

УВЕЛИЧЕНИЕ ОБЪЕМА И УСИЛЕНИЕ ПРИЗНАКОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ ЗАКАЛЕННЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СПЛАВОВ

А.Ф.Прекул, В.А.Казанцев, Е.В.Шалаева, Н.И.Щеголихина

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 25 декабря 1997 г.

При температурах упорядочения икосаэдрических фаз обнаружено увеличение объема образцов закаленных сплавов. Величина эффекта максимальна в системах, наиболее приближенных к границе перехода в изоляторную фазу.

PACS: 61.44.+p, 72.20.-i

С начала семидесятых годов ведутся интенсивные экспериментальные и теоретические исследования по проблеме псевдощели в электронной структуре высокорезистивных состояний (ВРС) неупорядоченных сплавов, все компоненты которых являются хорошими металлами. В настоящее время по уровню проводимости ВРС перекрыли всю промежуточную область между проводимостью предельно грязного металла (предел Муиджи $\geq 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1]) и минимальной металлической проводимостью на границе перехода металл – диэлектрик (предел Мотта $\leq 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [2]). Вблизи предела Муиджи находятся традиционные металлические растворы с неустойчивой кристаллической решеткой, металлические стекла и метастабильные квазикристаллические фазы. На другом, ультравысокорезистивном, конце этого ряда находятся помимо материалов с малой концентрацией носителей стабильные квазикристаллические фазы систем Al-Cu-Fe, Al-Pd-Re и Al-Pd-Mn. Объединяющей особенностью электронных свойств ВРС является их смешанный характер, то есть наличие признаков металлического и диэлектрического поведения одновременно: конечная проводимость при $T = 0 \text{ К}$ и конечная плотность электронных состояний на уровне Ферми, отрицательный температурный коэффициент сопротивления, сильная температурная зависимость эффекта Холла, отсутствие друдевской составляющей в оптической проводимости и положительный знак диэлектрической постоянной практически во всей ИК области спектра [3].

В выделенном ряду ВРС при переходе от предела Муиджи к пределу Мотта ослабляются признаки металлического поведения и усиливаются признаки диэлектрического поведения. Поэтому в проблеме псевдощели возникают, по существу, два вопроса – о параметре, управляющем переходом от состояния без псевдощели к состоянию с псевдощелью в электронном спектре внутри данной металлической системы и о параметре, управляющем глубиной псевдощели или, что более точно, развитием диэлектрических признаков в ряду ВРС. До сих пор все эти процессы рассматривались в рамках механизма электронного фазового перехода Юм–Розери, где в качестве "внутрисистемного" параметра выступает величина средней электронной концентрации сплава, e/a . В качестве "междусистемных" параметров привлекают среднюю

длину свободного пробега электронов [1,4], площадь конгруэнтных участков сферы Ферми [5], степень локализации электронных состояний внутри псевдощели [6].

Альтернатива этому подходу возникла недавно. Она связана с развитием "полупроводниковой" гипотезы электронной зонной структуры ультравысокорезистивных квазикристаллических сплавов. Оказалось, что если конечную проводимость при $T = 0\text{ K}$ и конечную плотность электронных состояний считать несобственными свойствами системы, то эти сплавы можно рассматривать как бесщелевые либо узкощелевые полупроводники [3,7]. Отсюда, вопросы о параметрах переходов могут быть исследованы в рамках механизмов зонных моделей электронного перехода металл – диэлектрик.

В этой связи можно обратить внимание на то, что однофазное квазикристаллическое состояние может быть получено путем высокотемпературного отжига метастабильных состояний, полученных закалкой из расплава. При больших скоростях охлаждения это может быть практически однородное состояние металлического стекла, при средних скоростях – сложная смесь кристаллических и некристаллических фаз, химический состав которых может заметно отличаться от номинального. По своим электрическим свойствам метастабильные состояния мало различаются между собой, а вместе они подобны ВРС из начала рассматриваемого ряда. Высокотемпературный отжиг нарушает это подобие. Традиционные ВРС распадаются на равновесные кристаллические фазы с потерей высокорезистивных свойств и признаков диэлектрического поведения. Стабильные квазикристаллообразующие системы, наоборот, гомогенизируются и приобретают ультравысокорезистивные свойства и ярко выраженные признаки диэлектрического поведения.

