

Релаксационные процессы в аморфных пленках моноатомных металлов

В. М. Кузьменко, Б. Г. Лазарев

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: marbor@rocket.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 23 июля 2001 г.

Исследована релаксация электросопротивления в аморфных пленках Bi, Yb, Be, Mn при низких температурах. Показано, что этот процесс при изотермической выдержке является, как правило, простым экспоненциальным процессом с единственным характерным временем релаксации. В аморфных пленках металл–водород, по-видимому, имеет место подбарьерное туннелирование атомов водорода. С этим мы связываем, в частности, задержку появления сверхпроводимости при $T = 4,2$ К после завершения конденсации аморфных пленок Be–H.

Досліджено релаксацію електроопору в аморфних плівках Bi, Yb, Be, Mn при низьких температурах. Показано, що цей процес при ізотермічній витримці є, як правило, простим експоненціальним процесом з єдиним характерним часом релаксації. В аморфних плівках метал–водень, мабуть, має місце підбар'єрне тунелювання атомів водню. З цим ми зв'язуємо, зокрема, затримку появи надпровідності при $T = 4,2$ К після завершення конденсації аморфних плівок Be–H.

PACS: 61.43.Dq, 64.70.Pf, 74.80.Bj

1. Введение

Аморфные металлические сплавы, полученные быстрой закалкой расплава или осаждением пара на холодную подложку, конфигурационно заморожены далеко от внутреннего равновесия. Обладая достаточной атомной подвижностью, они могут понизить свою свободную энергию путем некоторого изменения параметров аморфной структуры. Такая структурная релаксация может существенно изменять многие свойства. В число основных типов экспериментов по изучению релаксационных процессов в аморфных веществах входят релаксация напряжений, объема, энтальпии, вязкости, электрических и сверхпроводящих свойств [1–5]. До сих пор связи между различными изменениями свойств мало изучены. Немногочисленные исследования, в которых кинетика различных процессов (например, релаксация энтальпии и объема [2] или электросопротивления и модулей упругости [6]) изучалась на одном и том же материале и в одинаковом интервале температур, показали значительное сходство релаксационного поведения измеряемых величин, свидетельствующее о существовании единого механизма их изменения. В металлических аморф-

ных сплавах кроме необратимой релаксации, обычно связанной с изменением топологической структуры, наблюдалась и обратимая релаксация, обусловленная изменением локального химического порядка [3].

Атомистическая основа структурной релаксации легче всего может быть понята в аморфных моноатомных металлах, в которых отсутствует влияние атомов другого сорта. В частности, калориметрически показано, что обратимая релаксация не наблюдается в стеклах, состоящих только из металла или металлоида [3].

Систематических исследований релаксационных процессов в аморфных пленках моноатомных металлов при температурах, близких к температуре жидкого гелия, крайне мало. Тем не менее единичные экспериментальные работы в этой области известны [7–11].

Настоящая работа посвящена предварительному исследованию релаксационного изменения электросопротивления аморфных пленок Bi, Ga, Be, V, Yb и Mn как в процессе их отогрева до температур, несколько меньших температуры кристаллизации (T_{cr}), так и в процессе изотермической выдержки при более низких температурах.

Значение T_{cr} зависит от чистоты и толщины аморфного слоя металла [12,13] и для исследованных в настоящей работе аморфных пленок (кроме Mn) составляет от 13 до 70 К. Релаксационное поведение электросопротивления аморфных пленок изучалось в интервале температур $4,2-T_{cr}$. Естественно, при столь низких температурах релаксационные изменения электросопротивления малы. Однако, во-первых, высокая точность измерений позволяет выявить основные закономерности этого изменения и, во-вторых, как будет показано ниже, незначительные релаксационные изменения электросопротивления иногда сопровождаются большими изменениями сверхпроводящих и кинетических параметров пленок.

2. Методические особенности

Известно, что единственным методом получения аморфных пленок чистых моноатомных металлов является конденсация их паров в сверхвысоком вакууме на подложки, охлаждаемые жидким гелием. Детали использованной в этой работе методики описаны нами ранее [12,14]. Эта методика обеспечивает остаточное давление в ампуле для получения пленок $\approx 10^{-10}$ Па перед началом конденсации. В процессе конденсации давление не измерялось, но параметры полученных пленок (удельное электросопротивление, T_{cr} , критическая толщина [12], температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c и др.) свидетельствуют, что наши пленки являются столь же чистыми, как и пленки, полученные в контролируемом вакууме с давлением остаточного газа $1,33 \cdot 10^{-8}$ – $1,33 \cdot 10^{-9}$ Па [15].

Кроме процессов релаксации электросопротивления в чистых аморфных пленках перечисленных выше металлов, нами исследовано влияние водорода (до 50 ат.%) на эти процессы в пленках Be, Bi и Yb. Водород вводился в аморфные пленки этих металлов путем конденсации последних при парциальном давлении чистого водорода $\approx 4,67 \cdot 10^{-5}$ Па (и парциальных давлениях остальных составляющих воздуха менее 10^{-10} Па). Методика получения пленок металл-водород подробно описана в работе [14].

Электросопротивление полученных образцов измеряли с помощью потенциометра по четырехзондовой схеме. Температуру образцов определяли платиновым термометром сопротивления. Точность измерения температуры в интервале 4,2–20,4 К составляла 0,05–0,1 К; при более высоких температурах — не ниже 0,5 К. Средняя температура пленок Yb, Bi, Ga, Be, Mn и V во время конденсации, измеренная в дополнитель-

ных экспериментах с помощью пленочного термометра, нанесенного непосредственно на подложку перед конденсацией исследуемого металла, не превышала соответственно 5; 5,5; 6; 10; 15 и 18 К [16]. Сверхпроводимость чистых аморфных пленок Bi, Ga и Be в процессе их конденсации подтверждает, что их средняя температура не превышала соответствующие значения T_c . Отогрев образцов до температуры кристаллизации производился со скоростью 0,5–1 К/мин. Для более полной фиксации релаксационных процессов выход на температуры изотермической выдержки осуществлялся с гораздо большей скоростью. Толщину пленок тоньше 60 нм определяли по их оптической плотности, толщину более толстых пленок измеряли интерферометрическим методом.

