

Теплоемкость и сопротивление икосаэдрического сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ и его аморфного и кристаллического аналогов

© Г.Х. Панова, Н.А. Черноплеков, А.А. Шиков

Российский научный центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, Россия

E-mail: shikov@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2004 г.)

В процессе кристаллизации из аморфного состояния при термообработке получены бинарные икосаэдрическая и кристаллическая фазы сплава $Zr_{70}Pd_{30}$. Измерены теплоемкость и сопротивление икосаэдрической, аморфной и кристаллической фаз и проведено их сравнение. Обнаружено увеличение плотности электронных состояний на поверхности Ферми, смягчение решетки и возрастание параметра электрон-фононного взаимодействия при уменьшении структурного порядка. Несмотря на большую концентрацию валентных электронов в икосаэдрической фазе, где плотности электронных состояний вдвое больше, чем в кристаллической фазе, электросопротивление в икосаэдрической фазе больше в ~ 50 раз. Впервые обнаружена сверхпроводимость в икосаэдрической фазе бинарной системы из атомов переходных металлов $Zr_{70}Pd_{30}$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 04-02-16017-а).

Образование икосаэдрической фазы было обнаружено в ряде сплавов на основе Zr в процессе кристаллизации металлического стекла при термообработке. Проведенные ранее исследования предполагали, что квазикристаллические фазы в многокомпонентных сплавах на основе Zr стабилизируются рядом элементов, таких как O, Pd, Ag, Au, Pt и Ti [1–6]. В последнее время появились сообщения о получении бинарных квазикристаллических икосаэдрических фаз в сплавах Zr–Pd и Zr–Pt [7–10]. Это позволило заключить, что многокомпонентность системы не является необходимым условием образования икосаэдрической фазы.

Структура квазикристаллической фазы $Zr_{70}Pd_{30}$, полученной в процессе кристаллизации аморфного сплава $Zr_{70}Pd_{30}$, подробно исследовалась в ряде работ [7–11]. Анализ структур закаленного и отожженного образцов сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ показал, что в закаленных сплавах центром икосаэдрических кластеров является Zr (а не Pd) и фракция икосаэдрических кластеров возрастает при отжиге [8]. Отметим, что бинарная икосаэдрическая фаза в сплавах на основе Zr ограничивается системами Zr–Pd и Zr–Pt. Это может быть связано с большой отрицательной энтальпией смеси Zr и Pt, являющейся критерием образования квазикристаллических фаз в любых системах [11]. Результаты выполненных ранее исследований сплавов $Zr_{75}Rh_{25}$ [12], $Zr_{70}Be_{30}$ [13], $Zr_{70}Co_{30}$, $Zr_{70}Ni_{30}$, $Zr_{50}Cu_{50}$ [10] показали, что образования икосаэдрических фаз в процессе кристаллизации из аморфного состояния в этих сплавах не наблюдается.

Сплав $Zr_{70}Pd_{30}$ интересен по ряду причин. Как установлено в работе [9], он может находиться в трех фазовых состояниях: аморфном, икосаэдрическом и кристаллическом, что позволяет изучать влияние изменения ближнего порядка без изменения концентрации компонентов в процессе перехода из аморфного в икосаэдрическое и кристаллическое состояние. Кроме того, как обнаружено в настоящей работе, во всех

трех фазах сплав является сверхпроводящим, что дает возможность не только экспериментально определить некоторые фононные и электронные характеристики, но и оценить величину электрон-фононного взаимодействия. Отсутствие сложных магнитных эффектов упрощает выделение фононных и электронных характеристик исследуемых фаз.

Для понимания условий возникновения и стабилизации квазикристаллической структуры, а также природы многих физических свойств квазикристаллов необходима детальная информация о колебательном спектре и плотности электронных состояний на поверхности Ферми. Для исследуемых образцов такая информация отсутствовала.

В связи с этим целью настоящей работы было сравнительное исследование электронных, колебательных и сверхпроводящих характеристик квазикристаллов и их кристаллических и аморфных аналогов с использованием методов измерения температурных зависимостей теплоемкости и сопротивления.

