

УДК 669.781 24.017.3:539.213

©1994

О ВЛИЯНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ ВО ВЗАИМНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ ДЕФЕКТОВ АТОМНОГО УРОВНЯ НА КИНЕТИКУ РЕЛАКСАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Ю.А.Беспалов

Рассмотрены особенности на высокотемпературных кривых изменения приведенного электросопротивления, связанные с наличием корреляций во взаимном расположении дефектов атомного уровня строения аморфных сплавов. Показано, что взаимодействие дефектов приводит к появлению логарифмического слагаемого в уравнении релаксации.

Все применяющиеся для получения аморфных металлических сплавов методы (быстрой закалки расплава, осаждения из газовой фазы и т.д.) являются существенно неравновесными в том смысле, что приводят к появлению материалов, состояние которых не соответствует внешним условиям, а определяется кинетикой процесса структурообразования. Поэтому увеличение подвижности атомов аморфного вещества при последующей термической обработке способствует протеканию релаксационных процессов и изменению уровня структурно-чувствительных свойств. На основе работ Т.Егами [1] различают низкотемпературную стадию структурной релаксации, связанную с изменением степени химического ближнего порядка CSRO, характеризующуюся широким спектром энергии активации E_A , и более высокотемпературную, связанную с изменением топологического ближнего порядка TSRO, имеющую определенную E_A или набор E_A^i .

Аморфные сплавы не являются однородными металлическими системами. Экспериментально установлено наличие в них локальных областей, характеристики ближнего порядка в которых отличаются от средних по объему материала значений [2,3]. Флуктуации в расплаве, склонность системы к фазовому расщелению, условия растекания и затвердевания расплава, воздействие закалочной атмосферы обуславливают появление микроскопических и макроскопических неоднородностей в материалах [4-6]. Наличие микро- и макроструктуры также оказывает влияние на кинетику релаксационного изменения электросопротивления.

Дефекты, представляющие собой квазивакансионные образования (n -дефекты) или квазивнедренные атомы (p -дефекты), являются эффективными рассеивателями электронов, и изменение их концентрации и формы вносит максимальный вклад в изменение электросопротивления на стадии релаксации. Следует различать изолированные p - и

n -дефекты (сюда же относятся скопления нескольких дефектов одного знака), находящиеся на различной стадии релаксации, и дефекты, образованные близкорасположенными дефектами разного знака (дефекты локального l -типа). К дефектам l -типа относятся τ -дефекты [7], однако геометрия взаимного окружения может быть более сложной, а локальная деформация среды не сводится к чистому сдвигу. Расстояния между дефектами p - и n -типа, образующими l -дефект, достигают нескольких межатомных расстояний, а степень взаимодействия определяется величиной послойного коэффициента упаковки атомов [8]. По всей вероятности, дефекты локального уровня возникают на стадии получения материала вследствие действия механизмов, подобных эффекту самозатенения [9], и больших пластических деформаций, сопровождающих процесс закалки (косвенным подтверждением действия эффекта самозатенения могут служить правильные оценки температуры стеклования, плотности, модуля Юнга, полученные в перколяционной модели [10]).

Результаты численного моделирования [11] свидетельствуют о возможности «рассасывания» дефектов p - и n -типов в процессе отжига аморфного материала. При этом на начальной стадии релаксации необходимо коллективное смещение атомов, непосредственно прилегающих к дефекту. Степень корреляции смещений атомов прилегающих областей (а значит, и величина энергии активации) зависит от степени релаксации областей материала, непосредственно прилегающих к дефекту. Это приводит к очень высокому ($E_l = \infty$) значению энергии активации для начальной стадии релаксации дефектов l -типа. Вследствие разрыхления окружения в процессе отжига становится доступным все большее число релаксационных степеней свободы, что приводит к появлению особенностей на кривых изменения структурно-чувствительных свойств (доступность означает, что время релаксации не превосходит времени эксперимента [12]). Следует отметить, что на отличия кинетики релаксации p -, n - и τ -дефектов указывалось в работе Егами [13], однако детально этот вопрос им не исследовался.

