

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Miloš Matyáš

Metastabilní kovové fáze

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 18 (1973), No. 1, 26--31

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138300>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1973

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

se životnosti těchto soustav dají odhadnout na 10^{10} let. Snad je jistá naděje, že tento přídavný rudý posuv by mohl být gravitačního původu, tj. že v satelitních galaxiích je větší počet kompaktních těles (neutronových hvězd neboli kolapsarů), a proto pozorujeme nerychlostní posuv. Pokud ani toto vysvětlení nepostačí, má nadbytečný rudý posuv vskutku neznámou fyzikální příčinu a nová astronomická pozorování by nás měla přivést na stopu patričního fyzikálního zákona.

Literatura

ARP, H.: *Science* 174 (1971), 1189.

GRYGAR, J.: *Říše hvězd* 53 (1972), 46.

SANDAGE, A.: *Physics Today* 23 (1970), 34.

SCHMIDT, M., BELLO, F.: *Scientific American* 224 (1971), No. 5, 55.

Metastabilní kovové fáze

Miloš Matyáš, Praha

1. Úvod

Jedním z perspektivních směrů fyziky pevných látek je výzkum nových typů látek, u kterých lze očekávat nové vlastnosti nebo nové jevy a z nichž mnohé bude možno využít i pro technickou praxi. Dá se tedy předpokládat, že tyto látky vedle příspěvku k hlubšímu poznání fyzikálních vlastností systémů atomů a jevů v nich se odehrávajících přinesou i společenský užitek. V poslední době se zdá, že mezi těmito látkami mají význačné místo metastabilní fáze. To proto, že tyto fáze jsou přes svoji metastabilitu poměrně stabilní a že tyto látky mají nové, neočekávané vlastnosti.

Až dosud jim fyzika pevných látek nevěnovala příliš pozornosti a zabývala se převážně rovnovážnými fázemi. Ukazuje se však, že i metastabilní fáze mohou být relativně stabilní po dlouhou dobu a důkazem toho je např. diamant nebo okenní sklo.

Metastabilní fáze mohou být krystalické i nekrystalické. Předmětem tohoto sdělení je pokus o vylíčení stavu výzkumu v oblasti kovových nestabilních fází, který by ukázal, že vhodnou technologií lze získat nejen amorfni kovové fáze, nýbrž i metastabilní krystalické fáze neočekávaných vlastností a struktury.

2. Metody přípravy metastabilních fází pomocí extrémně rychlého chlazení

Kovy odolávaly dlouhou dobu úsilí fyziků a technologů připravit je v amorfni fázi. To se podařilo jen v několika výjimečných případech. Chceme-li dostat metastabilní kovovou fázi amorfni nebo krystalickou, musíme taveninu silně podchladiť. Podchlazená tavenina pak může vykrystalovat jako metastabilní krystalická fáze anebo ztuhnout jako amorfni fáze. Otázkou jen bylo získat metodu, jak podchladiť taveninu, aby nevykrystalovala do stabilní fáze. Ukázalo se totiž, že dosavadní metody chlazení jsou nedostatečné, protože poskytují poměrně malé chladicí rychlosti. Např. chlazení vrstvy silné 50 mikronů v plynném hélíu proudícím rychlostí 150 až 300 m/sec probíhalo rychlostí 10^4 deg/sec. To je však pro získání metastabilních kovových fází nedostatečná chladicí rychlost. V roce 1963 navrhli nezávisle na sobě DUVEZ ([1]) a PIETROKOWSKI ([2]) dvě metody, které podstatně zvyšují chladicí rychlost. Bylo jasné, že zvýšení chladicích rychlostí se nedosáhne stykem s plynným nebo kapalným prostředím, nýbrž že k chlazení je třeba látek s vysokou tepelnou vodivostí. V tomto směru je nejvýhodnější měď.

