

Электросопротивление и микроскопические характеристики платины в различных структурных состояниях

В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, В.И. Мирный

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

А.А. Завгородний, Б.А. Мерисов, В.В. Козинец

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Boris.A.Merisov@univer.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 31 мая 2002 г., после переработки 28 декабря 2002 г.

Экспериментальные температурные зависимости удельного электросопротивления платины в различных структурных состояниях обработаны с использованием двухзонной модели Мотта–Вильсона переходного металла. Установлен различный характер влияния примесей, деформационных и закалочных дефектов на величину дебаевской температуры, интенсивность кулоновского электрон-электронного, а также внутризонного и межзонного электрон-фононного рассеяний. В рамках модели Фриделя рассчитан ряд эффективных микроскопических характеристик и зонных параметров. Проанализированы причины влияния различных структурных факторов на комплекс исследованных физических характеристик платины.

Експериментальні температурні залежності питомого електроопору платини у різних структурних станах оброблено з використанням двозонної моделі Мотта–Вільсона перехідного металу. Встановлено різний характер впливу домішок, деформаційних та гартувальних дефектів на величину дебайвської температури, інтенсивність кулонівського електрон-електронного, а також внутрішньозонного та міжзонного електрон-фононного розсіювань. У рамках моделі Фріделя розраховано ряд ефективних мікроскопічних характеристик та зонних параметрів. Проаналізовано причини впливу різних структурних факторів на комплекс досліджених фізичних характеристик платини.

PACS: 72.15.Eb, 24.25.Fy, 74.62.Dh

Введение

Известно, что температурная зависимость удельного электросопротивления металла содержит важную информацию о характеристиках энергетических спектров и параметрах взаимодействия квазичастиц [1–3]. Экспериментальные данные для ряда неферромагнитных переходных металлов (Nb [4,5], V [6,7], Ta [8] и Pt [7]) различной степени чистоты в широком интервале температур от гелиевой до комнатной с высокой точностью (максимальное несоответствие экспериментальных точек и теоретических кривых не превышает 2% во всех работах) описаны выражением [9]:

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2 + b(T/\Theta)^3 J_3(\Theta/T) + c(T/\Theta)^5 J_5(\Theta/T), \quad (1)$$

Где ρ_0 — остаточное удельное электросопротивление; a , b и c — коэффициенты, характеризующие интенсивность кулоновского электрон-электронного, межзонного и внутризонного электрон-фононного рассеяния; Θ — температура Дебая; $J_n(\Theta/T)$ — интегралы Дебая. Формула (1) соответствует двухзонной модели Мотта–Вильсона переходного металла с переносом заряда s -электронами. Она получена с использованием ряда упрощающих предположений (сферичность листов поверхности Ферми (ПФ),

пренебрежение процессами переброса, усреднение значений матричных элементов для внутризонного и межзонного электрон-фононного рассеяния, выполнение правила Маттиссена). Каждый из вкладов в $\rho(T)$, зависящих от температуры ($\sim T^2$, $\sim T^3 \sim T^5$), имеет ясный физический смысл [2]. Слагаемое, пропорциональное T^5 , соответствует известному закону Блоха – Грюнайзена.

В работах [10–12] был развит подход для решения проблемы электронной проводимости в переходных металлах с использованием расчетов энергетического спектра в рамках зонной теории, экспериментальных данных о фононном спектре и приближения жесткого МТ потенциала для электрон-фононных матричных элементов. Этот подход является достаточно высоким уровнем математической аппроксимации теории Блоха – Грюнайзена применительно к решению уравнения Больцмана. В [10,12] отмечено, что зависимость $\rho(T)$, пропорциональная T^5 , следует из характера частотной зависимости транспортной спектральной функции электрон-фононного взаимодействия. В модели не учтены возможные вклады в $\rho(T)$ электрон-электронного и электрон-парамагнитного рассеяния, вследствие чего в области низких температур ($T = 10\text{--}20$ К) расчетные данные находятся ниже экспериментальных. В интервале температур 100–300 К результаты расчетов превышают экспериментальные на $\sim 10\%$. Такое расхождение авторы связывают, в первую очередь, с ограничениями, характерными для модели жесткого МТ потенциала в электрон-фононном взаимодействии, а также с возможными несоответствиями энергий, характеризующих зонные структуры, энергиям квазичастиц в теории электронного транспорта, а также пренебрежением размытия уровня Ферми на верхней границе температурного интервала. Принципиальных запретов для использования такого подхода к исследованию транспортных свойств неидеальных переходных металлов нет, однако соответствующие расчеты, относящиеся к конкретным типам дефектов, отсутствуют ввиду очевидных трудностей их осуществления.