Картина структурных изменений довольно сложна, но в ней примечательно наличие двух состояний, которые можно отнести к однородным и однофазным и которые, по смыслу воздействия термообработки, связаны между собой переходом "беспорядок – порядок". Это – состояние металлического стекла, с одной стороны, и состояние квазикристалла, с другой. Если сопоставить этот переход с предполагаемым переходом металл – диэлектрик, то налицо кардинальные изменения электрических свойств при практически неизменной структуре решетки в том смысле, что до перехода и после перехода сохраняется химический беспорядок и отсутствует периодичность решетки. В этих условиях наиболее вероятно, что параметром перехода металл – диэлектрик является объем системы [2].

Мы выполнили ряд дилатометрических опытов с целью обнаружения эффекта возрастания объема при гомогенизирующем отжиге закаленных образцов квазикристаллообразующих сплавов. Такой эффект действительно существует. Мы наблюдали его в двух упомянутых выше стабильных системах, в системе Al–Cu–Fe на сплаве с номинальным составом $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ и в системе Al–Pd–Re на сплаве с номинальным составом $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ и в метастабильной системе $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$. Существует также корреляция этого эффекта с изменением электрических свойств.

Образцы получены следующим образом. Компоненты сплавов Al, Cu, Fe, Pd, V и Re имеют чистоту не хуже 99.9%. В системах Al–Cu–V и Al–Cu–Fe компоненты не сильно различаются по температуре плавления, поэтому готовился сразу 3-компонентный состав в дуговой печи. С целью гомогенизации слиток переплавлялся 5 раз с переворачиваем. Затем, навеска $\sim 2\text{ г}$ готового материала расплавлялась в дуговой печи на плоском водоохлаждаемом поду и плющилась падающим

медным блоком. Из полученной пластины толщиной 3–4 мм электроэрозионным способом вырезаны образцы в форме параллелепипеда длиной 7–10 мм. Технология сплава $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ несколько отличается от описанной. Температуры плавления Al и Re различаются очень сильно, поэтому сначала была приготовлена лигатура сплава Al–Pd. Затем смесь из раздробленной лигатуры и предварительно отожженного в вакууме порошкового Re выдерживалась в индукционной печи при температуре 200°C выше точки плавления лигатур в течение получаса с двукратным переплавом и промежуточным дроблением материала. Небольшая навеска готового материала расплавлялась на поду дуговой печи и расплющивалась в пластину. Из пластины, как и в предыдущем случае, вырезывались образцы. На всех этапах приготовления сплавов контролировался вес слитков. На заключительном этапе произведен химический анализ сплавов. Заметных отклонений от номинального состава не обнаружено. В исходных материалах для образцов *in situ* имелись поры.

Дилатометрические опыты выполнены с помощью кварцевого дилатометра SINKU-RIKO, погрешность измерений коэффициента линейного расширения которого не превышает $1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при длине образца 5–10 мм.

