

## Электрические, магнитные и тепловые свойства квазикристаллообразующих расплавов

А. Ф. Прекул<sup>◦</sup>, Н. И. Щеголихина<sup>◦</sup>, А. Б. Гайдученко<sup>∇◦</sup>, К. И. Грушевский<sup>□◦</sup>

<sup>◦</sup> Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

<sup>∇</sup> Институт реакторных материалов и технологий НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>□</sup> Уральский государственный педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 мая 2011 г.

После переработки 8 июля 2011 г.

Электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость и теплоемкость икосаэдрических фаз системы Al–Cu–Fe исследованы в области расплава. Показано, что отличительные особенности свойств однородного твердого состояния и корреляции между этими особенностями сохраняются в расплавах до температур на сотни градусов выше точки плавления. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ближний порядок и орбитальная гибридизация определяют механизм, формирующий электронный спектр и ультравысокорезистивное состояние квазикристаллов.

1. На протяжении многих лет обсуждаются процессы, формирующие электронный спектр высоко- и ультравысокорезистивных состояний в сплавах, все компоненты которых являются хорошими металлами. Икосаэдрические (i) фазы сплавов алюминия с переходными металлами являются яркими представителями этого класса веществ. В теории применительно к этим материалам рассматриваются два возможных механизма редуцирования металлических свойств: касание поверхностью Ферми границ зоны Бриллюэна и орбитальная гибридизация. Механизм “касания”, или механизм Джонса, предложенный впервые для объяснения термодинамической устойчивости фаз Юм–Розери, может реализовываться в кристаллах и квазикристаллах, где дифракционный спектр состоит из последовательности  $\delta$ -функций и отражает наличие дальнего порядка, периодического либо аperiodического. Как предполагается, в квазикристаллах большинство волновых векторов является векторами отражения. В результате кривая плотности состояний электронов проводимости деформируется: на уровне Ферми возникает глубокий провал (псевдощель). Механизм орбитальной гибридизации в силу химической природы межатомных взаимодействий более универсален. Он связан с ближним порядком и может реализовываться как в кристаллах, так и в аморфных твердых телах и в жидкостях (расплавах). По-существу, орбитальная гибридизация (ковалентные связи) означает распад трехмерной металлической системы. Как предполагается, в квазикристаллообразующих сплавах возникают устойчивые атомные конфигурации, являющи-

еся ловушками для изначально валентных электронов сплавляемых элементов [1–3].

От типичных металлов i-фазы отличаются в двух отношениях. Эти фазы обладают аномально низкой ( $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией носителей заряда в пределе низких температур, т.е. эффективная по сплаву валентность в основном состоянии  $e/a \sim 10^{-3}$ . Другое отличие состоит в ярко выраженном непостоянстве числа носителей заряда при конечных температурах. Концентрация термически индуцированных носителей заряда (ТИНЗ) возрастает с температурой очень быстро и на границе существования однородной i-фазы (около 1000 К) практически достигает величины атомной плотности вещества, т.е. средняя по сплаву валентность при высоких температурах  $e/a \sim 1$ . Согласно имеющимся экспериментальным данным, к опознавательным признакам электронов проводимости основного состояния i-фаз можно отнести малую, но конечную остаточную проводимость, температурно-независимый парамагнетизм Паули, линейный по температуре электронный вклад в теплоемкость, квантовые поправки в электросопротивление при температурах  $< 30 \text{ К}$ . К опознавательным признакам ТИНЗ во всем интервале твердого состояния можно отнести рост проводимости (отрицательный ТКС), рост парамагнитной восприимчивости, избыточной относительно парамагнетизма Паули, и электронную теплоемкость, избыточную относительно линейного по температуре вклада [4–6].

Эффекты дальнего и ближнего порядка можно, как известно, идентифицировать по влиянию агрегатного состояния вещества на эти эффекты. Мы провели исследование электросопротивления,

магнитной восприимчивости, удельной теплоемкости и плотности  $i$ -фаз с номинальным составом  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  и  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  в интервале температур 300–1700 К, что без малого на 500 К выше точки плавления (1280 К), с целью определить, какие из перечисленных “твердофазных” эффектов сохраняются, а какие исчезают в расплаве. В данном письме кратко сообщается об основных полученных результатах.