1. Приготовление образцов и их характеристика

Сплав $Zr_{70}Pd_{30}$ был приготовлен из электролитически чистого циркония (99.99%) и чистого палладия (99.96%). Для получения кристаллических образцов исходные элементы плавилась в индукционной печи в атмосфере аргона. Для получения аморфных образцов они помещались в ампулу из нитрида бора, плавилась в индукционной печи под небольшим давлением аргона и закалялись из жидкого состояния на наружной поверхности вращающегося медного диска. Скорость закалки по оценкам составляла $\sim 10^6$ °/с. Аморфные образцы, приготовленные таким образом, представляли собой ленты шириной 1.5–2 mm и толщиной ~ 0.03 mm.

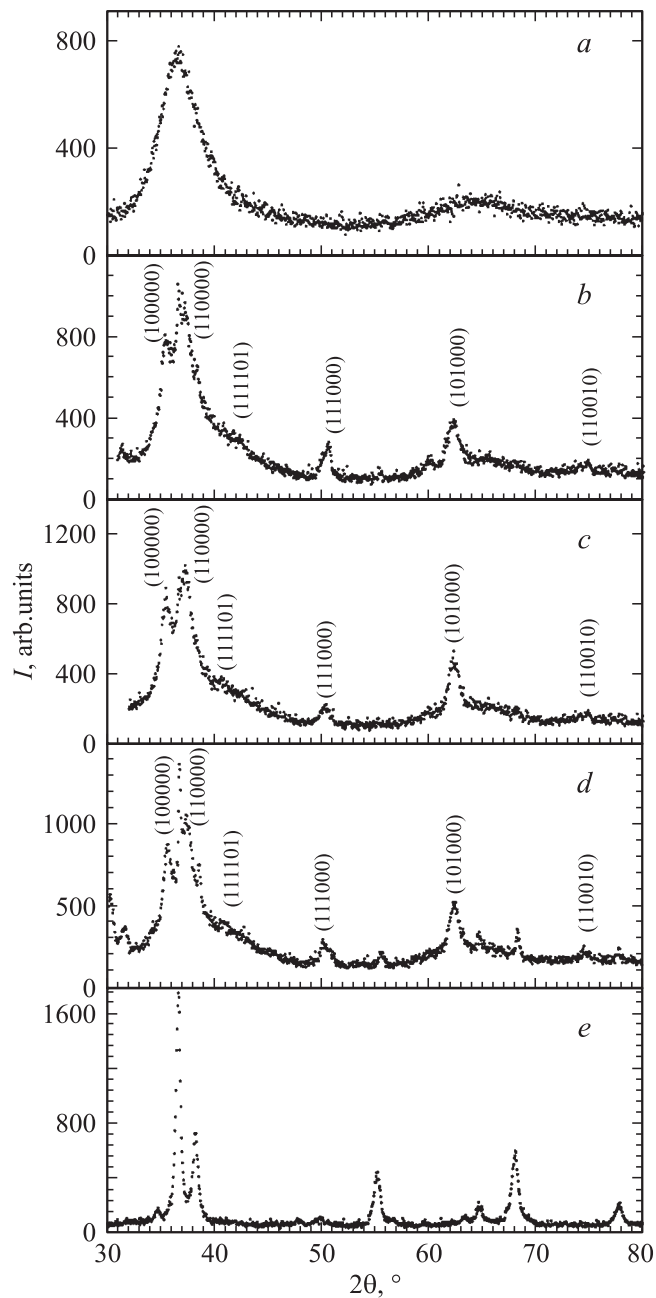


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные картины для аморфной (а), икосаэдрической с $T_{\text{ann}} = 740$ (b) и 760 К (c) и с $T_{\text{ann}} = 760$ К и выдержкой при этой температуре в течение 2.5 min (d), а также кристаллической (e) фазы $Zr_{70}Pd_{30}$. Брэгговские пики, соответствующие икосаэдрической структуре, проиндексированы согласно схеме, предложенной в [14].

После измерений аморфные образцы отжигались в токе газообразного гелия в кварцевой трубке, помещенной в муфельную печь. Для поиска режима получения наиболее совершенного икосаэдрического образца отжиг проводился при нескольких температурах с последующей быстрой закалкой.

