

КОЭФФИЦИЕНТ ХОЛЛА СПЛАВОВ Cu – Zr С АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

В.Ф.Гантмахер, Г.И.Кулеско, Ю.Б.Лёвин

Измерены сопротивление и коэффициент Холла R_H в сплавах Cu – Zr в аморфном и кристаллическом состояниях. В кристаллических сплавах при повышении температур до комнатных величина R_H^{cr} приближается к значениям R_H^{am} , характерным для аморфных сплавов, которые, как известно, имеют аномальный знак: $R_H^{\text{am}} > 0$. Для интерпретации результатов предлагается двухзонная (s -и d -) модель с сильным рассеянием в d -зоне.

В последние годы опубликованы результаты измерения коэффициента Холла R_H значительного числа металлических сплавов, имеющих аморфную структуру^{1–5}, и жидкых металлов⁶. Согласно этим данным, в сильно неупорядоченных системах, состоящих из атомов простых металлов, классическое выражение

$$R_H = (nec)^{-1} \quad (1)$$

справедливо даже при длине свободного пробега электронов l , сравнимой с межатомным расстоянием a , когда удельное сопротивление сплава превышает $100 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ ^{4,5}. В то же время у ряда жидкых металлов и аморфных сплавов, содержащих значительную концентрацию атомов переходного металла с незаполненной d -оболочкой, наблюдается положительный коэффициент Холла, такой, как если бы большая часть носителей были 'дырками'^{1–3,6}.

В числе аморфных сплавов с положительным R_H имеется сплав Cu – Zr^{1,2}. Цирконий является переходным элементом с четырьмя электронами на внешних $4d$ - и $5s$ -оболочках: 2 электрона в s -состоянии и 2 – в d -состоянии. С целью дальнейшего исследования проблемы положительного R_H , мы в настоящей работе произвели измерения у четырех сплавов $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ различного состава ($x = 0,4$; $x = 0,5$; $x = 0,6$; $x = 0,65$) в аморфном и кристаллическом состояниях.

Эксперимент

Аморфная лента шириной около 10 мм и толщиной 25 – 30 мк была получена быстрым охлаждением расплава на поверхности вращающегося медного барабана. Отсутствие кристаллических включений проверялось рентгенографически, состав – химическим анализом. Образцы имели площадь $3,5 \times 24 \text{ мм}^2$, их толщина определялась по размерам, весу и удельному весу с точностью порядка 5 %. Электрические измерения проводились на постоянном токе потенциометрическим методом. Монтаж образцов производился так, чтобы при охлаждении в них не возникали механические напряжения. Для изготовления кристаллических образцов исходные пластинки подвергали отжигу в вакууме $3 \cdot 10^{-6}$ торр в течении 30 мин. В различных случаях температура отжига была от 550 до 750° С. Отсутствие остатков аморфного материала после отжига проверялось рентгенографически.

Результаты

На рис.1 собраны результаты измерения R_H и удельного сопротивления ρ . Для удобства точки, соответствующие однотипным измерениям на сплавах разного состава, соединены пунктирными кривыми. Заштрихованной полосой отмечены значения R_H , которые должны были бы быть, согласно (1), в сплавах соответствующего состава. Нижний край полосы соответствует предположению, что атом циркония отдает 2 электрона, верхний – 4 электрона.

Абсолютные значения ρ и R_H для аморфных сплавов совпадают в пределах ошибок с измерениями других авторов^{1,2,7}. Основной экспериментальный факт, к которому мы хотели бы привлечь внимание, – это наличие корреляции между величиной R_H и интенсивностью рассеяния, численной характеристикой которого является величина ρ . При повышении температуры кристаллических образцов ρ примерно удваивается, а R_H^{cr} приближается к значениям R_H^{am} аморфного материала.

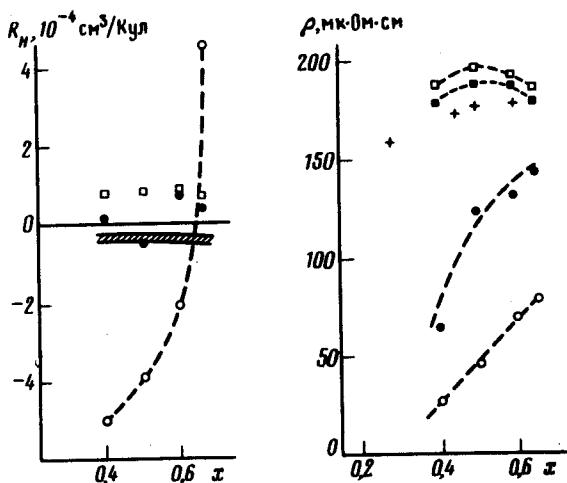


Рис.1. Коэффициент Холла R_H и электросопротивление ρ сплавов Cu – Zr. Квадратики – аморфные сплавы, кружочки – кристаллические. Белые значки – $T = 4,2$ К, черные – $T = 300$ К. Крестики – данные работы ⁷

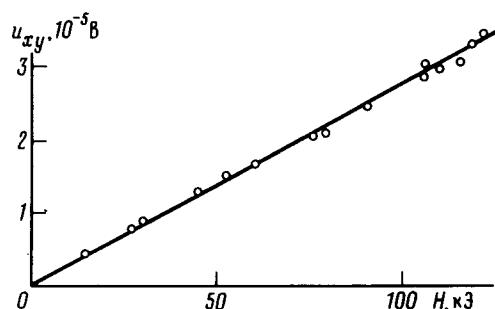


Рис.2. Зависимость от поля холловского напряжения на аморфном образце из сплава $Cu_{0,6}Zr_{0,4}$, $T = 2$ К

Большинство низкотемпературных измерений R_H производилось в поле до 20 кЭ, причем всегда проверялось, что напряжение Холла u_{xy} линейно увеличивается с ростом поля. Для аморфного сплава $Cu_{0,6}Zr_{0,4}$ линейность зависимости $u_{xy}(H)$ была проверена в полях до 125 кЭ (см. рис.2). Линейность $u_{xy}(H)$, а также отсутствие температурной зависимости $R_H^{am}(T)$ у аморфных сплавов практически исключают возможность привлечения для объяснения наблюдающихся аномалий таких явлений, как, например, косое рассеяние ⁸.