Из приведенных данных следует, что степень точности описания экспериментальных результатов в рамках упрощенной модели Мотта – Вильсона переходного металла выше, чем в рамках «модернизированной» теории Блоха – Грюнайзена. Возникает вопрос о причине столь хорошего соответствия модели Мотта – Вильсона эксперименту. Объяснение может заключаться, в частности, в следующем. В работе [13] в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов было показано, что для Nb функция распределения фононов при частотах $\omega \leq 0,5 \omega_{\max}$ хорошо соответствует дебаевской модели спектра, что дает основание использовать ее в расчетах низкотемпера-

турных характеристик. Можно полагать, что и для других переходных металлов заметная часть электрон-фононного взаимодействия реализуется за счет почти дебаевских фононов. Кроме того, в [14] отмечено, что сильная анизотропия и сложная конструкция отдельных изоэнергетических поверхностей слабо влияет на электросопротивление. Это возникает вследствие того, что совокупность всех энергетических поверхностей у каждого металла можно с определенной степенью точности аппроксимировать сферой. При построении поверхностей Ферми методом Харрисона исходная сферическая поверхность разбивается на отдельные листы, и при малой величине псевдопотенциала аппроксимация всех листов сферой является хорошим приближением.

Согласно [15,16], ПФ платины состоит из трех листов: замкнутой электронной поверхности, центрированной в Γ точке зоны Бриллюэна, для которой характерно $s-p$ -смешивание, дырочных поверхностей с симметрией d -типа в виде замкнутых эллипсоидов вращения в X -точке и многосвязного тубового листа с ориентацией вдоль [100]. При этом электронной части ПФ соответствует $\sim 18\%$ общей плотности состояний $N(0)$. Подобная «архитектура» ПФ допускает возможность как внутрелистных ($s-s$), так и межлистовых ($s-d$) процессов рассеяния фононами носителей заряда. Расчеты фононного электросопротивления Pd, ПФ которого подобна ПФ Pt, по мнению авторов [10], хорошо согласуются с межлистовыми процессами в модели Мотта. В данной работе показано, что Γ -центрированный электронный лист ПФ с вкладом 8% в $N(0)$ переносит 80% тока, и доминирующим каналом рассеяния (81%) является рассеяние носителей с электронного листа ПФ на листы, сформированные носителями с более низкой скоростью.

Проведенный выше краткий анализ свидетельствует о возможности применения формулы (1) для аппроксимации экспериментальных данных, описывающих $\rho(T)$ Pt. При этом имеется в виду, что микроскопические параметры для коэффициентов при степенях температуры являются некоторыми усредненными эффективными величинами для соответствующих листов изоэнергетических поверхностей. В рамках такого подхода изменения Θ , a , b , c и производной удельного электросопротивления по температуре $d\rho/dT|_{T \geq \Theta}$ при $T \geq \Theta$, фиксируемые при введении в материал дефектов кристаллического строения, отражают изменения эффективных параметров электронного и фононного спектров, а также и взаимодействия квазичастиц.

Для неидеальных сверхпроводящих переходных металлов ряд усредненных по ПФ микроскопических характеристик и параметров сверхпроводимо-

сти можно рассчитать с учетом эффектов, связанных с временем жизни электронов при рассеянии их на дефектах кристаллической решетки и тепловых фононах, и привлечением данных об электропроводности и температуре сверхпроводящего перехода T_c [17]. В работе [5] для ОЦК переходных металлов Ta и Nb, содержащих различное количество примесей внедрения и деформационные дефекты, с использованием экспериментальных данных (Θ , $d\rho/dT|_{T \geq \Theta}$, T_c) были выполнены численные расчеты ряда усредненных по ПФ эффективных микроскопических характеристик и параметров модели Фриделя [18,19] переходного металла, обнаружен противоположный характер их изменения при введении примесей внедрения и дислокаций. Модель Фриделя упрощенно описывает электронную структуру переходного металла в виде перекрывающихся зон свободных s -электронов с квадратичным законом дисперсии и зоны d -электронов, характеризующейся шириной W_d с «равномерно размазанной» в ней плотностью состояний $N_d(E) = 10/W_d$ и средней энергией E_d . Учитывая сферичность s -зоны в моделях Фриделя и Мотта–Вильсона и то обстоятельство, что для последней форма d -зоны не играет существенной роли [2], можно полагать, что эффективные микроскопические параметры, характеризующие, в частности, коэффициент при T^5 , могут

быть использованы и для оценки эффективных параметров модели Фриделя.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния примесей, деформационных и закалочных дефектов на температурную зависимость удельного электросопротивления ГЦК переходного металла (Pt), оценка изменения эффективных микроскопических параметров в рамках модели Фриделя двухзонного переходного металла и усредненных по ПФ характеристик энергетического спектра (без привлечения в расчетах характеристик сверхпроводимости). Кроме того, получены данные об электрон-электронном рассеянии Pt в различном структурном состоянии. Платина является одним из основных термометрических металлов, и в этой связи вопрос о влиянии дефектов кристаллического строения различной природы на $\rho(T)$ имеет также и прикладное значение.