Исследование кинетики кристаллизации сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ проводилось с помощью дифференциального

сканирующего калориметра. Термограмма нагрева со скоростью 18 К/min показала, что при кристаллизации наблюдается два экзотермических пика. Первый соответствует переходу в икосаэдрическую фазу при $T = 723$ К, а второй — переходу в кристаллическую фазу, при $T = 800$ К, что согласуется с результатами работ [8–11].

Структура полученных образцов и влияние на их состояние отжига определялась рентгенографически с помощью излучения $Cu K_{\alpha}$ на дифрактометре ДРОН-2. Идентификация фаз и определение параметров решетки проводились по рентгенограммам. Дифрактограмма закаленного из жидкого состояния образца $Zr_{70}Pd_{30}$ представлена на рис. 1, а. Общая форма кривой типична для аморфного металла и показывает отсутствие дальнего порядка. Первый широкий максимум локализован около $2\theta = 37^\circ$, а второй — при $2\theta = 63^\circ$. Для поиска режима получения наиболее совершенного икосаэдрического образца отжиг проводился при нескольких температурах: 740 и 760 К, а также 760 К с выдержкой при этой температуре в течение 2.5 min с последующей быстрой закалкой. Возрастание сопротивления икосаэдрического образца после отжига до температуры 760 К и отрицательный температурный коэффициент сопротивления связаны с улучшением качества икосаэдрического образца. Однако после отжига до 760 К с выдержкой при этой температуре в течение 2.5 min на дифракционной картине, характерной для икосаэдрической фазы, начинают появляться пики, характерные для кристаллической фазы. Рентгеновские дифракционные картины для икосаэдрической фазы, представленные на рис. 1, b–d, обнаруживают брэгговские пики, которые соответствуют икосаэдрической структуре и проиндексированы согласно схеме, предложенной Банселом и др. [14]. Величина шестимерного гиперкубического параметра решетки рассчитана по положению пиков [100000] и [110000] и составляет 7.624 Å. На рис. 1, e представлена рентгеновская дифракционная картина для кристаллической фазы. Эта фаза имеет структуру тетрагональной решетки с пространственной группой $J4/mmm$ и параметрами решетки $a = 3.306$ Å, $c = 10.894$ Å (согласно [15]).

Теплоемкость образцов измерялась в адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [16]. Экспериментальная ошибка определения теплоемкости составляла 2% в температурной области 2–4 К, 1% в области 4–10 К и 0.2–0.5% в области 10–40 К. Температура сверхпроводящего перехода определялась по скачку теплоемкости.

Сопротивление образцов измерялось четырехконтактным методом. Измерения проводились на лентах размером примерно $0.03 \times 1.5 \times 9$ mm. Измерительный ток был достаточно мал (< 1 mA), что позволяло обеспечить отсутствие перегрева образца. Измерения температуры проводились с помощью угольного термометра ТСУ. Точность измерения температуры составляла ± 0.01 К. Значение T_c по сопротивлению определялось по середине сверхпроводящего перехода.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На различных стадиях структурной релаксации в процессе термического упорядочения изучена температурная зависимость электросопротивления сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ в аморфном, икосаэдрическом и кристаллическом состояниях в области температур 2–300 К (рис. 2).

Кривые $\rho(T)$ смещаются при термообработке в сторону увеличения ρ , причем почти параллельно самим себе. Это означает, что температурно-зависимые составляющие $\rho(T)$ практически не связаны с термообработкой. Найденные величины ρ можно рассматривать как меру концентрации носителей тока, поскольку величина ρ в квазикристаллах определяется в основном концентрациями свободных носителей заряда и структурных дефектов.