Duvezova metoda spočívá v tom, že malá kapka taveniny o váze asi 100 mg je vystřelována rychlostí asi 300 m/sec na šikmou měděnou desku. Při nárazu se zploští do tvaru destičky zhruba obdél níkového tvaru o rozměrech 10×25 mm a síle několika mikronů. Této metodě se říká „metoda děla“ a umožňuje chladicí rychlost 10^6 až 10^8 deg/sec. Pietrokovského metoda rovněž používá malé kapky taveniny o váze stejné jako v předcházející metodě a tato kapka dopadá tečně k měděné kovadině. V okamžiku nuceného pádu kapky, který je zaregistrován přerušením světelného paprsku, servomotor uvede do pohybu měděný píst, který kapku přitlačí ke kovadině. Takto se získá zpravidla destička kruhového tvaru o průměru asi 25 mm a síle několika mikronů. Tato metoda, které se říká „metoda kovadliny a pístu“, umožňuje chladicí rychlosti od 10^5 do 10^6 deg/sec.

Několi kaletý výzkum přípravy metastabilních kovových fází těmito metodami vedl k objevu nových typů látek, které lze rozdělit do tří skupin: 1. U některých binárních kovových systémů se podařilo získat metastabilní fáze, které vykazovaly buď neomezenou vzájemnou rozpustnost obou složek, jež nebyla pozorována v rovnovážných podmínkách, nebo u kterých se rozšířil obor rozpustnosti v pevné fázi ve srovnání s rovnovážným stavem. 2. U některých binárních kovových systémů byly objeveny fáze mající krystalové struktury, které není možné očekávat v rovnovážném stavu. 3. U některých binárních, ternárních a kvarternárních kovových systémů byly získány amorfni fáze.

3. Metastabilní pevné roztoky ([3—5])

Uvažujeme-li binární systém skládající se ze stříbra a mědi, pak stavový diagram této soustavy ukazuje, že vzájemná rozpustnost obou složek je omezená. Při extrémně rychlém ochlazení taveniny byl však vždy získán pevný substituční roztok, ať už bylo složení taveniny jakékoliv. Jinými slovy dá se říci, že v tomto rychle podchlazeném systému existuje neomezená vzájemná rozpustnost, pokud soustava je v metastabilním stavu. Tento na první pohled neobvyklý výsledek lze však pochopit, vezmeme-li v úvahu

podmínky, při kterých může být vzájemná rozpustnost neomezená. Podmínky pro tvorbu pevného binárního roztoku libovolného složení vyžadují, aby krystalová struktura obou složek byla stejná, aby atomy obou složek byly přibližně stejného mocenství, aby rozdíl elektronegativit obou složek byl malý a konečně aby rozdíl atomových poloměrů atomů obou složek byl menší než 13 % ([6]). Studovaný systém stříbro-měď je právě na hranici těchto podmínek, a je proto přijatelná představa, že v metastabilním stavu může v tomto systému existovat libovolná vzájemná rozpustnost. Přirozeně byly hledány další systémy, které téměř vyhovují těmto podmínkám, a ukázalo se, že podobně se chovají např. soustavy platina-stříbro nebo měď-rhodium.

U těchto metastabilních fází se studovala jejich struktura a zvláště závislost mřížkové konstanty roztoku na jeho složení, tj. zkoumalo se, do jaké míry je splněno tzv. Vegardovo pravidlo, které požaduje, aby se mřížkové parametry substitučního pevného roztoku měnily lineárně se složením. Ukázalo se, že mřížkové konstanty jsou prakticky lineární funkcí složení, a že tedy Vegardovo pravidlo je splněno. Tato měření představovala jeden z experimentálních důkazů, že skutečně jde o substituční pevné roztoky libovolného složení.

Při soustavném studiu těchto fází se přišlo na zajímavý výsledek, který se týká pseudo-binární soustavy Ge-GaSb. V rovnovážných podmínkách je rozpustnost germania v GaSb nebo GaSb v germaniu velmi malá. Ochladíme-li však extrémní rychlostí taveninu Ge-GaSb libovolného složení, obdržíme vždy pevný substituční roztok, jehož mřížková konstanta je lineární funkcí složení. Polovodivé vlastnosti tohoto systému nebyly dosud studovány, dá se však předpokládat, že se budou měnit v závislosti na složení stejným způsobem, jako je tomu např. u rovnovážného systému Ge-Si. Poněvadž tento metastabilní systém je poměrně značně stálý, mělo by snad význam věnovat se soustavnému výzkumu těchto kombinací polovodičů, zvláště když v rovnovážném stavu je omezená vzájemná rozpustnost obou složek.¹⁾

