Troisième partie. - Propriétés électriques des matériaux amorphes métalliques

P. Mangin

► To cite this version:

P. Mangin. Troisième partie. - Propriétés électriques des matériaux amorphes métalliques. Revue de Physique Appliquée, 1980, 15 (6), pp.1032-1035. 10.1051/rphysap:019800015060103200 . jpa-00244819

HAL Id: jpa-00244819

<https://hal.science/jpa-00244819>

Submitted on 1 Jan 1980

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Troisième partie. — Propriétés électriques des matériaux amorphes métalliques

P. Mangin

Laboratoire de Physique du Solide (L.A. 155), Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex, France

1. Introduction. — Avec leur facilité de mise en œuvre et pour leur intérêt fondamental, les mesures de résistivité électrique sont apparues très tôt dans l'étude des matériaux amorphes. Elles ont porté sur plusieurs aspects que l'on peut récapituler ainsi :

- relaxation en phase amorphe et cristallisation,
- résistivité (réversible) des alliages purement métalliques aux moyennes et hautes températures,
- transitions métal-isolant dans les alliages du type métal-métalloïde,
- effets de très basses températures.

La littérature consacrée à chacun de ces points est très abondante. Les brefs paragraphes qui leur sont dévolus n'ont d'autre ambition que de rapporter les principaux résultats expérimentaux, décrire les modèles auxquels il est fait le plus souvent référence et mentionner les principaux points de controverse.

2. Phénomènes irréversibles. — Lorsqu'un matériau amorphe a été obtenu à basse température (température ambiante comprise) et que l'on procède à un premier réchauffement, on observe le plus souvent une évolution irréversible avant stabilisation sur une ou une série de courbes réversibles. Sur la figure 1 [1] on décrit 0 → 1 avant de se fixer sur 1 → 2 → 1 et 1 → 3 avant 3 → 4 → 3, etc...

Il s'agit là d'un phénomène de recuit qui peut avoir trois origines :

- élimination de défauts en phase amorphe (pseudo-lacunes, gaz occlus, cavités, effets propres à la méthode de préparation),
- affinement de l'ordre à courte distance avec réorganisation locale ;
- démixion de l'amorphe trempé en deux phases amorphes de compositions différentes.

Les deux dernières hypothèses présentent un caractère fondamental puisqu'elles reposent sur l'état hors d'équilibre du matériau amorphe et son évolution vers un amorphe plus stable. Le phénomène est particulièrement net avec le silicium et le germanium où des liaisons pendantes se reconstituent au cours du recuit.

Le second phénomène d'évolution irréversible de la résistivité concerne la cristallisation du matériau. Le changement radical de la structure provoque une variation de résistivité qui peut atteindre 50 % de la valeur initiale (voir Janot, § 3).

Fig. 1. — Exemple de recuit en phase amorphe. Evolution de la résistivité de l'alliage $\text{Fe}_{0,375}\text{Sn}_{0,625}$.

[Typical annealing behaviour in amorphous material. Resistivity measurement in $\text{Fe}_{0,375}\text{Sn}_{0,625}$.]

3. Résistivité des alliages métalliques. — 3.1 CARACTÈRES EXPÉRIMENTAUX. — Si un alliage amorphe est purement métallique ($\text{Ni}_x\text{P}_{1-x}$ pour $x > 0,7$ [2], Ni-Pd-P [3], $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ [1] quel que soit x), on observe plusieurs phénomènes caractéristiques :

i) La résistivité est élevée : à la température ambiante, elle est généralement comprise entre 100 et 300 $\mu\Omega \text{ cm}$.

ii) A haute température, le coefficient de température $\alpha = \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)$ peut être positif ou négatif.

iii) Pour un même alliage, la résistivité ρ passe par une valeur maximale lors du balayage en composition. Le coefficient de température est d'autant plus négatif que ρ est grand.

Ce comportement est observé de façon caractéristique dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ (Fig. 2).

3.2 THÉORIE DE ZIMAN. — Une telle évolution n'est en fait pas nouvelle. Elle a été observée pour les

Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique à 77 K (ρ_0) et du coefficient de température $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)$ de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ amorphe. La courbe pointillée est une courbe théorique. Le décrochement à $x = 0,375$ est inexpliqué.

[Resistivity and temperature coefficient changes in $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$. The dotted line is a theoretical result. The break at $x = 0.375$ has been unexplained so far.]

métaux et alliages métalliques liquides et a été interprétée par le modèle de Ziman [4].