Образцы и методика эксперимента

Исследованы образцы Pt в различном структурном состоянии. Для материала чистотой 99,95 вес. % суммарная концентрация примесей, с меньшей чем у Pt атомной массой (Si, Al, Fe, Sn, Sb), составляла $\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$ ат. %. Содержание примесей Au, Pb, Ir, Rh и Pd с атомной массой, сравнимой с массой Pt, не превышало $\sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ ат. %. После отжига при 1800 К в

Таблица 1

Характеристики обработки, структурного состояния и параметры температурной зависимости $\rho(T)$ платины

Образец	Обработка	Структурное состояние	Θ , К	$\rho_0 \cdot 10^9$, Ом·м	$a_0 \cdot 10^{15}$, Ом·м·К ⁻²	$b \cdot 10^9$, Ом·м	$c \cdot 10^9$, Ом·м	$d\rho/dT _{T \geq \Theta} \cdot 10^{11}$, Ом·м·К ⁻¹
Pt-1	ССТ МПТШ-68	99,998 вес. %	235,0	0,01	131	53,1	235	39,6
Pt-2	Отжиг при 1800 К, $t = 2$ ч	99,95 вес. %	240,0	1,39	117	78,0	190	38,7
Pt-3	Деформация при 4,2 К + отжиг при 250 К	99,95 вес. %; дислокации + точечные дефекты	225,0	1,94	376	38,5	211	39,1
Pt-4	Деформация при 4,2 К + отжиг при 450 К	99,95 вес. %; дислокации	227,5	1,68	348	44,0	204	39,1
Pt-5	Закалка от 1500 К	99,95 вес. %; вакансии	232,5	2,20	306	62,3	198	38,4

течение 2 ч проволоочные образцы диаметром 1,3 мм и средним размером зерна ~ 1 мкм деформировали кручением при 4,2 К. Степень деформации и деформационный прирост удельного электросопротивления составляли $\gamma = 0,082$ и $\Delta\rho_{4,2\text{К}} = 0,82$ нОм \cdot м. Структурное состояние деформированного образца изменялось в результате изохронных ($t = 5$ мин) отжигов при 250 и 450 К. С учетом величины вклада единичной дислокации в удельное электросопротивление ($\sim 9 \cdot 10^{-19}$ Ом \cdot см³ [20]) оценка средней плотности дислокаций в образце после деформации и отжига при 450 К составляла $3,2 \cdot 10^{10}$ см⁻².

Часть образцов указанной степени чистоты нагревали до 1500 К пропусканием тока и закаливали в воду. Согласно [21], концентрация вакансий в Pt вблизи температуры плавления $T_m \cong 2040$ К составляет $C_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Тогда после закалки от $T_1 \cong 1500$ К имеем $C_1 \approx C_0 \exp[E_f(T_m^{-1} - T_1^{-1})]$. При энергии образования вакансии $E_f \approx 1,4$ эВ [22] $C_1 \approx 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Данные о режимах обработки, структурных факторах и характеристиках $\rho(T)$ образцов содержатся в табл. 1. Машинную обработку экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ при варьируемых значениях Θ осуществляли в интервале 4,2–300 К по методу наименьших квадратов согласно [4,8]. Коэффициенты a, b, c (см. (1)) и $d\rho/dT|_{T \geq \Theta}$ соответствуют величине Θ при минимальной среднеквадратичной погрешности σ , не превышающей 0,5 %. В табл. 1. помещены также результаты аналогичного расчета для высокочистой (99,998 вес. %) стандартной термометрической платины из ССТ МПТШ-68 с минимальным содержанием указанных выше примесей.

В отличие от образцов Pt, полученных из мелкодисперсного (2–3 мкм) высокочистого порошка, не содержащего примеси с большим магнитным моментом (Fe, Mn), и обладающих температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx (0,5-1,5) \cdot 10^{-3}$ К [23], для объемных образцов следует ожидать еще меньшей величины T_c . Исследования в данной области температур требуют специальной аппаратуры. Поэтому в настоящей работе для всех структурных состояний платины расчеты ряда микроскопических характеристик проведены без привлечения данных о сверхпроводимости.

