

非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的电子 输运特性和结构弛豫

王绪威¹⁾ 陈金昌²⁾ 沈保根³⁾ 周威扬¹⁾ 童莉泰⁴⁾

1) (北京航空航天大学应用物理系, 北京 100083)

2) (首都师范大学物理系, 北京 100037)

3) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

4) (北京大学物理系, 北京 100871)

(1994 年 6 月 13 日收到)

对非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 0, 4, 6, 8, 10, 15, 20$) 合金的低温电阻率、热电势率、高温电阻率和循环退火过程中的电阻率进行测量。结果表明: 样品低温电阻率在 T_c 附近出现极小值, 可用相干交换散射模型说明, 热电势率在 77—380K 间为负值, 可用 Mott s-d 散射模型解释: 高温电阻率与温度关系和 Ziman 理论不一致, 是相分离的结果; 可逆和不可逆结构弛豫分别与 CSRO 和 TSRO 有关。

PACC: 3480; 7215C; 7215J

1 引 言

在文献[1]中报道了我们对非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的磁性和晶化特性的研究结果, 在本文中将进一步介绍对非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的电子输运特性和结构弛豫特性的研究工作。电阻率和热电势是非晶态合金电子输运特性的两个侧面, 是结构、电子态、磁状态及成分的敏感量, 我们通过对非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金样品电阻率和热电势率的实验测量, 分别从两方面对其内部有关的电子散射机制进行了分析, Cu 元素的加入对非晶态 FeZr 合金内部电子散射机制的影响进行了讨论。结构弛豫是非晶态合金的基本属性, 在结构弛豫过程中, 非晶态合金有一些物理性质发生显著变化。我们通过对非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金样品在循环退火过程中电阻率变化的实验测量, 对 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 样品的结构弛豫特性以及 Cu 元素的加入对非晶态 FeZr 合金结构弛豫特性的影响进行了分析和讨论。

2 实 验

非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 0, 4, 6, 8, 10, 15, 20$) 合金薄带样品是用真空单辊急冷装置在氩气氛中制备的, 带宽 1—2mm, 厚 20—25 μm , 所有样品经 X 射线衍射和差热分

析,确认为良好的非晶态。

样品的电阻采用四端引线法。低温电阻的温度测量范围为 4.2—350K,用金铁-镍铬热电偶测量温度,升温速率约为 1K/min。高温电阻的测量是利用中国科学院物理研究所设计和生产的 CWY-2 型高温测量仪进行的,而高温电阻的温度测量范围为 300—925K,升温速率约为 5K/min。整个电阻测量过程都用 Apple-II 微机进行控制,并采集数据和电流倒向,最后结果存入磁盘供打印机输出。整个测量系统能保证电阻的测量精度为 0.02%,温度测量的灵敏度为 $\pm 0.2\text{K}$,测量精度为 0.5K。

样品的热电势采用积分方法测量,即由实验直接测量非晶态合金带的分别处于温度 T_1 和 $T_2(>T_1)$ 的 AB 两端的电势差 V_{AB} ,并由下式计算样品的热电势率:

$$S_x = S_{Cu} - \frac{dV_{AB}}{dT}. \quad (1)$$

式中 S_{Cu} 为分别连接 A, B 两端和相应测量点间的两 Cu 丝的热电势率,其值采用文献 [2] 的数据,用非均匀结点三次样条法内插得到中间值。为了减少杂散热电势,所用铜丝需认真选择,将铜丝两端接到电位差计中间逐段浸在液氮中测量其热电势。实验中选了一种 $\phi 0.15\text{mm}$ 的漆包线,这样检验测得热电势的方均根值为 $0.15\mu\text{V}$ 。以纯铂丝为参考材料得其热电势率值和文献值的平均偏差小于 $0.1\mu\text{V/K}$ 。

为研究样品的结构弛豫特性,对全部样品在循环退火过程中电阻率的变化进行了实验测量,升温速率为 2K/min。循环退火程序如下:

300K $\xrightarrow{\text{升}}$ 400K $\xrightarrow{\text{降}}$ 350K $\xrightarrow{\text{升}}$ 450K $\xrightarrow{\text{降}}$ 400K $\xrightarrow{\text{升}}$ 500K $\xrightarrow{\text{降}}$ 400K $\xrightarrow{\text{升}}$
 $\xrightarrow{\text{降}}$ 500K $\xrightarrow{\text{升}}$ 450K $\xrightarrow{\text{降}}$ 600K $\xrightarrow{\text{升}}$ 500K $\xrightarrow{\text{降}}$ 650K $\xrightarrow{\text{升}}$ 300K, 最后测定弛豫
 样品仍为非晶态。

