

УДК 669.15'781'25 : 620.181

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА Ni—Zr НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, В. Ф. Гантмахер,
Ю. Б. Лёвин, М. В. Ошеров

Обнаружено, что при кристаллизации аморфного сплава NiZr₂ падению удельного сопротивления предшествует его рост на 4—5 %. Обсуждаются возможные причины такого роста, обусловленные появлением пространственных неоднородностей: границ между аморфными и кристаллическими областями и крупномасштабных флуктуаций концентрации в аморфной матрице, сопровождающих начало кристаллизации. В обсуждении используются полученные в работе экспериментальные данные о параметрах метастабильной кристаллической фазы (постоянные элементарной ячейки, пространственная группа, химический состав) и о характере сверхпроводящего перехода (размытие перехода в образцах, в которых кристаллизация произошла лишь в малой части объема).

Аморфные сплавы из переходных металлов обладают большим удельным сопротивлением ρ , отвечающим длине свободного пробега носителей l порядка межатомного расстояния a . При кристаллизации обычно длина пробега l увеличивается и сопротивление ρ падает. Однако не всегда дело обстоит так просто. Часто в процессе кристаллизации ρ меняется более сложным образом — падению сопротивления предшествует подъем. Исследуя эту зависимость, можно получить данные о кинетике кристаллизации. К тому же, контролируя электросопротивление, можно более точно фиксировать различные стадии этого процесса.

К той же самой задаче об изменении сопротивления при кристаллизации можно подойти и с другой стороны. На сегодняшний день хорошо изучено электросопротивление кристаллического металла, в котором нарушения периодичности расположения атомов малы и могут рассматриваться как возмущения. Естественен вопрос об обратном предельном случае, о влиянии на сопротивление зародышей упорядочения в аморфной матрице.

Мы исследовали максимум сопротивления в начале кристаллизации на примере сплава Ni_{0,34}—Zr_{0,66}. Электрические свойства аморфных сплавов системы Ni—Zr исследованы довольно подробно в широком интервале концентраций [1, 2]. Сплавы с богатым содержанием Zr не магнитны и испытывают сверхпроводящий переход. Температурный коэффициент сопротивления этих сплавов отрицателен. Ряд исследований посвящен плотности состояний этих сплавов [3]. Изучены и описаны влияние структурной релаксации на электрические, в основном сверхпроводящие [4, 5], и тепловые [6, 7] свойства. Известно также несколько работ [8—11], посвященных изучению кристаллизации этих аморфных сплавов, в которых наблюдали образование метастабильных фаз на начальных стадиях процесса. Наблюдались фаза с ОЦТ решеткой с параметрами $a=0.647$ нм, $c=0.524$ нм [8], фаза с простой кубической решеткой с $a=1.21$ нм [9] и др.

Все это делает сплавы Ni—Zr удобным объектом для исследований.

1. Эксперимент

Аморфный сплав в виде ленты Ni_xZr_{1-x} , полученный закалкой расплава на быстро вращающемся медном колесе, обладал следующими параметрами: $x=0.34$, $\rho_{300}=168$ мкОм·см, $\rho_{4.2}/\rho_{300}=1.057$, плотность $d=7.06$ г/см³. Температура сверхпроводящего перехода в исходной ленте 2.45 К, что несколько ниже среднего значения [12]. Ширина перехода 4–8 мК близка к теоретическому пределу, обусловленному флуктуациями [4, 13]. Поскольку зависимость T_c от концентрации x характеризуется производной $\partial T/\partial x=8.5$ К· x^{-1} [1], относительная неоднородность образцов по составу $\Delta x/x$, усредненная на размерах порядка длины когерентности $\xi \approx 10^{-5}-10^{-6}$ см, не более 1 %.

Полоски ленты 1×10 мм с четырьмя прижимными контактами из никелевой проволоки можно было охлаждать до гелиевых температур и, не меняя монтажа, нагревать в безмасляном вакууме $\sim 10^{-7}$ Тор до 1000 °С. Режим изменения температуры можно было менять в широких пределах. Измерения электросопротивления производились на постоянном токе.