Наблюдаемое возрастание ρ с ростом температуры отжига и отрицательный температурный коэффициент сопротивления для икосаэдрической фазы (отожженной до 760 К) подтверждают улучшение качества икосаэдрического образца [17]. Сопротивление икосаэдрической фазы ($T_{\text{ann}} = 760$ К) значительно больше сопротивления

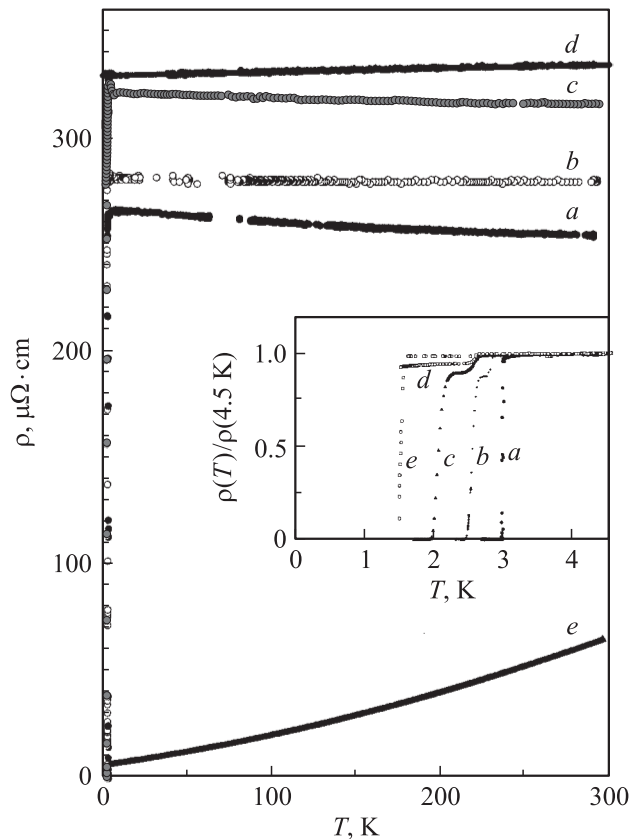


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления в аморфном (а), икосаэдрическом с $T_{\text{ann}} = 740$ (b) и 760 К (c) и с $T_{\text{ann}} = 760$ К и выдержкой в течение 2.5 min (d), а также в кристаллическом (e) состоянии в системе $Zr_{70}Pd_{30}$ в области температур 2–300 К. На вставке — те же зависимости в области сверхпроводящего перехода.

аморфной, а по сравнению с кристаллической фазой оно возрастает в ~ 50 раз в области низких температур.

На вставке к рис. 2 приведены результаты измерений низкотемпературного сопротивления и T_c аморфной и кристаллической фаз, а также икосаэдрической фазы, полученной при отжиге до температур 740, 760 К и до 760 К с выдержкой при этой температуре в течение 2.5 min. Эти образцы во всех трех фазах являются сверхпроводящими с температурой перехода $T_c = 2.97$ К для аморфной фазы, $T_c = 2.54$ К для икосаэдрической при отжиге до 740 К и $T_c = 2.05$ К при отжиге до 760 К. При отжиге до 760 К с выдержкой в течение 2.5 min, когда икосаэдрическая фаза начинает переходить в кристаллическую и на рентгенограмме появляются кристаллические пики, сверхпроводящий переход до 1.5 К не выявлен. Наблюдаемые при отжиге скачки по сопротивлению, предшествующие переходу в сверхпроводящее состояние, по-видимому, связаны с остатками аморфной фазы в икосаэдрическом образце. Таким образом, улучшение качества икосаэдрического образца приводит к возрастанию сопротивления, появлению отрицательного температурного коэффициента сопротивления и уменьшению T_c . Для кристаллической фазы сверхпроводящий переход наблюдается при $T_c = 1.5$ К, что ниже, чем для аморфной и икосаэдрической фаз. Как видно, полученные результаты отражают влияние кинетики образования бинарной икосаэдрической фазы сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ в процессе кристаллизации аморфного сплава $Zr_{70}Pd_{30}$.

Проведенные измерения температурной зависимости электросопротивления в икосаэдрическом состоянии в сплаве $Zr_{70}Pd_{30}$ показали, что эта зависимость радикально отличается от имеющих место для кристаллической и аморфной структур, т. е. сопротивление икосаэдрической фазы много больше, чем для ее аналогов, и возрастает с ростом структурного совершенства квазикристалла.

Изучение эволюции электронных параметров икосаэдрической фазы $Zr_{70}Pd_{30}$ в зависимости от совершенства структуры позволяет понять причины превращения „хорошего“ металла в пограничный металл и сделать заключение общего характера о том, что причиной такого превращения является электронная локализация (это качественно согласуется с кластерной моделью строения квазикристаллов [17]).