3. Экспериментальные результаты

Существование релаксационных процессов в аморфных пленках чистых металлов четко проявляется уже в процессе их отогрева, начиная с самых низких температур. На рис. 1,а представлен температурный ход электросопротивления R при отогреве аморфной пленки висмута толщиной ≈ 10 нм. Резкое увеличение электросопротивления при температуре ≈ 21 К ($= T_{cr}$) обусловлено кристаллизацией образца. Участок кривой при $T < T_{cr}$ характеризует аморфное состояние пленки. На рис. 1,б в большем масштабе показано необратимое изменение электросопротивления этого образца при отогреве до $T = 19$ К (кривая 1) и обратимый ход $R(T)$ в интервале 11–19 К (кривая 2). Кривая 2 характеризует температурный ход сопротивления релаксированной пленки. Ход кривой 1 обусловлен как отрицательным температурным коэффициентом сопротивления данного образца, так и снижением R по мере увеличения температуры за счет структурной релаксации.

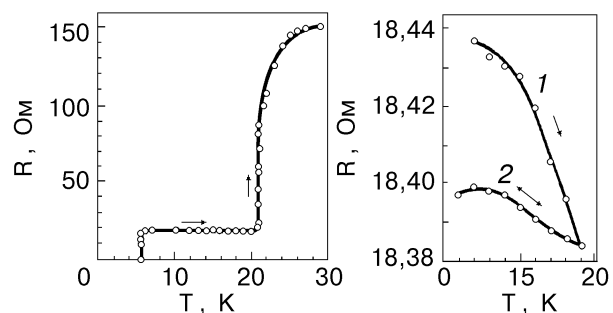


Рис. 1. Температурный ход электросопротивления пленки висмута, включающий процесс кристаллизации (а); релаксационное изменение электросопротивления этой же пленки в аморфном состоянии (б) (см. пояснение в тексте).

Релаксационное уменьшение электросопротивления аморфной пленки можно охарактеризовать параметром $\delta = \Delta R/R_0$, где R_0 — электросопротивление свежеконденсированной пленки при температуре, превышающей температуру сверхпроводящего перехода (для Bi , Ve), или при $T = 4,2$ К (для V , Yb и Mn)*; $\Delta R = R_0 - R_T$, где R_T — сопротивление пленки при такой же температуре после ее отогрева до некоторой температуры $T_h < T_{cr}$ или же после изотермической выдержки при $T_i < T_{cr}$.

Релаксационное уменьшение электросопротивления особенно четко проявляется при отогреве самых тонких пленок (< 5 нм) (см., например, [9]). Такое поведение может быть связано, в частности, с тем, что скорость теплоотвода от пленки в процессе конденсации обратно пропорциональна ее толщине [17]. От поверхности толстых пленок тепло отводится медленнее и поэтому существует больше возможностей для реализации релаксационных процессов в ходе конденсации. Для исследованных в настоящей работе металлов значения δ невелики и составляют обычно несколько десятых долей процента (см. таблицу) вследствие небольшой разницы между температурой пленки в процессе ее конденсации и температурой кристаллизации, до которой только и можно исследовать релаксационные процессы в гомогенном аморфном состоянии. Исключение составляют аморфные пленки Mn , сконденсированные при $T < 15$ К, для которых $T_{cr} \approx 380$ К [18].

Таблица

Релаксационное уменьшение электросопротивления (δ) аморфных пленок, сконденсированных на охлаждаемую жидким гелием подложку, в результате их отогрева до $T_h < T_{cr}$

Металл	d , нм	T_h , К	T_{cr} , К	δ , %
Bi	10	20	21	0,2
V	16	34	40	0,55
Yb	6	12,5	19	0,39
Yb	26	9	13	0,09
Ve-H	30	55	60	0,79
Ve-H	71	58	65	0,29

На рис. 2,а показано релаксационное уменьшение электросопротивления аморфной пленки Mn

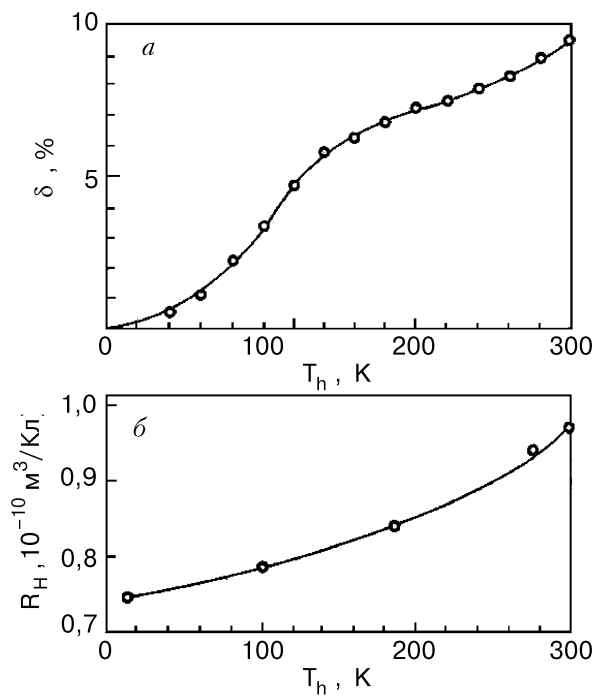


Рис. 2. Релаксационное изменение электросопротивления (а) и постоянной Холла (б) аморфной пленки марганца при $T = 4,2$ К в зависимости от температуры отогрева T_h .

толщиной ≈ 100 нм при $T = 4,2$ К в зависимости от температуры отогрева. Значение δ для максимально релаксированной пленки составляет $\approx 10\%$. Релаксационное уменьшение электросопротивления при отогреве аморфных пленок Mn сопровождается заметным изменением постоянной Холла R_H . Это показано на рис. 2,б, где представлены значения R_H рассматриваемой пленки при $T = 4,2$ К в зависимости от температуры отогрева.