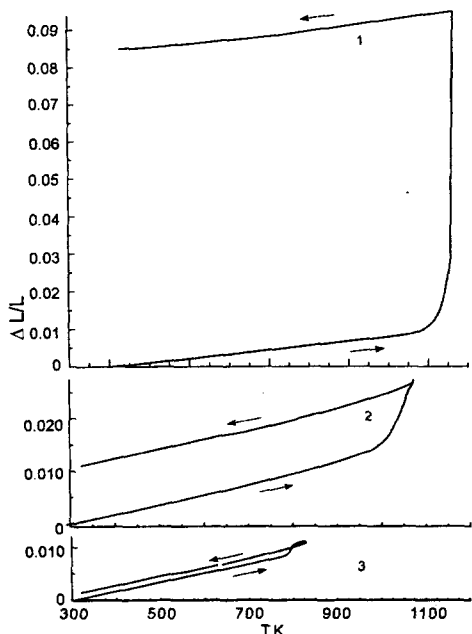


Рис.1. Относительные изменения линейных размеров образцов закаленных сплавов в режиме непрерывного медленного увеличения и уменьшения температуры: 1 – сплав Al–Pd–Re, 2 – сплав Al–Cu–Fe, 3 – сплав Al–Cu–V

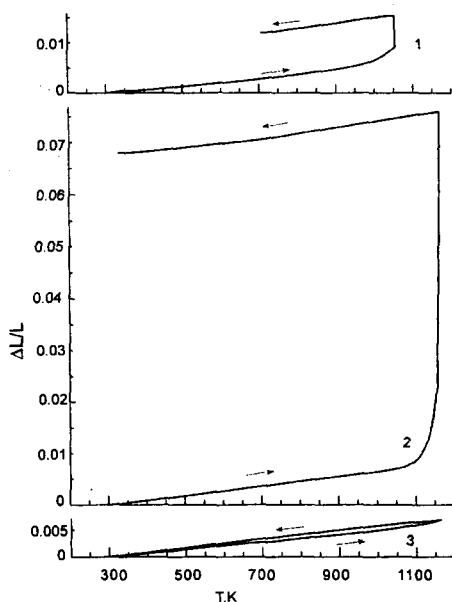


Рис.2. Относительные изменения линейных размеров образца закаленного сплава Al–Pd–Re в режиме циклического отжига. Вертикальные участки кривых в циклах 1 и 2 соответствуют изотермическим выдержкам в течение 30 и 60 мин, соответственно

Первые опыты поискового характера произведены нами при непрерывном изменении температуры в интервале 20–900°C со скоростью 3–10°C/мин. На рис.1 показаны результаты измерений величины относительного удлинения образцов, $\Delta L/L$, на сплавах трех упомянутых выше систем. Кривые, как видно, типичны для структур-

ных фазовых переходов и привлекают внимание разве что величиной критической температуры и гигантской величиной эффекта дилатации в одной из систем. В контексте главной задачи исследования нас интересовало наличие корреляции между изменением объема и изменением электрических свойств. Поэтому подбор систем, результаты изучения которых приведены на рис.1, не является случайным. По имеющимся в литературе данным, в рассматриваемом нами ряду ВРС система Al-Pd-Re наиболее близка к "изоляторному" краю (электросопротивление при комнатной температуре $\rho_{300} \approx 10000$ мкОм·см), система Al-Cu-Fe занимает промежуточное положение ($\rho_{300} \approx 2500$ мкОм·см) и система Al-Cu-V наиболее близка к "металлическому" краю ряда ($\rho_{300} \approx 100$ мкОм·см) [3-8]. Нетрудно видеть, что по величине эффекта дилатации системы расположены в таком же порядке. Гистерезис относительного удлинения составляет в сплаве Al-Pd-Re около 9%, в сплаве Al-Cu-Fe около 1% и в сплаве Al-Cu-V около 0.1%, что соответствует изменениям объема на 30%, 5% и 0.3%, соответственно. Масштабы эффектов изменения объема и электро-сопротивления совпадают по порядку величины. Можно предположить, что объем является параметром перехода между системами в ряду ВРС от "металлического" края к "изоляторному" краю.