**2.** Исследования удельного электросопротивления произведены на установке бесконтактного измерения электросопротивления во вращающемся магнитном поле [7, 8] в атмосфере чистого гелия при давлении  $1.1 \cdot 10^5$  Па с шагом 10–20 К и изотермическими выдержками 5–10 мин при заданной температуре. Использовались молибденовый нагреватель и тигли из оксида алюминия. Вклад в систематическую погрешность, связанную с изменением линейных размеров образца, минимизировался геометрией образца. В согласии с [8] образец имел форму цилиндра с линейными размерами, удовлетворяющими соотношению высота/радиус  $h/r = 1.82$ – $2.02$ .

Типичные результаты измерений в режиме нагрева и в режиме охлаждения в окрестности точки плавления представлены на рис. 1. Основными достопримечательностями кривых, как видно, явля-

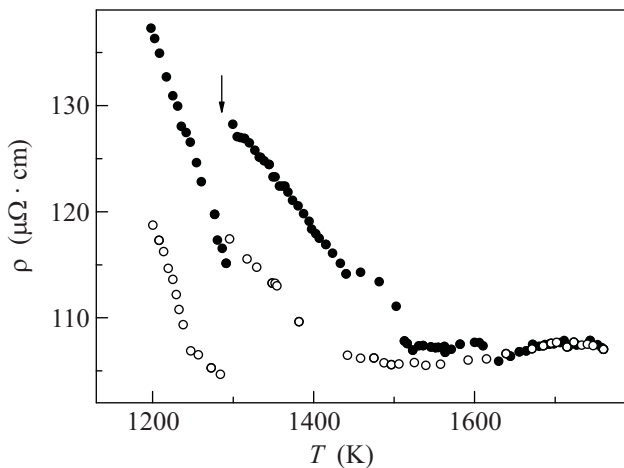


Рис. 1. Поведение электрического сопротивления при нагреве (темные точки) и охлаждении (светлые точки) сплава  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  в окрестности точки плавления (отмечена стрелкой) и над ней

ются отрицательный ТКС в интервале нескольких сотен градусов выше точки плавления и убывание ТКС по абсолютной величине с ростом температуры. Кривые нагрева и охлаждения не совпадают, очевидно, по той причине, что расплав не является простой жидкостью и микроструктура расплава ви-

доизменяется с температурой. По-видимому, по этой же причине убывание ТКС не является монотонным. Кривые  $\rho(T)$  провисают в районе 1500 К, однако при  $\sim 1700$  К на них вновь возникает небольшой максимум, так что в пределе высоких температур ТКС является весьма слабым, но отрицательным. В области фазовой неоднородности на кривой  $\rho(T)$  наблюдается провал, связанный с выделениями кристаллических фаз. При плавлении и, соответственно, исчезновении этих фаз электросопротивление системы вновь увеличивается.

**3.** Измерения магнитной восприимчивости выполнены по методу Фарадея при индукции магнитного поля 0.8 Т в атмосфере гелия при давлении  $1.1 \cdot 10^5$  Па с шагом 10–20 К и изотермических выдержках 3–5 мин при каждой температуре. Использовались графитовый нагреватель и тигли из окиси бериллия. Согласно [9], суммарная погрешность в определении абсолютных значений восприимчивости не превышает  $\pm 2\%$ .

Результаты измерений в области расплава представлены на рис. 2. Наблюдается довольно слож-

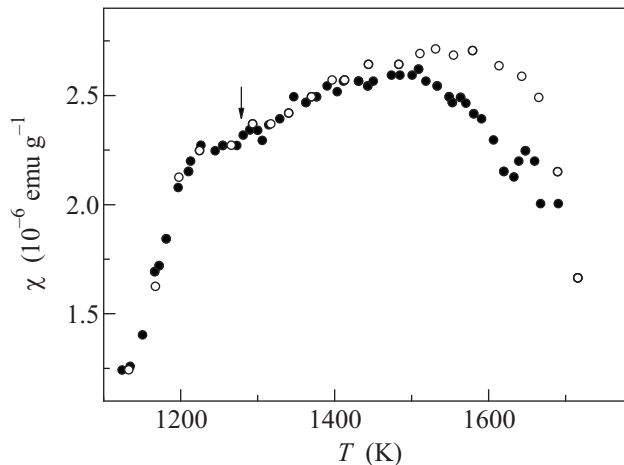


Рис. 2. Поведение магнитной восприимчивости при нагреве (темные точки) и охлаждении (светлые точки) сплава  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  в окрестности точки плавления (отмечена стрелкой) и над ней

ная зависимость парамагнитной восприимчивости. Восприимчивость возрастает на протяжении  $\sim 200$  К, проходит через максимум и уменьшается с ростом температуры вплоть до 1715 К (предельной температуры магнитного эксперимента). Кривые нагрева и охлаждения не совпадают. В отличие от кривых  $\rho(T)$ , наибольшие расхождения наблюдаются вдали от точки плавления.

