

Лобанова Александра Валериевна

**ПОЛУЧЕНИЕ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ И  
ДЕКАГОНАЛЬНЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ  
Al-Cu-Fe и Al-Co-Ni И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Специальность 01.04.07. – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва, 2010

**Работа выполнена в ФГОУ ВПО «Национальный  
Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», г. Москва**

Научный руководитель: доктор физико-математических  
наук, профессор Ю.Х. Векилов

Научный консультант: с.н.с., к.т.н. Д.А. Шулятев

**Официальные оппоненты:**

1. доктор физико-математических наук А.М. Ионов (ИФТТ РАН)
2. кандидат технических наук, доцент Ю.А. Абузин (МИСиС)

**Ведущая организация:**

Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН

Защита состоится 4 марта 2010 г. в 15<sup>30</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ МИСиС по

адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, ауд 436.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ МИСиС

Автореферат разослан " " 2010 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

 С.И. Мухин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Открытые в 1984 году квазикристаллы представляют собой объекты, имеющие аperiодический дальний атомный порядок и симметрию, запрещенную для периодических систем. Это приводит к своеобразным свойствам этих объектов. Электросопротивление квазикристаллов меньше, чем у диэлектриков и легированных полупроводников, но выше, чем у металлов и у соответствующих периодических аппроксимант,  $\rho(4.2 \text{ K})$  меняется в пределах от  $70 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  (i-AlMgCu) до  $2 \cdot 10^6 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  (i-AlPdRe), с ростом температуры электросопротивление уменьшается ( $d\rho/dT < 0$ ). Для квазикристаллов характерны высокая твердость ( $HV \sim 5\text{-}10 \text{ ГПА}$ ), низкий коэффициент поверхностного натяжения (сравнимый с тефлоном), низкая поверхностная энергия  $\sim 28 \text{ мДж/м}^2$  обуславливающая низкий коэффициент трения, высокая каталитическая активность. Особенности свойств квазикристаллов определяются аperiодическим дальним порядком и локальным атомным строением. Помимо выше перечисленных, существует много других интересных свойств, сочетание которых делает чрезвычайно перспективным использование квазикристаллов в технике.

В настоящее время хорошо известно о существенных отличиях электронных свойств квазикристаллов и свойств возбуждений квазикристаллической решетки от аналогичных свойств, как периодически упорядоченных кристаллов, так и веществ в аморфном состоянии. Большинство работ по этой тематике посвящено исследованию свойств квазикристаллов при низких (от 4 до 300 K) температурах. Между тем, принципиальные отличия свойств электронных и решеточных возбуждений в квазикристаллах с одной стороны и в периодических кристаллах и аморфных веществах с другой стороны, следует ожидать и в сравнительно мало исследованной области более высоких температур, превышающих

температуру Дебая,  $T > \theta_D$  ( $\theta_D \sim 600$  К для системы Al-Cu-Fe), вплоть до температуры плавления или перитектического разложения. Исследования в этой области температур являются актуальными, поскольку здесь могут качественно меняться электронные и тепловые свойства квазикристаллов и наблюдаться ряд эффектов отличных от металлического поведения.

Квазикристаллы образуются во многих системах простых и переходных металлов. Среди них можно выделить группу квазикристаллических сплавов на основе алюминия, которая перспективна для возможных практических применений. К тому же они относительно недороги, нетоксичны и биосовместимы. Для квазикристаллов характерна исключительная фазовая и структурная чувствительность электро- и теплофизических и магнитных свойств. В связи с этим является актуальной задача воспроизводимого получения квазикристаллов на основе алюминия для исследования их транспортных, термодинамических и магнитных свойств выше температуры Дебая. Решению этих фундаментальных и практических вопросов и посвящено данное исследование, что делает его результаты актуальными.

### Цель работы

Целью данной диссертационной работы являлось получение икосаэдрических и декагональных образцов в системах Al-Cu-Fe и Al-Co-Ni и исследование их транспортных, термодинамических и магнитных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методы кристаллизации из жидкой фазы и твердофазного синтеза для получения образцов системы Al-Cu-Fe

соответствующих области существования стабильной икосаэдрической фазы, обеспечивающих воспроизводимость их свойств.

2. Получить декагональные квазикристаллы Al-Co-Ni методом бестигельной зонной плавки.

3. Изучить транспортные и термодинамические свойства икосаэдрических Al-Cu-Fe и декагональных Al-Co-Ni квазикристаллов при высоких (выше температуры Дебая) и низких температурах.

4. Исследовать диа- и парамагнитный вклады в зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля квазикристаллов.

### Научная новизна

В диссертационной работе получены следующие новые результаты:

1. Впервые получены методом твердофазного синтеза и кристаллизацией из расплава монокристаллические образцы в системе Al-Cu-Fe для исследования транспортных, термодинамических и магнитных свойств.

2. Исследован электронный и тепловой транспорт в икосаэдрических и декагональных квазикристаллах при температурах выше температуры Дебая ( $T > 600$  K). Показано, что особенности поведения высокотемпературной теплоемкости квазикристаллов связаны с электронным вкладом. При увеличении температуры число Лоренца в квазикристаллах стремится к значению, получаемому в классической теории Зоммерфельда, т.е. квазикристаллы становятся более «металлическими».

3. Исследованы магнитные свойства декагональных квазикристаллов Al-Co-Ni, полученных методом бестигельной зонной плавки, в диапазоне температур 5 – 300 K в полях до 10000 Э. Появление диа- и парамагнитного вкладов в магнитную восприимчивость объясняется особенностями электронного спектра квазикристаллов.

### Практическая значимость работы

Разработаны методы твердофазного синтеза и кристаллизации из расплава, которыми получены монокристаллические образцы в системе Al-Cu-Fe. Декагональные квазикристаллы в системе Al-Co-Ni получены методом бестигельной зонной плавки. Полученные образцы использовали для исследования транспортных, термодинамических и магнитных свойств.