Теплоемкость сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ в икосаэдрическом, аморфном и кристаллическом состояниях была измерена в области температур 1.5–40 К. Во всей исследованной области температур теплоемкость икосаэдрической фазы меньше, чем для аморфной, но больше, чем для кристаллической фазы.

На рис. 3 показано поведение низкотемпературной теплоемкости трех фаз в интервале 1.5–4.5 К в координатах $C/T - T^2$. Для аморфной фазы наблюдается резкий сверхпроводящий переход при температуре $T_c = 2.6$ К с шириной перехода $\Delta T_c = 0.2$ К. Для икосаэдрической и кристаллической фаз сверхпроводящие переходы, согласно данным по теплоемкости,

более широкие и наблюдаются при близких температурах: $T_c = 2.1$ К ($\Delta T_c = 0.6$ К) для икосаэдрической и $T_c = 1.9$ К ($\Delta T_c = 0.7$ К) для кристаллической фазы. Каждая фаза обнаруживает скачок теплоемкости примерно при той же температуре, что и в случае измерений по сопротивлению. Это свидетельствует об объемном характере сверхпроводимости. Отметим, что отсутствие второго скачка в случае теплоемкости, свя-

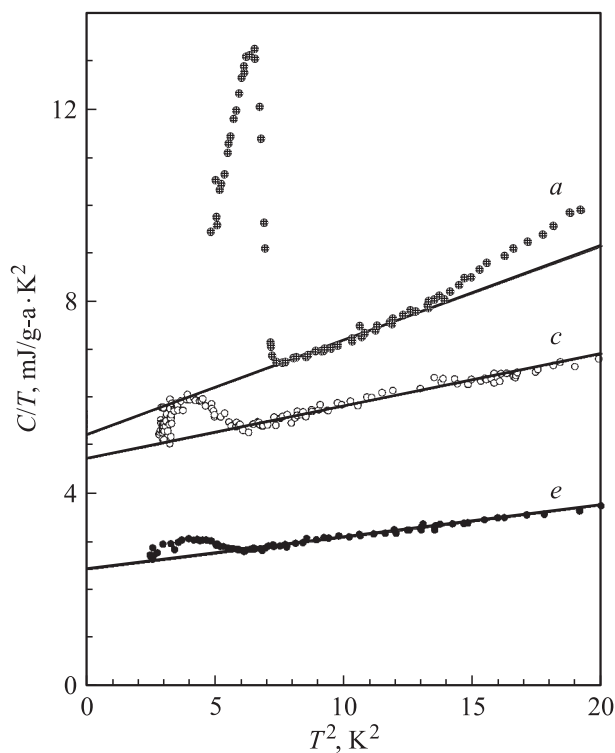


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости $Zr_{70}Pd_{30}$ в аморфном (а), икосаэдрическом (с) и кристаллическом (е) состояниях в области температур 1.5–4.5 К в координатах $C/T - T^2$.

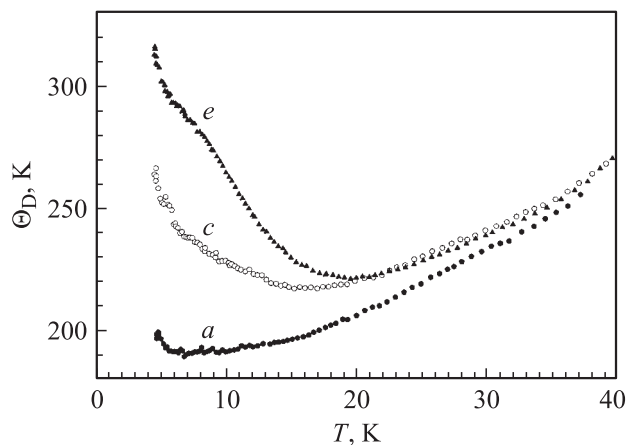


Рис. 4. Температурные зависимости $\Theta_D(T)$ в области температур 3–40 К для аморфной (а), икосаэдрической (с) и кристаллической (е) фаз $Zr_{70}Pd_{30}$.

