

# Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$

© А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева\*, К. Edagawa\*\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
620016 Екатеринбург, Россия

\*\* Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,  
Tokyo 106-8558, Japan

E-mail: prekul@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2008 г.)

Исследуются механизмы поглощения энергии металлическими сплавами, обладающими дальним аперриодическим порядком решетки и электронными свойствами пограничных металлов. Впервые измерены удельная теплоемкость и коэффициент линейного расширения икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  в интервале температур 300–1000 К. Обнаружено и проанализировано отличие измеренной теплоемкости от рассчитанной в модели Дебая. Показано, что избыточная теплоемкость при температурах эксперимента аппроксимируется функцией Эйнштейна в приближении  $T \ll Q_E$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32186).

PACS: 65.40.Ba, 65.40.De

## 1. Введение

Икосаэдрические (*i*) фазы в сплавах алюминия с переходными металлами являются структурами с новым, аперриодическим типом дальнего порядка и необычными электронными свойствами [1]. Калориметрическими исследованиями можно выявить отличия степеней свободы этих фаз от степеней свободы традиционных кристаллических веществ, в частности типичных металлов. В работе [2] удельная теплоемкость *i*-фазы  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$  была изучена в интервале температур 550–1080 К. Здесь, по видимому, впервые было обращено внимание на то, что удельная теплоемкость *i*-фаз при температурах выше температуры Дебая может быть существенно больше величины  $3R$  Дюлонга и Пти. С экспериментальной точки зрения важно проверить, является ли обнаруженная особенность теплоемкости частным свойством исследованной фазы или характерна для более широкого круга квазикристаллических фаз с икосаэдрической симметрией решетки.

Среди термодинамически устойчивых квазикристаллов высокого структурного качества система  $\text{AlCuFe}$  представляется наиболее подходящей для дальнейших исследований. В *i*-фазах этой системы в отличие от системы  $\text{AlPdMn}$  отсутствуют низкоэнергетические магнитные возбуждения, что упрощает оценку решеточной составляющей теплоемкости в модели Дебая [3]. Мы провели такое исследование и кратко сообщаем основные результаты.

## 2. Эксперимент

Образцы *i*-фазы, изученные в настоящей работе, имеют номинальный состав  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ . Синтез и структурные характеристики этих образцов подобны описан-

ым ранее в работе [4]. Измерения теплоемкости выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Поведение теплоемкости в интервале 320–620 К изучено на установке NETZSCH STA 449C при скорости изменения температуры 5 K/min, в интервале 600–920 К — на установке RIGAKU DSC-8270 при скорости изменения температуры 10 K/min. Коэффициент линейного расширения измерен в интервале температур 300–1200 К с помощью кварцевого dilatометра SINKU-RIKO.

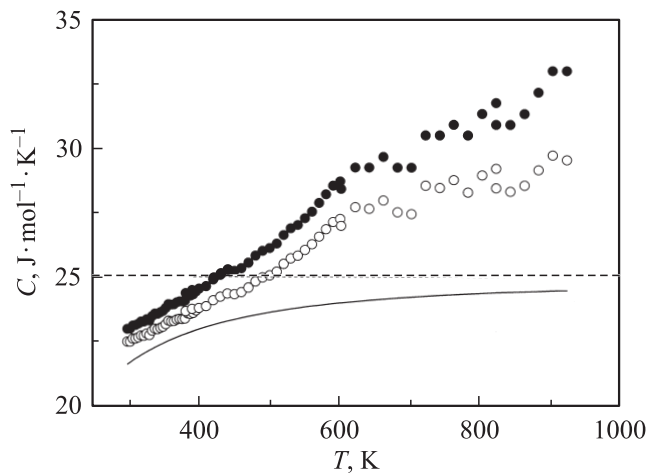
## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость удельной теплоемкости при постоянном давлении. Штриховой линией на рис. 1 обозначен предел Дюлонга и Пти. Видно, что при  $T < 400$  К кривая приближается асимптотически к значению  $25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , однако при дальнейшем повышении температуры она пересекает этот предел и продолжает возрастать до  $33 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  при 923 К — максимальной температуре нашего эксперимента. Как видно, поведение  $C_p$  в сплаве  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  подобно наблюдавшему ранее в сплаве  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$  [2].