On considère dans ce modèle que les ondes associées aux électrons de conduction libres sont diffusées par des potentiels localisés (pseudo-potentiels centrés sur les atomes) et que les ondes réémises par chaque site interfèrent pour donner l'intensité électronique diffusée. Si k est le vecteur de diffusion, $V(k)$ l'amplitude de l'onde diffusée et $S(k)$ le facteur de structure (c'est lui qui introduit la différence de phase provoquée par la différence de chemin suivi dans le cristal), la résistivité s'écrit :

$$\rho = \frac{12 \pi \Omega_0}{e^2 h v_F^2} \int_0^1 d\left(\frac{k}{2 k_F}\right) \left(\frac{k}{2 k_F}\right)^3 |V(k)|^2 S(k) dk \quad (1)$$

où Ω_0 est le volume atomique, v_F la vitesse de Fermi, k_F le vecteur de Fermi.

L'intégration de 0 à 1 somme sur tous les vecteurs de diffusion de 0 à $2 k_F$ et le terme $\left(\frac{k}{2 k_F}\right)^3$ privilégie l'onde rétrodiffusée ($k = 2 k_F$). L'évolution qualitative de la résistivité peut être décrite par [5]

$$\rho \sim S(2 k_F) |V(2 k_F)|^2. \quad (2)$$

Au vu de cette formule, la résistivité est directement proportionnelle au facteur de structure à $k = 2 k_F$

et se trouve corrélée à la fonction de corrélation de paires.

En ce qui concerne les métaux normaux, le terme $V(k)$ a été calculé par les pseudo-potentiels. Pour les métaux de transition, on le remplace par t , la matrice de diffusion multiple à 1 site. t s'exprime le plus souvent par le biais des déphasages [5].

Le modèle a enfin été étendu aux alliages. Il faut alors connaître t_i et t_j les matrices de diffusion de chaque élément dans l'alliage et S_{ij} les fonctions de corrélation partielles [6].

Qualitativement, le modèle de Ziman étendu aux alliages rend compte de l'évolution de ρ de la figure 2. Supposons en effet que le fer apporte 1 e^- libre, l'étain 4 et que l'augmentation du nombre d'électrons libres se traduise seulement par un déplacement de k_F vers les grands vecteurs d'onde :

— si la concentration d'étain est faible : $2 k_F < k_p$ [k_p est la valeur du vecteur de diffusion pour lequel $S(k)$ est maximum] $S(2 k_F)$ est petit et la résistivité relativement faible,

— lorsqu'on ajoute de l'étain, $2 k_F$ augmente et avec lui la résistivité qui atteint sa valeur maximale lorsque $2 k_F = k_p$,

— un nouvel apport d'étain conduit à $2 k_F > k_p$ et à la décroissance de la résistivité.

Quantitativement, les choses sont beaucoup moins simples et il faut déterminer précisément les facteurs de structure partiels, les matrices $t_i(q, E_F)$ et le vecteur d'onde k_F . Il faut ensuite s'assurer que le libre parcours moyen des électrons est très supérieur à la distance interatomique.

Une analyse critique montre que ρ est très sensible à E_F et k_F et qu'une variation même légère de E_F et k_F change considérablement le résultat du calcul. Pour Esposito *et al.* [7] l'application de ce modèle est semi quantitativement acceptable avec les diffusants faibles (Ni, Cu) mais est sujette à caution avec les diffusants forts tels que fer et cobalt. Dans ce dernier cas, les libres parcours moyens se trouvent être très inférieurs à la distance interatomique.

Un calcul plus réaliste devrait introduire les diffusions multiples à plusieurs sites. Il faudrait pour cela connaître les fonctions de corrélation d'ordre supérieur et on verrait probablement apparaître des interférences constructives dues à l'ordre à courte distance qui accroîtraient le libre parcours moyen.

Le même modèle permet de rendre compte du coefficient de température α . L'augmentation de température conduit à un étalement de la fonction de corrélation $S(k)$ (Fig. 3). $S(2 k_F)$ et avec elle ρ diminuent lorsque $2 k_F \sim k_p$ et augmentent si $2 k_F$ s'éloigne suffisamment de cette valeur. α est donc le plus négatif pour $2 k_F \simeq k_p$.

On peut trouver dans la littérature plusieurs travaux récents traitant de l'évolution plus précise de $S(k)$ avec la température et donc de α [8, 9, 10, 11].