Получены новые данные о поведении электронных, тепловых и магнитных свойств икосаэдрических и декагональных квазикристаллов, которые позволяют понять природу транспортных, термодинамических и магнитных свойств квазикристаллов, например, зависимость электропроводности от дефектности. На основании исследований теплоемкости икосаэдрических и декагональных образцов показано, что рост теплоемкости при температурах, выше температуры Дебая, до значений  $35 \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  связан с электронным вкладом в теплоемкость. Исследования зависимостей электропроводности и теплопроводности икосаэдрических квазикристаллов показывают, что число Лоренца, определяемое соотношением Видемана-Франца  $\chi/\sigma = LT$  при температурах выше температуры Дебая, стремится к  $2,5 \cdot 10^{-8} [\text{Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}]$  (при 1100 К), что близко к классическому значению числа Лоренца в металлах ( $2,44 \cdot 10^{-8} [\text{Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}]$ ), предсказываемому теорией Зоммерфельда. Проведены исследования диамагнитных свойств декагональных квазикристаллов Al-Co-Ni в полях 0 - 10000 Э в диапазоне температур 5 - 300 К. Обнаружены диа- и парамагнитный вклады в зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля квазикристаллов. Наблюдающийся небольшой ферромагнитный гистерезис связан с формированием ферромагнитных кластеров. Проведенные исследования позволяют понять природу диа- и парамагнетизма в квазикристаллах.

### Апробация работы

Основные результаты работы доложены на следующих конференциях:

1. II Всероссийское совещание по квазикристаллам, Июнь 8-9, 2006, РНЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия.
2. European conference Junior Euromat 2006 . September 4 – 8, 2006, Lausanne, Switzerland
3. Quasicrystals. The Silver Jubilee, October 14 - 19, 2007, Tel Aviv, Israel.
4. 10<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals (ICQ10), July 6-11, 2008, Zürich, Switzerland.
5. The 5<sup>th</sup> Asian International Workshop on Quasicrystals (AIWQ5), June 1-4, 2009, Tokyo, Japan.

А также на студенческих конференциях МИСиС 2005, 2006 г.г., научных семинарах кафедры теоретической физики.

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех частей, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на страницах машинописного текста, включая рисунков, таблиц и библиографию из наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В разделе «Общая характеристика работы» показана актуальность диссертационной работы, сформулирована цель работы, а также представлены научная новизна, практическая значимость работы и апробация.

В первой главе «АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ» дано понятие квазикристаллов и аппроксимант, их классификация. Рассмотрены примеры одномерного идеального квазикристалла, описываемого последовательностью Фибоначчи, двумерного квазикристалла (паркет Пенроуза) и трехмерного обобщения паркета Пенроуза (сеть Аммана-Маккея). Приведены данные о тепловых и транспортных свойствах квазикристаллов при низких и высоких (выше температуры Дебая) температурах. Рассмотрены структуры формирования икосаэдрической и декагональной фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Co-Ni. Проведен сравнительный анализ методов получения квазикристаллических образцов. Обсуждаются электронные, транспортные и магнитные свойства квазикристаллов.

Вторая глава «ПОЛУЧЕНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ» посвящена получению икосаэдрических и декагональных образцов. Икосаэдрические образцы в системе Al-Cu-Fe получали двумя методами – кристаллизацией из жидкой фазы и с помощью твердофазного синтеза. Декагональные образцы в системе Al-Co-Ni получали методом бестигельной зонной плавки.

При кристаллизации из жидкой фазы использовали двухстадийный процесс термообработки: плавление заготовок заданного состава ( $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ ,  $\text{Al}_{63}\text{Fe}_{13}\text{Cu}_{24}$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ) в инертной атмосфере аргона с последующим охлаждением; гомогенизирующий отжиг при 750 °С.

Предварительные эксперименты показали, что при увеличении температуры расплава более 1090 °С и времени выдержки расплава более 2 ч



содержание икосаэдрической фазы в получаемых образцах снижается. Это объясняется испарением Al из расплава, что приводит к смещению состава расплава из области гомогенности и многофазной кристаллизации.

В результате двухстадийной термообработки получили серию однофазных (см. Рис.1) квазикристаллических образцов цилиндрической формы диаметром 4 – 8 мм и толщиной от 2 до 6 мм.

Исследование микроструктуры образцов показало, что они состоят из сросшихся пластин толщиной 0.1-0.2 мм и площадью до 20-30 мм<sup>2</sup> (Рис. 2).