Релаксационные процессы в аморфных слоях чистых металлов заметно проявляются уже в процессе изотермической выдержки при $T_i = 4,2$ К, т.е. при температуре даже меньшей, чем средняя температура пленки в процессе ее конденсации. Как известно из исследований структурной релаксации аморфных металлических сплавов, при каждой температуре изотермической выдержки изучаемое свойство изменяется сначала быстро и прогрессивно замедляется со временем, хотя во многих случаях и нет заметной тенденции к стабилизации свойства при каком-то конечном значении [3]. Этот тип релаксации обычно имеет место при отжиге ниже температуры стеклования T_g . Стекло релаксирует в направлении большего равновесия, но, как правило, не достигает его.

* Для аморфных пленок V значение $T_c \leq 3$ К [16].

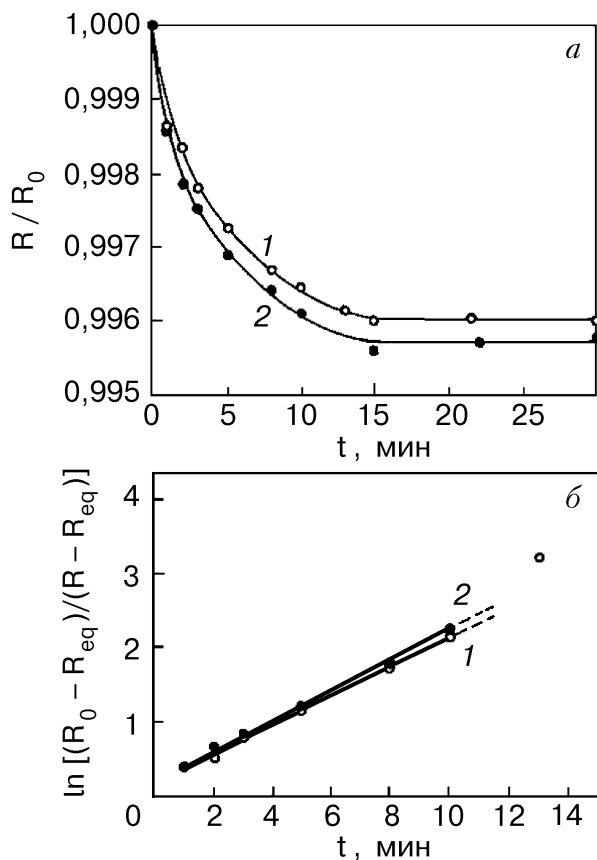


Рис. 3. Зависимость приведенного электросопротивления аморфных пленок ванадия толщиной 12 (кривая 1) и 20 (кривая 2) нм от времени выдержки при $T_i = 4,2$ К (а) и зависимость $\ln [(R_0 - R_{eq}) / (R - R_{eq})]$ от t для этих же пленок (б).

Аналогичным образом ведут себя в процессе изотермической выдержки при $T_i < T_{cr}$ и аморфные пленки моноатомных металлов, но в этом случае часто достигается равновесие. В качестве примера на рис. 3,а показано относительное изменение электросопротивления аморфных пленок ванадия при температуре 4,2 К в зависимости от времени выдержки после прекращения конденсации.

Как видно на рисунке, уменьшение электросопротивления пленок V быстро замедляется в течение первых 15 мин выдержки, после чего R достигает некоторого конечного значения (при этом $\delta \approx 0,4\%$).

Во многих случаях релаксационное изменение свойств аморфных твердых тел удовлетворительно описывается выражением [2]

$$R - R_{eq} = (R_0 - R_{eq}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n, \quad (1)$$

* Если равновесное значение электросопротивления не достигалось в ходе изотермической выдержки, то R_{eq} определялось экстраполяцией к $t \rightarrow \infty$ зависимости R от t^{-1} .

где R — значение свойства (в нашем случае электросопротивления) в момент времени t ; R_0 и R_{eq} — начальное ($t = 0$) и равновесное ($t \rightarrow \infty$) значения R ; τ — характерное время релаксации (для данной температуры выдержки); n — показатель степени (≤ 1), зависящий от температуры изотермической выдержки [2]*. Релаксационное изменение электросопротивления аморфных пленок ванадия при $T_i = 4,2$ К, показанное на рис. 3,а, удовлетворительно описывается уравнением (1) при $n = 1$ (рис. 3,б). Отклонение от выражения (1) наблюдается только на начальной стадии процесса релаксации $t \rightarrow 0$ и на стадии приближения системы к равновесию. Качественно также ведут себя пленки иттербия в процессе выдержки при 4,2 К. Однако характеризующий релаксационное уменьшение сопротивления параметр δ в случае пленок Yb существенно меньше, чем для V. Значение δ изменяется от 0,13% для пленки Yb толщиной ≈ 3 нм до 0,002–0,004% для пленок толще 15 нм. Очевидно, в пленках Yb релаксационные процессы успевают произойти во время конденсации. Однако даже столь малое релаксационное изменение электросопротивления может привести в пленках иттербия предкритической толщины к катастрофическому эффекту — спонтанному возникновению при $T_i = 4,2$ К лавинной (взрывной) кристаллизации всего образца. Мы связываем это с образованием в локализованном участке пленки, имеющем координационную структуру, близкую к существующей в стабильной ГЦК фазе Yb, «горячего центра» [16], инициирующего самоподдерживающийся процесс лавинной кристаллизации.

Чистые аморфные пленки Vi и Ve являются сверхпроводниками уже в процессе конденсации, достигнув определенной толщины (~ 5 нм). Отогрев образцов от 4,2 К до T_c по нашей методике осуществляется примерно в течение получаса. За это время существенная часть релаксационного процесса уже проходит. В связи с этим при изучении релаксационных процессов важно учитывать соотношение между временем протекания релаксации и временем, необходимым для измерения релаксирующего свойства.