Disons simplement que les auteurs cherchent à

Fig. 3. — Illustration du modèle de Ziman pour la conductivité électrique des liquides : α peut être négatif et l'est d'autant plus que $2k_F$ est voisin de k_p .

[Pictural representation of the Ziman model : $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dT}$ may be negative especially if $2k_F \sim k_p$.]

décrire les vibrations thermiques du solide et relie S au coefficient de Debye-Waller. Le développement de ce coefficient au-dessus et en dessous de la température de Debye montre que ρ varie linéairement avec la température si $T \geq \theta_D$ avec une pente positive ou négative comme déduite qualitativement ci-dessus et varie en T^2 avec un coefficient > 0 si $T \ll \theta_D$. Les résultats de résistivité obtenus sur l'alliage NiP sont tout à fait cohérents avec ce modèle (Fig. 4).

Fig. 4. — Evolution de la résistivité (normalisée à 1 à la température ambiante) de l'alliage NiP en fonction de la température et de la concentration en phosphore.

[Resistivity changes (in normalized coordinates) as measured in amorphous NiP alloys vs. T and alloy composition.]

3.3 THÉORIE DE ZIMAN ET STABILITÉ DES ALLIAGES AMORPHES. — En fait, l'approche d'électrons presque libres pour les matériaux amorphes a suscité un nouvel intérêt à la suite de la théorie de Nagel et Tauc sur la stabilité des matériaux amorphes [12]. Les auteurs considèrent pour cela l'énergie des électrons presque libres :

$$E_k = E_k^0 + V(0) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|V(\mathbf{k}')|^2 S(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}} d^3\mathbf{k}'$$

et le pseudo gap qui apparaît dans la densité d'état $n(E)$ des électrons presque libres au voisinage de $E_p = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{2} k_p \right]^2$ (Fig. 5). Le raisonnement est alors le suivant : pour un système isotrope k_p ne dépend pas de la direction et le pseudo gap est profond (courbe b).

Fig. 5. — Courbe de densité d'état des électrons libres (a). Presque libres avec structure isotrope (b), avec structure écartée de l'isotropie (c).

[Free electron state density curves (a), nearly free electrons in isotropic structure (b), influence of anisotropy (c).]

Un écart à l'isotropie, pour initialiser la cristallisation par exemple, élargit le pseudo gap qui devient moins marqué (courbe c). Lorsque le niveau de Fermi se trouve justement au centre de ce pseudo gap, l'apparition d'une anisotropie fait passer des électrons de la zone hachurée α à la zone hachurée β et l'énergie augmente. Le cas isotrope conduit à une cuvette de potentiel pour l'énergie des électrons presque libres. Toute faille à l'isotropie (comme celle que nécessite la cristallisation) écarte le système du fond de la cuvette de potentiel. Les électrons presque libres sont ainsi source d'équilibre thermodynamique, fut-il métastable. La cuvette de potentiel est d'autant plus profonde que $E_F \sim E_p$ et $2k_F \sim k_p$.

Il y a donc une triple coïncidence entre :

- le maximum de la résistivité,
- la valeur la plus négative du coefficient de température,
- la stabilité maximale de l'alliage.

La relation $2k_F \sim k_p$ fait de 1,7 e/atome la concentration électronique de maximum de stabilité et rap-

pelle les règles de Hume Rothery. Expérimentalement elle est vérifiée pour les alliages métal-métalloïde avec 80 % de métal, c'est-à-dire au voisinage de l'eutectique profond.

Le modèle de Nagel et Tauc est toutefois très critiquable car il se fonde sur une isotropie locale de l'amorphe et nécessite un minimum de densité d'état au niveau de Fermi qui n'est pas toujours observé [13]. S'inspirant directement des considérations théoriques qui entourent les règles de Hume Rothery [14] et sans hypothèse d'isotropie, Beck *et al.* [15] et Hafner *et al.* [16] sont parvenus au même critère de stabilité $2k_F \sim k_p$. Leur approche consiste à faire coïncider la position des atomes répartis en $\sin(k_p r)$ à partir d'un atome origine (au moins pour les quelques premiers voisins) avec les minima du potentiel de paire oscillant en $\cos(2k_F r)$.

Ce type de raisonnement ne justifie cependant la stabilité que d'un nombre restreint d'alliages amorphes.