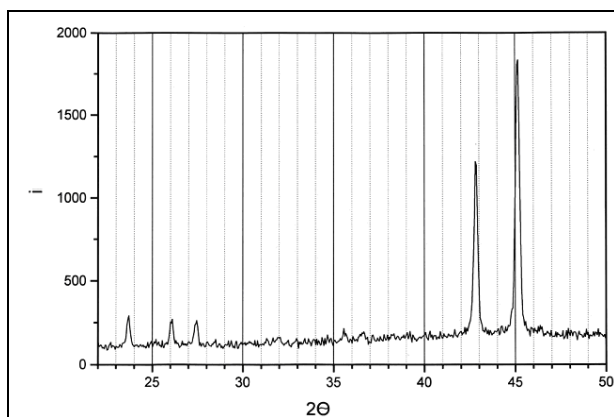


Рисунок 1 - Рентгенограмма образца i-Al-Cu-Fe после отжига

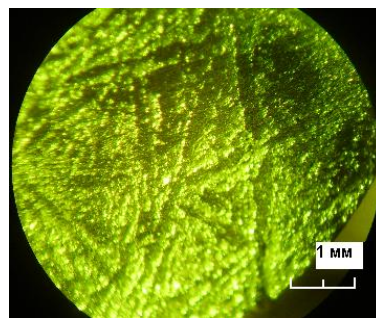
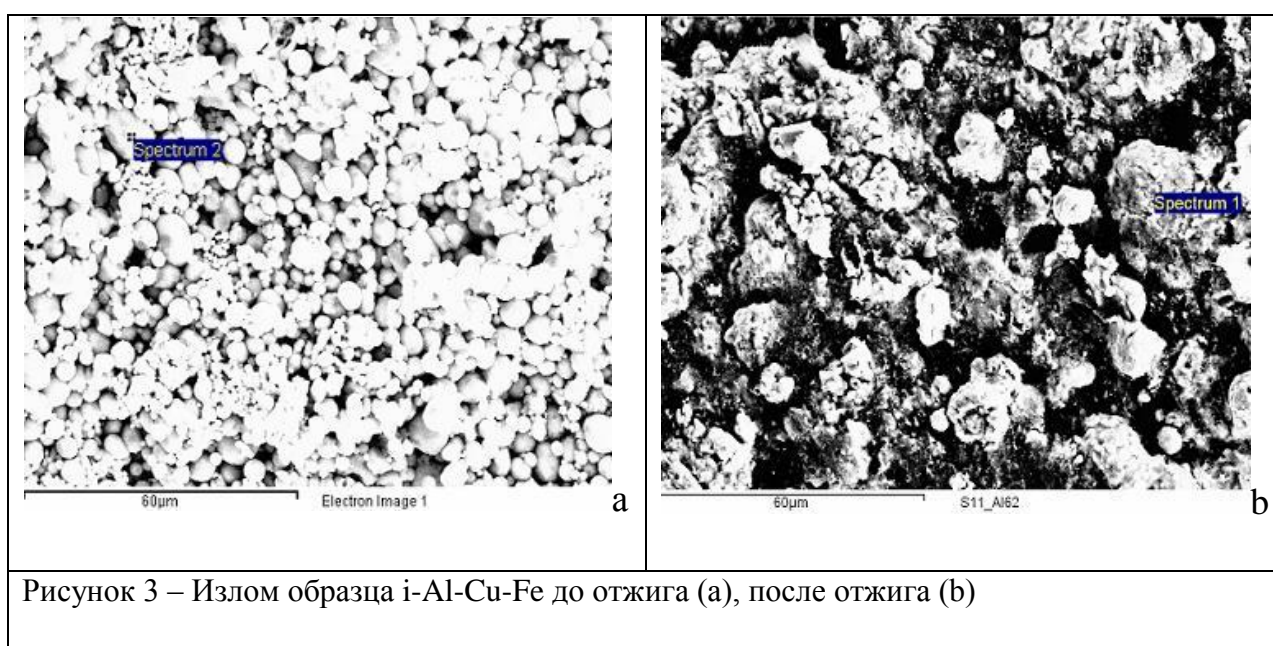


Рисунок 2 - Фотография шлифа после травления образца i-Al-Cu-Fe

Эксперименты по твердофазному синтезу проводились на образцах исходных составов  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ ,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$  и  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ . Методом твердофазного синтеза при температурах 550, 600, 650, 700 и 750 °C были получены квазикристаллические образцы для исследований диаметром 7-10 мм и толщиной 5 – 10 мм.

Исследования результатов рентгенофазового анализа показывают, что после отжига при 650 °C в течение 2- 20 ч в образцах присутствует икосаэдрическая  $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , кубическая  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$  и моноклинная  $\lambda$ -

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  фазы. При увеличении времени отжига, интенсивности пиков соответствующих  $\beta$  и  $\lambda$  фазам уменьшаются, а интенсивность пиков  $i$  фазы – увеличивается. Микроструктура образца (Рис.3) до отжига состоит из частиц сферической формы диаметром до 10 мкм. В результате отжига при 650 °С в течении 10 ч максимальный размер частиц существенно увеличивается, достигая 30-40 мкм. При этом наряду с крупными частицами присутствуют и более мелкие, диаметром менее 10 мкм. Состав крупных и средних частиц близок к составу икосаэдрической фазы  $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , составы мелких частиц соответствуют составам  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$  и  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  фаз. Этот факт показывает, что формирование и рост  $i$ -фазы в ходе отжига идет за счет растворения  $\beta$  и  $\lambda$  фаз, образовавшихся на начальной стадии отжига. Максимальная концентрация икосаэдрической фазы в образце зависит от состава, температуры и времени термообработки.



Поликристаллические декагональные квазикристаллы цилиндрической формы длиной 50-60 мм и сечением около 100 мм<sup>2</sup> были получены методом аргонно-дуговой плавки на медном поду. Эти образцы использовали в

качестве заготовок для получения декагональных квазикристаллов методом бестигельной зонной плавки (БЗП). В этом методе расплав не контактирует с тиглем, что позволяет избежать загрязнения кристаллов материалом тигля. Рост осуществлялся в потоке аргона, чтобы избежать окисления Al. Аппаратура позволяла поддерживать стабильные условия роста в течение всего процесса.

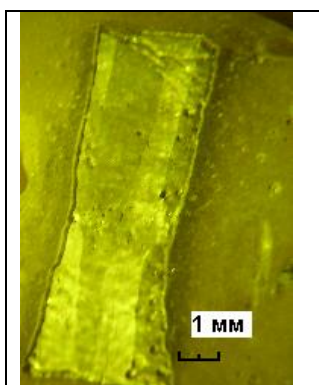


Рисунок 4 -  
Продольный шлиф  
кристалла  
 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ ,  
полученного  
методом БЗП

В результате БЗП в потоке аргона при скорости движения жидкой зоны 30 мм/ч были получены квазикристаллические булы  $\text{d-Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  длиной 50-60 мм и диаметром 4-5 мм. Исследования микроструктуры показали, что декагональные образцы состоят из вытянутых вдоль оси роста зерен (Рис. 4).

Протяженность вытянутых зерен достигает 20 мм. Лауэ анализ показал, что декагональные образцы состоят из сросшихся монокристаллических зерен. Плоскость скола, перпендикулярная оси роста кристалла, близка к плоскости с симметрией десятого порядка, т.е. направление роста близко к периодическому направлению декагонального квазикристалла.

Полученные икосаэдрические и декагональные образцы использовались для исследования электронных, тепловых и магнитных свойств.

Третья глава «ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ» посвящена исследованию температурных зависимостей электросопротивления, теплоемкости и теплопроводности, полученных икосаэдрических образцов системы Al-Cu-Fe и декагональных образцов системы Al-Co-Ni. Образцы были однофазными в пределах точности рентгенофазового анализа.

Измерения сопротивления в интервале температур 77 - 300 К проводили четырехконтактным методом на установке, разработанной в РНЦ «Курчатовский Институт». Икосаэдрические образцы нарезают в параллелепипеды, сечением  $1 \times 1 \text{ мм}^2$ . Декагональные образцы нарезают в параллелепипеды двух видов: а) вдоль периодического направления (параллельно оси роста ( $\rho_p$ )) и б) – вдоль квазипериодического направления (перпендикулярно оси роста ( $\rho_q$ )).

С ростом температуры, сопротивление икосаэдрических квазикристаллов уменьшается,  $d\rho/dT < 0$  (исключение – i-AlMgCu с  $\rho \sim 70 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  [1]) (у декагональных квазикристаллов температурный коэффициент отрицателен только в квазикристаллических плоскостях,  $d\rho_q/dT < 0$ , а  $d\rho_p/dT > 0$  и  $\rho_p < \rho_q$ ). Если для обычных металлов отношение:

$$\frac{\rho_{300\text{К}}}{\rho_{4,2\text{К}}} = 10 - 1000, \quad (1)$$

то для квазикристаллов оно меньше единицы и составляет 0,9-0,001, это значит, что с понижением температуры электросопротивление растет. Беспорядок в квазикристаллах уменьшает сопротивление. Исследование температурной зависимости сопротивления позволяет оценить совершенство структуры полученных образцов.