Параметры, характеризующие систему $Zr_{70}Pd_{30}$ в аморфном, икосаэдрическом и кристаллическом состояниях

Параметр	Аморфная фаза	Икосаэдрическая фаза	Кристаллическая фаза
$\rho_{330}, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	250	310	70
$\rho_{4.2}, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	270	324	7
T_c (по сопр.), К	2.97	2.05	1.5
ΔT_c (по сопр.), К	0.05	0.15	0.1
$\gamma, \text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$	5.25	4.75	2.45
$\beta, \text{mJ/mol} \cdot \text{K}^4$	0.195	0.114	0.063
T_c (по тепл.), К	2.6	2.1	1.9
ΔT_c (по тепл.), К	0.2	0.6	0.7
$C_{es}/C_{en}(T_c)$	1.98	1.15	1.15
Θ_D, K	215	257	313
λ	0.58	0.54	0.51
$N_F(0), \text{state/eV} \cdot \text{at.}$	0.70	0.66	0.34

Примечание. $\rho_{4.2}$ и ρ_{330} — удельное сопротивление при 4.2 и 330 К соответственно; коэффициенты γ и β аппроксимируют теплоемкость в области низких температур зависимостью вида $C = \gamma T + \beta T^3$; $C_{es}/C_{en}(T_c)$ — отношение электронных теплоемкостей в сверхпроводящем и нормальном состоянии; Θ_D — низкотемпературный характеристический параметр Дебая; $N_F(0)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми; λ — константа электрон-фононного взаимодействия.

занного со следами аморфной фазы, который наблюдался по сопротивлению, указывает на малое количество аморфной фазы в икосаэдрическом образце (по грубым оценкам 1 ÷ 2%).

Экспериментальные результаты, полученные на основании данных по сопротивлению и теплоемкости, представлены в таблице. Как видно, величины характеристических параметров для икосаэдрической фазы находятся между аналогичными параметрами для аморфной и кристаллической фаз. Сравнение коэффициентов электронной теплоемкости для икосаэдрической фазы с коэффициентами для аморфной и кристаллической указывает на уменьшение плотности электронных состояний на поверхности Ферми в икосаэдрической фазе $Zr_{70}Pd_{30}$ по сравнению с аморфной фазой, однако по сравнению с кристаллической она вдвое больше.

Из данных по теплоемкости следует смягчение фононного спектра с уменьшением структурного порядка по мере перехода от кристаллической к икосаэдрической и далее к аморфной фазе (рис. 4).

Полученные результаты позволили оценить величины электрон-фононного взаимодействия λ и плотность электронных состояний $N_F(0)$ в рамках теории Макмиллана [18]. Величины λ и $N_F(0)$ возрастают с уменьшением структурного порядка. Для всех трех фаз характерна сверхпроводимость со слабой связью.

Проведенные исследования кинетических и термодинамических свойств аморфной, икосаэдрической и кристаллической фаз сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ позволяют высказать предположение о механизме формирования псевдощели в плотности электронных состояний на уровне Ферми в икосаэдрической фазе.

Для объяснения аномально большой величины сопротивления наличия псевдощели недостаточно. Причина кроется в аномально низкой подвижности электронов в совершенном квазикристалле, что связано с отсутствием трансляционной симметрии и универсального ближнего порядка во взаимном расположении конфигураций. Как известно [19], квазипериодичность может существенно изменить электронную структуру, а взаимодействие поверхности Ферми с гранями зоны Бриллюэна может привести к образованию псевдощели в плотности электронных состояний.

Локализация электронов в квазикристалле отличается от андерсоновской локализации, которая происходит из-за атомного разупорядочения в системе. В квазикристалле электронное состояние может быть локализовано за счет квазипериодического потенциала [20].

Полученные результаты позволили положительно ответить на вопрос о возможности локализации системы валентных электронов в среде, состоящей только из металлических атомов, в которой нет атомов металлоидов и которая является металлом со стандартной концентрацией электронов.

