

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК ПРИ АМОРФИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Zn – Sb

О.И.Баркалов, И.Т.Белаш, В.Ф.Гантмахер,
Е.Г.Понятовский, В.М.Теплинский

Анализ электрических характеристик образца $Zn_{43}Sb_{57}$ показал, что на начальных стадиях аморфизации метастабильной кристаллической фазы при нагреве, переход происходит по границам зерен, приводя к образованию гранулированного металла.

Термобарическая обработка сплавов системы Zn – Sb приводит к появлению новой промежуточной фазы (δ) состава ≈ 60 ат. % Sb, которую путем закалки под давлением можно получить в метастабильном состоянии при атмосферном давлении и азотной температуре. Эта кристаллическая фаза имеет орторомбически искаженную гексагональную структуру. При $T_c = 6,6 \div 6,8$ К она переходит в сверхпроводящее состояние^{1, 2}. Нагрев возвращает образец в равновесное кристаллическое состояние (ZnSb + Sb) через промежуточное аморфное, при этом спонтанная аморфизация δ -фазы наблюдается при температурах ниже комнатной, а окончательная кристаллизация аморфной фазы – при температурах выше 150°C . Процессы аморфизации метастабильных фаз наблюдаются и в ряде других бинарных систем²⁻⁵.

Промежуточная аморфная (a) фаза Zn – Sb обладает проводимостью полупроводникового типа. Это дает возможность при помощи медленного дозированного нагрева в интервале температур $77 \div 300$ К постепенно переводить образец из металлического в полупроводниковое состояние. Мы предприняли изучение электрических свойств постепенно изменяемого таким образом образца, контролируя при помощи рентгеновского анализа его структурное состояние.

Сплав состава $Zn_{43}Sb_{57}$ был приготовлен сплавлением элементов чистотой 99,999% в вакуумированных кварцевых ампулах. Термобарическую обработку образцов проводили в квазигидростатической камере высокого давления при $P = 90$ кбар и $T = 350^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Затем температура образца резко ($\sim 50^\circ\text{C}/\text{с}$ до $T = 50^\circ\text{C}$) снижали до азотной, после чего давление понижали до атмосферного. Электрические измерения проводили на образцах прямоугольного сечения $1,6 \times 1,8 \text{ мм}^2$ и длиной 7 мм. Сопротивление образца измеряли четырехконтактным методом (прижимные контакты из золотой проволоки) на переменном токе частотой 34 Гц. Держатель с образцом помещали в криостат, температуру в котором можно менять от 1,2 К до 300 К.

Рядом с образцом для измерения электросопротивления укрепляли образец – “свидетель” того же состава, который таким образом подвергался той же термообработке. Рентгенографический анализ образца – “свидетеля” проводили в низкотемпературной приставке к дифрактометру при $T = 100$ К фотометодом с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Количество δ -фазы оценивали по изменению интенсивности ее линий, используя в качестве репера интенсивности порошок никеля.

В обеих методиках образцы монтировали в держателях при азотной температуре.

Температурная зависимость электросопротивления $\rho_\delta(T)$ исходного образца δ -фазы представлена на рис. 1 кривой 1. (Абсолютное значение удельного сопротивления при 77 К около $50 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$). Кривая $\rho_\delta(T)$ воспроизводится с точностью 10^{-4} при многократном циклировании по температуре от 2 К до 105 К (сверхпроводящий переход в увеличенном масштабе представлен правой кривой на рис. 2). Выход за обратимый интервал приводил к необратимому росту сопротивления, зависевшему как от времени, так и от температуры. Например, для перехода к кривой 2 понадобился нагрев до 120 К в течение 5 мин. После очередного дозированного нагрева образец быстро охлаждали до гелиевой температуры и он был готов к

следующему циклу измерений. Обратимый интервал изменения сопротивления постепенно расширялся, сначала быстро, потом медленней, на кривой 11 — до 165 К.