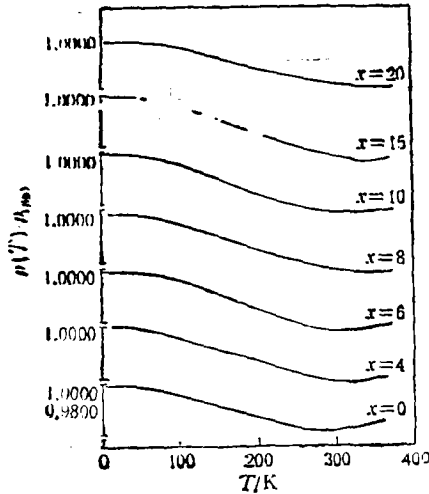


图1 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金低温电阻率随温度变化曲线

3 实验结果

图1所示为测量所得非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金各样品的低温电阻率随温度变化曲线。图中各曲线明显地表示了电阻率与温度关系存在极小值。由图1各曲线所得各样品电阻率为极小值时的温度 T_{\min} 值列于表1中,表中所列 $\Delta T = T_{\min} - T_c$,即各样品 T_{\min} 与居里温度 T_c 值之差。

由图1中所示各曲线可以进一步得到各样品电阻率随 $\ln T$ 变化曲线,该曲线表明各样品电阻率在很大温度范围内 ($T_d < T < T_{\min}$) 与 $\ln T$ 成线性关系。又 T_d 即为低温电阻率开始与 $\ln T$ 线性关系偏离的温度,各样品的 T_d 值也列于表1中。

图2所示为由实验测量所得非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金各样品的热电势率 S_x 随温度

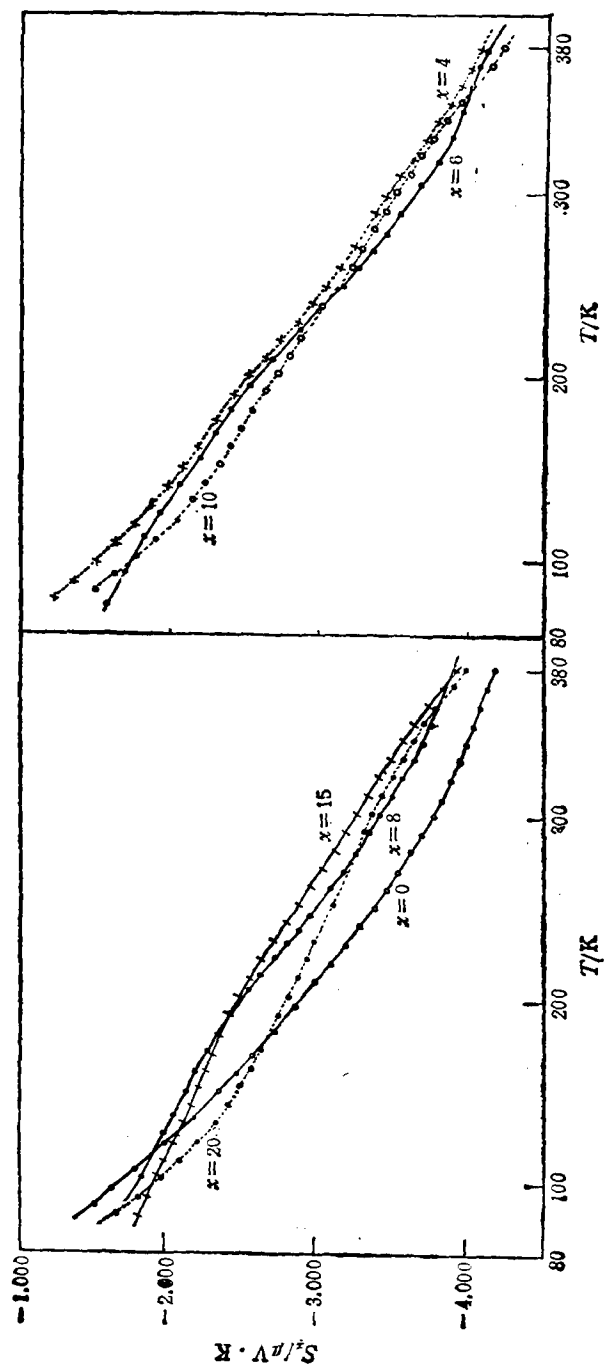


图2 非晶态 $Fe_{90-x}Cu_xZr_{10}$ 合金热电势率 S , 随温度 T 变化关系曲线

变化曲线,所示温度范围为 77—380K。由各条曲线可以看到:

