

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Научная сессия отделения общей физики и астрономии Российской академии наук

(26 января 1994 г.)

26 января 1994 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии РАН. На сессии были заслушаны доклады:

1. С.М. Клоцман. Локальные структуры, диффузионные, динамические и электронные свойства ядра внутренних поверхностей раздела и прилегающих к ним областей кристаллитов.

2. В.В. Устинов. Гигантский магнеторезистивный эффект в металлических сверхрешетках.

Краткое содержание одного доклада публикуется далее.

\PACS numbers: 61,70.At

С.М. Клоцман. Локальные структуры, диффузионные, динамические и электронные свойства ядра внутренних поверхностей раздела и прилегающих к ним областей кристаллитов. Относительный объем ядра поверхностей раздела в обычных поликристаллах не превышает 10^{-4} , а ядра дислокаций — 10^{-8} . При таких плотностях специфических состояний, связанных с ядром этих дефектов, только в исключительных случаях удастся получить информацию о свойствах ядра дефектов. Для исследования специфических состояний, локализованных в ядре дислокаций или поверхностей раздела, нами создан метод [1], в котором 1) используются атомные зонды (АЗ), способные давать спектральную информацию о состояниях, которые заселяют АЗ при их диффузионном введении в исследуемые системы; в качестве АЗ, дающих спектральную информацию о заселенных ими состояниях, используются мёсбауэровские ядра и 2) используется ионная сверхпроводимость ядер дислокаций и поверхностей раздела для избирательного заселения позиций в ядре этих дефектов. Термин ионная сверхпроводимость означает, что при температурах обычной жизнедеятельности материалов (не выше $0,2 T_m$) коэффициент диффузии в ядре дислокаций и поверхностей раздела на 10 порядков превышает коэффициент диффузии в решетке. После каждого отжига

поликристалла для диффузионного введения атомных зондов ^{57}Co измеряется эмиссионный ядерный гамма-резонансный спектр (ЯГРС). Обычно в режиме ионной сверхпроводимости создается комплексное заселение АЗ состояний в ядре дефекта и в прилегающих к нему областях решетки. При этом заселенные АЗ состояния в решетке кристаллитов играют роль *внутреннего стандарта* [2], по которому можно калибровать неизвестные свойства ядра дефектов. Универсальность созданного метода опирается на *всеобщность ионной сверхпроводимости ядер структурных дефектов*.

Пример ЯГР спектров от поликристаллических матриц представлен на рис. 1. Видно, что с ростом температуры отжига одна линия уменьшается по площади и при высоких температурах исчезает. Эта исчезающая при высоких температурах компонента ЯГР спектров обусловлена АЗ, локализованными в ядре *поверхностей раздела кристаллитов*. На рис. 2 представлены типичные кривые населенности двух типов состояний от обратной температуры отжига ξ [3]. При высоких температурах (вблизи точки пересечения ξ_{IP}) населенности состояний изменяются в полном соответствии с феноменологическим описанием процесса ионной сверхпроводимости в поликристалле.

Появившаяся возможность определять относительные концентрации АЗ (или населенности состояний) в ядре поверхностей раздела и в прилегающих областях решетки привела к созданию *метода раздельного определения коэффициентов диффузии в этих областях кристалла и определения ширины ядра поверхности раздела* [4], что не удавалось достигнуть несколько десятилетий. Благодаря этому был открыт *новый механизм "отсоса"* АЗ из ядра поверхности раздела, обусловленный возникновением вакансионно-примесных комплексов (ВПК) вблизи ядра поверхностей раздела.

В таблице представлены разности $\delta_{21} = \delta_2 - \delta_1$ (мм с^{-1}) изомерных сдвигов состояний 2 и состояний 1 в собственном пределе [5] для исследованных нами одноатомных металлов. Как видно, в большинстве матриц, где АЗ ^{57}Co является примесью малого радиуса, разность δ_{21} положительна.