Анализ экспериментальных данных (Рис 5а) показывает, что, для однофазного икосаэдрического образца i-Al<sub>63</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>13</sub> температурная зависимость сопротивления находится в хорошем соответствии с литературными данными. Зависимости электросопротивления от температуры образцов Al<sub>62</sub>Cu<sub>25,5</sub>Fe<sub>12,5</sub> и Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> также показывают отрицательный ход.

На рисунке 5b приведены температурные зависимости электросопротивления образца  $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  (обозначения P и Q означают соответственно периодическое и квазипериодическое направление).

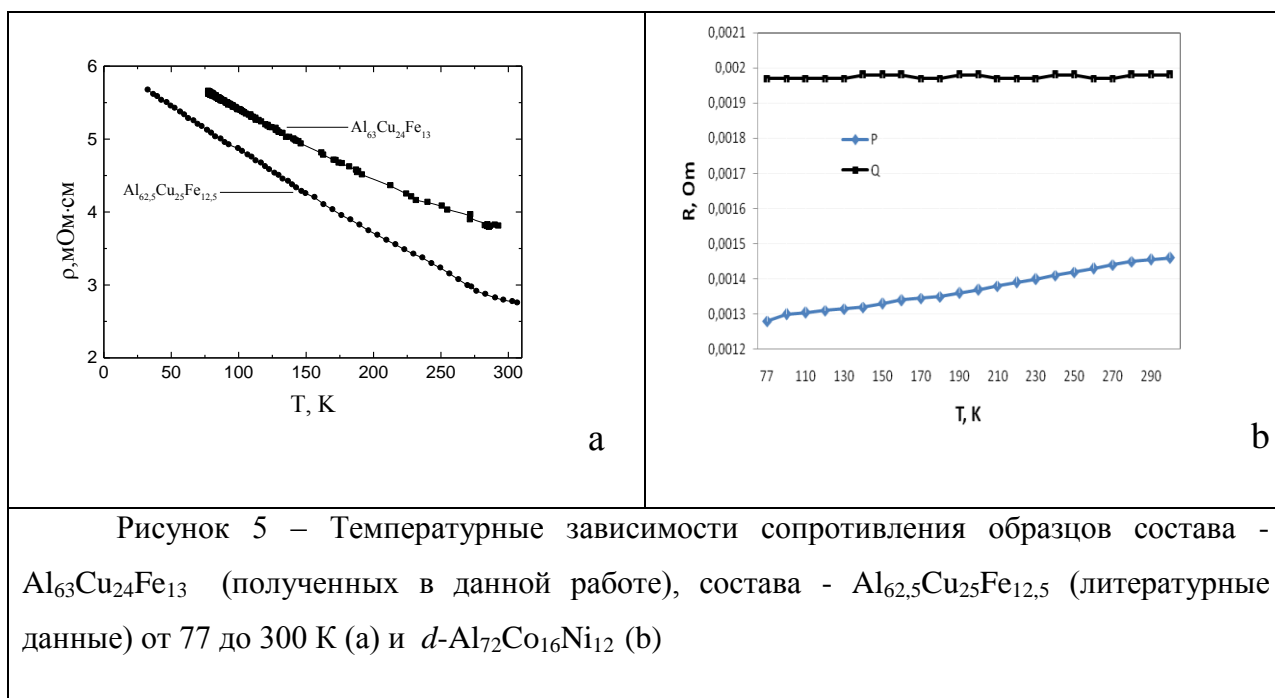


Рисунок 5 – Температурные зависимости сопротивления образцов состава -  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$  (полученных в данной работе), состава -  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$  (литературные данные) от 77 до 300 К (a) и  $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  (b)

Сопротивление образцов с различной ориентацией относительно оси роста демонстрирует разный температурный ход: с понижением температуры сопротивление образцов ориентированных вдоль периодического направления (параллельно оси роста) уменьшается, что характерно для металлических и интерметаллических соединений с периодической кристаллической структурой, в то время как сопротивление образцов ориентированных вдоль квазипериодического направления (перпендикулярно оси роста) остается неизменным, что характерно для квазикристаллической (аперидической) структуры.

Отрицательный знак температурного коэффициента сопротивления квазикристаллов и специфическая зависимость от совершенства их структуры непосредственно определяются особенностями электронного спектра, которые обусловлены главным образом аперидическим дальним

атомным порядком, а также особенностями локального атомного строения. Согласно соотношению Эйнштейна проводимость имеет вид:

$$\sigma = e^2 N(E_F) D, \quad (2)$$

где  $N(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми,  $D$  – коэффициент диффузии электронов, характеризующий их подвижность. Плотность состояний  $N(E_F)$  в квазикристаллах мала, но конечна (псевдощель на уровне Ферми), и в этом смысле квазикристаллы должны быть металлами, т.е. иметь поверхность Ферми, на которой и проходят процессы рассеяния, приводящие к конечному сопротивлению. В то же время поверхность Ферми в квазикристаллах частично исчезает из-за наложения на грани псевдозоны Бриллюэна и становится многокомпонентной, содержащей множество электрон-дырочных карманов. Именно на этом факте основывается модель многокомпонентной поверхности Ферми (Fractional Fermi Surface model (FFS)), развитая в работах Ашкрофта, Буркова, Варламова, Ливанова [2, 3] для описания электронного транспорта в квазикристаллах.

Модель FFS использовали для анализа экспериментальных результатов полученных в данной работе. В рамках этой модели объясняется температурная зависимость проводимости, высокотемпературное поведение теплопроводности и теплоемкости, а также появление диамагнитного вклада в магнитную восприимчивость. Особенности поведения парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость при высоких температурах, во многом, объясняется наличием псевдощели в электронном спектре квазикристаллов.

Исследования удельной теплоемкости при постоянном давлении в диапазоне температур 420 – 1350 К декагональных квазикристаллов системы Al-Co-Ni и икосаэдрических квазикристаллов системы Al-Cu-Fe проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 404 C Pegasus.