Результаты и их обсуждение

Изучению зависимостей $\rho(T)$ Pt в различных температурных интервалах посвящен ряд работ [2,7,24,25]. В [24], в частности, показано, что в интервале температур 0,3–4 К для образцов, характеризующихся отношением электросопротивлений $R_{300\text{К}}/R_{0\text{К}} = 6000$ и 5000, коэффициент при T^2 составляет $140 \cdot 10^{-15}$ Ом \cdot м \cdot К⁻². Данные для пла-

тины с $R_{300\text{К}}/R_{0\text{К}} \approx 2000$ о зависимости $\rho(T)$ в области гелиевых температур описаны в [25] с помощью формулы

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2 + cT^5,$$

где

$$\rho_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \quad a = 150 \cdot 10^{-15} \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-2},$$

$$c = 130 \cdot 10^{-18} \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-5}.$$

Значения коэффициента при T^2 в работах [24,25] с точностью $\sim 7-14$ % совпадают с характеристикой Pt-1 в табл. 1. В [7] для Pt с $R_{300\text{К}}/R_{0\text{К}} = 7192$ экспериментальные данные, полученные в интервале температур $6\text{ К} < T < 327\text{ К}$, были обработаны с помощью формулы (1). Различие параметров этой формулы, представленных в работе [7] и табл. 1 для Pt-1, составляет: $\Delta a/a = 7,2$ %, $\Delta b/b = 56$ %, $\Delta c/c = 8,5$ % и $\Delta \Theta/\Theta = 16$ %. Значение $\Theta = 234 \pm 1$ К, полученное при измерении теплоемкости [26], практически совпадает с характеристикой Pt-1 ($\Theta = 235$ К).

Используя известные выражения, связывающие микроскопические параметры, характеризующие коэффициент интенсивности $s-s$ -рассеяния [2], легко получить соотношение $c\Theta/z_s^{4/3} = \beta = \text{const}$, где z_s – эффективное число s -электронов, формирующих зону со сферическим листом ПФ. Для определения параметра β в это соотношение подставлены значения c и Θ , характеризующие образец чистотой 99,998 вес. %, и величина z_s , соответствующая зонным расчетам энергетического спектра платины ($z_{s0} = 0,94$ [20]). Полученные для всех структурных состояний платины в таком приближении значения z_s и $z_d = 10 - z_s$ (z_d – эффективное число d -электронов) были использованы при расчетах эффективных микроскопических параметров.

В рамках модели Фриделя двухзонного переходного металла [19,20] s -электроны образуют зону свободных электронов с эффективной массой m_s^* и плотностью состояний на уровне Ферми $N_s(0) = 3n_0 z_s / 2E_F$ (E_F – энергия Ферми, n_0 – атомная концентрация). Зона медленных d -электронов характеризуется шириной W_d , средней энергией E_d и независимой от энергии плотностью состояний $N_d(E) = 10n_0 z_d / W_d$ в интервале $0,5W_d - (E_F - E_d) < E < 0,5W_d + (E_F - E_d)$. Учитывая, что для Pt $z_s + z_d = 10$, величины E_F, E_d и z_d будут связаны соотношением

$$E_F - E_d = 0,1W_d(z_d - 5). \quad (2)$$

Предположим $E_F = \text{const}$ для всех структурных состояний, что, по-видимому, допустимо ввиду малого ($\sim 10^{-4}$) объемного эффекта, реализующегося

при введении деформационных и закалочных дефектов в Pt-2, и слабого различия концентрации валентных электронов платины чистотой 99,95 вес. % (Pt-2) и 99,998 вес.% (Pt-1). Для значений $z_{d0} = 9,06$, $W_{d0} = 7$ эВ и $E_{d0} = 6,51$ эВ [20] из (2) получаем $E_F = 9,35$ эВ.

Расчеты эффективных микроскопических параметров. При малых изменениях для приращений δE_d , δW_d , δz_d величин E_d , W_d и z_d из выражения (2) получаем

$$\frac{\delta E_d}{\delta z_d} = -(E_F - E_d) \left(\frac{1}{W_d} \frac{\delta W_d}{\delta z_d} + \frac{1}{z_d - 5} \right).$$