V	Cr	n-Fe	Nb	Mo	Rh	Pd	Ta	W	Ir	Pt	Au
+0,2	-0,2	-0,1	+0,7	+0,7	+0,2	+0,1	+0,4	+0,5	+0,25	+0,10	+0,4

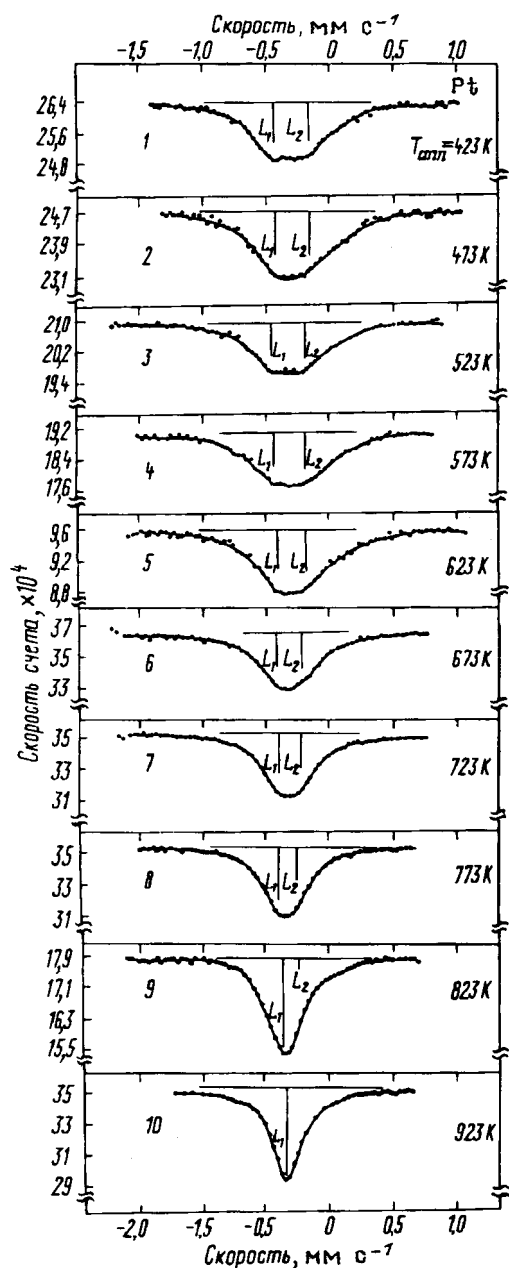


Рис. 1. Эмиссионные ЯГР спектры от поликристаллической Pt после отжига при разных температурах

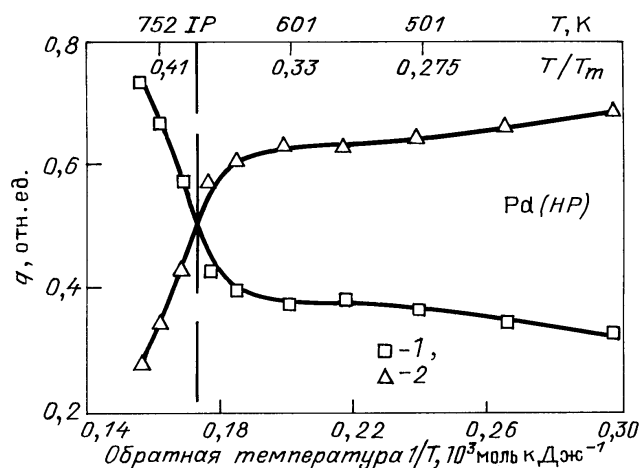


Рис. 2. Кривые населенности атомными зондами состояний 1 (I) и 2 (2) в Pd после отжига при разных температурах

Эта общая тенденция обусловлена *сжатием* АЗ в ядре *поверхностей раздела*. Положительные разности изомерных сдвигов δ_{21} в таких системах обусловлены ростом плотности собственных s-электронов на ядре АЗ. Такое состояние АЗ может быть достигнуто в нормальных условиях, только если АЗ оказывается в *междоузельных позициях поверхности раздела*, объем которых, естественно, меньше объема атомного зонда. Но в матрицах, в которых АЗ ^{57}Co не является примесью малого радиуса, например, в Сг и в n-Fe [6], он уже не может попасть в междоузельные позиции ядра дефекта. И тогда благодаря отсутствию объемных изменений его изомерный сдвиг δ_2 определяется плотностью s-электронов *проводимости в ядре поверхности раздела* [7]. Итак, плотность электронов проводимости в ядре *поверхностей раздела* 3d-матриц *ниже*, чем в правильной решетке.

В структуре ядра *поверхностей раздела* кристаллитов могут заселяться две различные позиции: *замещающая и междоузельная*. Но энергетические параметры ионной сверхпроводимости *любых АЗ практически неразличимы* в ядре структурных дефектов одной матрицы. Так, в вольфраме параметры ионной сверхпроводимости ^{181}W и ^{57}Co [8, 9] при равных гомологических температурах просто совпадают. Это означает, что диффузия в ядре дефекта осуществляется коллективным движением, при котором сглаживаются индивидуальные особенности используемых АЗ.