В исследованных нами образцах наблюдается возрастание величины удельной теплоемкости при высоких температурах. При этом, заметный рост удельной теплоемкости начинается при температурах 650 – 700 К, что хорошо согласуется с данными, приводимыми группой Edagawa [1,2]. Учитывая возможный значительный вклад эффекта объемного расширения в величину  $C_p$ , удельная теплоемкость при постоянном давлении была пересчитана в удельную теплоемкость при постоянном объеме по формуле:

$$C_v = C_p - 9VK\alpha^2 T, \quad (3)$$

где  $V$  - молярный объем,  $K$  - модуль объемной упругости и  $\alpha$  - температурный коэффициент линейного расширения.

Кривые зависимости удельной теплоемкости при постоянном объеме от температуры для икосаэдрических и декагональных образцов построенных по результатам описанных выше расчетов приведены на рисунке 6 а) и б) соответственно.

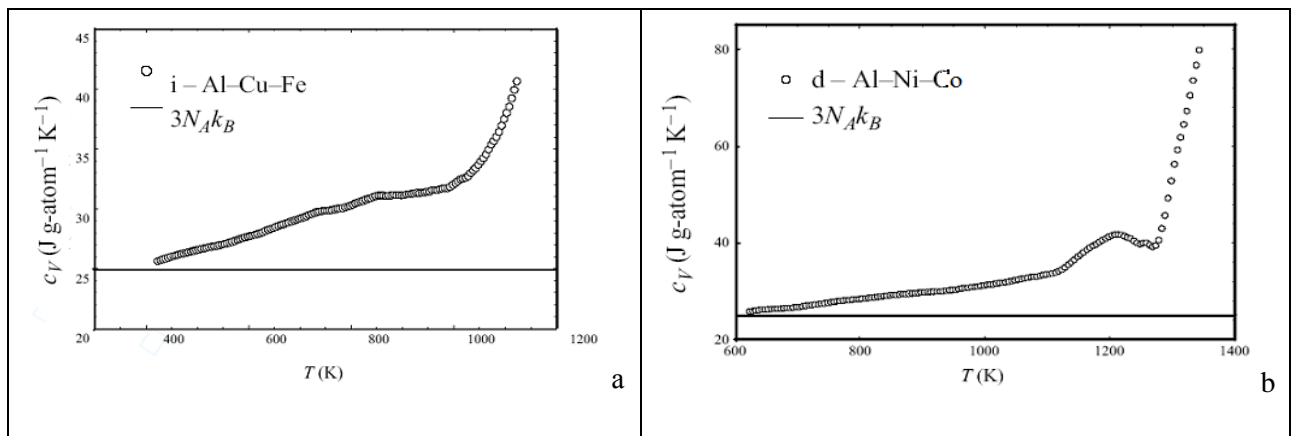


Рисунок 6 - Температурные зависимости удельной теплоемкости при постоянном объеме икосаэдрического квазикристалла (а) и декагонального квазикристалла (б)

Для сравнения на графиках прямой линией показано значение удельной теплоемкости, соответствующее закону Дюлонга-Пти. Необходимо отметить,

что для обоих соединений разница  $C_p$ -  $C_v$  не превышает нескольких процентов во всем температурном интервале измерений.

Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что при температурах близких к температуре Дебая в обоих соединениях удельная теплоемкость при постоянном объеме близка к значению, получающему из закона Дюлонга-Пти; при дальнейшем повышении температуры в обоих соединениях наблюдается непрерывный рост удельной теплоемкости до значений, значительно превышающих  $3R$ . При этом, в образце  $i$ -Al-Cu-Fe на кривой  $C_v(T)$  имеется перегиб в диапазоне температур 1000 – 1100 К, в образце  $d$ -Al-Co-Ni перегиб наблюдается в диапазоне температур 1250 – 1300 К, это связано с разложением исследуемых соединений. В образце  $d$ -Al-Co-Ni при температуре 1200 К наблюдается небольшой локальный максимум на кривой  $C_v(T)$ . Его природа, по-нашему предположению, объясняется сверхструктурным переходом  $\text{type II} \rightarrow S1$ . Величина удельной теплоемкости в точке перегиба на кривой  $C_v(T)$  равна 32 Дж/(г-атом\*К) для образца  $i$ -Al-Cu-Fe и 35 Дж/(г-атом\*К) для образца  $d$ -Al-Co-Ni.

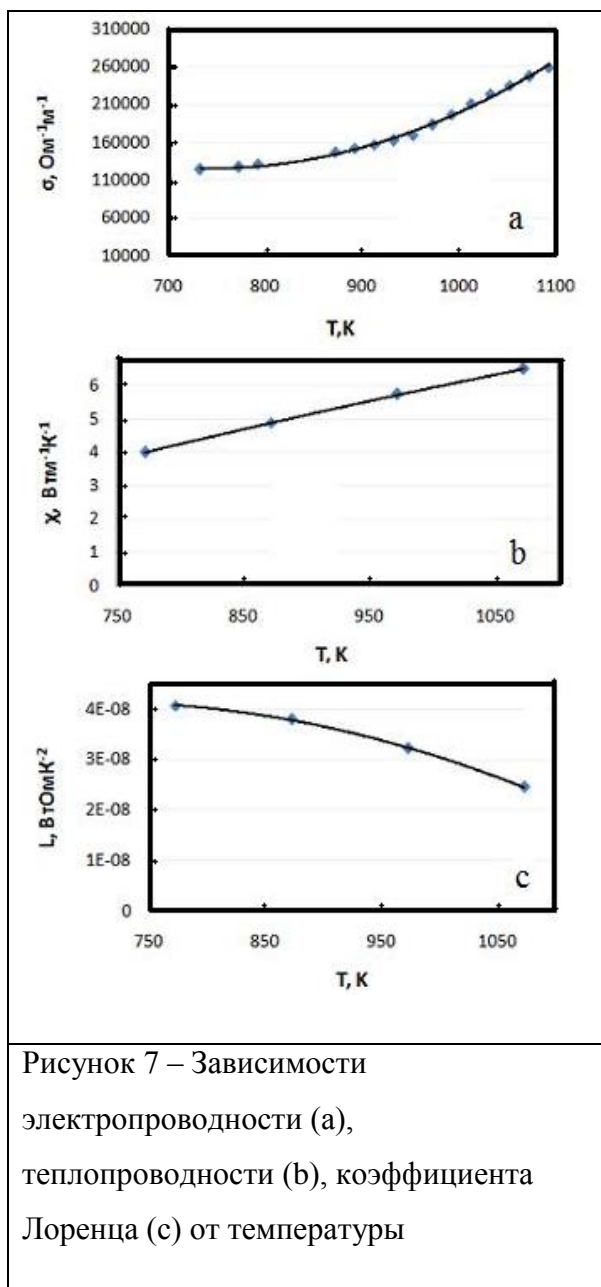
Сравнительный анализ с проведенными ранее исследованиями показывает, что как по абсолютной величине, так и по характеру температурной зависимости удельные теплоемкости квазикристаллических соединений систем  $d$ -Al-Ni-Co и  $i$ -Al-Cu-Fe полученные нами очень близки к данным, полученным группой Edagawa [4,5] при измерении удельной теплоемкости квазикристаллических соединений систем  $d$ -Al-Cu-Co и  $i$ -Al-Pd-Mn. Если сравнивать результаты, полученные в наших исследованиях с данными работ групп Barrow [6] и Dubois [7], то необходимо отметить существенные различия абсолютных значений удельной теплоемкости при высоких температурах. При этом, характерный рост теплоемкости с возрастанием температуры во всем исследуемом интервале температур (от 300 – 400 К до 900 – 1100 К) наблюдается во всех проведенных



