

# Закон Грюнайзена и особенности электронных возбуждений в квазикристаллах

А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина, С.М. Подгорных

Институт физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия  
E-mail: prekul@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2009 г.

Экспериментально проверен закон Грюнайзена, устанавливающий подобие температурных зависимостей решеточной удельной теплоемкости при постоянном объеме и коэффициента теплового расширения, для икосаэдрической фазы  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . Измерены удельная теплоемкость  $C_p(T)$  и температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha_L(T)$  в интервале температур 1,8–400 К. Определено, что в области температур 200–400 К закон Грюнайзена выполняется вполне удовлетворительно. При более низких температурах обнаружены существенные отклонения от этого закона, связанные с наличием «избыточной» теплоемкости типа аномалии Шоттки. Показано, что этот вклад имеет электронное происхождение.

Експериментально перевірено закон Грюнайзена, який встановлює подібність температурних залежностей ґраткової питомої теплоємності при постійному об'ємі та коефіцієнта теплового розширення, для ікосаедричної фази  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . Обміряно питому теплоємність  $C_p(T)$  та температурний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha_L(T)$  у інтервалі температур 1,8–400 К. Визначено, що в області температур 200–400 К закон Грюнайзена виконується цілком задовільно. При більш низьких температурах виявлено істотні відхилення від цього закону, які пов'язані з наявністю «надлишкової» теплоємності типу аномалії Шоттки. Показано, що цей внесок має електронне походження.

PACS: 65.40.–b Тепловые свойства кристаллов;  
65.40.Ва Теплоемкость;  
71.23.Ft Квазикристаллы;  
75.20.En Металлы и сплавы.

Ключевые слова: квазикристаллы, электронная теплоемкость, эффект Шоттки.

## 1. Введение

Икосаэдрические (*i*-) фазы в сплавах алюминия с переходными металлами, как известно, являются материалами с новым типом дальнего аperiodического порядка и необычными электронными свойствами, понимание которых выходит за рамки существующих моделей электронной структуры [1]. Следовательно, поиск элементарных возбуждений, отличающих квазикристаллы от других типов твердых тел, в первую очередь металлов, остается актуальной задачей экспериментальных исследований. Поэтому большой интерес вызывает явление «избыточной» теплоемкости, обнаруживаемое при обработке экспериментальных калориметрических данных в модели Дебая. Дополнительный вклад, имеющий вид кривой с максимумом, является весьма ощутимым по величине, но

трудно интерпретируемым [2]. Мы решили несколько видоизменить методологию исследования с тем, чтобы решеточный вклад оценивать не в приближении модели Дебая, а в приближении закона Грюнайзена, предполагающего подобие температурных зависимостей решеточной удельной теплоемкости диэлектриков при постоянном объеме и коэффициента теплового расширения  $\alpha_L(T)$  [3].

Для проведения тепловых и дилатационных измерений выбрана икосаэдрическая фаза  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . Среди термодинамически устойчивых квазикристаллов высокого структурного качества система Al–Cu–Fe считается наиболее подходящей для изучения элементарных возбуждений [4]. Электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства фазы  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  весьма подробно изучены нами ранее в

интервале 2–1200 К [5]. Наконец, для  $i$ -фаз близкого состава в литературе имеются сведения о температурной зависимости объемного модуля упругости [6,7].

### 2. Приготовление и аттестация образцов

Детали приготовления и структурной аттестации материала описаны ранее в [5,8]. Использованы образцы размером 0,2×2×2 мм для измерения теплоемкости релаксационным методом на установке *PPMS* фирмы *Quantum Design* и 4×4×15 мм для измерения коэффициента линейного расширения на емкостном dilatометре. Измерения выполнены в интервале температур 1,8–400 К.

### 3. Основной результат и его обсуждение

Для получения решеточного вклада в теплоемкость мы перевели измеренные  $C_P$  в  $C_V$  и вычли электронную составляющую теплоемкости  $\gamma T$ , связанную с наличием свободных носителей заряда. Для этого использовано известное термодинамическое соотношение  $C_V = C_P - 9VK\alpha_L^2 T$ , где  $V$  — молярный объем и  $K$  — объемный модуль упругости. Коэффициент  $\gamma$  получен из описания теплоемкости в интервале 1,8–6 К в акустическом приближении модели Дебая  $C_V = \gamma T + \beta T^3$  [9].