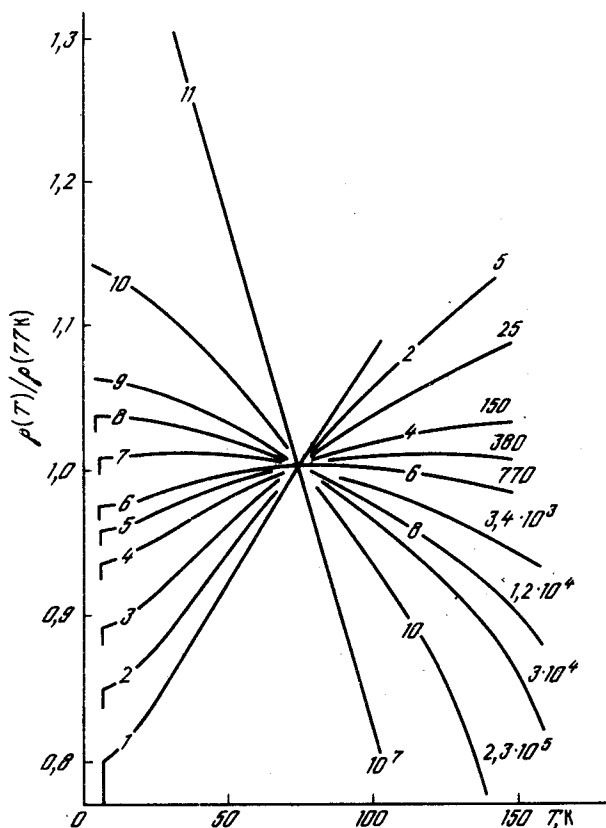


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образца на различных стадиях аморфизации. Справа около кривых указаны отношения сопротивлений R/R_0 при $T = 77$ К в текущем и в начальном состояниях образца

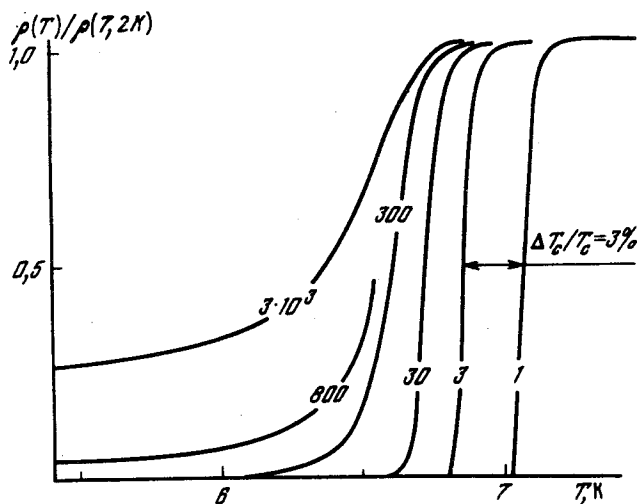


Рис. 2. Сверхпроводящий переход на различных стадиях аморфизации. На кривых указаны отношения сопротивлений R/R_0 .

Кривые 1 — 4 демонстрируют металлический ход сопротивления во всем интервале температур; при этом 100-кратное увеличение сопротивления сопровождается уменьшением критической температуры T_c всего на 5 — 6%. Затем на кривой $\rho(T)$ появляется максимум, который постепенно смещается в сторону низких температур (кривые 5 — 8), начало сверхпроводящего перехода перестает смещаться по температуре, но переход сначала расширяется, а затем становится неполным: сопротивление не падает до нуля (см. рис. 2).

Вдоль кривых 9 – 11 уже везде $\partial\rho/\partial T < 0$. Важно подчеркнуть, что кривая 11 соответствует еще далеко не последней стадии аморфизации образца: из рентгеновских измерений следует, что образец содержит еще около 50% металлической фазы.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать некоторые выводы о характере процесса аморфизации на его начальных стадиях. Если бы образец в процессе термообработки оставался микроскопически однородным, а число свободных носителей уменьшалось за счет их попадания в глубокие ловушки и образования случайно направленных ковалентных связей в металлической решетке, то рост сопротивления неминуемо сопровождался бы значительными изменениями T_c . Противоречит предположению о гомогенности превращения и тот факт, что полуширина линий δ -фазы на дебаеграммах не изменяется на начальных стадиях аморфизации.

Не согласуется с экспериментом также и противоположная "предельная" модель, в которой рост a -фазы происходит из случайных, хаотически расположенных зародышей. Тогда, в соответствии с теорией перколяции⁶, переход в диэлектрическое a -состояние должен происходить при пороговом значении доли δ -фазы $x_c = 0,15 - 0,20$, а из относительного увеличения сопротивления ρ по сравнению с исходным ρ_0 в зависимости от доли δ -фазы x можно определить близость к порогу. Воспользовавшись формулой для $\rho(x)$ вблизи перколяционного порога

$$\rho(x) / \rho_0 \approx 0,3 (x - x_c)^{-1,6},$$

получим, что в этой модели для кривых 3 – 6 расстояние до порога $x - x_c$ равно соответственно 0,07; 0,02; 0,01 и 0,007. Кажется невероятным, чтобы при помощи сравнительно несложной термообработки удавалось контролируемым образом менять состояние столь близко от порога. Кроме того, данные на рис. 3 указывают на гораздо большее, чем x_c , количество исходной δ -фазы в этих состояниях образца.