Обсуждение

Мы полагаем, что объяснение аномалий коэффициента Холла в аморфных сплавах, содержащих переходные металлы, можно попытаться найти в рамках двухзонной модели ^{9, 10}. Довольно естественно предположить, что коллективизированные s - и d -состояния в сплаве не гибридизируются полностью, а образуют две отдельные изотропные энергетические зоны. Согласно экспериментальным данным по спектрам фотоэмиссии ¹¹, пик плотности состояний вблизи ферми-уровня в сплавах Cu – Zr обусловлен d -электронами, исходно принадлежащими цирконию. В сплаве они образуют довольно узкую зону.

Носители в узкой зоне обычно рассеиваются сильнее, так что критерий сильного рассеяния

$$W \cong \hbar/\tau \quad (2)$$

(W – ширина зоны), эквивалентный равенству $l \cong a$, в d -зоне может достигаться в условиях, когда для остальных носителей еще имеет место неравенство $l > a$. В условиях (2) кинетическое уравнение заведомо неприменимо. Процесс проводимости в такой d -зоне скорее напоминает прыжковую проводимость в полупроводниках. Как известно, в условиях прыжковой проводимости знак эффекта Холла при данном знаке носителей может быть различным: он зависит от количества и расположения ближайших соседей у атомов, т.е. от ближнего порядка в веществе ^{12, 13}.

Можно указать и еще на одну аналогию с физикой полупроводников. Известно, что соотношения (1) не выполняются в некоторых очень узкозонных органических полупроводниках и окислов переходных металлов. Объяснение этому ¹⁴ основывается на том, что при ширине зоны

$$W < kT \quad (3)$$

в проводимости участвуют носители со всеми возможными массами, как положительными, так и отрицательными. При этом знак R_H оказывается зависящим от симметрии кристалла. Критерий (2) в некоторых отношениях подобен критерию (3). В случае (3) все состояния зоны вносят вклад в кинетические коэффициенты из-за Больцмановского фактора $\exp(-W/kT)$. В случае (2) они перемешиваются из-за соотношения неопределенности, имеющего вид $\Delta\epsilon \cong W$.

Таким образом, мы приходим к следующей картине. В кристаллическом состоянии электронные спектры различных интерметаллических фаз описываются с помощью электронных и дырочных поверхностей Ферми. При гелиевой температуре рассеяние на многочисленных дефектах, вероятно, изотропизирует закон дисперсии, но сохраняет дырочный и электронный характер зон. Частичная компенсация электронных и дырочных объемов приводит к абсолютным значениям R_H , существенно превышающим (1). При этом знак R_H может быть любым, в зависимости от зонной структуры соответствующего интерметаллида. Как переход к аморфной структуре, так и увеличение температуры кристаллического образца сопровождается усилением рассеяния. В обоих случаях в узкой d -зоне реализуется критерий (2). Металлический характер сплава при этом сохраняется благодаря наличию s -зоны, в которой $l > a$. Однако, из-за большой плотности d -состояний рассеяние s -электронов в большинстве случаев сопровождается их переходом в d -зону. Поэтому величина R_H , вероятно, обусловлена свойствами обеих зон.

Авторы благодарны С.С.Гражулене за выполненные химические анализы, А.Ф.Гуркову – за сделанные термограммы.

Литература

1. Gallagher B.L., Greig D., Howson M.A., Croxon A.M. J. Phys., 1983, F13, 119.
2. Güntherodt H.-J. et al. J. de Phys., 1980, 41-Colloque № 8, C8-381.
3. Colter P.J., Adair III T.W., Naygle D.G. Phys. Rev., 1979, B20, 2959.
4. Matsuda T., Mizutani U. Solid. State Comm., 1982, 44, 145; J. Phys., 1982, F12, 1877.
5. Mizutani U., Yashida T. J. Phys., 1982, F12, 2331.
6. Künzi H.U., Güntherodt H.-J. Сб. The Hall Effect and its Applications (ed. by C.L.Chien, C.R.Westgate) New-York, Plenum, 1980, p. 215.
7. Gallagher B.L., Greig D. J. Phys., 1982, F12, 1721.
8. Fert A., Hamzic A. ⁶, p. 77.
9. Evans R., Greenwood D.A., Lloyd P. Phys. Lett., 1971, A35, 57.
10. Mott N.F. Phil. Mag., 1972, 26, 1249.
11. Oelhafen P., Hauser E., Güntherodt H.-J. Solid State Comm., 1980, 35, 1017.
12. Friedman L. Phil. Mag., 1978, B38, 467.
13. Emin D. ⁶, p. 281.
14. Friedman L. Phys. Rev., 1963, 131, 2445; 1964, A133, 1668.