Для определения динамических свойств локального окружения АЗ используется зависимость вероятности ЯГР (или площади A_i компоненты ЯГРС) от температуры измерения T_{meas} . Как видно из рис. 3, вероятность ЯГР растет с понижением температуры, как это ей и полагается, но на ограниченном интервале температур T_{meas} . А ниже некоторой T_{meas} вероятность ЯГР *на палладии и платине, на родии и иридии падает*. Прежде чем обсуждать эту "аномалию", остановимся на динамических свойствах состояний 2, которые локализованы в ядре дефектов. Оказалось, что *температура Дебая состояний 2 в 1,5 — 2 раза ниже, чем состояний 1*. Этот результат может стать основой для понимания природы ионной сверхпроводимости ядер дислокаций и *поверхностей раздела*.

Вернемся теперь к "аномальному" поведению вероятности ЯГР при низких температурах измерения. На рис. 4 представлен ЯГР спектр, полученный на Pt в сжатом

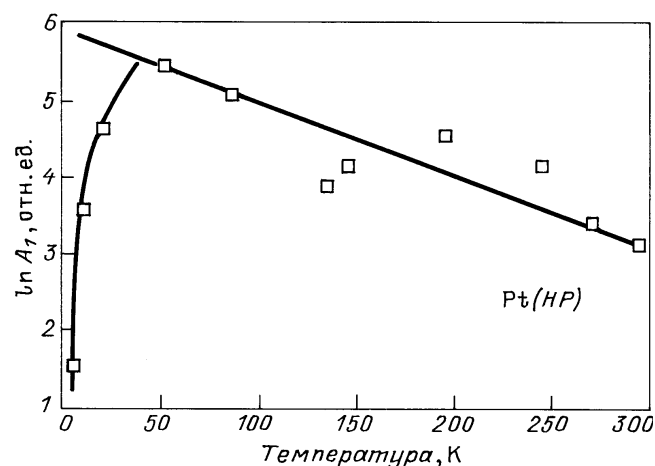


Рис. 3. Зависимость площади компоненты 1 ЯГРС от температур измерения

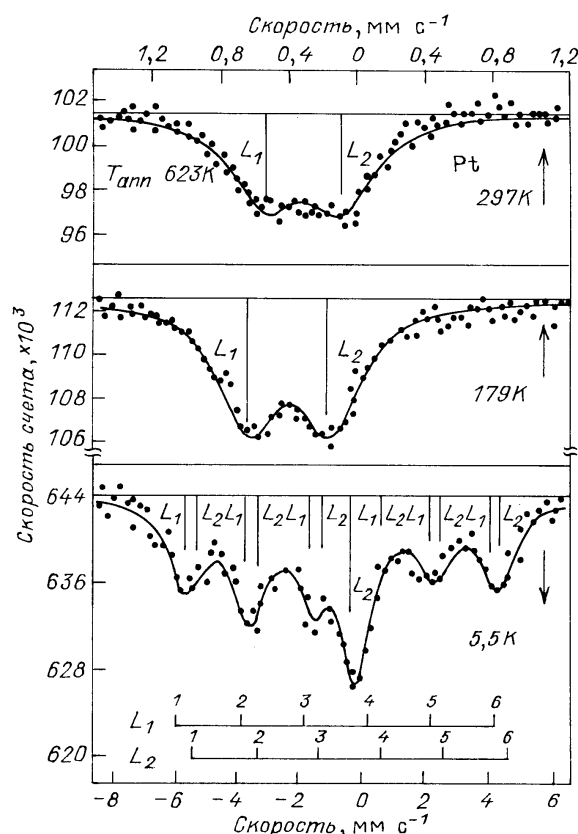


Рис. 4. ЯГР спектры от Pt в различных масштабах скоростей движения поглотителя, измеренные при разных температурах

масштабе скоростей движения поглотителя. Как видно, при 5,5 К разрешается характерный секстет линий, который свидетельствует о магнитном расщеплении ядерных уровней АЗ. Следовательно, наблюдавшееся "аномальное" падение вероятности ЯГР при низких температурах обусловлено магнитным фазовым превращением в областях локализации АЗ. При этом происходит просто "перекачка интенсивности" из узкого окна, которое использовалось для получения высокого разрешения ЯГРС (ЯГР спектры, измеренные при 297 и 179 К), в область больших скоростей движения поглотителя, что и формирует аномалию на зависимостях $\ln A_i(T)$. Температуры начала магнитных превращений для ядра дефекта и объема кристаллитов различны (рис. 5), они