исследованиях. Таким образом, можно сделать вывод о том, что возрастание теплоемкости при температурах выше температуры Дебая является, универсальной особенностью как декагональных, так и икосаэдрических квазикристаллических соединений.

На однофазных образцах i-Al-Cu-Fe были измерены температурные зависимости температуро- и электропроводности. Температуропроводность измеряли на образцах диаметром 10 мм и толщиной 1 мм методом лазерной вспышки на термоимпульсной установке «Квант-У» в диапазоне температур 700 – 1100 К. Измерения электропроводности на образцах сечением 4x4мм<sup>2</sup> и длиной 60 мм в интервале температур 700 - 1100 К проводили четырехконтактным методом на установке, разработанной в МИСиС.

Из данных по теплоемкости, температуропроводности и плотности получена температурная зависимость теплопроводности (Рис. 7b). Теплопроводность растет с ростом температуры по закону близкому к линейному. Исследования зависимости электропроводности при температурах выше температуры Дебая (Рис. 7а) показывают, что электропроводность растет с ростом температуры  $\sigma \sim T^\beta$ , где  $\beta \sim 1.5-2$ .



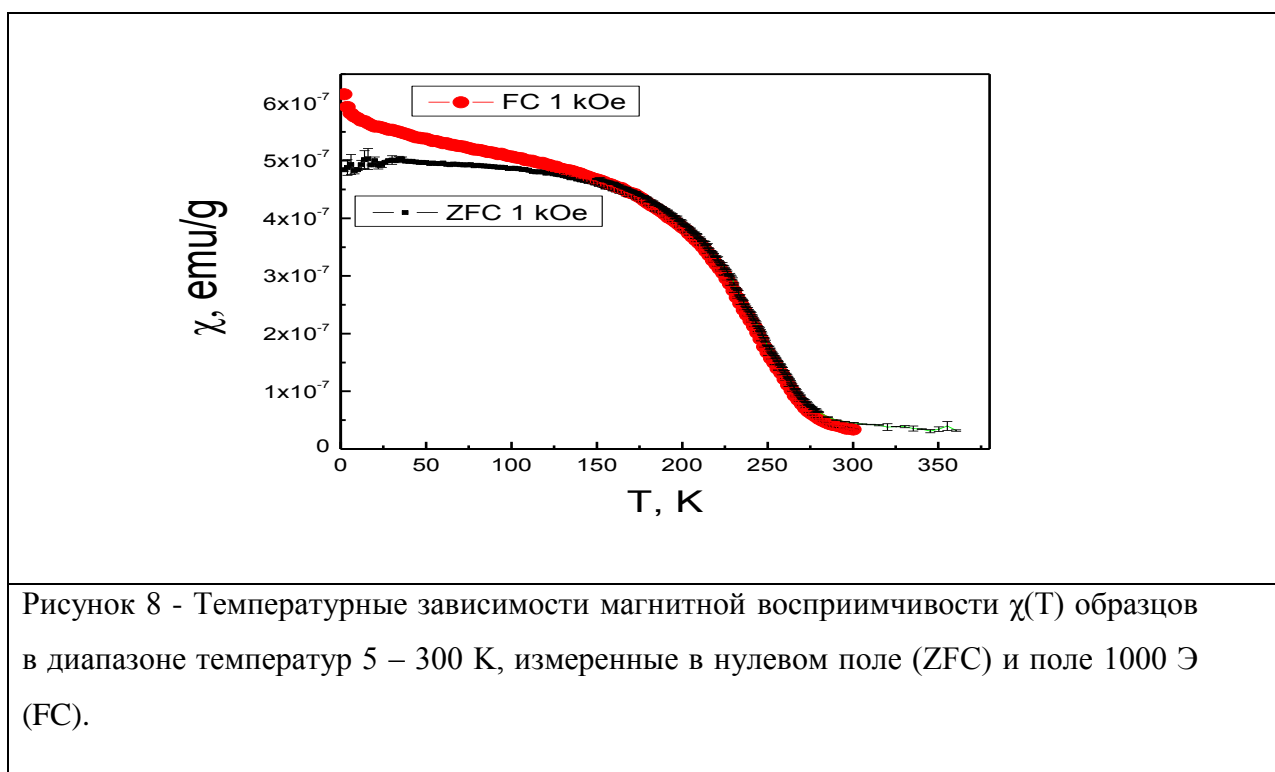
Из анализа приведенных зависимостей, видно, что число Лоренца, определяемое соотношением Видемана-Франца  $\chi/\sigma = LT$  при температурах выше температуры Дебая стремится к  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ [Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}]$  (при 1100 К), что близко к классическому значению числа Лоренца в металлах ( $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ [Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}]$ ), предсказываемому теорией Зоммерфельда. Это значит, что при температурах, выше температуры Дебая икосаэдрические квазикристаллы становятся более «металлическими», начинает выполняться закон Видемана-Франца, что находится в хорошем соответствии с предсказаниями модели «многокомпонентной» Ферми поверхности (Fractional Fermi Surface model(FFS)).

