

Электрическое сопротивление объемного аморфного сплава $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ и его поликристаллического аналога

А.А. Васильев¹, К.В. Ковтун¹, С.В. Малыхин², Б.А. Мерисов³,
А.Т. Пугачев², О.В. Трембач¹, Г.Я. Хаджай³

¹Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина

³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: George.Ya.Khadjai@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 1 июня 2009 г.

Электрическое сопротивление объемного аморфного сплава $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ и поликристалла того же состава измерено в интервале 1,5–300 К. Полученные температурные зависимости аппроксимированы в рамках моделей Фабера–Займана (объемный аморфный сплав) и Блоха–Грюнайзена (поликристалл).

Електричний опір об'ємного аморфного сплаву $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ та полікристалу того ж складу виміряно в інтервалі 1,5–300 К. Температурні залежності опору, що були отримані, апроксимовано за допомогою моделей Фабера–Займана (об'ємний аморфний сплав) та Блоха–Грюнайзена (полікристалл).

PACS: 72.15.Cz Электрическая и тепловая проводимость в аморфных и жидких металлах и сплавах;
72.15.Eb Электрическая и тепловая проводимость в кристаллических металлах и сплавах.

Ключевые слова: объемный аморфный сплав, поликристалл, электрическое сопротивление, электрон, фонон.

Введение

Значительный интерес к физическим свойствам объемных аморфных сплавов связан с тем, что эти сплавы обладают весьма привлекательными свойствами — в первую очередь высокой прочностью, хорошим сопротивлением коррозии и износу. Объемные аморфные сплавы имеют плотность, близкую к плотности поликристаллических аналогов, что обеспечивает высокую термическую стабильность и высокую степень разупорядоченности. Сплавы на основе Zr получают при достаточно низких скоростях охлаждения (~ 1 К/с [1]), что обеспечивает возможность получения слитков диаметром до 2–4 см.

Изучение зависящих от температуры свойств может обеспечить установление связи между свойствами и микроструктурными изменениями в процессе

кристаллизации и открыть путь для понимания особенностей аморфного состояния.

Известно [2], что объемный аморфный сплав $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ обладает сверхпроводимостью — $T_c \approx 1,1$ К, а для поликристаллического аналога $T_c \approx 0,9$ К.

Цель настоящей работы — нахождение адекватных моделей для описания температурных зависимостей электрического сопротивления этого сплава в аморфном и поликристаллическом состояниях в широком интервале температур (1,5–300 К).

1. Эксперимент

Объемный аморфный сплав $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ изготовлен из исходных компонентов чистотой не менее 99,9 масс. % методом дуговой плавки в аргоне на медном водоохлаждаемом поддоне. Размеры образ-

цов: диаметр 30 мм, высота 8 мм. Образцы для измерения электропроводности вырезали электроэрозионным способом из средней части слитков. Определение аморфного состояния проводили с помощью рентгеновской дифрактометрии.

