

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

*И.И. Папиров, А.И. Мазин, А.В. Шиян, В.С. Шокуров, В.Д. Вирич,
П.П. Паль-Валь*, Л.Н. Паль-Валь**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: papirov@kipt.kharkov.ua;

**Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина
НАН Украины, Харьков, Украина, тел. +38(057)341-09-13*

Методом многократной вакуумной дистилляции (возгонки) получен высокочистый магний с рекордно низким электросопротивлением, которое при 4,65 К составляет 0,00295 мкОм·см. Изучена температурная зависимость электросопротивления чистого магния в области 4,5...300 К и проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Для магния достигнута величина $\beta = \rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}} = 1770$ (исх. $\beta = 56$), вдвое превышающая ранее достигнутую $\beta = 840$.

Исследованию температурной зависимости электрического сопротивления магния посвящено несколько десятков работ, результаты которых собраны и проанализированы в обзорах [1-3]. Наиболее чистый магний обладает остаточным сопротивлением 0,0051 мкОм·см при 4,2 К, а анизотропия электросопротивления монокристалла магния, измеренная вдоль и поперек оси *c*, составляет 0,8.

Поскольку главной задачей авторов настоящей работы было получение магния высокой чистоты, представляло интерес сравнить данные по электропроводности магния, полученные в настоящей работе, с литературными.

Высокочистый магний авторы получали методом многократной вакуумной дистилляции (возгонки) на установке, схема которой показана на рис. 1.

Конструктивно дистилляционный аппарат состоит из следующих основных частей: тигель 1, позволяющий за один раз загружать ~ 2500 г магния 2; печь для нагрева тигля 3. Контроль температуры при нагреве магния осуществляли посредством хромель-алюмелевой термопары, устанавливаемой через специальный ввод в нижней точке печи тигля 5. Для задержания прямого потока паров магния на тигель устанавливали титановую сетку 8 с расположенной на ней циркониевой стружкой 9. Дистилляционная колонка, состоящая из трех независимых зон 10-12, плотно насаживалась на тигель. Сверху конденсационная колонка накрыта крышкой 16. Для фракционного разделения примесей внутри колонки установлены кольцевые и круговые экраны 13, 14, причем их конфигурация и размеры выбирались так, чтобы исключить прямое прохождение «молекулярного» потока паров металла. Пары магния, проходя через стружку и зоны конденсатора, многократно реиспарялись от нагретых участков, а менее летучие атомы примесей не претерпевали реиспарения. Прогрев колонки осуществлялся печью 15, позволяющей нагревать колонку по всей ее высоте с градиентом температур. Контроль градиента температуры вдоль колонки производили с помощью трех термопар, введенных через боковую поверхность печи.

Образцы для измерения электросопротивления получали двумя методами: из слитков исходного и очищенного металлов, а также вырезали непосредственно из рафинированного магния, сконденсированного на стенках дистилляционной колонки. Необходимость измерения температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ полученного магния диктовалась тем, что остаточное сопротивление металла ρ_0 при низких температурах является важным критерием достигнутой чистоты по сумме растворенных примесей, и его величина может быть ис-

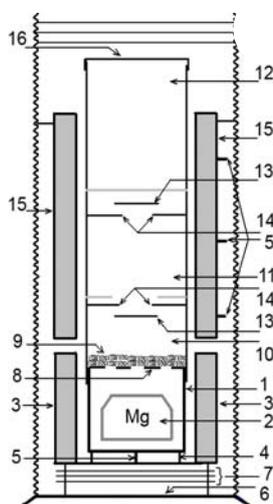


Рис. 1. Схематическое изображение дистилляционного аппарата: 1 – тигель; 2 – исходный магний; 3 – печь нагрева тигля; 4 – ножки тигля; 5 – ввод термопар; 6 – столешница; 7 – тепловые экраны; 8 – сетка; 9 – циркониевая стружка; 10 – нижняя, 11 – средняя и 12 – верхняя части колонки; 13 – дисковые экраны; 14 – кольцевые экраны; 15 – печь нагрева колонки; 16 – крышка колонки

пользована для количественной оценки достигнутого в процессе рафинирования уровня чистоты.