На рис. 1 сплошной линией приведена типичная кривая изменения сопротивления при нагреве образца. Нижняя часть кривой — выход на плато после завершения кристаллизации — не показана. Вблизи температуры кристаллизации $T_x \approx 400$ °С сопротивление кристаллической фазы в 1.3 раза меньше, чем аморфной — около 125 мкОм·см. При охлаждении до 4.2 К сопротивление кристаллической фазы падало до 65 мкОм·см, так что различие становилось трехкратным.

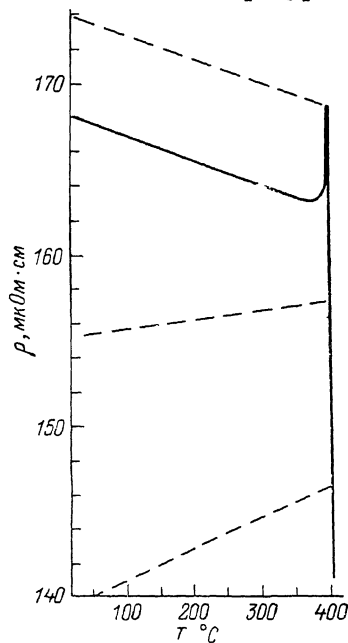


Рис. 1. Изменение сопротивления сплава $Ni_{0.34}Zr_{0.66}$ при повышении температуры.

Штриховые линии — изменение сопротивления при понижении температуры после прерывания процесса кристаллизации на разных его этапах.

Для того чтобы наблюдать максимум, нагрев следовало производить достаточно медленно. При записи кривой, представленной на рис. 1, участок подъема был пройден примерно за 20 мин, а дальнейшая кристаллизация заняла около 1 часа. Столь медленное ведение процесса кристаллизации позволяло прервать его в любом месте выключением нагрева. Штриховыми линиями на рис. 1 показан температурный ход сопротивления разных образцов при охлаждении их из различных стадий процесса кристаллизации. После проведения низкотемпературных электрических измерений образцы исследовались рентгенографическими и электронно-микроскопическими методами, позволявшими определить объем кристаллической фазы и проконтролировать ее фазовый состав. Рентгеноструктурный анализ проводили методом Дебая—Шеррера и дифрактометрии. Фольги для электронной микроскопии готовили ионным утонением. Плотность сплавов измерялась методом гидростатического взвешивания.

2. Результаты эксперимента

Известно [14], что термообработка аморфного сплава обсуждаемого состава при температурах $T \sim 200-350$ °С $< T_x$, не приводящая к кристаллизации, вызывает тем не менее изменения в электросопротивлении на уровне $\Delta\rho/\rho \approx 0.1-0.01$ %. Мы в настоящей работе специально абстрагируемся от таких «слабых» изменений, концентрируя внимание на изме-

нениях порядка величины максимума, т. е. порядка нескольких процентов.

С учетом этого замечания, сформулируем результаты, которые нам представляются важными для обсуждения природы максимума на кривой $\rho(T)$.

1) Отклонения от линейной зависимости $\rho(T)$ при температурах около 385°C связаны с началом кристаллизации. В принципе к появлению кристаллической фазы может приводить и длительная термообработка при более низких температурах [15]. Однако до начала роста сопротивления не возникала, во всяком случае в количествах, которые могли бы быть зарегистрированы использованными дифракционными методами (порядка 0.5 %).

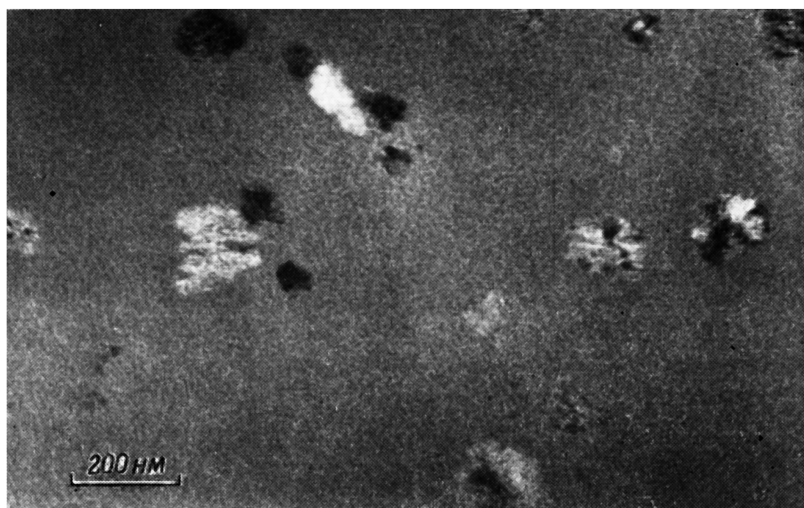


Рис. 2. Структура сплава, закаленного от температуры, соответствующей максимальному значению сопротивления.