Однако в наших экспериментах методически просто осуществляется отогрев пленок от 4,2 К до температуры жидкого водорода ($\approx 20,4$ К) за время порядка 1–2 мин. Это дает возможность исследовать при $T = 20,4$ К релаксационное изменение электросопротивления аморфных пленок,

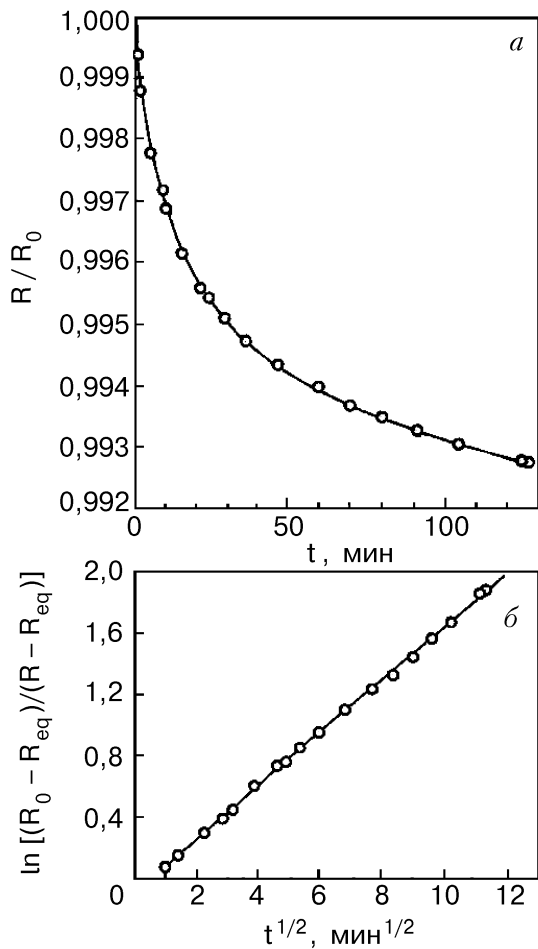


Рис. 4. Релаксационное уменьшение электросопротивления аморфной пленки Вi в процессе ее выдержки при $T_i = 20,4$ К (а); зависимость $\ln [(R_0 - R_{eq})/(R - R_{eq})]$ от $t^{1/2}$ для этой же пленки (б).

полученных при температурах, близких к температуре жидкого гелия. Естественно, эта возможность реализуется только для тонких слоев, у которых $T_{cr} > 20,4$ К. На рис. 4,а показано релаксационное уменьшение электросопротивления аморфной пленки Вi толщиной ≈ 8 нм, полученной конденсацией на охлаждаемую жидким гелием подложку и быстро отогретой до температуры жидкого водорода. Временная зависимость электросопротивления этой пленки в процессе изотермической выдержки при $T_i = 20,4$ К удовлетворительно описывается выражением (1) при $n = 1/2$ (см. рис. 4,б). В этом случае, как видно на рис. 4,а, $\delta \approx 0,74\%$. Заметим, что релаксационное изменение сопротивления примерно такой же по толщине пленки Вi, сконденсированной при температуре подложки $\approx 20,4$ К, составляет всего $0,08\%$ за время выдержки при этой температуре в течение 150 мин. В этом случае, очевидно, релак-

сация практически завершилась в процессе конденсации.

Такая же ситуация наблюдается для галлия. Электросопротивление аморфной пленки Ga толщиной ≈ 10 нм, сконденсированной на охлаждаемую жидким водородом подложку и выдержанной при $T_i = 20,4$ К в течение 25 мин после выключения испарителя, уменьшилось всего на $0,03\%$. В процессе дальнейшей выдержки (до 50 мин) электросопротивление этой пленки оставалось неизменным.

Что касается аморфных пленок марганца, то изотермическая выдержка при $T_i = 4,2$ К в течение нескольких часов не приводит к заметному изменению электросопротивления. Однако после отогрева пленки до комнатной температуры, сопровождаемого необратимым уменьшением сопротивления (см. рис. 2 и 5), изотермическая выдержка при $T_i \approx 295$ К приводит к дальнейшему падению электросопротивления. На рис. 5 представлены участки кривых отогрева двух идентичных аморфных пленок Mn. Кривая 1 соответствует непрерывному отогреву со средней скоростью ≈ 3 К/мин, кривая 2 — отогреву с изотермической выдержкой при комнатной температуре в течение 22 суток.

Интерполяция кривой 2 между точками А и В показывает предполагаемый (по аналогии с кривой 1) ход зависимости $R/R_0(T)$ в случае непрерывного отогрева этой пленки. Отклонение участка АВ кривой 2 от интерполяции обусловлено резким уменьшением скорости отогрева перед изотермической выдержкой. Ход кривой 2 показывает, что релаксационное уменьшение электросопротивления аморфной пленки Mn в процессе 22-дневной выдержки при комнатной температуре эквивалентно непрерывному отогреву такой плен-

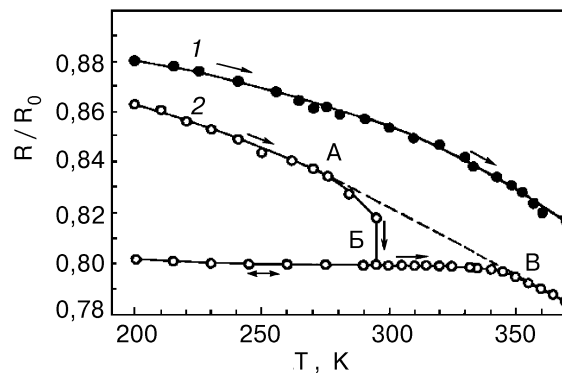


Рис. 5. Температурный ход электросопротивления при отогреве аморфных пленок Mn, сконденсированных на подложку, охлаждаемую жидким гелием: 1 — непрерывный отогрев со скоростью ≈ 3 К/мин; 2 — отогрев с изотермической выдержкой при $T_i = 295$ К в течение 22 суток.

ки со скоростью ≈ 3 К/мин до $T \approx 350$ К. В случае Мп изменение R со временем изотермической выдержки не может быть описано с помощью единственного характерного времени релаксации τ , т.е. в виде соотношения (1).

Наиболее интересно релаксационные явления проявляются иногда в сверхпроводящих свойствах. Было замечено [7,8,11], что в некоторых случаях аморфные слои Вi и Ga непосредственно после прекращения конденсации имеют конечное сопротивление, плавно уменьшающееся со временем выдержки при 4,2 К вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние. Переход к условиям эксперимента, сводящим к минимуму возможность попадания примесей в конденсируемый слой металла, устранял это явление [11], т.е. сверхпроводимость возникала уже в процессе конденсации.