Четвертая глава «ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ» посвящена исследованию магнитных свойств квазикристаллов  $d\text{-Al-Co-Ni}$ , которые измеряли на квантовом сверхпроводящем магнетометре MPMS SQUID VSM

Декагональные квазикристаллы аperiодичны в плоскости перпендикулярной оси десятого порядка и периодичны вдоль этой оси. Исследования монокристаллов проводили при ориентации внешнего

магнитного поля, которое было направлено параллельно образующей цилиндрического образца, что соответствовало периодическому направлению.

На рисунке 8 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  образцов в диапазоне температур 5 – 300 К, измеренные в нулевом поле (ZFC) и поле 1000 Э.



На кривой  $\chi(T)$  наблюдается сильное, хотя и не резкое, изменение величины сигнала в интервале 180 – 260 К. Столь сильное (в 10 раз) изменение величины магнитной восприимчивости связано с ферромагнитным переходом в образце в указанном интервале температур. Наличие ферромагнитной фазы подтверждается наблюдением небольшого гистерезиса на зависимости  $M(H)$  при температуре 5 К (Рис. 9).

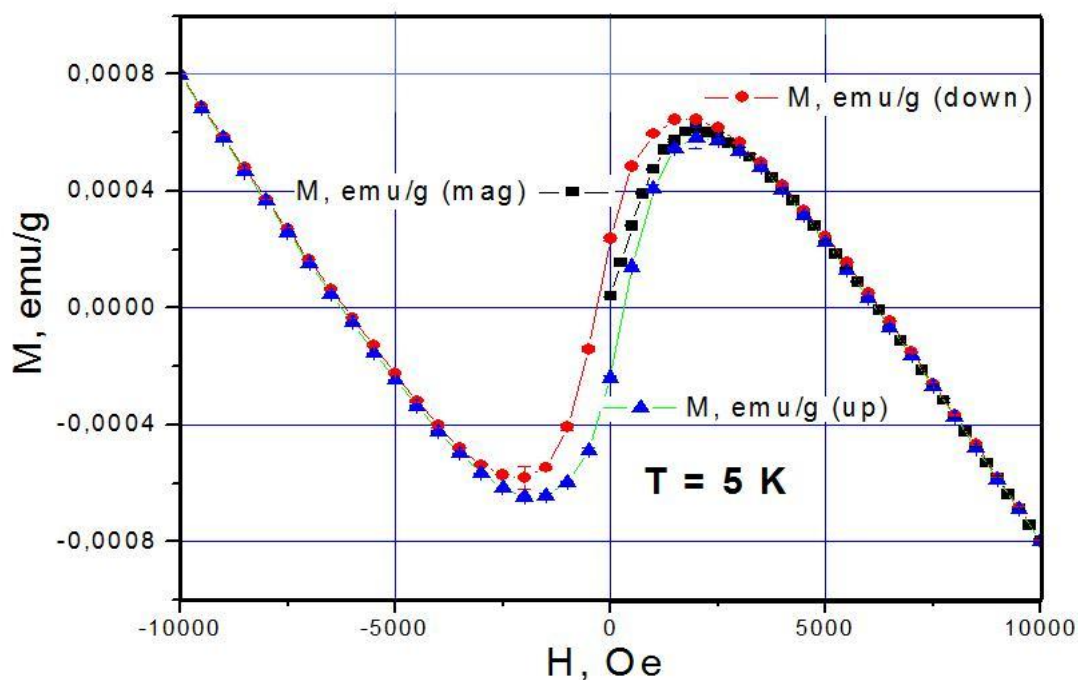


Рисунок 9 - Зависимость магнитного момента  $d\text{-Al-Co-Ni}$  от внешнего поля разной ориентации при температуре  $T=5\text{ K}$

Наличие слабой ферромагнитной компоненты в декагональных квазикристаллах связывают с образованием в них наноразмерных ферромагнитных кластеров [8,9]. Также утверждается, что в квазикристаллах могут сосуществовать ферромагнитная (суперпарамагнитная) и фаза спинового стекла (SG) [10,11]. Как видно из рисунка 8, FC и ZFC зависимости  $\chi(T)$  расходятся при температуре 150 K, что свидетельствует о «замораживании» спинов (спиновое стекло) в декагональном  $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ . На рисунке 10 представлены зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  от внешнего поля  $M(H)$ , измеренные при температурах 5, 30, 180, 230 и 300 K в полях до 10 кЭ.

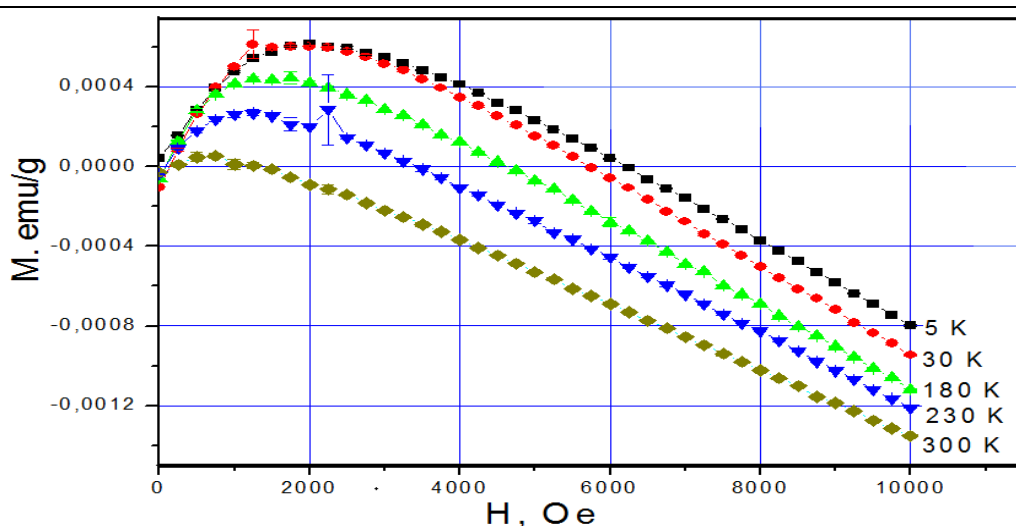


Рисунок 10 - Изотермические зависимости намагниченности  $d\text{-Al-Co-Ni}$  от внешнего поля, измеренные при температурах 5, 30, 180, 230 и 300 K

На начальных участках кривых  $M(H)$  намагниченность быстро возрастает, что связано с присутствием слабой суперпарамагнитной компоненты. После достижения поля насыщения, величина которого возрастает при уменьшении температуры, намагниченность линейно уменьшается, демонстрируя диамагнитный характер зависимости  $M(H)$ . В работе [12] изучали при низких температурах магнитные свойства декагональных монокристаллов  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ , полученных методом Бриджмена. Образцы демонстрировали парамагнитный характер зависимости  $M(H)$ , в отличие от диамагнитного поведения монокристаллов  $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ , полученных нами методом БЗП. Различие магнитных свойств декагональных монокристаллов системы Al-Ni-Co близких по составу, но полученных разными способами обусловлено, по-нашему предположению, различной степенью дефектности образцов. Диамагнетизм связан с атомоподобным диамагнитным вкладом электронов проводимости в электронных карманах многокомпонентной поверхности Ферми.