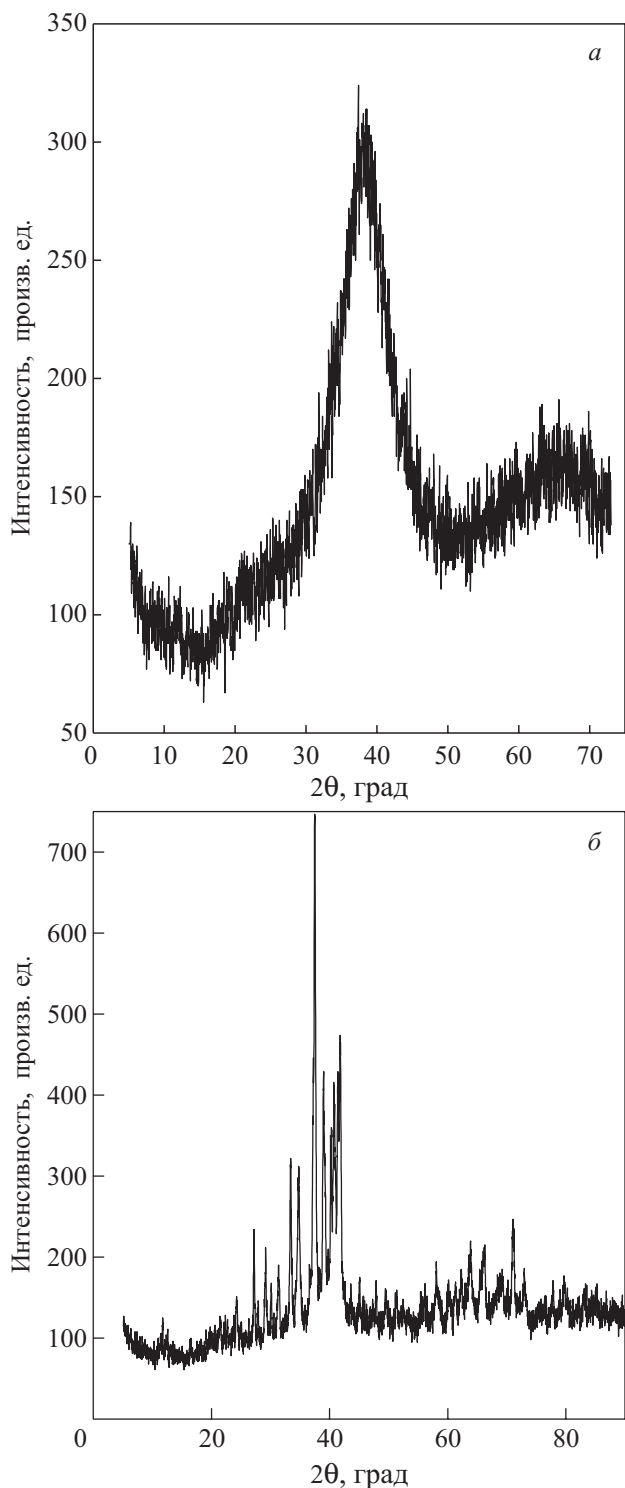


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца объемного аморфного сплава $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ (а). Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца сплава $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ (б).

На рис. 1,а представлена рентгеновская дифрактограмма объемного аморфного образца, исходя из которой можно сделать вывод об аморфности исследуемого материала. На рис. 1,б приведена рентгеновская дифрактограмма образца, который прошел отжиг при температуре 750 К. Анализ фазового состава поликристаллического образца выполнен по картине XRD с использованием картотеки ASTM. Наиболее вероятными фазами из возможных для рассматриваемой многокомпонентной системы считаем следующие: $Cu_{10}Zr_7$, Cu_8Zr_3 , $Cu_{51}Zr_{14}$, $Be_{17}Ti_{12}$, $Be_{12}Ti$, $Be_{10}Ti$, кроме того, возможны «следы» $CuTi_3$, $CuTi_2$ и $TiNi$. Размер кристаллитов всех фаз примерно одинаков и составляет от 10 до 40 нм. Данную структуру образца можно представить как субмикроструктурную смесь фаз.

Отметим, что плотность аморфного образца составляет $6,2 \text{ г/см}^3$, а поликристаллического — $6,3 \text{ г/см}^3$.

Электросопротивление полученных образцов измеряли по стандартной четырехзондовой методике. Датчиком температуры служил железо-родиевый термометр сопротивления.

2. Результаты

Температурные зависимости электросопротивления объемного аморфного и поликристаллического образцов сплавов $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ в интервале 1,5–320 К приведены на рис. 2.