В соответствии с законом Грюнайзена построена зависимость отношения  $(C_V - \gamma T)/\alpha_L$  от температуры (рис. 1). Видно, что в области температур 220–400 К закон Грюнайзена выполняется вполне удовлетворительно. Коэффициент пропорциональности с учетом максимального разброса точек в этом интервале можно положить равным  $(1,62 \pm 0,02)$  Дж/моль и с этой точностью считать константой. При температурах ниже 200 К закон Грюнайзена нарушается. Кривая, как видно, довольно быстро возрастает с уменьшением

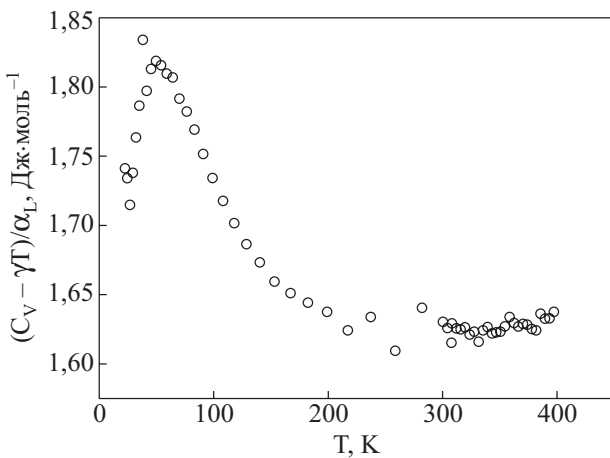


Рис. 1. Температурная зависимость  $(C_V - \gamma T)/\alpha_L$ .

температуры, проходит максимум и еще быстрее снижается. Видно, что коэффициент пропорциональности в соотношении  $(C_V - \gamma T)/\alpha_L$  в пределе низких температур стремится к величине, характерной для интервала 220–400 К.

Очевидно, что если зависимость  $\alpha_L(T)$  правильно отражает поведение решеточной теплоемкости, то экспериментально определенная величина  $(C_V - \gamma T)$  содержит некий дополнительный вклад. Для качественной оценки вида этого вклада принято, что решеточная составляющая по Грюнайзену во всем интервале температур

$$C_V^G(T) = 1,6\alpha_L(T).$$

Полученный дополнительный вклад  $C_{\text{exc}} = C_V(T) - \gamma T - C_V^G(T)$  показан на рис. 2.

Дополнительная теплоемкость, как видно, имеет вид кривой с максимумом. Кривая резко возрастает в области низких температур и асимптотически приближается к нулю в области высоких температур. Такое поведение теплоемкости не характерно для систем с непрерывным энергетическим спектром, даже если это спектр со щелью [10]. Кривая  $C_{\text{exc}}$  напоминает, скорее, тепловую аномалию Шоттки в простейшей системе двух дискретных уровней, разнесенных по энергии на  $\delta E$  [11,12].

Обычно в калориметрии твердых тел рассматривают тепловые аномалии Шоттки в случае, когда исходная экспериментальная кривая  $C_P(T)$  имеет особенность типа максимума [12]. Наша кривая такой особенности не имеет. Поэтому сходство кривой  $C_{\text{exc}}$  с аномалией Шоттки вряд ли заслуживало особого интереса, если бы не следующее обстоятельство.

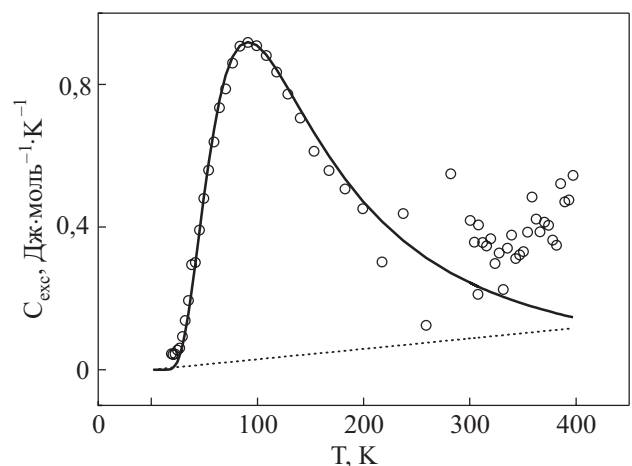


Рис. 2. Дополнительный электронный вклад в удельную теплоемкость икосаэдрической фазы  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (O). Вклад функции Шоттки (—), вклад  $\gamma T$  (.....).

В работе [5] нами были выполнены детальные исследования корреляций между электрическими, магнитными и гальваномагнитными свойствами фазы  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . Показано, что наблюдаемые в  $i$ -фазах термические эффекты не связаны с наличием в системе свободных носителей заряда. Они определяются термически активированными носителями, подобно тому, как это имеет место в собственных полупроводниках и диэлектриках. Оценки показали, что интенсивность активации очень высока. При комнатной температуре концентрация активированных носителей составляет величину около  $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . При этом характерная энергия активации  $\Delta E \sim 20 \text{ мэВ}$ .