Электросопротивление измерялось стандартным 4-зондовым методом на постоянном токе. Образцы имели размеры $\sim 2,5 \times 0,8 \times 30$ мм, расстояние между приваренными потенциальными электродами составляло ~ 20 мм. Большую часть измерений производили при токе 200 мА. Электросопротивление высокочистых образцов в области низких температур измеряли при токе 400 мА. Чтобы свести к минимуму погрешности, обусловленные наличием паразитных э.д.с., измерение разности потенциалов нановольтметром производилось при двух противоположных направлениях транспортного тока, и полученные значения усредняли. Для проведения исследований в интервале температур 5...310 К образцы помещали в откачиваемую измерительную ячейку, помещенную в двойной гелиевый криостат. Измерения проводили в среде газообразного гелия при давлении 0,1 атм. В интервале температур 5...77 К хладагентом служил жидкий гелий, а при остальных температурах – жидкий азот. Плавное изменение температуры производили электронагревателем

с бифилярной намоткой мощностью 25 Вт. С целью уменьшения возможных температурных градиентов образцы располагались внутри нагревателя перпендикулярно его продольной оси. Погрешность установки температуры определялась, в основном, точностью градуировки датчиков температуры и была не более $\pm 0,5\%$. В области 5...60 К температура измерялась арсенид-галлиевым термометром сопротивления ТСАД-2. При температурах выше 60 К измерение производили термометром сопротивления ТСМФ. Стабилизацию температуры осуществляли с помощью полуавтоматической системы регулирования температуры. Задатчиком опорного напряжения служил потенциометр Р363-2. В качестве исполнительного устройства использовался усилитель сигнала ошибки стандартного регулятора температуры ШЦ 4528, работающего в режиме широтно-импульсной модуляции. Скорость изменения температуры образцов составляла ~ 1 К/мин.

Результаты наших измерений электросопротивления и их сравнение с литературными данными приведены на рис. 2.

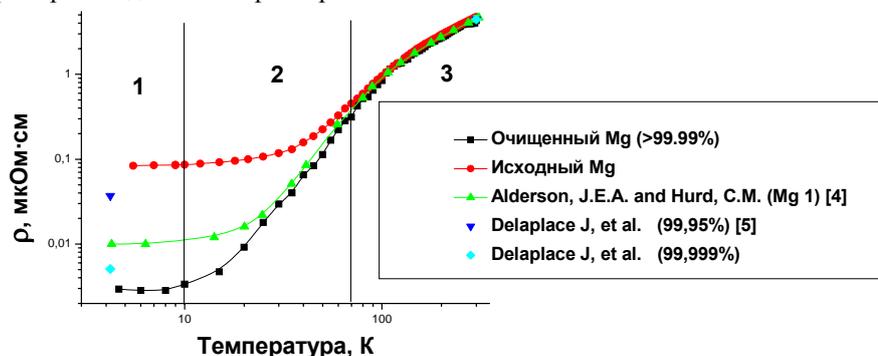


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления магния от температуры в сравнении с литературными данными

Из рис. 2 видно, что у магния при низких температурах (менее 10 К) из-за наличия примесей наблюдается область остаточного сопротивления 1, в которой электросопротивление почти не зависит от температуры.

Быстрый рост удельного сопротивления при низких температурах в области от 10 К до температуры Дебая Θ_d (~ 70 К) может быть объяснен возбуждением новых частот тепловых колебаний решетки, при которых происходит рассеяние носителей заряда – область 2.

При $T > \Theta_d$, когда спектр колебаний возбужден полностью, увеличение амплитуды колебаний с ростом температуры приводит к линейному росту сопротивления примерно до $T_{пл}$ – область 3. При нарушении периодичности структуры электрон испытывает рассеяние, приводящее к изменению направления движения, конечным длинам свободного пробега и проводимости металла. Энергия электронов проводимости в металлах составляет 3...15 эВ, что соответствует длинам волн 3...7 Å. Поэтому любые нарушения периодичности, обусловленные примесями, дефектами, поверхностью кристалла или теп-

ловыми колебаниями атомов (фононами), вызывают рост удельного сопротивления металла.

При комнатной температуре электросопротивление магния очень слабо зависит от чистоты, потому что вклад остаточного сопротивления в общую величину сопротивления оказывается незначительным.

Наоборот, наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление магния при низких температурах вносит рассеяние на примесях, которые присутствуют в реальном проводнике либо в виде загрязнений, либо в виде легирующих элементов. Следует заметить, что любая примесная добавка приводит к повышению ρ_0 , даже если она обладает повышенной проводимостью по сравнению с основным металлом. Остаточное сопротивление представляет собой весьма чувствительную характеристику химической чистоты и структурного совершенства металлов [6].

На практике при работе с металлами особо высокой чистоты для оценки содержания примесей измеряют отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия $\beta = \rho_{300} / \rho_{4,2}$. Чем выше величина β , тем, как правило, чище металл.