Нами исследовано поведение электросопротивления аморфных пленок Вi, содержащих до ≈ 50 ат.% водорода, во время и после их конденсации. Во всех без исключения экспериментах сверхпроводимость пленок наступала в процессе конденсации, когда толщина слоя достигала 5–6 нм*. Очевидно, за упомянутое выше аномальное поведение электросопротивления аморфных пленок Вi [7,8,11] в процессе их выдержки при 4,2 К были ответственны какие-то другие примеси.

В аморфных пленках бериллия, стабилизированных примесью водорода, явление, подобное описанному в работе [11], мы наблюдали постоянно. Чистые пленки бериллия, достигнув толщины ~ 5 нм, становятся сверхпроводниками в процессе конденсации [16]. При меньшей толщине или если пленка перегревалась выше T_c , сверхпроводимость наступала мгновенно при выключении испарителя (кривая 1 на рис. 6, где стрелкой показан момент прекращения конденсации).

Участки кривых левее стрелки показывают изменение сопротивления пленок при конденсации перед отключением испарителя. Кривые 2, 3 на рис. 6 (правее стрелки) описывают поведение пленок Ве–Н после отключения испарителя. Как видно, сверхпроводимость пленок Ве–Н при 4,2 К возникает в течение приблизительно одной минуты выдержки при этой температуре. После отогрева пленок до $T \approx 13$ К, что занимает около получаса, их T_c составляла уже около 10 К при ширине перехода $\approx 0,3$ К. Таким образом, за время $1 \text{ мин} < t < 30 \text{ мин}$ значения T_c пленок

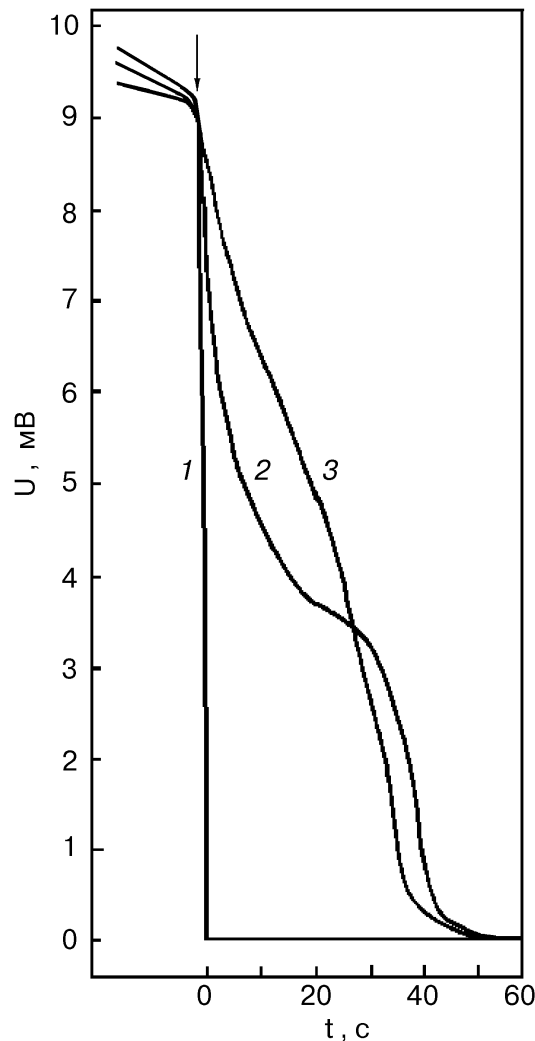


Рис. 6. Изменение напряжения со временем при $T_i = 4,2$ К для аморфных пленок Ве–Н толщиной ≈ 27 нм после прекращения их конденсации (измерительный ток ≈ 30 мкА).

Ве–Н возрастают от величины менее 4,2 до ≈ 10 К. При этом нормальное электросопротивление этих пленок уменьшается примерно на 2% по сравнению с сопротивлением в момент прекращения конденсации. Таким образом, относительно небольшое релаксационное уменьшение электросопротивления пленок Ве–Н сопровождается значительным изменением температуры сверхпроводящего перехода. Следует заметить, что кривые 2 и 3 на рис. 6 описывают поведение двух пленок Ве–Н одинаковой толщины и содержащих примерно одинаковое количество водорода. Прослеживается тенденция к увеличению задержки появления сверхпроводимости в свежеконденсированных пленках Ве–Н с ростом концентрации

* Известно, что с уменьшением толщины (< 10 нм) аморфных металлических пленок значения T_c сильно уменьшаются [13,16].

водорода. К сожалению, мы не можем с достаточной точностью определить концентрацию водорода в этих пленках, которая к тому же быстро уменьшается при нагреве образцов до комнатной температуры. Очень грубые оценки по формуле (16) из [19] дают значения начальной концентрации водорода 1–3 ат.% в слоях Ве–Н.

Установившееся после нагрева до $T_h > T_c$ значение температуры сверхпроводимости аморфных пленок Вi, Ga и Ве–Н уже не меняется при дальнейшем нагреве до более высоких (но меньших T_{cr}) температур, в отличие от поведения некоторых металлических аморфных сплавов, где в результате релаксационных процессов при нагреве до $T_h < T_{cr}$ наблюдалось снижение T_c на 0,15–0,35 К [4,5,20]. Примерно такое же (на 0,15–0,20 К) уменьшение T_c мы наблюдали для пленок Ве–Н (толщиной 50–70 нм), нагретых до температуры начала кристаллизации (≈ 66 –68 К), когда в образце уже образовалось, по нашим оценкам, 1,5–2,5% ГПУ фазы Ве. В этом случае причиной уменьшения T_c является эффект близости.

4. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим некоторые наиболее общие закономерности, выявленные при исследовании необратимой структурной релаксации аморфных металлических сплавов [1–3]. Дифракционные исследования показывают, что при структурной релаксации высота интерференционных пиков возрастает, провалы становятся более частыми, т.е. повышается степень правильности структуры ближнего порядка (без возникновения дальнего трехмерного порядка). Расстояния, на которые перемещаются атомы при релаксации, составляют около 0,1 среднего межатомного расстояния, но положения почти всех атомов изменяются [1]. Например, релаксационное изменение электросопротивления в аморфном сплаве $Mg_{70}Zn_{30}$ сопровождается смещением атомов на 0,01–0,03 нм [21].

