

ДИЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ВАКАНСИОННЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ $RNiSn$, ($R = Zr, Hf, Ti$)

*Ф.Г.Алиев, Н.Б.Брандт, В.В.Козырьков, В.В.Мощалков,
Р.В.Сколоздра, Ю.В.Стадник, В.К.Печарский*

У нового класса интерметаллических соединений $RNiSn$ ($R = Zr, Hf, Ti$), характеризуемых наличием периодической подрешетки вакансий атомов Ni, обнаружены аномальные кинетические и оптические свойства, свидетельствующие о диэлектризации спектра при низких температурах.

В настоящей работе впервые проведено исследование гальваномагнитных свойств интерметаллических соединений $RNiSn$ ($R = Zr, Hf, Ti$) и показано, что в этих соединениях происходит диэлектризация спектра.

В тройных системах $R - Ni - Sn$, где $R = Zr, Hf, Ti$ образуются изоструктурные соединения составов $RNiSn$ и RNi_2Sn ¹. Отличительной особенностью кристаллической структуры соединений $RNiSn$ является наличие четырех вакансий атомов Ni в каждой элементарной ячейке по сравнению с соединением RNi_2Sn . Периодически расположенные вакансины Ni образуют вакансационную решетку, имеющую кубическую симметрию.

Образцы RNiSn приготовлялись сплавлением шихты из чистых компонентов, чистоты не менее 99,99 % в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Сплавы гомогенизировались в кварцевых ампулах при 800°С. Состав и однородность контролировались по дифрактограммам, которые хорошо индицируются в кубической сингонии.

Главной особенностью исследованных поликристаллических образцов системы RNiSn является необычно большое для интерметаллических соединений значение удельного сопротивления, которое при комнатных температурах варьируется в пределах 1 – 15 мОм · см, а при понижении температуры T достигает величины $\sim 10^2$ мОм · см (рис. 1). Отметим, что безвакансационные соединения RNi_2Sn являются типичными металлами с удельным сопротивлением на 2 – 3 порядка меньшим, чем у RNiSn (см. рис. 1). Аномальные свойства системы RNiSn не могут быть связаны с возникновением микротрещин в образцах при понижении температуры, поскольку результаты воспроизводятся при многократном термоциклировании. Вместе с тем, оказывается, что свойства образцов одного и того же соединения, приготовленных разными методами (например, имеющих разную степень отжига), могут существенно отличаться (см. рис. 1, 2). Для того, чтобы выяснить причины этого явления, для двух образцов ZrNiSn № 1 и № 2 исследовались зависимости электрических свойств от времени отжига (рис. 2) и одновременно анализировались с помощью ЭВМ рентгеновские данные, позволяющие установить степень и вид разупорядоченности решетки. Оказалось, что в отожженных образцах ZrNiSn атомы вакансий Ni расположены строго периодически и, вместе с тем, имеется некоторое $\sim 10 - 30$ ат.-% взаимное замещение атомов Zr и Sn, т. е. формулу ZrNiSn нужно записать в виде: $(Zr_{1-x}Sn_x)Ni(Sn_{1-x}Zr_x)$ ($0,1 < x < 0,3$). Изменение степени разупорядочения подрешеток Zr и Sn сильно влияет на зависимости $\rho(T)$, причем максимальное возрастание $\rho(T)$ оказывается у образцов с наименьшим разупорядочением (рис. 2).

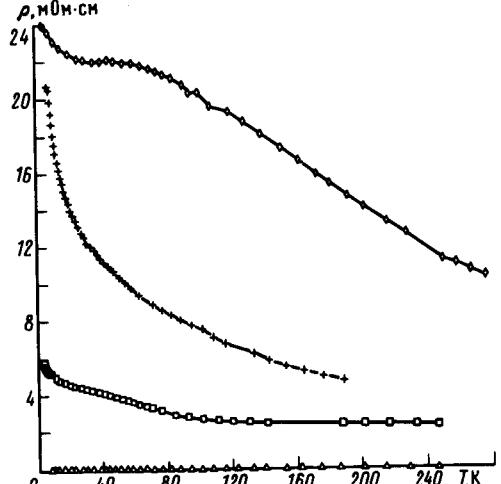


Рис. 1

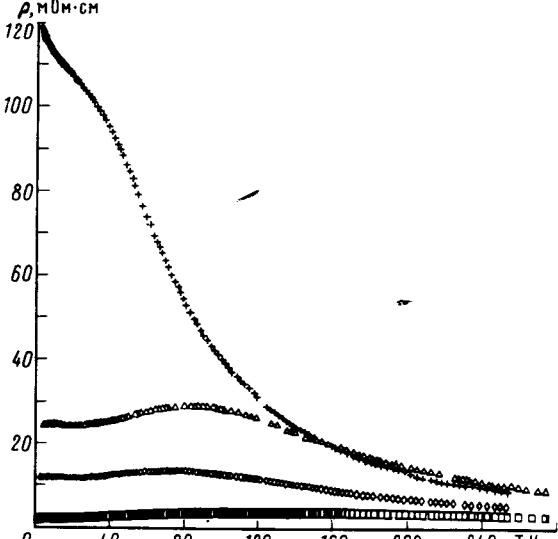


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ для образцов HfNiSn (○), ZrNiSn (+), TiNiSn (□) и $ZrNi_2Sn$ (Δ)