表 1 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金各样品的 T_{min} , ΔT 和 T_d

x	0	4	6	8	10	15	20
T_{min}/K	281	297	300	305	310	320	330
$\Delta T/\text{K}$	49	36	42	48	56	/	66
T_d/K	140	145	120	110	112	155	132

1) 各样品的热电势率均为负值,且随温度作非线性变化,其中对非晶态 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金样品所测得值与 From^[3] 所报道的值相符。

2) 各样品的热电势率在整个测量温区随温度的升高而单调下降。

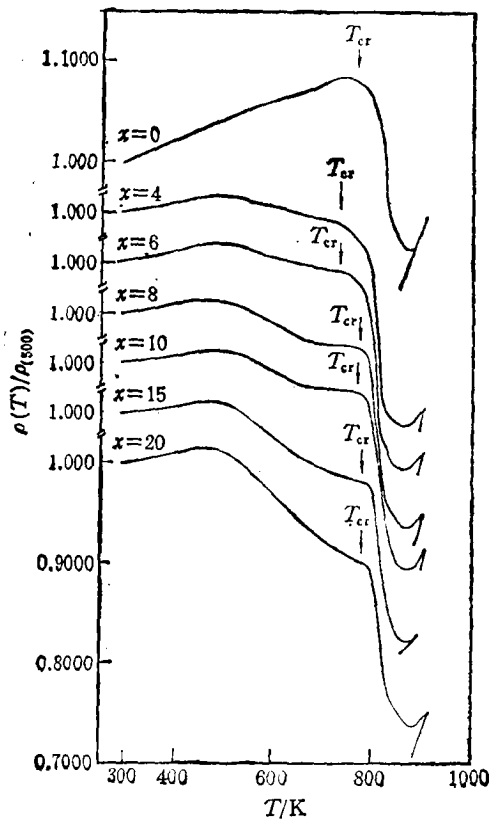


图 3 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金高温电阻率随温度变化曲线

为分析各样品热电势率随 Cu 元素含量变化关系。由图 2 各条曲线数据可得出在几种不同温度下各样品热电势率随 Cu 元素含量变化曲线。在几种不同温度下的各样品热电势率随 Cu 元素含量变化趋势大致可分为两组: 80K 和 100K 温度为一组, 150—350K 温度的为另一组。在 $x < 6$ 时, 几种不同温度下各样品热电势率随 x 变化的趋势是相同的。在 $x < 4$ 的低 Cu 成分区, 随着 Cu 的加入, 使样品热电势率的绝对值减少, 当 $x = 4$ 时, 达到极小值, 随后又逐渐增加。

图 3 所示为由实验测量所得非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金各样品的高温电阻率随温度变化曲线, 所测温度范围为 300—925K。

图 4 所示为在非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金各样品进行循环退火处理过程中, 对其电阻率随温度变化关系的测量结果。由图 4 可见, 随着 Cu 元素含量的增加, 结构弛豫使非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金各样品电阻率的变化显著增加。为

能更确切地看到这一点, 我们计算了各个样品的

$$\frac{\Delta\rho_{(300\text{K})}}{\rho_{(300\text{K})}} = \frac{\rho_{(300\text{K})} - \rho_{(300\text{K})f}}{\rho_{(300\text{K})}} \quad (2)$$

式中 $\rho_{(300\text{K})}$ 和 $\rho_{(300\text{K})f}$ 分别表示各样品在发生弛豫前后 300K 的电阻率, 计算结果如表 2 所示。