Согласно этим данным, квазикристаллы не относятся к металлическим системам с постоянным числом носителей заряда, для которых учет электронной теплоемкости исчерпывается вкладом типа  $\gamma T$ . В квазикристаллах должен существовать дополнительный электронный вклад порогового типа, связанный с наличием огромного количества термически индуцированных носителей. Качественно вклад типа Шоттки вполне соответствует этому требованию. Поэтому мы провели анализ кривой  $C_{\text{exc}}(T)$  в модели Шоттки, где теплоемкость имеет вид [12]

$$C_{\text{Sch}} = N_0 k_B \frac{(\delta E / k_B T)^2 \exp(\delta E / k_B T)}{(1 + \exp(\delta E / k_B T))^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\delta E$  — энергия расщепления уровней,  $N_0$  — число частиц на нижнем (невозбужденном) уровне при  $T = 0 \text{ К}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Эта функция, как известно, имеет максимум, равный  $0,43 N_0 k_B$  при  $T = 0,416 \delta E$  [12]. В эксперименте  $T_{\text{max}} = 91 \text{ К}$  и  $C_{\text{exc}}(T_{\text{max}}) = 0,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Отсюда легко получить, что  $\delta E = 218 \text{ К}$  (19 мэВ) и  $N_0 k_B = 2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Рассчитанная по (1) кривая с использованием этих параметров показана на рис. 2 сплошной линией.

Видно, что функция Шоттки правильно отражает основные особенности дополнительного вклада в теплоемкость. Видно также, что численная оценка параметра расщепления уровней  $\delta E = 218 \text{ К}$  (19 мэВ) из тепловых свойств прекрасно согласуется с вышеприведенной оценкой  $\Delta E \sim 20 \text{ мэВ}$  из свойств электронного транспорта.

Сравнить интенсивности активированных переходов из тепловых и из кинетических свойств нетрудно. Число возбуждений в модели Шоттки определяется формулой [10]

$$N(T) = \frac{N_0}{1 + \exp(\delta E / k_B T)}. \quad (2)$$

Из вышеприведенной величины  $N_0 k_B = 2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $N_0 = 1,4 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ . Отсюда при  $T = 300 \text{ К}$  число

возбуждений  $N_{300} = 5 \cdot 10^{22} \text{ моль}^{-1}$ , или  $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , вполне сравнимое с приведенной выше величиной  $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

На наш взгляд получена достаточно убедительная аргументация о том, что в теплоемкости  $i$ -фаз системы  $Al-Cu-Fe$  помимо традиционного для металлов электронного вклада  $\gamma T$  существует электронный вклад типа Шоттки. В рамках традиционного понимания природы этой аномалии это означает, что в окрестности уровня Ферми  $i$ -фаз имеются дискретные электронные уровни. Возможно, именно это обстоятельство отличает квазикристаллы от традиционных металлических систем с псевдощелью на уровне Ферми.

Авторы благодарят В.И. Окулова за постоянный интерес к настоящей работе, обсуждение результатов и полезные замечания.

1. C. Janot, *Europhys. News* **27**, 60 (1996).
2. A. Inaba, H. Takakura, An-Pang Tsai, I.R. Fisher, and P.C. Canfield, *Mater. Sci. Eng.* **294–296**, 723 (2000).
3. М. Борн, М. Гепперт-Мейер, *Теория твердого тела*, ГИИТЛ, Ленинград–Москва (1938).
4. J.C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, and H. Yang, *J. Phys. I France* **7**, 959 (1997).
5. А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина, *Кристаллография* **52**, 1032 (2007).
6. J.J. Wanderwal, P. Zhao, and D. Walton, *Phys. Rev.* **B46**, 501 (1992).
7. K. Tanaka, Y. Mitarai, and M. Koiwa, *Philos. Mag.* **A73**, 1715 (1996).
8. А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина, И.В. Шалаева, *ФММ* **106**, 160 (2008).
9. F. Zeitz, *The Modern Theory of Solids*, NY (1940); R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, Inc. NY (1972).
10. A. Sommerfeld and H. Bethe, *Electronen Theorie der Metalle*, Springer, Berlin (1933).
11. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Физматгиз, Москва (1963).
12. W.H. Keesom and N. Pearlman, in: *Handbook der Physik*, Bd. 14-15, Springer-Verlag (1956).

### Gruneisen law and peculiarities of electronic excitations in quasicrystals

A.F. Prekul, N.I. Shchegolikhina,  
and S.M. Podgornykh

The Gruneisen law which asserts the similarity of the temperature dependences of lattice specific heat at constant volume and of linear thermal expansion coefficient  $\alpha_L(T)$  is examined experimentally on icosahedral  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  phase. For this purpose of specific heat  $C_P(T)$  and  $\alpha_L(T)$  were measured at the temperatures ranged from 1.8 to 400 K.

It is found that the Gruneisen law is quite adequate in the temperature range 200–400 K. At lower temperatures there occur essential deviations from the Gruneisen law due to the Schottky-like excess heat capacity. It is argued that this contribution has an electronic origin.

PACS: **65.41.–b** Thermal properties of crystalline solids;  
65.40.Ba Heat capacity;  
71.23.Ft Quasicrystals;  
75.20.En Metals and alloys.

Keywords: quasicrystals, electronic heat capacity, Schottky effect.