Анализ полученных экспериментальных данных подтверждает выводы, сделанные в работе Гантмахера [21], о том, что, несмотря на большую концентрацию валентных электронов в квазикристаллической системе, состоящей только из металлических элементов, при приближении к переходу металл-изолятор должны возникать устойчивые конфигурации атомов, которые бы служили глубокими потенциальными ямами-ловушками для валентных электронов.

3. Выводы

Впервые проведено сравнительное исследование электронных, колебательных и сверхпроводящих характеристик икосаэдрического квазикристалла $Zr_{70}Pd_{30}$ и его кристаллического и аморфного аналогов по данным измерений теплоемкости и сопротивления.

Высокая величина электросопротивления в квазикристалле $Zr_{70}Pd_{30}$, в ~ 50 раз большая, чем в кристаллической фазе, отрицательный температурный коэффициент сопротивления, электронный вклад в теплоемкость, вдвое больший, чем в кристаллической фазе, связаны, по-видимому, с электронной локализацией и существованием псевдощели в плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

Впервые в икосаэдрической фазе $Zr_{70}Pd_{30}$ обнаружена сверхпроводимость при температуре сверхпроводящего перехода $T_c = 2.1$ К.

В заключение авторы выражают благодарность В.С. Круглову за интерес к работе, ценные замечания и советы, Ю.Х. Векилову и А.С. Нигматулину за обсуждение полученных результатов, Г.Ф. Сырых за приготовление аморфного образца и Г.В. Ласковой за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

Список литературы

- [1] U. Koster, J. Meinhardt, S. Roos, H. Liebertz. Appl. Phys. Lett. **69**, 2, 179 (1996).
- [2] B.S. Murty, D.H. Ping, K. Mono, A. Inoue. Appl. Phys. Lett. **76**, 1, 55 (2000).
- [3] B.S. Murty, D.H. Ping, K. Mono, A. Inoue. Acta Mater. **48**, 15, 3985 (2000).
- [4] J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue. Intermetallics **10**, 11–12, 1089 (2002).
- [5] J. Saida, A. Inoue. J. Non-Cryst. Sol. **317**, 1–2, 97 (2003).
- [6] L.Q. Xing, J. Eckert, W. Loser, L. Schultz. Appl. Phys. Lett. **74**, 5, 664 (1999).
- [7] T. Takagi, T. Ohkudo, Y. Hirotsu, B.S. Murty, K. Hono, D. Shindo. Appl. Phys. Lett. **79**, 3, 485 (2001).
- [8] M. Kitada, M. Imafuku, J. Saida, A. Inoue. J. Non-Cryst. Sol. **312–314**, 594 (2002).
- [9] B.S. Murty, D.H. Ping, M. Ohnuma, K. Hono. Acta Mater. **49**, 17, 3453 (2001).
- [10] J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue. Appl. Phys. **90**, 9, 4717 (2001).
- [11] B.S. Murty, K. Hono. Appl. Phys. Lett. **84**, 10, 1674 (2004).
- [12] Г.Х. Панова, Н.А. Черноплеков, А.А. Шиков, Б.И. Савельев. ЖЭТФ **82**, 2, 548 (1982).
- [13] Г.Х. Панова, Б.И. Савельев, М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, А.А. Шиков. ЖЭТФ **85**, 4 (10), 1308 (1983).
- [14] P.A. Bancel, P.A. Heiney, P.W. Stephens, A.I. Goldman, P.M. Horn. Phys. Rev. Lett. **54**, 22, 2422 (1985).
- [15] M. Nevitt, J. Downey. Trans. Met. Soc. AIME **224**, 195 (1962).
- [16] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ № 3549/10. М. (1982).
- [17] A.F. Prekul, N.Yu. Kuzvin, N.I. Shchetgolikhina. J. Alloys Comp. **342**, 1–2, 405 (2002).
- [18] W.L. McMillan. Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [19] Z.M. Stadnik. Phys. Propert. Quasicryst. **126**, 257 (1999).
- [20] Y.K. Vekilov, E.I. Isaev, S.F. Arslanov, P.V. Slobodyanyuk. Mater. Sci. Eng. A **294–296**, 556 (2001).
- [21] В.Ф. Гантмахер. УФН **172**, 11, 1283 (2002).