Для оценки $\delta E_d / \delta z_d$ использованы приведенные выше значения параметров E_{d0} , W_{d0} , E_F и z_{d0} , а также $\delta W_d / \delta z_d \approx 16,3$ эВ.* В результате имеем $\delta E_d / \delta z_d \approx -7,3$ эВ. Оценки значений E_d для различных структурных состояний платины найдены из соотношения $E_d \approx E_{d0} + \frac{\delta E_d}{\delta z_d} (z_d - z_{d0})$, где E_{d0} и

z_{d0} характеризуют Pt-1. Полученные значения E_d затем использованы для оценки других параметров модели Фриделя из соотношений, приведенных выше. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Для расчетов усредненных по поверхности Ферми значений скорости носителей заряда $\sqrt{\langle v_F^2 \rangle}$ и плазменной частоты Ω_p использованы соотношения $\frac{\Omega_p^2 \bar{\tau}}{4\pi \hbar^2} = \rho^{-1}$ [27] и $\Omega_p^2 = \frac{4}{3} \pi e^2 \hbar^2 \langle v_F^2 \rangle N(0)$ [28].

Здесь среднее время жизни электрона $\bar{\tau} = l_{tr} / \sqrt{\langle v_F^2 \rangle}$ (l_{tr} — транспортная длина свободного пробега). Оценки выполнены для величины $\langle \rho l_{tr} \rangle \cong \cong 2,94 \cdot 10^{-12}$ Ом·см², полученной с использованием значений $N(0)$ и Ω_p из [29]. Результаты расчетов $\sqrt{\langle v_F^2 \rangle}$ и Ω_p также представлены в табл. 2.

Из данных в табл. 1, 2 следует, что примеси, деформационные и закалочные дефекты оказывают существенное влияние на комплекс электрофизических характеристик платины. Виден противоположный характер влияния на них примесей по сравнению с деформационными и закалочными дефектами кристаллической решетки. При этом эффекты для всех характеристик (кроме E_d) качественно подобны ранее установленным при изучении переходных металлах с ОЦК решеткой (Nb, Ta) [5].

Примеси. Основными (~ 80%) в Pt-2 по сравнению с Pt-1 являются примеси замещения с концентрацией ~ $1,4 \cdot 10^{-3}$ ат. %, обладающие массовым числом, меньшим (Sb, Sn) и существенно меньшим (Al, Si, Fe), чем у платины. В соответствии с существующими представлениями (см., например, [30]) такие примеси вызывают деформацию фононного спектра, проявляющуюся в виде увеличения плотности мод в высокочастотной области, а также появление отщепленных дискретных частот при достаточно сильном различии масс. Подобное изменение колебательного спектра отражается в экспериментально

Таблица 2

Влияние структурных факторов на эффективные микроскопические параметры платины

Образец	z_s	z_d	E_d	W_d	Ω_p	$N_s(0)$	$N_d(E)$	$N(0)$	$\sqrt{\langle v_F^2 \rangle}$, Т·10 ⁷ см/с
			эВ			сост./эВ·атом			
Pt-1	0,940	9,060	6,51	7,00	10,09	0,151	1,428	1,579	6,09
Pt-2	0,814	9,186	5,59	8,98	11,38	0,131	1,113	1,244	7,75
Pt-3	0,839	9,161	5,77	8,60	11,18	0,135	1,162	1,297	7,48
Pt-4	0,825	9,176	5,66	8,84	11,29	0,132	1,132	1,264	7,63
Pt-5	0,820	9,180	5,63	8,90	11,33	0,132	1,124	1,256	7,68

* Указанная оценка $\delta W_d / \delta z_d \approx \Delta W_d / \Delta z_d$ получена из [5] и является усредненной для Nb и Ta, представляющих 4d и 5d серии переходных металлов. Различие изменений W_d при соответствующих малых изменениях z_d , связанных с введением примесей и деформационных дефектов, составляет ~ 15%. Это свидетельствует о незначительных вариациях $\delta W_d / \delta z_d$ в 4d и 5d сериях в рамках модели Фриделя и дает возможность использовать указанное значение $\delta W_d / \delta z_d$ и при оценках параметров энергетического спектра 5d переходного металла платины.

регистрируемом увеличении дебаевской температуры Pt-2 и качественно подобно эффектам, наблюдаемым в переходных металлах V группы [5]. В Pt-2 содержатся также примеси платиновых элементов (Ir, Rh, Pd), Pb и Au с концентрацией $\sim 1,7 \cdot 10^{-4}$ ат. %; $\sim 4,7 \cdot 10^{-5}$ ат. % и $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ ат. % соответственно. Вклад этих примесей в изменение фононного спектра представляется незначительным.