## Выводы

1. Методами твердофазного синтеза и кристаллизацией из жидкой фазы получены икосаэдрические образцы с заданными размерами в системе Al-Cu-Fe, методом бестигельной зонной плавки получены декагональные квазикристаллические образцы в системе Al-Co-Ni для исследования тепловых, транспортных и магнитных свойств.

2. Исследована температурная зависимость удельной теплоемкости квазикристаллов систем Al-Cu-Fe и Al-Co-Ni. Показано, что возрастание теплоемкости при температурах выше температуры Дебая связано с электронным вкладом и является универсальной особенностью как декагональных, так и икосаэдрических квазикристаллических соединений.

3. Исследованы температурные зависимости теплопроводности и электропроводности икосаэдрических квазикристаллов системы Al-Cu-Fe при температурах выше температуры Дебая (выше 600 К). Показано, что число Лоренца ( $2,5 \cdot 10^{-8}$  [Вт·Ом·К<sup>-2</sup>]) при высоких температурах стремится к классическому значению  $2.44 \cdot 10^{-8}$  [Вт·Ом·К<sup>-2</sup>] для металлов, выполняется закон Видемана-Франца, что хорошо согласуется с предсказаниями модели «многокомпонентной» Ферми поверхности (Fractional Fermi Surface model (FFS)).

4. Исследованы магнитные свойства квазикристаллов  $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  в интервале температур от 5 - 300 К. Обнаружены диамагнитный и суперпарамагнитный вклады в зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля. Показано, что эти эффекты обусловлены особенностями электронного спектра квазикристаллов.

Основные результаты опубликованы в следующих работах

1. Shulyatev D.A., Lobanova A.V., Nigmatulin A.S., Gasparian T. - High-temperature specific heat of icosahedral Al-Cu-Fe and decagonal Al-Ni-Co, Philosophical Magazine, 2008, vol. 88, issue 13, pp. 2319-2323
2. Konoplev D.A., Kruglov V.S., Komarov A.O., Lobanova A. V. – Study of Melt-Grown Quasicrystalline Samples in the Cd-Yb and Al-Cu-Fe Systems, Journal of Crystallography, 2007, vol. 52, № 6, pp. 1026–1031
3. Лобанова А. В., Комаров А. О., Коноплев Д. А., Петрова Т. Н., Круглов В.С.. «Получение массивных литых квазикристаллических образцов в системах Al-Cu-Fe и Cd-Yb», «Известия ВУЗОВ. Черная металлургия» IV, 2006, vol. 11, p. 3-5
4. Lobanova A.V., Komarov A.O., “Fabrication and Characterization of Al-Cu-Fe and Cd-Yb Quasicrystals”, European conference Junior Euromat 2006 . September 4 – 8, 2006, Lausanne, Switzerland, p. 46
6. Shulyatev D.A., Nigmatulin A.S., Lobanova A.V. – High-temperature Specific Heat of Icosahedral and Decagonal Quasicrystals, Quasicrystals. The Silver Jubilee, October 14 - 19, 2007, Tel Aviv, Israel, p. 113
7. Shulyatev D.A., Lobanova A. V., Nigmatulin A.S., Chernikov M.A. - High-Temperature Specific Heat of Decagonal Al-Ni-Co, 10<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals (ICQ10), July 6-11, 2008, Zürich, Switzerland, p.144
8. Leitus G., Shulyatev D.A., Lobanova A. V., Nigmatulin A.S. - Magnetic Properties of Icosahedral Al-Cu-Fe and Decagonal Al-Co-Ni, 10<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals (ICQ10), July 6-11, 2008, Zürich, Switzerland, p.107
9. Shulyatev D.A., Nigmatulin A.S., Lobanova A.V. - High-temperature Thermal Behavior of Polygrain Samples and Single Grains of the Decagonal Al-Ni-

Co Phase, The 5<sup>th</sup> Asian International Workshop on Quasicrystals (AIWQ5), June 1-4, 2009, Tokio, Japan, p. 6 (B3)

10. Лобанова А. В., Коноплев Д. А., Круглов В. С., Комаров А. О. «Исследование литых квазикристаллических образцов в системах Yb-Cd и Al-Cu-Fe», II Всероссийское совещание по квазикристаллам, Июнь 8-9, 2006, РНЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия, с. 122

#### Цитированная литература

1. V. Azhazha, G. Khadzhay, B. S. Malikhin, B. Merisov and A. Pugachov, Phys.Lett. A, Vol. 319 (2003), pp. 539-543.
2. S.E. Burkov, T. Timusk, N.W. Aschkroft, J. Phys.: Condens. Matter. 4 9447 (1992).
3. S.E. Burkov, A.A. Varlamov, D.V. Livanov, Phys. Rev. B 53 11504 (1996).
4. K. Edagawa, K. Kajiyama, Mater. Sci. Eng. A 294-296 (2000) 646.
5. K. Edagawa et.al., Mater. Sci. Eng. A 312 (2001) 293.
6. J. A. Barrow, B. A. Cook, P. C. Canfield, and D. J. Sordelet, Phys. Rev. B 68 (2003) 104202.
7. J.M.Dubois et.al. J.Mater.Res., Vol.8, No.1, p.38
8. Z.M. Stadnik (Ed.), Physical Properties of Quasicrystals, Springer, Berlin, 1999, p. 295.
9. Nasu S. et.al. Phys. Rev. B 45, 12778.
10. Nitori S. et.al., J. Magn. Magn. Mater. 241 (2002) 11.
11. Peng D.-L. et.al., J. Magn. Magn. Mater. 184 (1998) 319.
12. Markert J.T. et.al., J.Appl.Phys. 76(10), 6110 (1994).