Tyto velmi nadějné výsledky podnítily další spekulace. Např. chrom v okolí bodu tání má plošně centrovanou kubickou mřížku. Je proto možné předpokládat, že v kombinaci např. s niklem, kdy jsou splněny podmínky pro vznik substitučního roztoku, by bylo možné při extrémně rychlém ochlazení získat metastabilní pevné roztoky mající plošně centrovanou kubickou strukturu a neomezenou vzájemnou rozpustnost. Podobná spekulace se týká kombinace manganu, který má v okolí bodu tání prostorově centrovanou kubickou mřížku, s kovy stejné struktury. V obou případech byly provedeny příslušné pokusy, ovšem jejich výsledek byl zatím negativní, neboť tavenina chemicky reagovala vždy s okolním materiálem.

Do této skupiny metastabilních látek patří dále binární kovové soustavy s omezenou vzájemnou rozpustností v rovnovážném stavu. V metastabilním stavu, když tavenina byla extrémně rychle ochlazená, se pozorovalo, že v mnohých soustavách dochází k rozšíření oboru rozpustnosti. Přitom se pozorovalo, že zvýšení rozpustnosti v metastabilní fázi nikdy nepřekročí složení příslušného eutektika v rovnovážném stavovém diagramu.

4. Metastabilní krystalické fáze ([3—5])

Velmi překvapující výsledek byl získán při studiu metastabilních kovových krystalických fází získaných extrémně prudkým ochlazením taveniny skládající se z teluru a zlata nebo z teluru a stříbra. Je-li koncentrace zlata v rozmezí 10 až 45 at. %, popř. koncentrace stříbra v rozmezí 10 až 34 at. %, vzniká v pevném stavu krystalická metastabilní fáze, která má vždy strukturu jednoduché kubické mřížky. Tento překvapující výsledek byl velmi podrobně zkoumán z hlediska strukturní analýzy a všechny následující práce jej potvrdily. Současně se objevila možnost výkladu této struktury. Opírá se o to, že strukturu rovnovážné slitiny Te_2Au anebo samotného teluru lze považovat za distortovanou jednoduchou kubickou mřížku. Potom lze slitiny $\text{Te}-\text{Au}$ nebo $\text{Te}-\text{Ag}$ považovat za substituční pevné roztoky, kdy v elementárním teluru jsou některé atomy Te nahrazeny atomy zlata nebo stříbra. Zajímavým rysem těchto slitin je, že se chovají většinou jako polovodiče. Slitiny $\text{Te}-\text{Ag}$ jsou vždy polovodiči typu n a slitiny $\text{Te}-\text{Au}$ polovodiči typu p , a to do koncentrace 20 at. % zlata. Při vyšších koncentracích zlata se chovají tyto slitiny jako kovy a slitina s 25 at. % zlata vykazuje pod teplotou $1,63^\circ\text{K}$ supravodivost.

Podobné výsledky byly získány s binárním systémem $\text{In}-\text{Sb}$. Metastabilní fáze byly opět krystalické a měly jednoduchou kubickou strukturu. V tomto případě není možné nalézt žádné analogie krystalové struktury metastabilní a rovnovážné fáze, jak tomu bylo u slitin na bázi teluru.

V podstatě náhodný objev byl učiněn při studiu rozpustnosti germania ve stříbře. Ukázalo se, že lze v metastabilní fázi zvýšit rozpustnost germania až na 13 at. %. Při vyšších koncentracích se očekával rozpad pevného roztoku na fáze o známé struktuře. Ukázalo se však, že v rozmezí koncentrace germania od 15 at. % do 26 at. % vzniká nová fáze, jejíž struktura odpovídá hexagonálnímu nejtěsnějšímu uspořádání. Uvážíme-li, že koncentrační obor je rozložen v okolí slitiny o složení Ag_3Ge , ukáže se, že tato metastabilní fáze odpovídá počtem elektronů připadajících na jeden atom slitiny (7 : 4) HUMEHO-ROTHERYHO elektronovým sloučeninám, a to tzv. fázi ϵ ([6]). Tyto elektronové sloučeniny existují v rovnovážném stavu a jejich existence byla teoreticky vysvětlena JONESEM. Zdá se, že platnost Humeho-Rotheryho pravidel o elektronových sloučeninách je širší a že se snad uplatňují i u metastabilních fází.