2) При охлаждении из состояния с $\rho = \rho_{\text{max}}$ добавка к исходному сопротивлению $\Delta\rho/\rho \approx 4 \div 5\%$ сохраняется вплоть до гелиевых температур.

3) В состоянии с $\rho = \rho_{\text{max}}$ объем кристаллической фазы составляет около 10–15 %. Указанный диапазон характеризует разброс на разных образцах. На рис. 2 приведена фотография участка одного из образцов, закаленного из максимума кривой $\rho(T)$. На ней видны кристаллы размерами порядка 100 нм в аморфной матрице. Условия съемки позволяли обнаружить кристаллы размером от 2 нм. Как видно из рис. 2, множественных мелких выделений в аморфной матрице не было.

4) На рис. 3 приведены измерения сверхпроводящего перехода на одном образце, но после разной термообработки. Нагрев, оставлявший образец на линейном участке кривой $\rho(T)$, сдвигал сверхпроводящий переход, но оставлял его узким ($3 \div 4$ мК). В состоянии с $\rho = \rho_{\text{max}}$ переход резко расширился. После окончания кристаллизации переход стал таким же узким, как раньше, но с $T_c = 1.46$ К.

5) Были определены параметры образующейся кристаллической фазы. Эта не наблюдавшаяся ранее метастабильная фаза имеет орторомбическую решетку с параметрами: $a = 0.904 \pm 0.005$, $b = 0.445 \pm 0.010$, $c = 0.400 \pm 0.005$ нм. Пространственная группа $P2_12_12$; она определена по имеющимся рефлексам на точечных электронограммах в соответствии с общими правилами погасаний [16, 17]. Сравнительно небольшая точность определения постоянных элементарной ячейки обусловлена двумя факторами. Во-первых, из-за сложного внутреннего строения кристаллитов (рис. 2) и напряжений линии на рентгенограммах были довольно широ-

кие. Во-вторых, их положения зависели, хотя и слабо, от стадии кристаллизации. Это, вероятно, связано с изменением степени нестехиометричности в кристаллической фазе. Следует отметить, что мы не наблюдали ни равновесной фазы NiZr_2 , ни метастабильных фаз, описанных в [8-11].

Из того, что кристаллическая часть вещества остается однофазной, когда закристаллизовалось уже по крайней мере 60 % вещества, следует, что концентрация никеля в кристаллической фазе лежит в пределах $0.23 \leq x \leq 0.45$. По значению плотности и параметрам решетки можно оценить количества атомов в элементарной ячейке. Оно получилось равным 8, если кристаллическая фаза имеет повышенную концентрацию циркония ($x \approx 0.23$) или 9, если повышена концентрация никеля ($x \approx 0.45$).

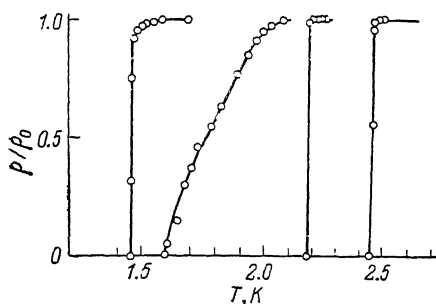


Рис. 3. Сверхпроводящий переход в аморфной ленте в исходном состоянии и после различных термообработок.

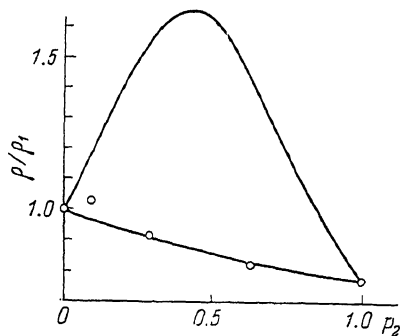


Рис. 4. Сопротивление ленты в зависимости от доли кристаллической фазы.