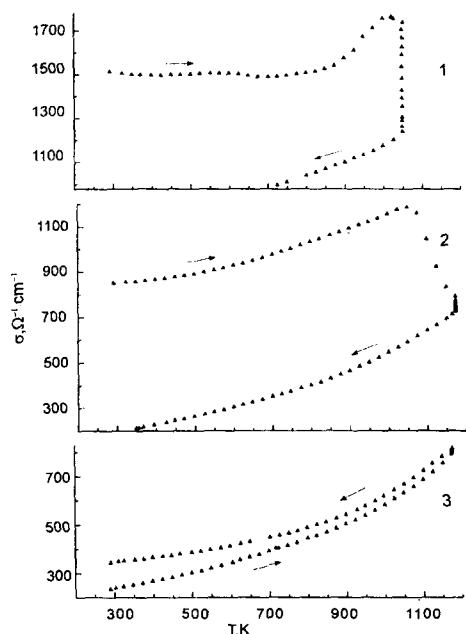


Рис.3. Изменение проводимости образца закаленного сплава Al-Pd-Re в режиме циклического отжига. Вертикальные участки кривых в циклах 1 и 2 соответствуют изотермическим выдержкам в течение 30 и 60 мин, соответственно

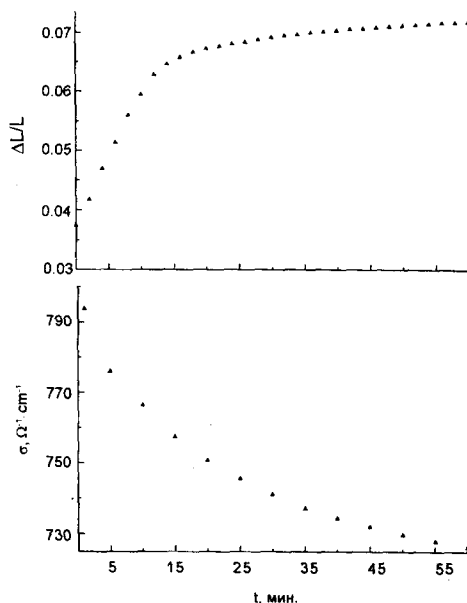


Рис.4. Временные зависимости величин относительного удлинения и проводимости образца закаленного сплава Al-Pd-Re при изотермическом отжиге в цикле 2 (см. рис.2 и 3)

Корреляция существует также между изменением объема и изменением электропроводности внутри отдельной системы при ее отжиге. Более убедительны в этом отношении результаты, полученные не в режиме непрерывного изменения температуры, а в режиме циклического отжига, когда в каждом частном цикле при макси-

мальной температуре в этом цикле производится изотермическая выдержка образца. Можно сравнивать не только температурные, но и временные эффекты. О поведении величин относительного удлинения и электропроводности в процессе таких отжигов можно судить по результатам, полученным нами на сплаве $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ и показанным на рис. 2, 3 и 4. Комментировать их, по-видимому, излишне. Корреляция полная. Заметим лишь, что подобный опыт можно провести не на всякой системе. Сплав $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ отличается тем, что имеет устойчиво необратимые изменения свойств при отжиге. На основании полученных результатов можно предположить, что объем является "внутрисистемным" параметром перехода от высокорезистивного к ультравысокорезистивному состоянию.

Что касается взаимосвязи наблюдаемых изменений со структурным состоянием образцов, то в этом смысле весьма показательными являются значения критических температур. В системе Al-Cu-V скачкообразное изменение объема происходит при температуре 550°C , в системе Al-Cu-Fe в интервале температур $730-800^\circ\text{C}$, в системе Al-Pd-Re в интервале температур $750-900^\circ\text{C}$. Из сравнения с имеющимися литературными данными о структуре и структурных превращениях в рассматриваемых сплавах [4-9] нетрудно убедиться, что это – температуры упорядочения икосаэдрических фаз и можно предположить, что необратимые изменения объема напрямую связаны с формированием этих фаз, а не с порами и другими дефектами, которые всегда присутствуют в реальных сплавах [10]. Рентгенографические исследования сплава Al-Pd-Re в исходном состоянии и после отжига показали следующее.