Электронная структура чистой платины и основных примесей в Pt-2 существенно различаются, что обуславливает локальное перераспределение электронов как непосредственно у атомов замещения в занятых узлах ГЦК решетки, так и у соседних матричных атомов. Конкретные теоретические расчеты по этому вопросу нам неизвестны. Однако по аналогии с результатами исследований электронной структуры переходных металлов V группы с примесями ([5] и ссылки в ней) можно полагать, что снижение $N(0)$ и расширение d -зоны в Pt-2 по сравнению с Pt-1 связано с переходом части электронов из d - и s -зон платины в удаленные от уровня Ферми гибридные состояния, сформированные с участием электронов примесных атомов, что сопровождается усилением жесткости решетки. Такое перераспределение электронов особенно эффективно для примесей, с которыми платина образует интерметаллические соединения. Такой эффект вносит большой вклад в изменение параметров энергетического спектра по сравнению с уменьшением средней плотности электронов вследствие более низкой, чем у платины валентности основных примесных атомов.

Закалочные дефекты. Возникновение закалочных вакансий приводит к сложному изменению положений соседних атомов, межатомных связей, локальной плотности электронов и их распределения по импульсам. В теоретических работах [31–33] показано, что для переходных металлов с различным типом кристаллической решетки для ближайших к незаполненному узлу соседей характерны значительное смягчение колебательного спектра и появление широкого резонансного пика в области низких частот. При этом, согласно [31], на вид спектральной функции $g_0(\omega)$ существенно влияют как атомная релаксация, так и связанное с вакансией сужение d -зоны. Эти результаты качественно соответствуют данным для Pt-5, содержащей закалочные вакансии.

Деформационные дефекты. Характерными дефектами для Pt-3 являются дислокации и дефекты вакансионного типа в виде комплексов с примесными атомами, образовавшиеся после отжига при 250 К образца, деформированного при 4,2 К. Отжиг при 450 К приводит к уходу дефектов вакансионного типа на стоки. В результате основными дефектами в Pt-4 будут дислокации. Сравнение харак-

теристик Pt-3 и Pt-4, представленных в табл. 2, свидетельствует об адекватности рассмотренного выше характера влияния вакансий на параметры электронного и фононного спектров.

Согласно [5], изменение транспортных и микроскопических характеристик Nb с дислокациями связано с разрывом в области дислокационного ядра направленных межатомных связей и изменением характера перекрытия волновых функций d -типа соседних атомов. Это приводит к увеличению плотности состояний на уровне Ферми, сужению d -зоны и сопровождается размягчением фононного спектра и усилением электрон-фононного взаимодействия. Сопоставление результатов [5] и настоящей работы свидетельствует, что закономерности, установленные для ОЦК переходного металла Nb, качественно проявляются в результатах, описывающих аналогичные параметры платины — переходного металла с ГЦК решеткой.

Электрон-электронное рассеяние. Для переходных металлов квадратичный по температуре вклад в электросопротивление обусловлен рассеянием высокоскоростных s -электронов более тяжелыми d -электронами [34]. Кроме того, для чистых переходных металлов подобная зависимость может быть связана с рассеянием электронов на флуктуациях спина [35,36]. Результаты исследований высокочистого монокристаллического Pd [37], в котором не исключено наличие низкотемпературной компоненты в $\rho(T)$ за счет спиновых флуктуаций, свидетельствуют, что вклад, пропорциональный T^2 , резко ослабевает при $T > 25$ К. Согласно результатам настоящих исследований, для Pt компонента $\rho \sim T^2$ проявляется в интервале температур от гелиевых до комнатной. Естественно, относительный вклад в электросопротивление этой компоненты максимален при низких температурах. Если считать, что она связана с рассеянием электронов на флуктуациях спина, то такой процесс предполагает для платины существенно более высокую граничную температуру спиновых флуктуаций. Это, очевидно, маловероятно, учитывая, что спиновый парамагнетизм d -электронов в Pt значительно слабее, чем в Pd [2].

В работе [38] в рамках формализма скорости затухания квазичастиц получено выражение для электрон-электронного рассеяния, обусловленного комбинацией кулоновского взаимодействия и обмена виртуальными фононами, а также получена формула для оценки коэффициента при T^2 в виде

$$a = \frac{4\pi(1 + \lambda)k\alpha}{\Omega_p^2}, \quad (3)$$

где Ω_p — плазменная частота, λ — константа электрон-фононного взаимодействия, k — коэффи-