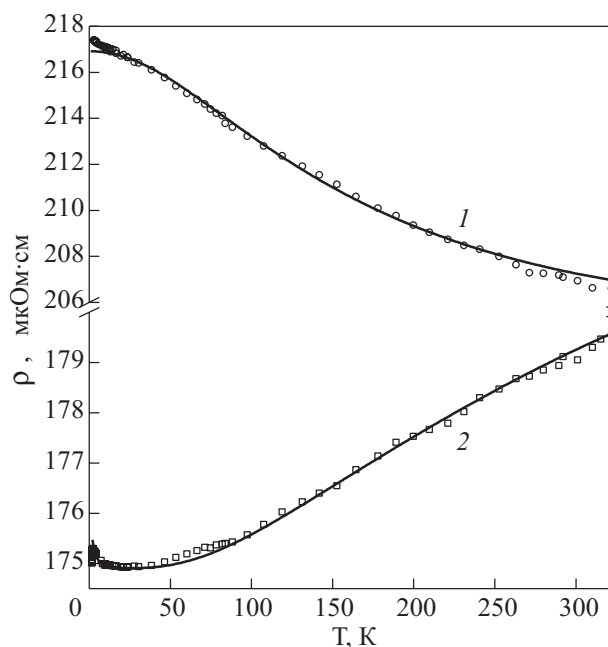


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления объемного аморфного сплава $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ (1) и поликристалла того же состава (2). Линии — аппроксимации согласно (1)–(4).

Видно, что сопротивление объемного аморфного сплава уменьшается с ростом температуры во всем исследованном интервале. Температурный коэффициент сопротивления $(1/\rho)d\rho_a/dT$ проходит через минимум

$$\left. \frac{1}{\rho_a} \frac{d\rho_a}{dT} \right|_{\min} \approx -2,36 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$$

вблизи 80 К и при дальнейшем росте температуры достигает значения $\approx -6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Признаков начала сверхпроводящего перехода в исследованном интервале температур мы не обнаружили, что согласуется с данными [2].

Для поликристалла характерно очень высокое остаточное сопротивление ($\rho_{0p} \approx 175 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$; $\rho_p(300 \text{ К})/\rho_p(4,2 \text{ К}) \approx 1,025$). Сопротивление поликристалла растет с повышением температуры — максимальное значение температурного коэффициента сопротивления

$$\frac{1}{\rho_p} \frac{d\rho_p}{dT} \approx +1,1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}.$$

На низкотемпературном участке зависимость $\rho(T)$ проходит через мелкий минимум вблизи 27 К. В отличие от [2], начало сверхпроводящего перехода мы зафиксировали при $T \leq 2 \text{ К}$.

Особенностью температурной зависимости сопротивления поликристаллического образца является также отсутствие линейного хода при высоких температурах — производная $d\rho/dT$ постоянно уменьшается с ростом температуры вплоть до самых высоких из исследованных температур.

3. Обсуждение результатов

Температурную зависимость сопротивления объемного аморфного сплава можно аппроксимировать при помощи дифракционной модели Займана–Фабера [3,4]:

$$\rho(T) \approx A \left\{ 1 + [S(2k_F) - 1] e^{-2[W(T) - W(0)]} \right\}, \quad (1)$$

где

$$W(T) = b_W \left(\frac{T^2}{\Theta_a^2} \right)^{\Theta_a/T} \int_0^{\Theta_a/T} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) x dx, \quad W(0) = b_W/4. \quad (2)$$

Здесь $S(k)$ — статический структурный фактор; $W(T)$ — фактор Дебая–Уоллера; Θ_a — температура Дебая для аморфного образца.

При параметрах аппроксимации $A = 205,3 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$; $S(2k_F) \approx 1,06$; $\Theta_a = 275 \text{ К}$ и $b_W = 1$ средняя по исследо-

ванному температурному интервалу погрешность аппроксимации составила около 12 мкОм·см. На рис. 2 эта аппроксимация представлена сплошной линией.

При аппроксимации результатов [2] соотношениями (1), (2) отличие наблюдается только в значении параметра A : для данных [2] $A \approx 192 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

Отметим, что для аморфных материалов температура Дебая не является четко определенным параметром, поскольку в таких материалах реализуется скорее статистическое распределение атомных частот. Учитывая это, полученное значение Θ_a является вполне разумным.

Температурную зависимость сопротивления поликристалла вне области сверхпроводящего перехода оказалось возможным аппроксимировать соотношением

$$\rho(T) = c_1 T^{-1} + \rho_0 + c_3 \left(\frac{T}{\Theta_p} \right)^3 J_3^* \left(\frac{\Theta_p}{T} \right) + c_5 \left(\frac{T}{\Theta_p} \right)^5 J_5^* \left(\frac{\Theta_p}{T} \right), \quad (3)$$

где

$$J_n^*(\Theta/T) = \int_a^{\Theta_p/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (4)$$

Первое слагаемое в (3) описывает падение сопротивления с ростом температуры ниже минимума и может быть связано с эффектами слабой локализации (см., например, [7,8]). Другие механизмы, которые могут вызвать минимум сопротивления — эффект Кондо, электрон-электронные корреляции или рассеяние на двухуровневых состояниях, приводят к большей погрешности аппроксимации (в области слева от минимума).