4. Transition métal isolant. — Lorsque l'on considère un alliage métal-métalloïde dans une large gamme de composition ($\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Au}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$), le développement du paragraphe précédent devient caduque dès que des liaisons covalentes apparaissent. La résistivité ne perd rien de son intérêt, car elle permet alors de préciser l'évolution de la structure depuis un modèle compact et métallique jusqu'à un modèle plus ouvert et semi-conducteur (réseau continu aléatoire) en mettant en évidence la transition métal-isolant. Lors de la transition, la résistivité augmente très rapidement et des évolutions thermiques sous

forme activée apparaissent. Les auteurs discutent alors les résultats expérimentaux en termes de transitions de Mott ou de Anterson de type I ou II selon que des comportements de $\ln \sigma$ en $1/T^4$ et $1/T$ apparaissent ou n'apparaissent pas à basse et haute température [17, 18].

5. Effets à très basse température. — Très tôt dans l'étude des matériaux amorphes, de nombreux auteurs [19] ont mis en évidence une évolution logarithmique de la résistivité à basse température $\rho \sim -\ln T$ et la présence d'un minimum de résistivité. La première hypothèse émise pour expliquer ce phénomène fut l'effet Kondo et la diffusion d'électrons de conduction sur des impuretés isolées d'éléments ferromagnétiques [20].

Cette hypothèse fait l'objet de controverse : on observe en effet que la concentration en élément magnétique peut être très importante, que la résistivité n'est pas sensible à un champ magnétique extérieur et enfin que le même comportement peut être observé en l'absence d'éléments magnétiques.

Un second modèle a été proposé qui présente une analogie avec l'effet Kondo : l'effet Kondo provient de la diffusion d'électrons sur des spins à plusieurs degrés de liberté. Cochrane *et al.* [21] émettent l'hypothèse que la structure amorphe elle-même a plusieurs degrés de liberté, par exemple 2 configurations structurales locales équivalentes. Ces deux configurations peuvent jouer le rôle des deux états de spin de l'impureté Kondo. La diffusion des électrons peut se faire avec changement de configuration locale et on a parlé de système à deux états.

Bibliographie

- [1] MARCHAL, G., MANGIN, P., PIECUCH, M., RODMACQ, B. and JANOT, C., *Rapidly Quenched Metal III* (Brighton, Metal Society) p. 73 (1978).
- [2] COTE, P. J., *Solid State Commun.* **18** (1976) 1311.
- [3] BOUCHER, B., *J. Non Cryst. Solids* **7** (1972) 277.
- [4] ZIMAN, J. M., *Phil. Mag.* **6** (1961) 1013.
- [5] BUSH, G. and GUNTHERODT, H. J., *Solid State Phys.* **29** (1974) 235.
- [6] EVANS, R., GREENWOOD, D. A. and LLOYD, P., *Phys. Lett. A* **35** (1971) 57.
- [7] ESPOSITO, E., EHRENREICH, H., GELATT, G. D., *Phys. Rev. B* **18** (1979) 3913.
- [8] HIRATA, K., WASADA, Y., JAIN, A. and SRIVASTAVA, R., *J. Phys. F* **7** (1977) 419.
- [9] COTE, P. J. and MEISEL, L. V., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 102.
- [10] NAGEL, S. R., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 1694.
- [11] MEISEL, L. V. and COTE, P. J., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 2978.
- [12] NAGEL, S. R. and TAUC, J., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 380.
- [13] RILEY, J. D., LEY, R., AZOULAY, J. and TERAKURA, K., *Phys. Rev. B* **20** (1979) 776.
- [14] BLANDIN, A. P., *Phase stability in metals and alloys*, Ed. P. S. Rudman, J. Stringer and R. I. Jaffee (McGraw Hill Book Company) 1966.
- [15] BECK, H. and OBERLE, R., *Rapidly Quenched Metal III* (Brighton, Metal Society) p. 416 (1978).
- [16] HAFNER, J. and VON HEIMENDAHL, L., *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 386.
- [17] MASSENET, O., DAVER, H. and GENESTE, J., *J. Physique Colloq.* **35** (1974) C4-279.
- [18] PIECUCH, M., MARCHAL, G., MANGIN, P., RODMACQ, B. and JANOT, C., *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C7-369.
- [19] DURAND, J. and YUNG, M., *Amorphous Magnetism II* (Plenum Press New York, London) p. 275.
- [20] TSUEI, C. C., *Amorphous magnetism II* (Plenum Press New York, London) p. 181.
- [21] COCHRANE, R. W., HARRIS, R., STROM-OLSON, J. O. and ZUCKERMANN, M. S., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 676.