Сплошные кривые получены в аппроксимации эффективной фазы при двух предельных предположениях о межфазной границе (см. текст).

3. Обсуждение результатов

Известно, что иногда кристаллизации предшествует переход аморфной фазы в новое состояние, характеризующееся химическим упорядочением. Возможно, что наблюдающийся рост удельного сопротивления связан именно с этим. Это было бы тем более интересно, что состояние с большим сопротивлением оказывается возможным заморозить (рис. 1). Для анализа такого предположения, однако, мы пока не имеем достаточного экспериментального материала. В этой работе мы рассмотрим альтернативные объяснения роста сопротивления, обусловленные появлением кристаллических вкраплений. Существенными могут оказаться два фактора: сопротивление границ между аморфным и кристаллическим материалом и появление в аморфной фазе крупномасштабных флуктуаций концентрации из-за того, что химический состав кристаллической фазы отличается от состава аморфной матрицы. Рассмотрим эти возможности поочередно.

Сопротивление границ. Если воспользоваться формулами теории эффективной среды [18] для удельного сопротивления ρ случайной смеси двух сред с проводимостями $\sigma_1 = 1/\rho_1$ (аморфная фаза) и $\sigma_2 = 1/\rho_2$ (кристаллическая фаза), то зависимость ρ/ρ_1 от концентрации p_2 кристаллической фазы будет описываться нижней кривой на рис. 4. Естественно, что она мало отличается от прямой.

Представим себе теперь другой предельный случай: пусть границы между фазами абсолютно непроницаемы для электрического тока. Тогда появление изолированных кристаллических вкраплений в аморфной матрице сначала приведет к уменьшению эффективного сечения проводника и к росту ρ . Этот рост будет продолжаться до тех пор, пока концентрация кристаллической фазы p_2 не достигнет перколяционного порога $p_c \approx 0.15$, тогда возникнет перколяция по этой фазе. При $p_2 > p_c$ ток будет

идти по двум независимым параллельно включенным проводникам — аморфному и кристаллическому. Наконец, при $p_2 > 1 - p_c$ уже вкрапления аморфной фазы будут увеличивать эффективное сопротивление кристаллического проводника.

Исходя из численных экспериментов по определению проводимости металлических вкраплений в диэлектрической матрице [18] проводимость каждой фазы можно описать выражением

$$\sigma/\sigma_0 = \begin{cases} 0, & p < 0.15 \\ 1.44(p - 0.15)^{1.6}, & 0.15 < p < 0.6, \\ 0.5(3p - 1) & 0.6 < p, \end{cases} \quad (1)$$

где σ_0 — удельная проводимость фазы, а p — ее концентрация. В (1) использованы общепринятые значения перколяционного порога $p_c = 0.15$ в трехмерной системе и показателя 1.6 в степенном законе, а также выражение $\sigma(p)$ из теории эффективной среды при больших p . Считая, что удельные проводимости фаз $\sigma_2 = 1.3 \sigma_1$, а концентрации связаны очевидным соотношением $p_2 = 1 - p_1$, получим для ρ/ρ_1 верхнюю кривую на рис. 4.

Когда сопротивление границы меняется от нуля до ∞ , зависимость ρ/ρ_1 от p смещается от нижней кривой к верхней. Точки на рис. 4 поставлены на основании измерений концентрации кристаллической фазы по фотографиям, типа приведенной на рис. 2. Эти измерения не очень точны. Характерно, однако, что максимум $\rho(T)$ реализуется при концентрациях p_2 , близких к порогу p_c .

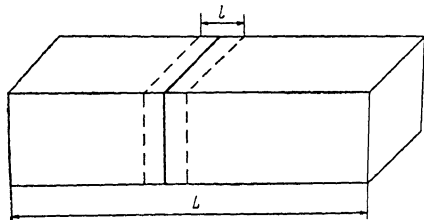


Рис. 5. Одиночная межфазная граница.