Рис. 2. Температурные зависимости $\rho(T)$ для образца ZrNiSn № 2 при различных степенях отжига (— – без отжига, $1 - x = 0,68 \pm 0,13$); (+ – 168 час, $1 - x = 0,83 \pm 0,7$); (◊ – 340 час, $1 - x = 0,8 \pm 0,11$) (Δ – 670 час, $1 - x = 0,8 \pm 0,06$)

В большинстве случаев для зависимостей $\rho(T)$ образцов RNiSn с монотонным ростом ρ при уменьшении T , точно установить закон изменения $\rho(T)$ не удается. По крайней мере, при $T < 300$ К, они имеют неэкспоненциальный характер. Вместе с тем, для образца ZrNiSn № 3, у которого $\rho(T)$ не испытывает насыщения вплоть до $T \approx 0,1$ К (рис. 3) обнаружено,

что ниже $T \approx 20$ К при изменении температуры более чем на два порядка выполняется закон Мотта $\rho = \rho_0^* \exp(T_0/T)^{1/4}$ (см. вставку на рис. 3). В области, где выполняется закон Мотта магнетосопротивление положительно и возрастает по величине при $T \rightarrow 0$. Концентрация носителей, оцененная по величине коэффициента Холла, составляет для разных образцов RNiSn величину $\approx 10^{19} - 10^{20}$ см⁻³. Диэлектрические свойства систем RNiSn нельзя связать с открытием щели в точке магнитного перехода, поскольку измерение магнитных свойств показало, что эти системы являются парамагнетиками Паули с $\chi_p \sim 10^{-4}$ СГСМ/моль.

При исследовании электрических свойств у монокристаллического образца TiNiSn было обнаружено, что у него также наблюдается диэлектризация спектра (рис. 3), причем в диапазоне температур 1,8 – 40 К выполняется закон Мотта.

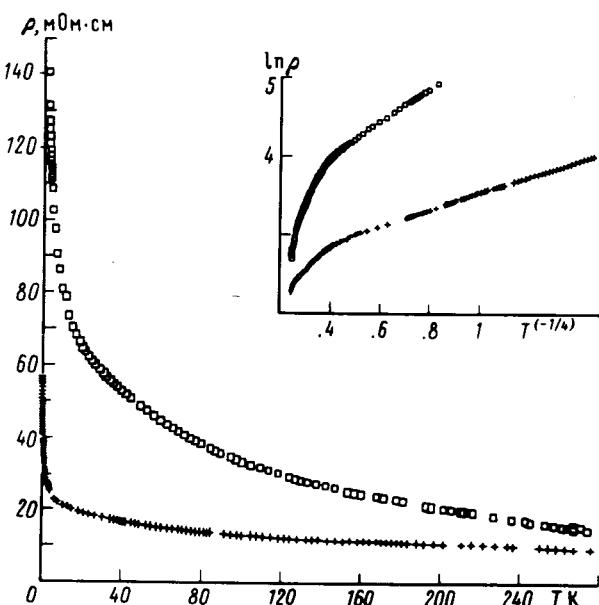


Рис. 3. Температурные зависимости $\rho(T)$ для ZrNiSn №3 (+) и монокристалла TiNiSn (□). На вставке в координатах $\ln \rho(T^{-1/4})$ показан выход на закон Мотта

Фурье-спектроскопия образца ZrNiSn №3 и измерение $\rho(T)$ до 1000 К указывают на то, что в плотности электронных состояний имеются минимумы в области $E_g \approx 0,15 - 0,4$ эВ, а значение плазменной частоты $\omega_p \approx 400$ см⁻¹ хорошо коррелирует с электронной концентрацией, полученной из измерений эффекта Холла. В целом, полученные данные свидетельствуют о том, что образование подрешетки вакансий атомов Ni в системе RNiSn приводит к резкому уменьшению плотности электронных состояний вблизи E_F и локализации носителей заряда при низких температурах.

В заключение отметим, что свойства, аналогичные обнаруженным в настоящей работе у RNiSn, недавно найдены у системы UNiSn³ с тем отличием, что у UNiSn атомы U индуцируют низкотемпературный магнитный переход.

Авторы выражают благодарность И.П.Звягину за обсуждение результатов и А.И.Белогорову за помощь в эксперименте.

Литература

1. Сколоздра Р.В., Стадник Ю.В., Стародинова Е.Э. УФЖ, 1986, 31, 720.
2. Мотт Н.Ф. Переходы металл – изолятор. М.: Наука, 1979, с. 320.
3. Palstra T.T.M., Nieuwenhays G.J., Mydosh J.A., Bushow K.H.J. J. Mag. Mag. Mat., 1986, 54 – 57, 549.