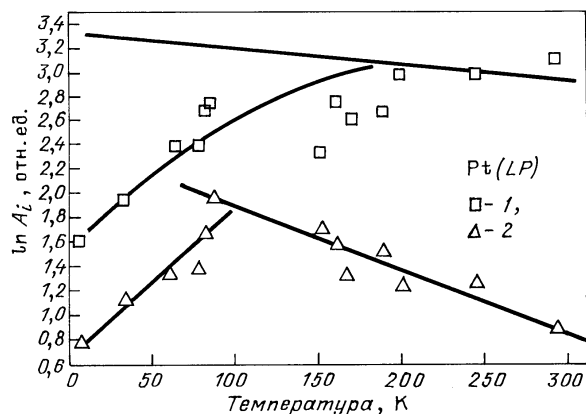


Рис. 5. Зависимости площадей компонент ЯГРС 1 (1) и 2 (2) от температур измерения

понижаются и сближаются по мере повышения чистоты матриц. Но превращение не исчезает даже в особо чистых Pd и Pt. Эти результаты недавно получили поддержку в теоретических [10] и экспериментальных [11] исследованиях магнетизма в кластерах 4d-переходных металлов. По-видимому, открытые нами магнитные фазовые превращения в двумерных областях ядра поверхности раздела и принадлежащих к ней области кристаллитов обусловлены теми же причинами, что и в кластерах 4d-металлов: значительным сужением d-полосы и появлением острых пиков электронной плотности вблизи поверхности Ферми. Как видно из рис. 3, в ядре поверхности раздела температура начала превращения в два раза ниже, чем в соседних с ядром областях решетки. Наличие магнитно-активной примеси (МАП) в кластере [10] перекрывает эффект изменения плотности состояний при изменении симметрии кластера. Следовательно, и в наших системах, содержащих МАП, можно использовать известную [12] зависимость температуры магнитного превращения от концентрации МАП и плотности электронов проводимости в обменно-усиленных магнетиках: $T_c \sim C_{\text{МАП}} n^{1/3}$. Здесь $C_{\text{МАП}}$ — концентрация МАП, n — плотность электронов проводимости. Из этого соотношения и нашего результата: $T_2 < T_1$ следует, что $n_2 < n_1$, т.е. средняя плотность электронов проводимости в ядре поверхностей раздела ниже, чем в решетке матрицы, где обнаружены магнитные фазовые превращения. Аналогичный вывод был получен по знаку разностей δ_{21} в 3d-матрицах Cr и Fe, где атомные зонды занимали замещающие позиции в ядре поверхностей раздела. Следовательно, обнаруженная низкая плотность электронов проводимости в ядре дефектов 3d-, 4d- и 5d-переходных металлов — общее свойство ядра этих элементов структуры в одноатомных металлах.

До сих пор речь шла о собственных явояствах ядра поверхностей раздела и прилежащих к ним областей решетки. При низких температурах вблизи поверхностей раздела на основе примесей внедрения формируются сегрегации вакансионно-примесных комплексов (ВПК). Известно, что примеси замещения, и вакансии в том числе, относительно слабо влияют на параметры ЯГР спектров [13]. Поэтому в ЯГР спектрах, в первом приближении, проявляется влияние главного компонента ВПК-примеси внедрения. Так как примеси внедрения увеличивают параметр решетки, то замещающий АЗ, попав в зону "отсоса" с ВПК, окажется в узлах с

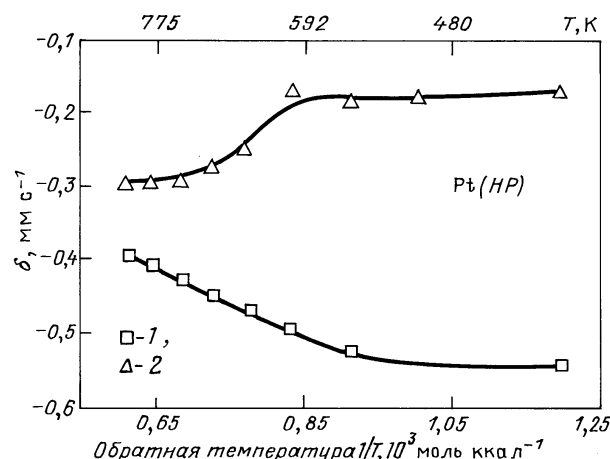


Рис. 6. Зависимости изомерных сдвигов компоненты 1 (1) и 2 (2) от температур отжига Pt