Tento výsledek podnítl hledání dalších možných slitin. Předběžná analýza ukázala, že je možné nalézt tyto poměry u soustav např. $\text{Au}-\text{Ge}$ nebo $\text{Au}-\text{Si}$. V prvním případě byl výsledek kladný a fáze ϵ vznikala, jestliže koncentrace germania ve zlatě se pohybovala od 10 at. % do 22 at. %. Ve druhém případě vzniklá metastabilní fáze byla vždy amorfni.

5. Amorfni slitiny ([3—5])

Při podrobném studiu amorfni slitin $\text{Au}-\text{Si}$ byly shledány dva zajímavé rysy této fáze. Bylo konstatováno, že složení této amorfni fáze je blízké složení eutektika rovnovážné fáze a že teplota tohoto eutektika je ve srovnání s body tání obou složek velmi

nížká. Tyto dvě vlastnosti amorfní slitiny Au–Si byly vzaty jako pracovní hypotéza a podle ní se začaly vyhledávat další slitiny, u nichž by se dal očekávat vznik amorfní fáze. Soustavným studiem bylo získáno množství binárních amorfních slitin, např. Pd–Si, Fe–P, Pd–P, Ni–P, Pt–P, a řada ternárních slitin, např. Fe–P–C, Pd–Ni–P, Pd–Fe–P. Byly připraveny rovněž kvaternární amorfní slitiny.

V současné době se ukazuje, že experimentální materiál je z technologického hlediska dostatečný k tomu, aby bylo možné formulovat podmínky, při kterých může vzniknout amorfní slitina. O to se nedávno pokusil Duvez ([5]) a tyto podmínky jsou: 1. Amorfní fázi lze očekávat tehdy, je-li složení fáze blízké složení eutektika v rovnovážném stavu a je-li teplota eutektika ve srovnání s body tání obou složek dostatečně nízká. 2. K snadnějšímu zakalení do amorfní fáze dochází tehdy, obsahuje-li slitina více než dva prvky. Zdá se, že větší počet složek brání krystalizaci. 3. Ke vzniku amorfní fáze je nutná přítomnost kovalentních vazeb ve slitině. Z těchto podmínek mají první a druhá asi hlubší význam, neboť souvisí s elektronovou konfigurací slitiny.

Dosud velmi málo vlastností amorfních slitin bylo studováno experimentálně. Nejprve byla zkoumána jejich stabilita. Např. u amorfní slitiny Pd–Si bylo zjištěno, že zůstala beze změny po 6 měsících při teplotě 200 °C. Teplota rekrystalizace této slitiny je 420 °C.

Amorfní slitiny mají kovovou vodivost, která je však menší než u rovnovážných fází. To se vysvětluje tím, že k normálním typům rozptylu nositelů proudu zde přistupuje další typ rozptylu, způsobený neuspořádaností atomů. Tyto slitiny mají mnohem menší teplotní koeficient odporu než rovnovážné fáze. Dále se ukázalo, že odpor těchto slitin se nemění při ozáření korpuskulárními paprsky. To lze snad očekávat, protože neuspořádanost, kterou vyvolá bombardování krystalu korpuskulárním zářením, jež značně ovlivní jeho vlastnosti, je u amorfních fází samozřejmá. Tyto fáze jsou totiž samy o sobě neuspořádané, a proto korpuskulární záření v nich nevyvolá žádné podstatné změny.

Zajímavou vlastnost vykazují některé amorfní slitiny, přidává-li se do nich přechodový prvek. Např. přidává-li se chrom do amorfní slitiny Pd–P, objeví se při nízkých teplotách na teplotní závislosti odporu minimum. Tento jev má obdobu v podobném chování rovnovážných slitin, u nichž označujeme tento jev jako KONDŮV. Rozdíl je pouze ten, že u amorfních slitin se objevuje minimum při vyšších koncentracích přechodového prvku a při vyšších teplotách. Zdá se, že tato analogie je pouze vnější, protože teorie Kondova jevu nedokázala vysvětlit tento jev u amorfních slitin.