Целью настоящей статьи является изучение особенностей поведения дефектной структуры аморфных металлических сплавов (стадия TSRO), связанных с отличиями дефектов атомного и локального уровней строения.

Пусть в системе имеются два сорта дефектов a - и l -типов, энергии активации релаксации которых E_a и E_l соответственно, где $E_l = \infty$, если a -дефекты, окружающие l -дефект, не испытывали релаксации, и $E_l = E_a$, если a -дефекты релаксировали. Поскольку стадия TSRO необратима [1], то

$$d\Delta n_a(t)/dt = -W_a \Delta n_a(t), \quad (1)$$

где $\Delta n_a(t) = n_a(t) - n_\infty^a$; n_∞^a — концентрация a -дефектов при $t = \infty$; $W_a = W_a^0 \exp(-E_a/RT)$ — вероятность релаксации a -дефекта. Тогда

$$\Delta n_a(t) = n_{eff}^a \exp(-t/\tau_a), \quad (2)$$

где $\tau_a = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ — время релаксации, $n_{eff}^a = (n_0^a - n_\infty^a)$ — эффективная плотность a -дефектов. Поскольку измерения электросопо-

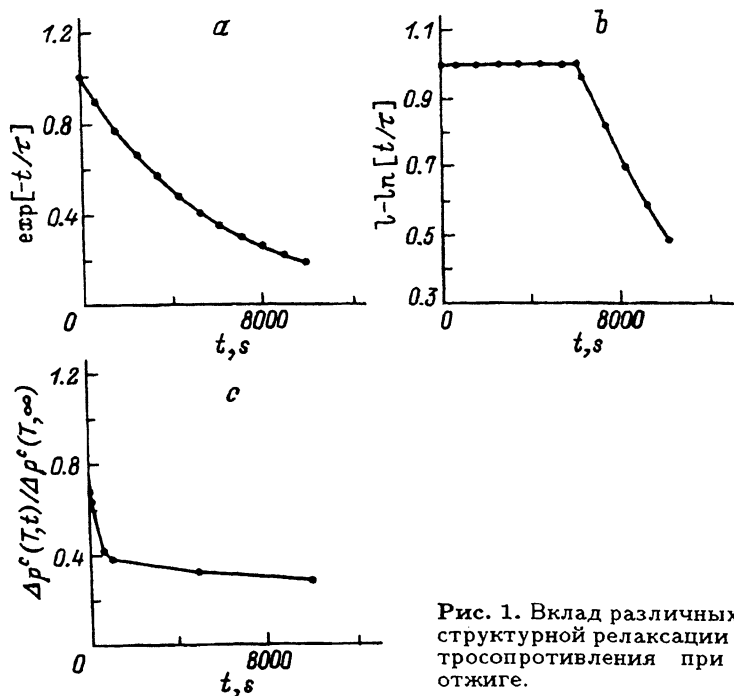


Рис. 1. Вклад различных стадий процесса структурной релаксации в изменение электросопротивления при изотермическом отжиге.

тивления проводятся в изотермических условиях, то для изменения ρ , обусловленного отжигом дефектов, можно записать

$$\rho(t)/\rho_0 = \sum_i A_i n_i(t), \quad (3)$$

где $n_i(t)$ — концентрация дефектов сорта i , A_i — константа. На основании формул (2), (3) запишем

$$\Delta\rho^T(T, t)/\Delta\rho^T(T, 0) = \exp(-t/\tau_a), \quad (4)$$

где $\Delta\rho(T, t) = \rho(T, t) - \rho(T, \infty)$, а индекс T обозначает принадлежность к стадии TSRO. Указанная зависимость для $E_a = 250$ кДж/моль представлена на рис. 1, а.

Высота потенциального барьера в l -системе зависит от состояния a -системы, поэтому эффективное время эксперимента при отжиге l -дефектов $t_{eff}^l(E_a, t) = W_a t$ значительно меньше t . Отсюда

$$\Delta n^l(t) = n_{eff}^l \exp[-(t/\tau_l) \exp(-E_a/RT)], \quad (5)$$

где $\tau_l = \tau_0 \exp(E_l/RT)$ — время релаксации l дефекта.