Наиболее полные электронографические исследования (с использованием метода построения функций радиального распределения атомной плотности) структуры низкотемпературных конденсатов Вi, Ga, Yb и Ве выполнены Комником с сотрудниками [9,10]. В частности, было показано, что необратимые изменения электрических свойств аморфных пленок Вi малых толщин (< 5 нм) при повышении температуры (аналогичные показанным на рис. 1,б) определяются в основном изменениями координационной структуры. Выявлены также структурные преобразова-

ния в аморфных пленках Вi толщиной 40–50 нм, происходящие в процессе выдержки после окончания конденсации при $T_i \approx 4,2$ К. При нагреве до $T_h < T_{cr}$ координационная структура пленок Вi всех исследованных толщин становилась примерно одинаковой («типичной»). При увеличении толщины аморфных пленок иттербия (от 2 до 20 нм) наблюдалось уменьшение координационного числа от 9 до 7. Для пленок Yb малой толщины повышение температуры сопровождалось понижением координационного числа от 9 до 7 [10].

Качественные результаты электронографических исследований низкотемпературных конденсатов Ве показали, что с ростом температуры изменения функций радиального распределения проявляют те же тенденции, что и в случае иттербия и висмута [10].

Таким образом, можно предположить, что релаксационные изменения электросопротивления и эффекта Холла, описанные выше и показанные на рис. 1–6, связаны со структурными изменениями в таких пленках, выявленными авторами работ [9,10]. В конечном итоге эти структурные изменения заключаются, по-видимому, в смещении атомов металла в положения с меньшей свободной энергией. Представляется, что эти смещения ничтожно малы, поскольку даже процесс кристаллизации моноатомных аморфных металлов реализуется по бездиффузионному механизму путем единичных «прыжков» атомов через фронт кристаллизации, и длина таких «прыжков» составляет небольшую часть межатомного расстояния [16].

Следует подчеркнуть, что, в отличие от уменьшения сопротивления в результате релаксации аморфных пленок Вi, процесс кристаллизации этих пленок сопровождается резким ростом сопротивления (см. рис. 1,а). В случае аморфных пленок Mn релаксационный процесс при нагреве характеризуется ростом постоянной Холла при $T = 4,2$ К (рис. 2,б), тогда как кристаллизация этих пленок сопровождается уменьшением R_H (при этой же температуре) вплоть до перемены знака [18]. Кроме того, в отличие от процесса релаксации (см. рис. 3 и 4) начальный период изотермической кристаллизации аморфных металлов характеризуется ускорением изменения электросопротивления со временем выдержки [16]. Эти факты свидетельствуют о том, что релаксационные процессы в рассмотренных выше случаях касаются именно аморфной фазы металлов, а не обусловлены начальной стадией кристаллизации.

Основной процесс релаксации моноатомных аморфных металлов (V, Yb, Bi) является простым экспоненциальным процессом с единственным временем релаксации, так как удовлетворительно описывается уравнением (1). Хотя время входит в экспоненту этого уравнения в степени, отличной от единицы, его дифференцирование по времени дает линейное дифференциальное уравнение первого порядка [2]:

$$\frac{d}{dt}(R - R_{eq}) = (-n\tau^{-n}t^{n-1})(R - R_{eq}) . \quad (2)$$

Характерное время релаксации τ определяется тангенсом угла наклона линейных зависимостей $\ln [(R_0 - R_{eq})/(R - R_{eq})]$ от t или $t^{1/2}$, показанных на рис. 3,б; 4,б, и составляет, согласно этим зависимостям, ≈ 5 мин для пленок ванадия и ≈ 33 мин для пленки висмута. Физический смысл времени релаксации не всегда ясен — по-видимому, нет простой связи τ с характеристиками материала [2]. Можно считать [1], что величина τ означает время, необходимое для того, чтобы атомы металла образовали новую конфигурацию, заняв позиции, близкие к равновесным.

Как видно из таблицы и рис. 3–5, релаксационные изменения электросопротивления исследованных аморфных пленок в процессе изотермической выдержки при некоторой температуре T_i и при непрерывном медленном отогреве до более высокой температуры T_h ($T_i < T_h < T_{cr}$) — величины одного порядка. По-видимому, в ходе релаксации аморфных металлов проявляется определенная эквивалентность параметров (температуры и времени), свойственная температурно-временной суперпозиции [2]. Это обстоятельство согласуется с отмеченной выше линейностью основного процесса релаксации исследованных пленок.

В аморфных пленках марганца существует, очевидно, помимо металлической, ковалентная составляющая связи между атомами. Отсюда очень высокие значения удельного электросопротивления ($\rho \approx (420 \pm 40) \cdot 10^{-6}$ Ом·см) и температуры кристаллизации при отогреве ($T_{cr} \approx 380$ К) [18]. Как отмечено выше, релаксационное уменьшение электросопротивления в аморфном Mn не описывается единственным временем релаксации. Представляется, что в этом случае для описания стабилизации аморфного состояния необходимо учитывать спектр возможных времен релаксации [2]. Наличие такого спектра может отражать активное участие различных молекулярных процессов. Для выяснения этих вопросов необходимо, в частности, усовершенствование методики, позволяющее быстрый выход на температуру изо-

термической выдержки, чтобы получить более точные зависимости релаксационного изменения электросопротивления от времени при различных температурах.