**4.** Исследования температурной зависимости удельной теплоемкости при постоянном давлении,

$C_p(T)$ , произведены на установке типа Netzsch DSC 404 С с рабочим диапазоном 300–1650 К с использованием вставок из  $Al_2O_3$ . Теплоемкость измерялась на образцах в форме тонких пластинок весом от 40 до 100 мг при скорости изменения температуры 10–20 К/мин. С целью перевода  $C_p$  в  $C_v$  исследовано температурное поведение плотности методом проникающего гамма-излучения [10] с погрешностью не более 0.5%. Использовались танталовый нагреватель и тигли из окиси бериллия. Эксперимент проводили в режиме нагрева и последующего охлаждения образца при средней скорости изменения температуры 2 К/мин в атмосфере гелия высокой чистоты.

Результаты описанных измерений использованы для того, чтобы получить температурную зависимость удельной теплоемкости при постоянном объеме,  $C_v(T)$ , а затем избыточную теплоемкость относительно закона Дюлонга–Пти. Последняя определена как разность  $\Delta C_V(T) = C_V(T) - C_D - \gamma T$ . Здесь  $C_D$  – решеточная теплоемкость, рассчитанная в приближении модели Дебая,  $\gamma$  – коэффициент Зоммерфельда в теплоемкости электронов проводимости основного состояния. Согласно [6], для этих параметров принято  $\Theta_D = 509$  К,  $\gamma = 2.93 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>).

Конечный результат в виде кривой  $\Delta C_V(T)$  представлен на рис. 3 (в интервале измерений 300–1650 К,

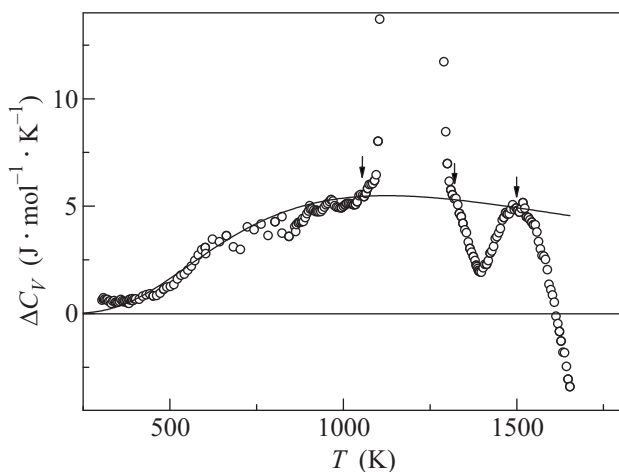


Рис. 3. Избыточная теплоемкость сплава  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . Стрелками отмечены реперы основной линии электронного вклада. Сплошная линия – аппроксимация основной линии вклада функцией Шоттки

т.е. в твердом состоянии и в расплаве). Только при совместном рассмотрении двух режимов удается восстановить истинную картину поведения избыточной теплоемкости в расплаве. Дело в том, что плавлению предшествуют фазовые превращения с участием  $i$ -фазы и кристаллических  $\lambda$ - и  $\beta$ -фаз [11, 12].

Они дают мощные эндотермические вклады в теплоемкость. С другой стороны, в расплаве происходят экзотермические реакции. Они являются менее мощными, но тем не менее заметно искажают основную линию поведения избыточной теплоемкости. В итоге в интервале температур 1050–1650 К удается установить лишь несколько реперов основной линии вклада, связанного с собственными возбуждениями системы. На рис. 3 эти реперы отмечены стрелками. Таким образом, вырисовывается следующая 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 широкий максимум при  $\sim 1200$  К. В интервале 1300–1650 К кривая довольно медленно спадает. В описанной картине легко угадывается теплоемкость типа Шоттки [13]. Сплошная линия на рис. 3 показывает соответствующую аппроксимацию эксперимента.

Таковы вкратце результаты измерений и их обработки. Перейдем к оценке этих результатов.