Таким образом, мы имеем дело с индуцированным переходом в системе. В качестве характеристики глубины протекания релаксации здесь может служить функция доступности P [12], определяемая при помощи соотношения

$$P[t, \tau_l, E_a] = \begin{cases} 1, & t^l(E_a, T) \gg \tau_l, \\ 0, & t^l(E_a, T) \ll \tau_l. \end{cases}$$

Пусть $t \gg \tau_a$, тогда эффективная плотность a -дефектов равна n_{eff}^a , а эффективная плотность доступных степеней свободы

$$n_{eff}(T) = n_{eff}^a + n_{eff}^l \langle P[t, \tau_l, E_l] \rangle_t, \quad (6)$$

где

$$\langle P[t, \tau_l, E_a] \rangle_t = \int_0^{\infty} P[t, \tau_l, E_a] \Omega_{\tau}(t) dt,$$

$\Omega_{\tau}(t)$ — плотность распределения времен релаксации.

Поскольку τ_l является функцией E_a и E_a постоянна в течение всего процесса релаксации, то удобно перейти к среднему по энергии

$$\langle P[t, \tau_l, E_a] \rangle_E = 1/\Omega \int_0^{\infty} P[t, \tau_l, E_a] \Omega_E(E_a) dE_a,$$

где $\Omega(E_a) = \delta(E - E_a)$, $\Omega = \int_0^{\infty} \Omega_E(E_a) dE_a$ — нормировочный множитель.

Далее, следуя [12], можем записать

$$\langle P[t, \tau_l, E_a] \rangle_E = RT/E_a \ln[t/\tau_l], \quad (7)$$

где $t > \tau_a$. Таким образом, эффективная плотность релаксирующих центров возрастает при увеличении температуры и времени отжига сплавов. Тогда

$$\Delta n_{eff}^l(t) = n_{eff}^l (1 - RT/E_a \ln[t/\tau_l]), \quad (8)$$

$$\frac{\Delta \rho^T(T, t)}{\Delta \rho^T(T, \infty)} = \exp(-t/\tau_l) + A(1 - RT/E_a \ln[t/\tau_l]) \exp(-t/\tau_l), \quad (9)$$

где величина A зависит от соотношения эффективных длин рассеяния электронов (которые практически совпадают) и соотношения n_{eff}^a и n_{eff}^l .

Согласно (9) и рис. 1, а, б, на кривой $\Delta \rho(T, t)/\Delta \rho(T, \infty)$ должен появиться перегиб в точке $t = 6 \cdot 10^3$ с ($E_l = E_a = 250$ кДж/моль), величина которого определяется температурой отжига и плотностью дефектов l -типа.

В качестве объектов исследования использовались образцы аморфного сплава $CO_{84}Fe_{5.9}Si_{8.5}B_{2.2}$, полученного спиннингованием расплава. Изометрические отжиги образцов проводились в вакууме 10^{-6} . Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.5^\circ$. Измерение электросопротивления проводили по четырехточечной методике [14]. Фиксация результатов проводилась по точкам. На кривых $\rho(T, t)/\rho_{600}$

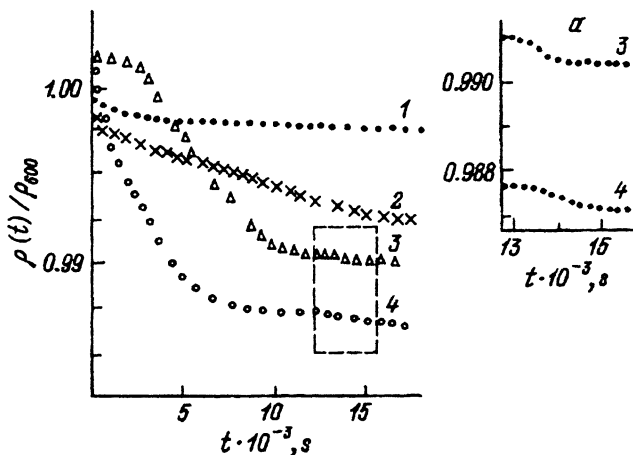


Рис. 2. Кривые изменения приведенного электросопротивления при изотермических отжигах сплава $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5.3}\text{Si}_{9.5}\text{B}_{2.2}$.