Состояние атомных конфигураций в свежесконденсированных аморфных пленках чистых металлов, по-видимому, близко к лабильному, предсказанному Палатником с сотрудниками [22]. Поэтому аморфные пленки исследованных металлов (кроме Mn), сконденсированные при $T > 4,2$ К, заметно релаксируют и при более низкой температуре, переходя в метастабильное аморфное состояние с меньшей свободной энергией. Механизм локальной перестройки атомных конфигураций путем структурной релаксации пока еще не выяснен в достаточной мере. Наиболее широко используемое описание атомного переноса и структурной релаксации базируется на теории свободного объема [23]. Представляется, что и в наших экспериментах важным условием, способствующим атомной перестройке, является наличие в аморфных пленках «замороженного» свободного объема v_f , который определяется Турнбулом и Кохеном [23] как

$$v_f = \bar{v} - v'_0 \approx \bar{v} - 1,17v_0 , \quad (3)$$

где \bar{v} , v_0 и v'_0 — соответственно средние объемы на атом в аморфной пленке, в идеальном плотноупакованном кристалле и плотноупакованной разупорядоченной структуре (стекле Бернала [24]), моделирующей аморфное твердое тело с внутренним равновесием. Области свободного объема в аморфных сплавах обнаружены экспериментально [25]. Эксперименты по аннигиляции позитронов показали, что в аморфной структуре имеются вакансионно-подобные дефекты с размером $(0,2-0,7)d_0$, концентрация которых достигает 3% [26] (d_0 — размер атома металла). Эти дефекты также дают вклад в свободный объем аморфных пленок. Атомная перестройка в аморфном металле сопровождается перераспределением и выходом свободного объема. Доказательством этого является увеличение плотности аморфных сплавов при отжиге, связанное с выходом свободного объема, причем зависимость от времени носит логарифмический характер [27].

Представляется, что изменение топологической структуры аморфных пленок Bi, Ga, Yb и Be [9,10] и сопутствующее им изменение электронных свойств, описанное в настоящей работе, также непосредственно связаны с перераспределением свободного объема как в процессе выдержки пленок при фиксированной температуре, так и

при их отогреве до $T_h < T_{cr}$. В пользу этого предположения свидетельствуют, в частности, эксперименты по структурной релаксации наклонно осажденных пленок иттербия, т.е. когда угол α между направлением молекулярного потока и нормалью к подложке больше нуля. Казалось, что релаксационное изменение электросопротивления таких пленок должно быть больше, чем в случае нормально осажденных, поскольку последние обладают более высокой плотностью [28,29]. Другими словами, наклонно осажденные пленки обладают большим свободным объемом. Действительно, мы обнаружили, что выдержка при $T_i = 4,2$ К аморфных пленок Yb, сконденсированных под углом $\alpha \approx 50^\circ$, приводит к увеличению параметра δ на порядок величины по сравнению с нормально осажденными пленками (при прочих равных условиях).

Известно, что внедрение атомов водорода в решетки металлов обычно вызывает увеличение объема и искажение решетки. Тем не менее присутствие до 50 ат.% водорода в аморфных пленках Yb и Bi [14,30] мало влияет на их электронные характеристики, стабильность и кинетические параметры кристаллизации. По-видимому, благодаря большому размеру атомов Yb и Bi микроразрывы в их аморфных структурах превышают размеры атомов водорода и присутствие последних мало сказывается на параметрах ближнего порядка. Можно предположить, что низкотемпературная подвижность атомов водорода в аморфных фазах Yb и Bi высока, возможно, благодаря проявлению квантовых эффектов (подбарьерного туннелирования). В связи с этим релаксационные процессы в аморфных пленках Bi-H и Yb-H проходят так же быстро, как и в чистых.

В бериллии, радиус атомов которого на 38–41% меньше радиуса атомов Bi и Yb, водород существенно стабилизирует аморфную фазу [31]. Тем не менее и в аморфных слоях Be-H диффузионная подвижность атомов водорода, по-видимому, довольно высока. Именно с безактивационной перегруппировкой атомов водорода в свежесконденсированных слоях Be-H мы связываем задержку появления в них сверхпроводимости, поскольку в чистых пленках Be такая задержка не наблюдается (см. кривую 1 на рис. 6). И, конечно, ход кривых 2 и 3 на рис. 6 не является результатом простого охлаждения пленки после прекращения конденсации. Исследование теплового режима при лавинной кристаллизации (ЛК) аморфных пленок Yb [32] показала, что в идентичных условиях эксперимента охлаждение фронта ЛК от температуры ≈ 150 К [16,17] до

5,6 К происходит за ≈ 10 мс, т.е. скорость охлаждения перегретой пленки в этих условиях составляет ~ 15000 К/с.

Аморфный бериллий — сверхпроводник со слабой связью, поэтому для него может быть применима формула БКШ для T_c :

$$T_c \approx 1,14\Theta_D \exp\left\{-\frac{1}{N(E_F)V^*}\right\}, \quad (4)$$

где Θ_D — температура Дебая; $N(E_F)$ — плотность состояний электронов на уровне Ферми; V^* описывает взаимодействие между двумя электронами посредством обмена фононами с учетом экранированного кулоновского взаимодействия.

Как было отмечено выше, релаксация свежесконденсированных пленок Be-H, приводящая к росту T_c от 4,2 до ≈ 10 К, сопровождается уменьшением электросопротивления (в нормальном состоянии) на $\approx 2\%$. Дебаевская температура при этом вряд ли заметно меняется. Так, полная структурная релаксация некоторых аморфных сплавов (например, $Zr_{54}Cu_{46}$ [5]) приводит к уменьшению Θ_D всего на 2–3%. Элементарные оценки с использованием формул теории свободных электронов показывают, что наблюдаемому уменьшению электросопротивления аморфных пленок Be-H на $\approx 2\%$ соответствует увеличение плотности состояний на $\approx 1\%$. (Здесь принято допущение, что средняя длина свободного пробега электронов, для этих пленок примерно равная межатомным расстояниям [16], не меняется в ходе релаксации.)

Изменению же значения T_c от 4,2 до 10 К соответствует, согласно формуле (4), увеличение $N(E_F)V^*$ на $\approx 18,5\%$. По-видимому, резкое увеличение T_c в результате релаксации свежесконденсированных пленок Be-H связано в основном с ростом параметра электрон-фононного взаимодействия V^* . К такому же выводу пришли авторы работы [4], показавшие, что релаксационное изменение T_c при отогреве аморфных слоев Cu-Zr обусловлено изменением именно параметра V^* , а не $N(E_F)$, поскольку, согласно их измерениям магнитной восприимчивости, изменение $N(E_F)$ мало. К сожалению, мы не можем предложить более строгого объяснения наблюдаемых временных изменений T_c в аморфных пленках Be-H, поскольку для оценки T_c необходимо детальное знание электронного и фононного спектров, а водород, как известно [33], может сильно влиять на тот и другой.