Введем вероятность прохождения электрона через границу a и выделим слой толщиной l , содержащий в себе границу (рис. 5). Тогда сопротивление единичной границы можно оценить при помощи следующих рассуждений (ср. с [19]). Ток J через границу площадью S равен

$$J = anev_{dr}S = ane \frac{eV}{\hbar k_F} S, \quad (2)$$

где n — концентрация носителей, k_F — фермиевский волновой вектор, V — падение потенциала на слое толщиной l , а дрейфовая скорость v_{dr} обусловлена приращением энергии электрона $v_{dr} \hbar k_F = eV$ при прохождении этого слоя. Поэтому сопротивление бруска длиной L , содержащего одиночную границу, равно

$$R = \frac{\hbar k_F}{ne^2 l} \frac{L - l}{S} + \frac{1}{a} \frac{\hbar k_F}{ne^2} \frac{1}{S} = \frac{1}{S} \frac{\hbar k_F}{ne^2} \left(\frac{L}{l} + \frac{1 - a}{a} \right). \quad (3)$$

Строгого расчета вклада в сопротивление от одиночной границы нам неизвестно. Существует, однако, подобный расчет для фононной теплопроводности [20]. Пользуясь аналогией между тепло- и электропроводностью, можно получить для вклада в сопротивление от одиночной границы ту же оценку.

В (3) под L следует понимать среднее расстояние между границами. Для оценки L предположим, что кристаллическая фаза имеет вид шариков диаметром d и концентрации $Nd^3 = p$. Тогда L определяется через суммарную площадь сечения Σ этих шариков в единице объема: $L = \Sigma^{-1} = (Nd^2)^{-1} = d/p_2$ и окончательно

$$\rho = \frac{\hbar k_F}{ne^2} \left(\frac{1}{p_2} \frac{d}{l} + \frac{1 - a}{a} \right) \frac{p_2}{d} = \frac{\hbar k_F}{ne^2 l} \left[1 + \frac{p_2 l (1 - a)}{ad} \right]. \quad (4)$$

Полагая $p_2=0.1$ и $l=10 \text{ \AA}$, из наблюдаемых в эксперименте размеров кристаллитов $d \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и относительной величины максимума $\Delta\rho/\rho \approx 0.05$ получим $\alpha \approx 0.02$.

На сегодняшний день нет никаких теоретических моделей, с которыми можно было бы сравнить полученное значение. К тому же мы ничего не можем сказать о толщине границы, которая у нас введена чисто феноменологически. Есть некоторые основания полагать, что сопротивление может быть обусловлено контактом неупорядоченной и упорядоченной фаз. Тогда граница сводится к барьеру атомной ширины, а α — проницаемость этого барьера. Легко представить себе, однако, и гораздо более широкую границу. Вблизи фронта кристаллизации в принципе возможны сильные отклонения концентраций компонентов сплава от средних значений и повышенная концентрация примесей.

Проведенное выше рассмотрение справедливо до тех пор, пока толщина неоднородного слоя существенно меньше размеров кристаллита. Если это не так, то существенным становится другой фактор, к рассмотрению которого мы и переходим.

Нарушение концентрационной однородности аморфной фазы. Согласно данным [1], при увеличении концентрации Ni вблизи интересующего нас значения $x_0=0.34$ удельное сопротивление аморфных сплавов $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ растет, а T_c падает. Поэтому можно попытаться объяснить рост сопротивления до ρ_{max} и одновременное расширение сверхпроводящего перехода в сторону низких температур появлением в аморфной матрице областей, обогащенных никелем.

Воспользовавшись уравнением теории эффективной среды [18] для усредненной проводимости σ_m ,

$$\int d\sigma f_\sigma \frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma + 2\sigma_m} = 0, \quad (5)$$

и предположив, что функция распределения f_σ имеет экспоненциальный вид

$$f_\sigma = \lambda_\sigma \exp[\lambda_\sigma(\sigma - 1)], \quad 0 \leq \sigma \leq 1 \quad (6)$$

(за единицу принята проводимость аморфного сплава при $x=x_0=0.34$), получим из экспериментального значения $\sigma_m=0.95$, что дисперсия $\lambda_\sigma=20$. Взяв из [1] значения производных $\partial\sigma/\partial x$ и $\partial T_c/\partial x$ ($T_c(x)=T_c(0.34)$), можно из λ_σ определить дисперсию концентраций λ_x и температур сверхпроводящего перехода λ_T . Из последнего значения получается, что при температуре $T=1.6 \text{ К}$, когда сопротивление образца падает до нуля, доля сверхпроводящих областей в нем $q=0.38$. Из (1) следует, что при этом эффективное сечение сверхпроводящего бесконечного кластера составляет 0.14. Это вполне разумное значение.

