурах ниже 400 К и весьма быстро возрастает в интервале 400–600 К. Затем рост замедляется и достигается насыщение при  $\sim 1200$  К. В интервале 1300–1700 К кривая очень мед-

ленно спадает. Таков основной результат анализа полученных нами экспериментальных данных.

#### 4. Заключение

Икосаэдрические квазикристаллы, как известно, обладают дальним аperiodическим и ближним икосаэдрическим порядком. Экспериментальными исследованиями плотности, поверхностного натяжения и вязкости [8], исследованиями микроструктуры посредством нейтронной и рентгеновской дифракции [12] и, наконец, исследованиями структурного динамического фактора посредством неупругого рассеяния рентгеновских лучей [13] показано, что икосаэдрические кластеры образуются и выживают при температурах, заметно превышающих точку плавления вещества.

Из приведенного выше описания избыточного вклада следует, что избыточная теплоемкость не чувствительна к изменению агрегатного состояния вещества. Стало быть, выделенный нами вклад связан с ближним икосаэдрическим порядком. Таков общий вывод, который можно сделать из проведенного сравнительного исследования теплоемкости квазикристаллов в твердом и жидком состояниях.

С другой стороны, обращает на себя внимание форма избыточного вклада, впервые обнаружившаяся в ходе настоящего исследования. Речь идет о наличии максимума и дальнейшего спада кривой в расплаве. Дело в том, что поведение теплоемкости  $i$ -фаз в интервале существования однородного твердого состояния удается довольно хорошо аппроксимировать функцией Эйнштейна [2]. Эта аппроксимация показана на рис. 4 штриховой линией. Видно, что низкотемпературная часть кривой (интервал 300–1000 К) по-прежнему удовлетворительно аппроксимируется этой моделью, тогда как высокотемпературная часть (интервал 1000–1700 К) не соответствует модели Эйнштейна. Наблюдаемый спад легко понять в предположении, что избыточная теплоемкость является вкладом типа Шоттки [14]. Мы проверили эту возможность. Результат показан на рис. 4 сплошной линией. Все описанные выше особенности избыточного вклада схватываются этой аппроксимацией весьма хорошо. Обсуждение этого наблюдения выходит за рамки настоящей работы и будет представлено отдельно.

В заключение отметим, что сравнительное исследование тепловых свойств икосаэдрических квазикристаллов в твердом и жидком состоянии показывает, что избыточная теплоемкость этих веществ ассоциирована с ближним икосаэдрическим порядком. В предположении, что избыточная теплоемкость и псевдощель — явления взаимосвязанные, нетрудно сделать вывод, что механизмом формирования псевдощели в квазикристаллах является орбитальная гибридизация. Для дальнейшего подтверждения этого вывода интересно было бы показать, что непостоянство числа носителей заряда характерно не

только для твердого состояния квазикристаллов, но и для квазикристаллообразующих расплавов.

#### Список литературы

- [1] K. Edagawa, K. Kajiyama. Mater. Sci. Eng. A **294–296**, 646 (2000).
- [2] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, Л. Эдагава. ФТТ **50**, 11, 1933 (2008).
- [3] D.A. Shulyatev, A.S. Nigmatulin, A.V. Lobanova, T.A. Gasparyan. Phil. Mag. **88**, 2319 (2008).
- [4] А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина, С.З. Назарова, К. Эдагава. ФММ **108**, 2, 128 (2009).
- [5] U. Mizutani, M. Inukai, H. Sato. Phil. Mag. Phil. Mag. **91**, 19–21, 2536 (2011).
- [6] F. Faudot. Ann. Chim. Fr. **18**, 445 (1993).
- [7] L.M. Zhang, R. Luck. Phil. Mag. **86**, 329 (2006).
- [8] R. Ishikawa, T. Ishikawa, J.T. Okada, T. Maski, Y. Watanabe, S. Nanao. Phil. Mag. **87**, 2965 (2007).
- [9] R.A. Swalin. Thermodynamics of solids. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1972). 387 p.
- [10] K. Kajima, K. Edagawa, T. Suzuki. Phil. Mag. Lett. **80**, 49 (2000).
- [11] А.Ф. Прекул, Е.В. Шалаева, Н.И. Щеголихина. ФТТ **52**, 9, 1675 (2010).
- [12] V. Simonet, F. Hippert, M. Audier, R. Bellissent. Phys. Rev. B **65**, 024 203 (2001).
- [13] J.T. Okada, M. Inui, D. Ishikawa, A.Q.R. Baron, K. Matsuda, S. Tsutsui, Y. Watanabe, S. Nanao, T. Ishikawa. J. Phys.: Cond. Matter **18**, L 613 (2006).
- [14] W.H. Keesom, N. Pearlman. In: Handbook der Physik. Springer-Verlag, Berlin–Göttinger–Heidelberg (1956). Bd. 14–15.