На дифрактограммах исходного состояния имеются линии икосаэдрической фазы и множество дополнительных линий от сопутствующих кристаллических фаз. Согласно анализу межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей (I), дополнительные линии могут принадлежать фазам типа Al_3Pd , Al_3Pd_2 и $\text{Al}_{35}\text{Re}_{65}$. Примечательно, что все фазы, и икосаэдрическая в том числе, являются несовершенными. Максимум интенсивностей линий для всех фаз приходится на область отражений $d \approx 2.058 \div 2.176 \text{ \AA}$. По-видимому, в решетках всех фаз имеются близкие элементы упаковки. Межплоскостные расстояния икосаэдрической фазы в среднем на 1% меньше табличных данных [11].

После отжига, то есть после завершения объемных изменений, интенсивности линий кристаллических фаз заметно ослабляются, хотя линии не исчезают полностью. Вероятно, 5–10% объема образца заняты метастабильными кристаллическими фазами. Интенсивность линий икосаэдрической фазы, наоборот, заметно увеличивается. Межплоскостные расстояния этой фазы также возрастают и приближаются к табличным величинам. Результаты прямого эксперимента, как видно, не противоречат сделанному выше заключению. Похоже, стабильные квазикристаллы имеют более "рыхлую" упаковку, нежели любые другие метастабильные структуры в данном сплаве.

Таким образом, согласно полученным результатам, возникает новый фактор, управляющий электронной структурой высокорезистивных состояний неупорядоченных металлических сплавов. Это – объем системы. Очевидно, вне зависимости от способа учета этого фактора, механизм его действия всегда будет сводиться к изменению перекрытия энергетических полос. На сегодня нам представляется привлекательной следующая взаимосвязь событий. Легкость, с которой изменяется решеточная структура метастабильных фаз, может означать, что система ионов

данного химического и количественного состава находится в состоянии неустойчивого либо безграничного равновесия. Поэтому естественная тенденция свободного электронного газа к расширению стабилизирует состояние наиболее "рыхлой" упаковки при наименьшей величине энергии Ферми. Отличие такого подхода в том, что механизм псевдощели напрямую не зависит от характера рассеяния и средней длины свободного пробега электронов. Сильную зависимость следует ожидать от симметрии волновых функций коллективизированных электронов.

Авторы выражают благодарность Ю.Н.Циовкину за обсуждение результатов и полезные замечания и Н.Ю.Кузьмину и А.Б.Рольшикову за помощь в проведении экспериментов и оформлении рукописи.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-19586).

-
1. J.H.Mooij, Phys. St. Sol. (a) **17**, 521 (1973).
 2. Н.Ф.Мотт, Переходы металл-изолятор, М.: Мир, 1979 (N.F.Mott, *Metal-Insolator Transitions*, Tayler and Francis LTD, London, 1974).
 3. А.Ф.Прекул, Л.В.Номерованная, А.Б.Рольшиков и др., ФММ **82**, 75 (1996).
 4. S.J.Poon, Adv. Phys. **41**, 303 (1992).
 5. S.E.Burkov, T.Timusk, ad N.W.Ascroft, J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 9447 (1992).
 6. K.Kimura, S.Takeuchi, in: *Quasicrystals: The State of the art.*, Eds. D.P.Vincenzo and P.Steihardt, World Sci. Pub. Co, 1991, p.313.
 7. D.N.Basov, F.S.Pierce, P.Volkov et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 1865 (1994).
 8. H.Akiyama, Y.Honda, T.Hashimoto et al., Technical Report of ISSP Ser. A, N2666 (1993).
 9. F.Fandot, A.Quivy, Y.Calvayrac et al., Mater. Sci. Eng. A **133**, 383 (1991).
 10. U.Mizutani, Y.Sakabe, T.Shibuya et al., **2**, 6169 (1990).
 11. A.Tsai, A.Inoue, Y.Yokoyama et al., Mater. Trans. JIM **31**, 98 (1994).