Из рис. 1 следует, что самый чистый металл, изученный ранее [1], имел $\beta = 840$. Полученный же нами магний имеет значение $\beta = 1770$, что по чистоте значительно превосходит исходный Mg, для которого $\beta = 56$.

Мы рассчитали параметр $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ для разных сортов исследованного нами магния и сравнили полученные результаты с литературными данными (рис. 3).

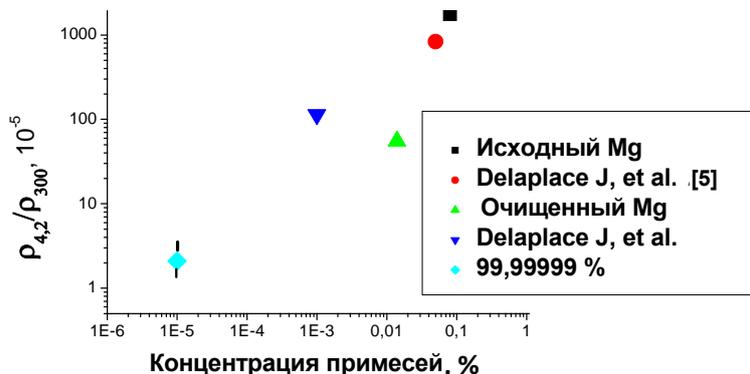


Рис. 3. Зависимость отношения удельных сопротивлений при температуре жидкого гелия и комнатной температуре от суммарной концентрации примесей в магнии. Самое нижнее значение носит оценочный характер и типично для многих металлов чистотой 99,99999% (Zn, Cd, Ga, In и др.)

Таким образом, сравнивая результаты электро-сопротивления магния, полученные в данной работе, с литературными данными, можно сделать вывод о рекордно высокой чистоте полученного нами металла.

ВЫВОДЫ

Методом многократной вакуумной возгонки получен магний чистотой более 99,99%. Изучена температурная зависимость электросопротивления высокочистого магния в области 4,5...300 К. Выяснено, что полученный магний имеет рекордно низкое электросопротивление при 4,65 К, равное 0,00295 мкОм·см. Для магния достигнута величина $\beta = \rho_{300\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}} = 1770$ (исх. $\beta = 56$), вдвое превышающая ранее достигнутую $\beta = 840$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Т.С. Чи. Electrical resistivity of alkaline earth elements // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1979, v. 8, issue 2, p. 439-497.
2. G.T. Meaden. *Electrical resistance of metals*. New York: "Plenum Press", 1965, 218 p.
3. Н. Ашкофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. М.: «Мир», 1979, т. 1, 399 с.
4. J.E.A. Alderson, C.M. Hurd. Anisotropic temperature-dependent resistivity of Cd, Zn and Mg // *Phys. Rev.* 1975, v. B 12, issue 2, p. 501-508.
5. J. Delaplace, J. Hillairet, J.C. Nicoud, D. Schumacher, G. Vogl. Low temperature neutron radiation damage and recovery in magnesium // *Phys. Status Solidi*. 1968, v. 30, issue 1, p. 119-126.
6. С.П. Медведев, Р.М. Печерская, В.Б. Абрамов, С.В. Мурашкин. *Исследования проводниковых материалов*. Пензенский ГУ, 2005, 32 с.

Статья поступила в редакцию 11.11.2013 г.

ОТРИМАННЯ МАГНІЮ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ЙОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ

І.І. Папіров, О.І. Мазін, О.В. Шиян, В.С. Шокуров, В.Д. Вирич, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь

Методом багаторазової вакуумної дистиляції отримано високочистий магній з рекордно низьким електричним опором, який при 4,65 К становить 0,00295 мкОм·см. Вивчена температурна залежність електричного опору чистого магнію в області 4,5...300 К і проведено порівняння отриманих результатів з літературними даними. Для магнію отримано значення $\beta = \rho_{300\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}} = 1770$ (вих. $\beta = 56$), вдвічі більше в порівнянні з раніше досягнутим $\beta = 840$.

PRODUCTION OF HIGH PURITY MAGNESIUM AND THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF ITS ELECTRICAL RESISTANCE

I.I. Papirov, A.I. Mazin, A.V. Shiyan, V.S. Shokurov, V.D. Virich, P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val

High-purity magnesium having record low electrical resistance have been obtained by method of multi-stage vacuum distillation. It is equal to 0.00295 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ at 4.65 K. The temperature dependence of the resistivity of pure magnesium at 4.5...300 K has been studied and received results have been compared with published data. The pure magnesium have $\beta = \rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}} = 1770$, that is twice more in comparison with earlier received: $\beta = 840$.