Выделенный фрагмент α увеличен в 2.5 раза. $T = 623$ (1), 650 (2), 661 (3), 676 К (4).

(рис. 2), соответствующих температурам $T = 661$ и $T = 676$ К, наблюдается перегиб для $t = (1 \div 1.4) \cdot 10^4$ с, что согласуется с теорией (величина энергии активации здесь составляет 272 кДж/моль).

Описание низкотемпературных зависимостей $\rho(T, t)/\rho_{600}$ можно провести на основании представления о спектре энергии активации процесса CSRO [1], для которого

$$\frac{\Delta\rho^c(T, t)}{\Delta\rho^c(T, \infty)} = \frac{RT \ln(\nu_0 t) - E_{\min}}{\Delta E}, \quad (10)$$

где E_{\min} — минимальная энергия активации, $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ — ширина спектра энергий активации, ν_0 — характеристическая частота, индекс s обозначает принадлежность к стадии CSRO. График зависимости $\Delta\rho^c(T, t)/\Delta\rho^c(T, \infty)$, рассчитанный по формуле (10) для $E_{\min} = 130$, $E_{\max} = 250$ кДж/моль и $T = 600$ К, представлен на рис. 1, с.

Таким образом, при описании влияния дефектов аморфного состояния на процессы релаксации наряду со структурными характеристиками создаваемых ими искажений необходимо учитывать кинетические особенности процессов получения этих материалов. В этом смысле дефекты в неравновесных системах являются не только структурными, но и кинетическими образованиями.

Необходимо отметить, что величина рассмотренных в настоящей статье перегибов составляет несколько процентов от общей величины эффекта релаксационного изменения электросопротивления. Поэтому для однозначного ответа на вопрос о причине перегиба на кривых $\rho(T, t)$ необходимо повышение точности эксперимента.

Автор считает своим долгом выразить благодарность М.В.Белоусу и Ю.А.Куницкому за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Van den Beukel A. // Rapidly solidified matter. Proc. Int. Conf. San Diego: Calif., 1985. P. 193-203.
- [2] Гаскелл Ф. Металлические стекла. В. 2 / Под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1986. С. 12-63.
- [3] Riviero J.M., Madurda V., Hermando A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 16. P. 11950-11955.
- [4] Дорофеева Е.А., Прокошин А.Ф. // ФММ. 1984. Т. 57. № 3. С. 500-505.
- [5] Каневский А.Г., Сапожникова Л.В., Новиков М.А. // Изв. АН СССР. Сер. металлы. 1989. № 6. С. 170-176.
- [6] Пелтон А.Р., Теннер Л.Е. Быстрозакаленные металлические сплавы / Под ред. С.Штиба и Г.Варлимонта. М.: Металлургия, 1989. С. 169-173.
- [7] Egami T., Maeda R., Vitek V. // Phil. Mag. A. 1982. V. 40. N 6. P. 883-901.
- [8] Беспалов Ю.А. // Автореф. канд. дис. Киев, 1991. 152 с.
- [9] Leamy H.J., Gilmer G.H., Dirks A.G. // Current Topics of Matter. Sci. 1981. V. 6. P. 309-344.
- [10] Ахизер А.И. // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 5. С. 3-7.
- [11] Bennet G.H., Chaudhari P., Moruzzi V. // Phil. Mag. A. 1979. V. 39. N 4. P. 485-495.
- [12] Пьетронеро Л. Фракталы в физике / Под ред. Л.Пьетронеро и Э.Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 586-591.
- [13] Егами Т. // Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е.Люборского. М.: Металлургия, 1987. С. 92-106.
- [14] Дрозд Л.Н., Лысов В.И., Михайловский В.Б. // Тез. докл. III Всес. конф. «Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов». М., 1988. С. 153-154.

Киевский политехнический институт

Поступило в Редакцию
10 января 1992 г.
В окончательной редакции
22 июля 1992 г.