циент, учитывающий долю рассеяния с перебросом, $\alpha = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\lambda}{1+\lambda} \right)^2 \gamma_{el}$ — коэффициент скорости электрон-электронного рассеяния, обусловленного фононами. Здесь $\gamma_{el} = \frac{2\pi^2 N(0) (1+\lambda) k_B^2}{3n_0}$ — коэффициент электронной теплоемкости. Оценка величины $a_{th} \approx 160 \text{ К} \cdot 10^{-15} \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-2}$ для Pt-1 по формуле (3) получена с использованием значений $N(0)$ и Ω_p из табл. 2 и $\lambda = 0,6$ [39]. Если положить, что для платины κ находится в интервале значений от 0,04 до 0,6, характеризующих ряд переходных металлов Mo, W, Nb, Re [38], то можно говорить о качественном соответствии $a_{exp} = 117 \cdot 10^{-15} \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-2}$ (табл. 1) и a_{th} для минимального значения κ и $\sim 80\%$ соответствии для максимального. Существенное ($\sim 2,2-1,6$ раза) усиление интенсивности электрон-электронного рассеяния в платине, содержащей деформационные и закалочные дефекты (см. табл. 1), в рамках модели [38] может быть связано не только с уменьшением Ω_p и ростом $N(0)$ (см. табл. 2), но и с увеличением κ . Последнее может отражать, в частности, усиление анизотропии ПФ и изменение соотношения времени релаксации электрон-электронного рассеяния с перебросом и без переброса за счет областей вблизи дислокационных ядер и вакантных узлов кристаллической решетки.

Заключение

Выполненная работа сочетает экспериментальное изучение и модельные расчеты комплекса электрофизических и эффективных микроскопических характеристик платины — переходного металла VIII группы. В работе получены следующие результаты.

1. Исследовано влияние степени чистоты платины, а также деформационных и закалочных дефектов на температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ в интервале температур $4,2 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$. Экспериментальные данные с высокой степенью точности описаны в рамках модели Вильсона—Мотта двухзонного переходного металла с учетом кулоновского электрон-электронного, межзонного и внутризонного электрон-фононного рассеяния.

2. Для всех структурных состояний платины определены усредненные по ПФ значения плазменной частоты и скорости носителей заряда, а также зонные параметры, соответствующие модели Фриделя двухзонного переходного металла (ширина и средняя энергия d -зоны, соотношение числа d - и s -электронов, плотность состояний на уровне Ферми в каждой из зон).

3. Деформационные и закалочные дефекты привели к качественно одинаковым эффектам: снижению дебаевской температуры, ослаблению межзонного и усилению внутризонного электрон-фононного рассеяния, а также к интенсификации кулоновского электрон-электронного рассеяния. В рамках модели Фриделя это соответствует сужению d -зоны и увеличению ее средней энергии; уменьшению числа d -электронов и росту плотности состояний в каждой из зон. Усредненные по ПФ значения фермиевской скорости и плазменной частоты уменьшаются. Примеси замещения приводят к эффектам противоположного знака (за исключением изменений ρ_0).

4. Для платины выявленный противоположный характер влияния примесей по сравнению с деформационными (дислокации, комплексы точечных дефектов) и закалочными (вакансии) дефектами кристаллической решетки на комплекс электрофизических и эффективных микроскопических параметров качественно подобен эффектам, ранее изученным на переходных металлах с ОЦК решеткой (Nb, Ta). Очевидно, что легкие примеси с меньшим, чем у платины числом валентных электронов, обуславливают эффективное увеличение плотности высокочастотных фононных мод и формирование связанных гибридных состояний, расположенных ниже уровня Ферми, куда переходит часть валентных электронов матричного кристалла. Вследствие этого происходит увеличение жесткости решетки, расширение d -зоны и уменьшение плотности состояний на уровне Ферми. При введении в Pt линейных дефектов и вакансий характерным является разрывление решетки и возникновение локальных разрывов межатомных связей, что сопровождается изменением степени перекрытия волновых функций d -типа соседних атомов. Это вызывает размягчение фононного спектра, сужение зоны и увеличение плотности состояний на уровне Ферми.

5. Кулоновское электрон-электронное взаимодействие, связанное с обменом виртуальными фононами, является возможной причиной возникновения квадратичного по температуре вклада в $\rho(T)$ Pt в различных структурных состояниях. Для уточнения этого положения требуются данные о соотношении при рассеянии нормальных процессов и процессов с перебросом.

1. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
2. М. Коэн, Г. Гледстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер, *Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов*, Мир, Москва (1972).
3. P.V. Allen, T.P. Beaulac, F.S. Khan, W.H. Butler, F.J. Pinski, and J.C. Swihard, *Phys. Rev.* **B34**, 4331 (1986).