Выводы

1. В аморфных пленках моноатомных металлов имеет место заметная релаксация электросопротивления даже при температуре 4,2 К, обусловленная структурной перестройкой.

2. Структурная релаксация аморфных металлов не является начинающимся процессом кристаллизации, а обусловлена стабилизацией аморфной структуры.

3. Процесс такой релаксации, как правило, является простым экспоненциальным с единственным характерным временем релаксации.

4. Исключение, по-видимому, составляют аморфные металлы с существенным вкладом ковалентных связей (например, Mn), для описания стабилизации которых требуется учитывать спектр возможных времен релаксации.

5. Представляется, что процесс структурной релаксации моноатомных аморфных металлов связан с перераспределением свободного объема в образцах.

6. В аморфных пленках металл-водород перераспределение свободного объема сочетается, по-видимому, с безактивационной перегруппировкой (подбарьерным туннелированием) атомов водорода.

7. Сравнительно небольшие релаксационные изменения электросопротивления в аморфных пленках Be-H (при $T_i = 4,2$ К) сопровождаются существенным изменением сверхпроводящих свойств, что мы связываем с усилением электрон-фононного взаимодействия в процессе структурной релаксации этих пленок.

1. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы*, Металлургия, Москва (1987).
2. Д. Р. Ульман, Р. У. Хоппер, в кн.: *Металлические стекла*, Дж. Дж. Гилман и Х. Дж. Лими (ред.), Металлургия, Москва (1984).
3. A. L. Greer, *J. Non-Cryst. Solids* **61-62**, 787 (1984).
4. Z. Altounian, Tu Guo-hua, and J. O. Strom-Olsen, *Solid State Commun.* **40**, 221 (1981).
5. P. Garoche, Y. Calvayrac, W. Cheng, and J. J. Veyssic, *J. Phys. F.: Metal. Phys.* **12**, 2783 (1982).
6. J. Hillairet, E. Balanzat, N.-E. Derradji, and A. Chamberod, *J. Non-Cryst. Solids* **61-62**, 781 (1984).
7. Б. Г. Лазарев, Е. Е. Семенов, А. И. Судовцов, *ФММ* **28**, 954 (1969).
8. В. В. Постников, *Автореф. канд. дисс.*, Воронеж (1971).
9. Ю. Ф. Комник, Б. И. Белевцев, Л. А. Яцук, *ЖЭТФ* **63**, 2226 (1972).
10. Ю. Ф. Комник, Л. А. Яцук, в сб.: *Нитевидные кристаллы и тонкие пленки*, ч. 2, Воронеж (1975), с. 85.
11. Е. Е. Семенов, Б. Г. Лазарев, В. И. Тугов, *Тез. докл. 21-го Всесоюз. совещ. по физике низких температур*, ч. 1, Харьков (1980), с. 104.

12. В. М. Кузьменко, Б. Г. Лазарев, В. И. Мельников, А. И. Судовцов, *УФЖ* **21**, 883 (1976).
13. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок*, Атомиздат, Москва (1979).
14. В. М. Кузьменко, А. Н. Владычкин, *ФТТ* **41**, 177 (1999).
15. J. C. Suits, *Phys. Rev.* **131**, 588 (1963).
16. В. М. Кузьменко, *Дисс. ... докт. физ.-мат. наук*, ФТИНТ АН Украины, Харьков (1992).
17. В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко, *УФН* **157**, 311 (1989).
18. В. М. Кузьменко, В. И. Мельников, *ФММ* **50**, 984 (1980).
19. Х. Л. Касуэлл, в кн.: *Физика тонких пленок*, Г. Хасс (ред.), т. 1, Мир, Москва (1967).
20. P. Esquinazi, M. E. De la Cruz, and F. De la Cruz, *Physica* **BC108**, 1215 (1981).
21. T. Mizoguchi, H. Narumi, N. Akutsu, N. Watanabe, N. Shiotani, and M. Ito, *J. Non-Cryst. Solids* **61-62**, 285 (1984).
22. Л. С. Палатник, Ю. А. Быковский, П. А. Панчева, А. Г. Дудолодов, В. И. Верченко, С. В. Марунько, *ДАН СССР* **254**, 632 (1980).
23. D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **52**, 3038 (1970).
24. J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. London* **A280**, 299 (1964).
25. Т. Эгми, в кн.: *Металлические стекла*, Г. Гюнтеродт и Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983), с. 45.
26. Ю. В. Бармин, И. В. Золотухин, в сб.: *Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов*, Наука, Москва (1987), с. 80.
27. Т. Н. Михайлова, В. В. Молоканов, Г. А. Кувшинов, в сб.: *Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов*, Наука, Москва (1987), с. 127.
28. Л. С. Палатник, А. И. Федоренко, *ФТТ* **7**, 3163 (1965).
29. N. G. Nakhodkin and A. I. Shaldervan, *Thin Solid Films* **10**, 109 (1972).
30. Б. И. Белевцев, Ю. Ф. Комник, В. И. Однокозов, А. В. Фомин, *ФНТ* **8**, 549 (1982).
31. В. М. Кузьменко, В. И. Мельников, Т. П. Черняева, В. В. Брык, *ФММ* **8**, 41 (1990).
32. В. М. Кузьменко, В. И. Мельников, *ФНТ* **14**, 972 (1988).
33. Р. А. Андриевский, *Материаловедение гидридов*, Металлургия, Москва (1986).

Relaxation processes in amorphous films of monoatomic metals

V. M. Kyz'menko and B. G. Lazarev

The electroresistance relaxation in the Bi, Yb, Be, Mn amorphous films is investigated at low temperatures. It is shown that this process is, as a rule, an exponential process with a unique characteristic relaxation time. There occurs a subbarrier tunneling of the hydrogen atoms in the metal-hydrogen amorphous films. We believe that this is responsible, in particular, for the delay in originating the superconductivity at $T = 4.2$ K upon completion of the condensation of the Be-H amorphous films.