Některé binární a ternární amorfní slitiny vykazují feromagnetické vlastnosti. Nejlépe je prozkoumána slitina Fe–P–C, u které je poměr prvků vyjádřen atomovými procenty 80 : 13 : 7. Tato amorfní slitina má nasycenou magnetizaci při 18 kG a její Curieova teplota je asi 586 °K. Zajímavý výsledek byl získán rozbořením Hallovy konstanty měřené při různých teplotách a různých magnetických polích. Ukazuje se, že výsledky lze interpretovat za předpokladu, že v amorfní slitině existuje plyn volných elektronů. Některé teoretické úvahy podporují tuto představu. Navíc lze říci, že existuje určitá souvislost mezi amorfním a kapalným stavem a že kapalné kovy lze většinou dobře popsat modelem volných elektronů.

Dosud nebyla vůbec věnována pozornost mechanickým vlastnostem amorfních slitin. Kovy mají význačné mechanické vlastnosti a jistě by bylo zajímavé, jak se změní tyto vlastnosti, přejde-li slitina do amorfního stavu.

6. Závěr

Zavedením nové technologie při chlazení slitiny, která umožňuje chladicí rychlosti až 10^8 deg/sec, byly objeveny nové metastabilní krystalické a amorfnní fáze. Současný stav výzkumu je v počátcích a vše, co lze zatím říci o těchto látkách, má charakter fenomenologického popisu nebo kvalitativních úvah. Výzkum těchto látek je však z hlediska fyzikálního velmi důležitý. Znamená logické pokračování a rozvíjení dosavadních fyzikálních výzkumů rovnovážných kovových krystalů a nyní se rozšiřuje na metastabilní fáze jak krystalické, tak i amorfnní.

Tato oblast látek je tedy otevřena jak experimentálnímu, tak i teoretickému fyzikálnímu výzkumu. Jedinou obtíží je zde technologie, která brání připravit objemnější vzorky. V této fázi výzkumu se bude asi současně klást důraz i na zdokonalení technologie. To bude mít svůj význam nejen pro základní výzkum, ale i pro aplikace těchto látek. Vzhledem k jejich poměrné stabilitě nelze vyloučit, že tyto látky se uplatní i v inženýrské praxi.

Literatura

- [1] P. DUVEZ, R. H. WILLENS: Trans. AIME 227 (1963), 362.
- [2] P. PIETROKOWSKI: Rev. Sci. Instr. 34 (1963), 445.
- [3] P. DUVEZ: Článek v Progress in Solid State Chemistry 3 (1966), 377.
- [4] P. Duvez: Článek v *Intermetallic Compounds* (ed.: J. H. Westbrook), J. Wiley, New York 1967.
- [5] Sborník z konference o metastabilních kovových slitinách publikovaný ve *Fizika* 2 (1970), Supplement 2.
- [6] A. J. DEKKER: *Fysika pevných látek*. Academia, Praha 1966.

... Že prý čím nesmyslnější se nyní většině bude zdát toto moje učení o pohybu Země, tím více si získá obdivu a uznání, až poznají, že vydáním mého spisu byla temnota protismyslnosti rozehnána nejprůzračnějšími důkazy.

Aby však rovným dílem učení i neučení viděli, že se nesnažím uniknout žádné kritice, chci raději tyto výsledky své usilovné práce připsat Tvé Svatosti než komukoli jinému, protože i v tomto vzdáleném koutu země, v němž žiji, jsi považován za nejskvělejšího jak hodností svého úřadu, tak pro lásku ke všem vědám a rovněž k matematice, takže snadno můžeš svou autoritou a úsudkem odrazit hanebné útoky nactiutrhačů, třebaže přísloví říká, že není léku proti kousnutí udavačovu.

MIKULÁŠ KOPERNÍK, De revolutionibus, věnovací dopis papeži Pavlovi III. z r. 1542.