4. P. Haen and J. Teixeira, *Rev. Phys. Appl.* **9**, 879 (1974).
5. В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, *ФНТ* **27**, 471 (2001).
6. C.L. Tsai, R.L. Fagaly, H. Weinstock, and F.A. Schmidt, *Phys. Rev.* **B23**, 6430 (1981).
7. D.V. Pocker and C.E. Klabunde, *Phys. Rev.* **B26**, 7012 (1982).
8. В.И. Хоткевич, Б.А. Мерисов, А.М. Ермолаев, А.В. Краснокутский, *ФНТ* **9**, 1056 (1983).
9. L. Colquitt, *J. Appl. Phys.* **36**, 2454 (1965).
10. F.J. Pinski, P.V. Allen, and W.H. Butler, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 431 (1978).
11. P.V. Allen, *Phys. Rev.* **B17**, 3725 (1978).
12. F.J. Pinski, P.V. Allen, and W.H. Butler, *Phys. Rev.* **B23**, 5080 (1981).
13. Y. Nakagawa, A.D.V. Woods, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 271 (1963).
14. Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, *Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах*, Мир, Москва (1983).
15. O.A. Anderson and A.R. Mackintosh, *Solid State Comm.* **6**, 285 (1968).
16. В.В. Немошкаленко, А.В. Жалко-Титаренко, В.Н. Антонов, Вл.Н. Антонов, *Металлофизика* **5**, 18 (1983).
17. L.F. Mattheiss and L.R. Testardi, *Phys. Rev.* **B20**, 2196 (1979).
18. Ж. Фридель, *Переходные металлы. Электронная структура d-зоны. Ее роль в кристаллической и магнитной структурах*, в кн.: *Физика металлов. 1. Электроны*, Дж. Займан (ред.), Мир, Москва (1972), с. 375.
19. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел*, т. 2, Мир, Москва (1983).
20. A.S. Karolik and A.A. Luchvich, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 837 (1994).
21. В.А. Перваков, *Металлофизика* **30**, 5 (1970).
22. Джин-Ичи Такамура, *Точечные дефекты*, в кн.: *Физическое металловедение*, Р. Кан (ред.), Мир, Москва, вып. 3 (1968), с. 85.
23. A. Schindler, R. König, and T. Herrmannsdörfer, *Physica* **B280**, 247 (2000).
24. C. Uher, Chi-Wai Lee, and J. Bass, *Phys. Lett.* **61A**, 344 (1977).
25. E.K. Azarbar and G. Williams, *Phys. Rev.* **B14**, 3301 (1976).
26. K.A. Gschneidner, *Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements*, in: *Solid State Physics*, Vol. 16, F. Seitz and D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York and London (1964), p. 276.
27. B. Chakraborty, W.E. Pickett, and P.V. Allen, *Phys. Rev.* **B12**, 905 (1975).
28. M.H. Cohen, *Philos. Mag.* **3**, 762 (1958).
29. P.V. Allen, *Phys. Rev.* **B36**, 2920 (1987).
30. В.А. Перваков, *Теплофизические свойства металлов с дефектами кристаллической решетки при низких температурах*, Основа, Харьков (1990).
31. K. Masuda, in: *Proc. Yamada Conf. V, Kyoto, 16–20 Nov., 1981*, Tokyo (1982), p. 130.
32. R. Yamamoto, in: *Proc. Yamada Conf. V, Kyoto, 16–20 Nov., 1981*, Tokyo (1982), p. 120.
33. A. Suzuki, R.R. Yamamoto, and M. Dooyama, in: *Proc. Yamada Conf. V, Kyoto, 16–20 Nov., 1981*, Tokyo (1982), p. 126.
34. Ф. Благг, *Физика электронной проводимости в твердых телах*, Мир, Москва (1971).
35. D.L. Villss and P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1805 (1966).
36. A.I. Shindler and M.J. Rice, *Phys. Rev.* **164**, 759 (1967).
37. J.J. Vuillemin and A. Khellaf, *J. Appl. Phys.* **A69**, 4466 (1991).
38. K. Schwartzman and W.E. Lawrence, *Phys. Rev.* **B48**, 14089 (1993).
39. В. Йон, *Электрон-фононное взаимодействие*, в кн.: *Достижения электронной теории металлов*, т. 2, П. Цише, Г. Леманн (ред.), Мир, Москва (1984).

Electrical resistivity and microscopic characteristics of platinum in different structure states

V.I. Sokolenko, Ya.D. Starodubov, V.I. Mirny, A.A. Zavgorodnii, B.A. Merisov, and V.V. Kozinets

The experimental temperature dependences of resistivity of platinum in different structure states are treated in terms of the Mott–Wilson model of transition metal. It is found that the effects of impurities, deformation and quenching defects on the Debye temperature and the intensity of Coulomb electron-electron and intra- and interband electron-phonon scattering are quite different in character. The numerical calculation of some effective microscopic characteristics and band parameters is made within the Friedel model. The reasons of influence of different structure factors of platinum on the characteristics studied are considered.