Хуже обстоит дело с дисперсией концентраций. Из полученного значения λ_x следует, что среднее значение x в аморфной части образца увеличилось на 0.1, т. е. до 0.44. Этого не может быть, потому что объем кристаллической фазы мал и такому количеству избыточного никеля просто неоткуда взяться. Естественно предположить, что дисперсия проводимости обусловлена не только градиентами концентрации, но и иными факторами. Однако такие усложнения модели делают ее существенно менее привлекательной.

Итак, ни одна из рассмотренных моделей не объясняет полностью экспериментальных фактов. Предположение, что добавочное сопротивление сосредоточено в границах, не объясняет расширения сверхпроводящего перехода. Предположение о неоднородности аморфной фазы требует слишком больших градиентов концентраций. Возможно, что работает какая-то комбинация этих факторов. Для выяснения этого вопроса требуются дальнейшие исследования на этом сплаве и поиски иных объектов, где картина более простая.

Авторы благодарны И. А. Воропановой за техническую помощь, Е. А. Бренеру и А. В. Серебрякову за полезные обсуждения.

- [1] *Altounian Z., Strom-Olsen J. O.* Phys. Rev., 1983, vol. B27, p. 4149—4156.
- [2] *Tenhover M., Johnson W. L.* Phys. Rev. 1983, vol. B27, N, p. 1610—1618.
- [3] *Mariot J.-M., Hagne C. F., Oelhafen P., Güntherrod H.-J.* J. Phys., 1986, vol. F16, p. 1197—1206.
- [4] *Poon S. J.* Phys. Rev., 1983, vol. B27, p. 5519—5525.
- [5] *Inoue A., Matsuzaki K., Toyota N., Chen H. S., Masumoto T., Fukase T. J.* Material Science, 1985, vol. 20, p. 2323—2334.
- [6] *Kroeger D. M., Koch C. C., Scarbrough J. O., McKamey C. G.* Phys. Rev., 1984, vol. B29, p. 1199; J. Non-Cryst. Sol., 1984, vol. 61—62, Pt. II, p. 937—942.
- [7] *Gronert H. W., Herlach D. M., Sröder A., van den Berg R., von Zöhneysen H.* Z. Phys., 1986, vol. B63, p. 173—178.
- [8] *Dey G. K., Banerjee S.* Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimont. Amsterdam, North-Holland, 1985, p. 343—346.
- [9] *Altounian Z., Batalla E., Strom-Olsen J. O., Walter J. L. J.* Appl. Phys., 1987, vol. 61, p. 149—155.
- [10] *Easton D. S., McKamey C. G., Kroeger D. M., Savin O. B. J.* Mater. Sci., 1986, vol. 21, p. 1275—1279.
- [11] *McKamey C. G., Kroeger D. M., Easton D. S., Scarbrough J. O.* J. Mater. Sci., 1986, vol. 21, p. 3863—3872.
- [12] *Zhang Q., Krebs H. U., Freihardt H. C.* Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimont. Amsterdam, North-Holland, 1985, p. 707—710.
- [13] *Poon S. J., Dann P. L. J.* Low Temp. Phys., 1984, vol. 54, p. 81—95.
- [14] *Hillairiet J., Balanzat E., Derradji N., Chamberod A. J.* Non-Cryst. Sol., 1984, vol. 61—62, part II, p. 781—786.
- [15] *Thomas M., Scott M. G., Cahn R. W.* Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimont. Amsterdam, North-Holland, 1985, p. 739—742.
- [16] International Tables for X-ray crystallography. Kynoch press, Birmingham, England, 1952.
- [17] *Жданов Г., Поспелов В.* ЖЭТФ, 1945, т. 15, № 2, с. 709—720.
- [18] *Kirkpatrick S.* Rev. Mod. Phys., 1973, vol. 45, p. 574.
- [19] *Шарвин Ю. В.* ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 984—985.
- [20] *Зайцева Л. А., Левинсон И. Б.* ФТТ, 1982, т. 24, с. 1286—1297.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
31 декабря 1987 г.