5. Несмотря на ряд осложняющих обстоятельств, нельзя не увидеть главного. В квазикристаллообразующих сплавах при температурах выше точки плавления наблюдаются отрицательный ТКС, рост парамагнетизма и избыточная теплоемкость. Можно убедиться также, что эффекты в расплаве по своему происхождению тождественны эффектам в твердом состоянии.

Как отмечалось выше, твердофазные эффекты имеют один источник – ТИНЗ. Прямым следствием этого является хорошо скоординированное поведение трех параметров, линейно связанных с числом возбуждений: приращения проводимости  $\Delta\sigma$ , приращения магнитной восприимчивости  $\Delta\chi$  (точнее, произведения  $\chi T$ ) и приращения внутренней энергии системы  $\Delta U = \int \Delta C_V dT$ , в заданном интервале температур [5]. Результаты соответствующего анализа в расплаве представлены на рис. 4. Координация, причем довольно хорошая, наблюдается в интервале 250–300 К выше точки плавления. Расхождения в пределе высоких температур могут быть связаны с влиянием экзотермических реакций либо с окислением расплава в процессе эксперимента.

Таким образом, можно констатировать, что опознавательные эффекты твердого состояния  $i$ -фаз нечувствительны к изменению агрегатного состояния вещества. В общем случае эти эффекты могут быть связаны либо с беспорядком (отсутствие трансляций), либо с ближним порядком. Из экспериментальных исследований плотности, поверхностного натяжения и вязкости [14], исследований микрострук-

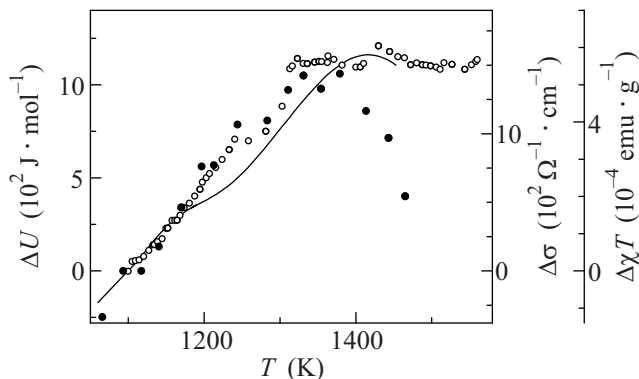


Рис. 4. Температурные зависимости приращений внутренней энергии  $\Delta U$  (сплошная линия), магнитной характеристики  $\Delta\chi T$  (темные точки) и проводимости  $\Delta\sigma$  (светлые точки) в области расплава

туры посредством нейтронной и рентгеновской дифракции [15], и наконец, исследований структурного динамического фактора посредством неупругого рассеяния рентгеновских лучей [16] известно, что квазикристаллообразующие расплавы не являются простыми жидкостями. Икосаэдрические кластеры образуются и выживают при температурах, заметно превышающих точку плавления вещества. Резонно заключить, что отличительные свойства квазикристаллов и процессы, формирующие электронный спектр квазикристаллов, так или иначе связаны с икосаэдрическим ближним порядком.

Сделанный вывод основан исключительно на эмпирических корреляциях между электрическими, магнитными и тепловыми эффектами в твердом состоянии и в расплаве и не зависит от каких-либо модельных предположений. Поэтому он не затрагивает вопроса о том, что происходит с изначально валентными электронами сплавляемых металлов. Между тем в ходе обработки экспериментальных данных было сделано наблюдение, которое проливает свет на этот вопрос.

Речь идет о том, что избыточная теплоемкость имеет вид тепловой аномалии Шоттки. Это может быть прямым доказательством того, что ТИНЗ и все обсуждаемые эффекты имеют активационную природу. Аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Шоттки на рис. 3 соответствует параметру активации 2700 К. Характерную энергию активации в принципе можно определить из анализа любого из изученных свойств. Для всех них она должна быть одинакова. В качестве примера на рис. 5 мы показываем проводимость фазы  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ , полученную 4-контактным методом на постоянном токе. (Твердофазные измерения проводимости бесконтактным