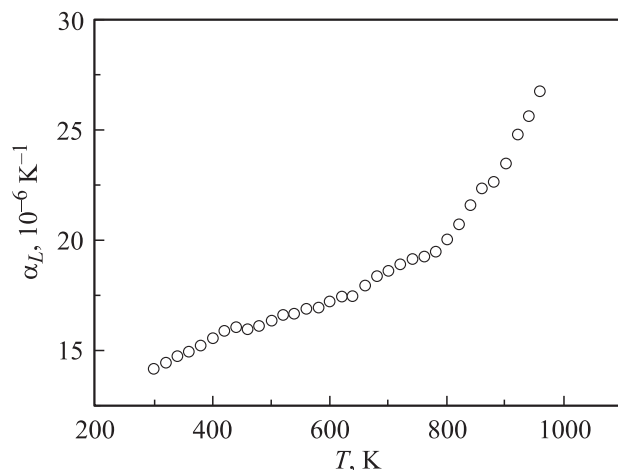
При сравнении измеренных значений удельной теплоемкости с величиной, следующей из закона Дюлонга и Пти, необходимо рассматривать удельную теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$ , а не  $C_p$ . В частности, в области высоких температур dilatационный эффект может быть немалым. Поэтому мы перевели измеренные  $C_p$  в  $C_v$  с помощью известного термодинамического соотношения [5]

$$C_p = C_v(1 + 3G\alpha_L T). \quad (1)$$

Для этого использованы результаты измерения коэффициента линейного расширения  $\alpha_L$ , показанные на рис. 2.



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельной теплоемкости квазикристалла  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ . Темные точки — теплоемкость при постоянном давлении  $C_p(T)$ , светлые — теплоемкость при постоянном объеме  $C_v(T)$ . Сплошная линия показывает теплоемкость решетки в модели Дебая, штриховая — предел Дюлонга и Пти.



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициента линейного расширения.

Для параметра Грюнайзена принято значение  $G = 1.7$  согласно [6]. Результаты по  $C_v$  также представлены на рис. 1. Видно, что дилатационная поправка несколько ослабляет избыточный рост теплоемкости, но не устраняет его полностью. Таким образом, сам факт существования избыточной высокотемпературной теплоемкости в  $i$ -фазах подтвердился.

В металлических системах, как известно, единственным источником увеличения теплоемкости  $C_v(T)$  являются электроны проводимости. Согласно теории Зоммерфельда [5], этот вклад может быть существенным при высоких температурах из-за температурной зависимости химического потенциала в системах, в которых плотность электронных состояний является сильной функцией энергии. Величина этого вклада должна

зависеть от температуры по степенному закону  $T^3$ . Для проверки сказанного мы проанализировали функциональную зависимость разности между экспериментальной  $C_v(T)$  кривой и моделью Дебая. Из низкотемпературных экспериментов [3] для фазы  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  известно, что коэффициент Зоммерфельда в линейной по температуре электронной части теплоемкости составляет  $\gamma = 3 \cdot 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ , а температура Дебая  $\Theta_D = 510 \text{ K}$ . Этого достаточно для того, чтобы рассчитать фоновую составляющую  $C_{ph}$  теплоемкости в виде

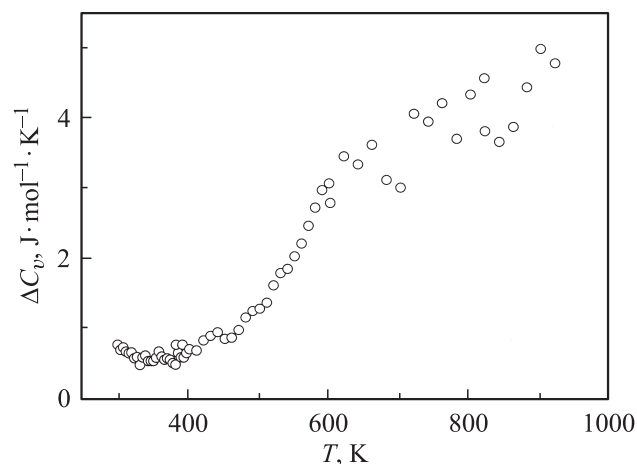
$$C_{ph} = 3RF_D(\Theta_D/T). \quad (2)$$

Здесь  $R$  является газовой постоянной, а  $F_D(\Theta_D/T)$  — функцией Дебая [5]. Результаты расчета показаны на рис. 1 сплошной линией. Разность между экспериментальной и расчетной  $C_v(T) = \gamma T + 3RF_D(\Theta_D/T)$  кривыми показана на рис. 3. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, нетрудно видеть, что отклонения от модели Дебая начинаются вблизи комнатной температуры. Температурная зависимость избыточной теплоемкости имеет знакопеременную кривизну и, следовательно, не является степенной функцией.