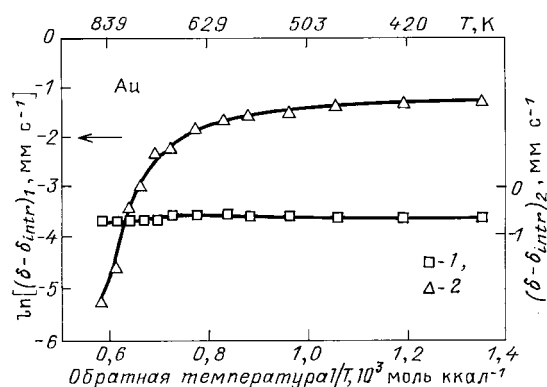


Рис. 7. Аррениусовская зависимость изомерных сдвигов компоненты 1 (1) и 2 (2)

увеличенным атомным объемом. Это вызовет *понижение плотности собственных s-электронов на ядре АЗ*, и уменьшение изомерного сдвига для эмиссионной ЯГР спектроскопии с ^{57}Co . Как видно из рис. 6, действительно изомерный сдвиг δ_1 уменьшается от собственного до минимального стационарного значения, измеренного в условиях, при которых достигается стационарный состав сегрегаций ВПК. Состояния 2 *качественно отличаются* от замещающих позиций в зоне "отсоса", так как это *междоузельные позиции в структуре ядра поверхностей раздела*. Поэтому их отклик на сегрегации ВПК оказывается иной: изомерный сдвиг состояний 2 *растет с ростом концентрации ВПК* с понижением температуры отжига. Обусловлено это тем, что в твердых растворах внедрения вокруг каждой примеси внедрения возникает область, в которой объем междоузлий меньше, чем в чистой матрице. Оказавшиеся в таких междоузлиях АЗ малого радиуса испытывают тем большее сжатие, чем меньше объем междоузлий, чем выше концентрация ВПК. Поэтому изомерные сдвиги таких модифицированных состояний 2 *будут возрастать* с понижением температуры от собственных значений до стационарных значений, связанных с насыщающей концентрацией

ВПК. На рис. 7 представлена аррениусовская зависимость изомерных сдвигов компонент ЯГР спектров от поликристаллического Au. Как видно, в зоне "отсоса" в Au не возникают сегрегации ВПК, но в ядре поверхности раздела все происходит как в простых, хорошо растворяющих примеси внедрения, металлах. По линейной части таких зависимостей определяются *энергии связи ВПК в области локализации соответствующего состояния*: она оказалась в Pd, Pt и Au равной энергии связи компонент в ВПК.

Исследование практически важных материалов прояснило происхождение уникальных свойств *наноматериалов*, созданных газово-конденсационной технологией [14]. Оказалось, что 1) структура и свойства поверхностей раздела в таких материалах не зависят от размера кристаллитов; 2) свойства объема кристаллитов таких нанокристаллов очень чувствительны к *технологии их изготовления*; 3) уникальные макроскопические свойства нанокристаллических материалов — просто проявление мало изученных свойств ядра одно- и двумерных дефектов, объем которых в этих материалах соизмерим с объемом кристаллитов.

Список литературы

1. Клоцман С.М. *УФН* **160** (1), 99 (1990).
2. Kaigorodov V.N. et al. *Phys. Rev. B* **49**, 4940 (1994).
3. Kaigorodov V.N., Klotzman S.M. *Phys. Rev. B* **49**, 4929 (1994).
4. Klotzman S.M., Kaigorodov V.N. *Phys. Rev. B* **49**, 6367 (1994).
5. Kaigorodov V.N., Klotzman S.M. *Phys. Rev. B* **49**, 4948 (1994).
6. Herr U. et al. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 472 (1987).
7. Akai H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2407 (1986).
8. Archipova N.K. et al. *J. Appl. Phys.* **72**, 454 (1992).
9. Klotzman S.M. et al. *Phys. Rev. B* **46**, 2831 (1992).
10. Reddy B.V. et al. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3323 (1993).
11. Cox A.J. et al. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 923 (1993).
12. Вонсовский С.В. *Магнетизм* (М.: Наука, 1971).
13. Bemski G. et al. *Phys. Lett.* **18**, 213 (1965).
14. Kaigorodov V.N., Klotzman S.M. *Phys. Rev. B* **46**, 5928 (1992).
15. Gleiter H. *NANOstructured Materials* **1**, 1 (1993).
16. Kaigorodov V.N., Klotzman S.M. *Phil. Mag.* **69**, 345 (1994).