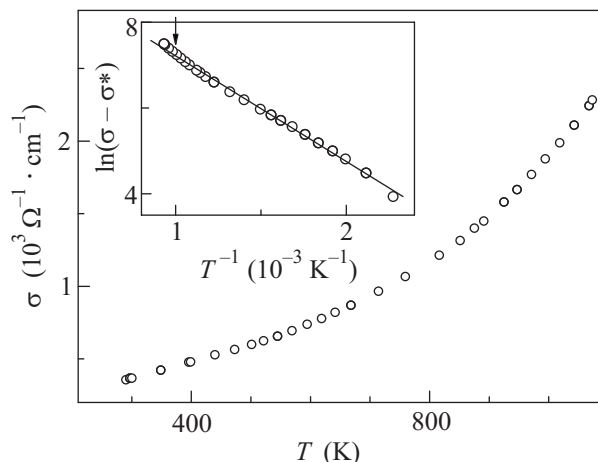


Рис. 5. Проводимость сплава  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  в интервале 290–1070 К и ее описание показательной функцией с энергией активации 2500 К (вставка). Стрелкой отмечена нижняя граница области фазового расслоения

методом в силу невысокой точности малопригодны для подобных оценок.) Линеаризация этих данных в координатах  $\ln(\sigma - \sigma^*)$  и  $1/T$  (где  $\sigma^*$  – подгоночный параметр линеаризации) дает параметр активации 2500 К. Заметим, что оценки параметра активации из поведения проводимости и магнитной восприимчивости в рамках полупроводниковой модели, произведенные ранее [17], дали величину 2700 К. Близость оценок показывает, что активационная природа обсуждаемых эффектов вполне реальна.

По-существу мы получили два независимых вывода: о доминирующей роли икосаэдрического ближнего порядка и об активационном механизме отличительных свойств i-фаз. Нам представляется возможным совместить эти два вывода в рамках сценария с устойчивыми атомными конфигурациями, играющими роль электронных ловушек. Это наш главный вывод и предмет настоящего сообщения.

В заключение отметим необходимость дополнительного экспериментального исследования того факта, что избыточная электронная теплоемкость подобна аномалии Шоттки. Это обстоятельство может стать ключевым для понимания электронного строения квазикристаллов. Если исходить из традиционного понимания этой аномалии, то специфически для электронного спектра квазикристаллов должны быть локализованные электронные состояния типа двухуровневых систем. Теоретического обоснования этому в настоящее время, по-видимому, нет.

Работа выполнена по проекту РФФИ # 10-02-00602-а.

1. U. Mizutani, M. Inukai, and H. Sato, *Phil. Mag.* **91**, 19-21, 2536 (2011).
2. C. Janot and M. de Boissieu, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1674 (1994).
3. В. Ф. Гантмахер, *УФН* **172**, 1283 (2002).
4. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, *Кристаллография* **52**, 1032 (2007).
5. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, С. З. Назарова и др., *ФММ* **108**, 128 (2009).
6. А. Ф. Прекул, Е. В. Шалаева, Н. И. Щеголихина, *ФТТ* **52**, 1675 (2010).
7. А. Р. Регель, *Журнал неорг. химии* **1**, 1271 (1956).
8. Л. В. Говорухин, В. Ф. Федоров, Межвузовский сб. *Физические свойства металлов и сплавов*, Свердловск: УПИ, 1983, С. 121–126.
9. V. E. Sidorov, B. P. Goltyakov, and L. D. Son, *The Equipment for Magnetic Susceptibility Measurements*, Abstract of IMECO 95, Praha, 1995, P. 36.
10. В. В. Макеев, Е. Л. Демина, П. С. Попель, *ТВТ* **27**, 889 (1989).
11. F. Faudot, *Ann. Chim. Fr.* **18**, 445 (1993).
12. L. M. Zhang and R. Luck, *Phil. Mag.* **86**, 329 (2006).
13. W. H. Keesom and N. Pearlman, in *Handbook der Physik*, Bd. 14–15, Springer-Verlag, 1956 (перевод: П. Кеезом, Н. Пирлман, В кн.: *Физика низких температур*, Под ред. А. И. Шальникова, М.: ИИЛ, 1959, С. 315).
14. R. Ishikawa, T. Ishikawa, J. T. Okada et al., *Phil. Mag.* **87**, 2965 (2007).
15. V. Simonet, F. Hippert, M. Audier et al., *Phys. Rev. B* **65**, 024203 (2001).
16. J. T. Okada, M. Inui, D. Ishikawa et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **18** L613 (2006).
17. A. F. Prekul, N. Y. Kuzmin, and N. I. Shchegolikhina, *Mater. Sci. Eng. A* **294–296**, 527 (2000).