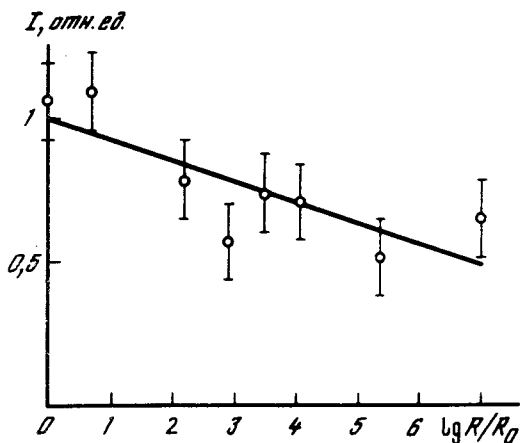


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности линий δ -фазы ($d = 1,877 \text{ \AA}$) на начальных стадиях аморфизации

Экспериментальные результаты можно объяснить, если предположить, что a -фаза возникает и растет по границам кристаллических зерен, постепенно обволакивая их тонкой пленкой. Если средний размер зерна d , а средняя толщина пленки a -фазы $s \ll d$, то при покрывающей все границы пленке объемная доля a -фазы составляет всего s/d . Постепенный рост сопротивления в серии состояний 1 – 11 на рис. 1 очень естественно объясняется в этой модели утолщением пленки. Судя по ширине линий на дебаеграмме, d не меньше чем 500 \AA . О масштабе s можно судить по тому, что при $R/R_0 = 800$ появляется остаточное сопротивление ниже сверхпроводящего перехода: туннелирование сверхпроводящих пар уже может объединить все металлические зерна в один сверхпроводящий кластер ($s \approx 30 - 50 \text{ \AA}$). Характерно, что при этом одночастичное туннелирование еще обеспечивает

металлический характер проводимости $\partial\rho/\partial T > 0$ как при $T > T_c$ (кривые 6 и 7), так и при $T < T_c$.

Гранулированные металлы уже давно являются предметом интенсивных исследований ⁷⁻¹⁰. Объект, обнаруженный в этих экспериментах, обладает рядом особенностей. Он получается принципиально иным способом, нежели обычно, — термостимулированным распадом метастабильной фазы, а не при напылении пленки. Все состояния от металлического до диэлектрического последовательно реализуются на одном образце. Из-за скоррелированного распределения диэлектрической фазы разрыв бесконечного металлического кластера происходит в нем при доле металлической фазы $x \geq 0,15$. Металлический характер проводимости при низких температурах сохраняется в той области, где сопротивление уже контролируется процессами туннелирования. Диапазон изменений сопротивления на металлической стороне перехода при фиксированной температуре почти четыре порядка.

Литература

1. *Belash I.T., Ponyatovskii E.G.* High Temp.—High Pressures, 1977, 9, 651.
2. *Белаш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г., Рашупкин В.И.* ФТТ, 1987, 29, 1788.
3. *Blatter A., von Allmen M.* Phys. Rev. Lett., 1985, 54, 2103.
4. *Баркалов О.И., Белаш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г.* ФТТ, 1987, 29, 1975.
5. *Blater A., Gfeller J., von Allem M.* J.Less-Common Met., 1988, 140, 317.
6. *Kirkpatrick S.* Rev. Mod. Phys., 1973, 45, 574 (Русский перевод в сб.: Теория и свойства неупорядоченных материалов. Ред. В.Л.Бонч-Бруевич, М.: Мир, 1987, с. 249).
7. *Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y.* Adv. Phys., 1975, 24, 407.
8. *Chui T., Deutscher G., Lindenfeld P., McLean W.L.* Phys. Rev., B, 1981, 23, 6172.
9. *Deutscher G., Palevski A., Rosenbaum R.* In: Localization, interaction and transport phenomena. Eds. Kramer B., Bergmann G., Bruynseraede. Springer Series in Solid—State Sciences, 61. Springer, 1985, p. 108.
10. *Морозов Ю.Г., Науменко И.Г., Петин В.И.* ФНТ, 1976, 8, 987.