Второе слагаемое — это остаточное сопротивление, третье слагаемое вызвано межзонными s – d переходами при рассеянии электронов на фононах, а четвертое описывает внутризонные s – s переходы [9].

Отсутствие линейной зависимости сопротивления (отклонение $\rho(T)$ вниз от линейного хода) даже в окрестности температуры Дебая Θ_p мы описали введением нижнего предела интегрирования в дебаевский интеграл (4), который здесь вычисляется не от 0, а от некоторой величины $a = \hbar\pi V / (k_B T l_e)$, где l_e — длина свободного пробега электрона, V — скорость звука. Дело в том, что электроны с длиной свободного пробега l_e , меньшей длины волны фонона, рассеиваются фононами намного менее эффективно, поэтому область интегрирования для однофононных процессов сужается до

$$\left(\frac{\pi}{l_e q_D}\right) \left(\frac{\Theta_p}{T}\right) \leq X \leq \left(\frac{\Theta_p}{T}\right) \quad [10, 11].$$

Средняя по исследованному интервалу температуры ошибка такой аппроксимации составляет $\approx 0,05$ мкОм·см при значениях параметров аппроксимации, приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Параметры аппроксимации температурной зависимости сопротивления поликристалла

	c_1 , мкОм·см·К	ρ_0 , мкОм·см	c_3 , мкОм·см	c_5 , мкОм·см	Θ_p , К	a
Наши данные	1,25	175,52	14,65	9,6	520	0,66
Получено нами из [2]	—	50	98	9	480	0,50

На рис. 2 соответствующая сплошная линия получена в соответствии с (3), (4) при указанных величинах параметров.

Параметры c_3 и c_5 по порядку величины соответствуют таковым для достаточно чистых металлов, хотя в нашем случае остаточное сопротивление примерно на порядок выше (см., например, [12–14]). Поэтому можно предположить, что параметры, характеризующие $s-d$ и $s-s$ рассеяние, слабо зависят от концентрации примесей и степени упорядоченности сплава.

В то же время значения параметра c_3 , полученные нами и в [2], отличаются почти в 7 раз, что мы связываем с различиями в структуре и фазовом составе образцов. Более низкая температура отжига (750 К у нас и 820 К в [2]) привела к формированию весьма мелкодисперсной структуры с равномерным распределением фаз, как по размерам, так и в пространстве. Более высокая температура отжига в [2] могла вызвать преимущественный рост отдельных поликристаллических фаз и, соответственно, перколяцию по этим фазам, что и привело к снижению сопротивления.

Полученное нами значение температуры Дебая Θ_p для поликристалла близко к средневзвешенному значению $\langle \Theta_p \rangle = 534$ К для $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$.

В [6] отмечается, что вследствие ослабления межатомных связей при аморфизации температура Дебая аморфного сплава обычно меньше, чем его поликристаллического аналога. В нашем случае это уменьшение составляет около 50% (525 К для поликристалла по сравнению с 270 К для объемного аморфного сплава), что несколько больше, чем приведено в [6] — до 40% (см. табл. 3.1 в [6]).

Известно, что электрическое сопротивление неупорядоченных сплавов переходных металлов имеет

ряд особенностей, называемых корреляцией Муиджи (см., например, [3]).

Сопротивление аморфного сплава хорошо согласуется с корреляцией Муиджи —

$$\frac{1}{\rho_a} \frac{d\rho_a}{dT} < 0$$

при $\rho_a > 200$ мкОм·см и $d\rho_a/dT \rightarrow 0$ при высоких температурах (сигмовидная форма кривой $\rho(T)$, обусловленная приближением длины свободного пробега электронов к своему минимальному значению — межатомному расстоянию).