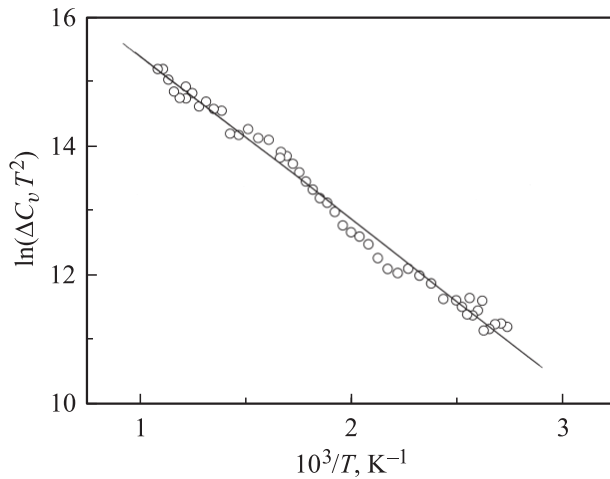
В поисках подходящего описания эксперимента мы обратили внимание на то, что термодинамически устойчивые  $i$ -фазы в сплавах алюминия с переходными металлами легко отнести к классу сильно нестехиометрических упорядоченных соединений. Теплоемкость таких соединений часто представляет собой суперпозицию дебаевского и эйнштейновского вкладов [7]. Мы проанализировали результаты рис. 3 в предположении, что избыточная теплоемкость в исследуемом интервале температур определяется выражением

$$\Delta C_V = R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp(-\Theta_E/T), \quad (3)$$

где  $\Theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна. К нашему удивлению, в координатах  $\ln(\Delta C_V T^2)$  от  $1/T$  обнаружилась вполне удовлетворительная линеаризация



**Рис. 3.** Температурная зависимость избыточной удельной теплоемкости фазы  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ .



**Рис. 4.** Аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна в режиме  $T \ll \Theta_E$ .

эксперимента. На рис. 4 это хорошо видно. Наблюдение вкладов типа (3) обычно означает, что колебательный спектр исследуемой фазы имеет локализованную оптическую моду. Такие моды возникают в упорядоченных системах, если массы компонентных атомов существенно неодинаковы. В исследованной фазе это может быть обеспечено тем, что в ближайшем окружении атомов Fe находятся только атомы Al [8]. Наблюдаемый вклад, будучи избыточным относительно закона Дюлонга и Пти, не может быть решеточным. Можно предположить, конечно, что мы неправильно учли ангармонизм решетки. Чтобы все приращение теплоемкости отнести за счет этого эффекта, необходимо положить  $G = 4$ , что мало вероятно. Если это электронный вклад, функциональная зависимость которого близка к зависимости Эйнштейна, то он должен быть существенно не металлического характера, т.е. связан с термической активацией носителей. Действительно, в исследованном интервале температур во многих  $i$ -фазах, в том числе в фазе  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ , наблюдается очень быстрый рост числа носителей заряда. Аппроксимация этого роста показательной функцией дает для энергии активации носителей величину  $\sim 0.3$  eV [4]. Из наклона прямой на рис. 4 характеристическая энергия возбуждений  $\Theta_E = 2500$  K, что не очень сильно отличается от энергии активации носителей. Вполне возможно, что избыточная теплоемкость  $i$ -фаз имеет электронное происхождение и свидетельствует о наличии в электронном спектре этих фаз локализованных электронов.

#### 4. Заключение

Таким образом, мы исследовали удельную теплоемкость и коэффициент линейного расширения икосаэдрической фазы  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  в интервале температур 300–920 K. Показано, что удельная теплоемкость при постоянном объеме этой фазы заметно превышает величину  $3R$  Дюлонга и Пти. Установлено, что избыточная

теплоемкость в исследованном интервале температур описывается функцией Эйнштейна с характерной энергией  $\Theta_E = 2500$  K. Предполагается, что это связано с электронной локализацией.

Авторы выражают благодарность С.М. Подгорных, В.Ю. Ирхину и М.И. Куркину за обсуждение результатов и полезные замечания.

#### Список литературы

- [1] C. Janot. Europhys. News **27**, 60 (1996).
- [2] K. Edagawa, K. Kajiyama. Mater. Sci. Eng. **294–296**, 646 (2000).
- [3] J.C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, H. Yang. J. Phys. I (France) **7**, 959 (1997).
- [4] А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина. Кристаллография **52**, 1032 (2007).
- [5] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Физматлит, М. (1963). 696 с.; Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. Изд-во технико-теорет. лит., М.–Л. (1949). 736 с.
- [6] K. Kajiyama, K. Edagawa, T. Suzuki. Phyl. Mag. Lett. **80**, 49 (2000).
- [7] А.И. Гусев. Нестихиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 855 с.
- [8] J. Padežnik Gomilšek, I. Arčon, A. Kodre, J. Dolinšek. Solid State Commun. **123**, 527 (2002).