Для поликристалла с корреляцией Муиджи согласуется сигмовидная форма кривой $\rho(T)$, вызванная, по нашему мнению, снижением эффективности рассеяния электронов на фонах из-за достаточно малой длины свободного пробега электронов. Однако, несмотря на значительную величину сопротивления (≈ 180 мкОм·см),

$$\frac{1}{\rho_p} \frac{d\rho_p}{dT} > 0.$$

Это обстоятельство, вместе с применимостью формулы Блоха–Грюнайзена (3), свидетельствует о том, что температурная зависимость электрического сопротивления поликристалла даже при такой величине сопротивления определяется изменением длины свободного пробега электронов.

Резкое падение сопротивления, обусловленное началом сверхпроводящего перехода в поликристалле, наблюдается при $T \leq 2$ К, что существенно выше, чем обнаружено в [2] (1,2 К). Это различие может быть вызвано присутствием малоразмерных областей аморфной фазы [15].

Выводы

1. Отжиг объемного аморфного образца при пониженных температурах приводит к образованию субмикроскопической смеси поликристаллических фаз.

2. Температурная зависимость электрического сопротивления объемного аморфного сплава $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ в интервале 1,5–300 К может быть аппроксимирована в рамках дифракционной модели Займана.

3. В этом же интервале температурная зависимость электрического сопротивления поликристаллического сплава того же состава может быть аппроксимирована в рамках модели Блоха–Грюнайзена с учетом уменьшения эффективности рассеяния электронов на фонах из-за весьма малой длины свободного пробега электронов.

Авторы благодарны А.С. Бакаю за ценные замечания и обсуждение результатов.

1. A. Peker and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2342 (1993).
2. A. Gerber, A. Milner, A. Voronel, A. Rubstein, Yu. Rosenberg, and M.P. Macht, *Physica* **C275**, 333 (1997).
3. P.J. Cote and L.V. Meisel, *Electrical Transport in Glassy Metals*, in: *Glassy Metals I, Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization*, H.-J. Güntherodt and H. Beck (eds.), Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (1981).
4. V. Dolocan and Elena Dolocan, *Rev. Roum. Phys.* **32** 1077 (1987).
5. K.V. Rao, *Electrical Transport Properties*, in: *Amorphous Metallic Alloys*, F.E. Luborsky (ed.), Butterworth, London (1983).
6. В.В. Немошкленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский и др., *Аморфные металлические сплавы*, Наукова думка, Киев (1987).
7. I. Kokanović, *J. Alloys Comp.* **12**, 421 (2006).
8. D. Biswas, A.K. Meikap, S.K. Chattopadhyay, S.K. Chatterjee, and J.J. Lin, *Phys. Lett.* **A328**, 380 (2004).
9. L. Colquitt, *J. Appl. Phys.* **36**, 2454 (1965).
10. A.V. Pippard, *Philos. Mag.* **46**, 1104 (1955).
11. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1976).
12. В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, В.И. Мирный, А.А. Завгородний, Б.А. Мерисов, В.В. Козинец, *ФНТ* **29**, 785 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 593 (2003)].
13. Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун, *Металлофизика и новейшие технологии* **29**, 419 (2007).
14. В.И. Хоткевич, Б.А. Мерисов, А.М. Ермолаев, А.В. Краснокутский, *ФНТ* **9**, 1056 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 546 (1983)].
15. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные сплавы*, Ц. Масумото (ред.), Металлургия, Москва (1987).

The electrical resistivity of the bulk amorphous alloy $Zr_{41.2}Be_{22.5}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}$ and its polycrystalline analog

A.A. Vasylov, K.V. Kovtun, S.V. Malikhin, B.A. Merisov, A.T. Pugatshov, O.V. Trembach, and G.Ya. Khadzshay

The electrical resistivities of the bulk amorphous alloy $Zr_{41.2}Be_{22.5}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}$ and the polycrystal of the same composition were measured in the interval 1.5–300 K. The temperature dependences obtained were approximated within the framework of Ziman–Faber model (bulk amorphous alloy) and Bloch–Grüneisen model (polycrystal).

PACS: 72.15.Cz Electrical and thermal conduction in amorphous and liquid metal and alloys;
72.15.Eb Electrical and thermal conduction in crystalline metal and alloys.

Keywords: bulk amorphous alloy, polycrystal, electrical resistivity, electron, phonon.