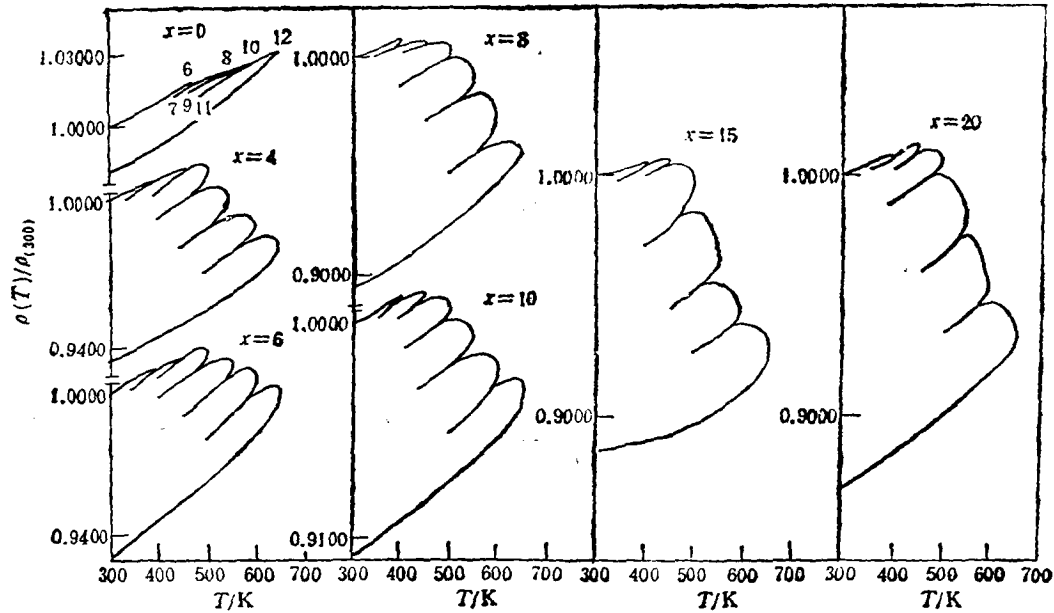


图 4

表 2 非晶态 $Fe_{90-x}Cu_xZr_{10}$ 合金各样品在结构弛豫前后 300K 电阻率的相对变化

x	0	4	6	8	10	15	20
$\frac{\Delta\rho_{(300)}}{\rho_{(300)}}$	0.0180	0.0670	0.0710	0.0955	0.0983	0.1150	0.1300

4 讨 论

4.1 低温电阻

对于非晶态 $Fe_{90-x}Cu_xZr_{10}$ 合金各样品的低温电阻率随温度变化出现的极小值, 由于其 T_{min} 接近于样品的居里温度, 因此不可能是由 Kondo 效应引起的, 可用自旋的相干交换散射说明^[4-6]. Shirakawa 等提出, 当 $T < T_c$ 时, 电阻率 ρ 的值不仅包括电子-声子散射的贡献, 还应包括磁有序对电子散射的贡献. 电阻率应为

$$\rho = \rho_M [C_1 + C_2 m(2k_F)]^{0.7} \quad (3)$$

式中 C_1 为常数, 等号后第一项是磁性离子的独立散射的贡献, 不取决于磁有序. 第二项起因于近邻磁性离子造成的与散射波的自旋相干交换散射, 与磁有序相关. 当 $T > T_c$ 时, 由于无磁有序, $m(2k_F) \rightarrow 0$, 由 Ziman 理论^[2]有 $\rho \propto T$. 如果是相消的相干交换散射, 即 $m(2k_F) < 1$, 则磁有序将导致电阻率的减少^[2].

实验测得的 T_{min} 高于 T_c 可解释如下: 在非晶态合金中, 磁相变具有渗流性质. 宏观测定的 T_c 值对应着渗流极限. 在 $T > T_c$ 时仍有一定量的磁有序集团存在, 仍可能

造成相干交换散射,因而出现 $T_{\min} > T_c$.

又由表 1 可以看到,对于所研究的非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金样品,随着 Cu 元素含量 x 的增加, T_{\min} 相应地不断增加.这有可能是由于随着 Cu 含量增加,样品中自旋反平行的富 Fe 原子团相对减少,磁有序对电子散射作用时间的增长^[4].

4.2 热电势

热电势率 S_x 和电阻率 ρ 分别从不同侧面反映非晶态合金的电子输运特性,它们对散射机制十分敏感.按照 Gorter-Nordheim 法则^[10],当存在几种散射机制时,热电势率:

$$S_x = \frac{\sum_i \rho_i S_i}{\sum_i \rho_i} \quad (4)$$

式中 ρ_i 和 S_i 分别表示第 i 种散射机制对电阻率和热电势率的贡献,因此对电阻率 ρ 贡献最大的主要机制,热电势率也最敏感.

如前所述,所研究的非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金样品的热电势率在整个温度测量区域是随温度升高而单调下降,并不像电阻率那样在 T_c 附近出现极小值,这与非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{B}_{16}$ ($x = 0.15, 0.25$) 合金的测量结果一致^[11].对于非晶态合金热电势率随温度变化曲线在 T_c 附近不出现极小值,From^[12] 等认为这是由于在 T_c 附近,结构无序所导致的散射机制掩盖了磁有序导致的散射结果,即热电势仅取决于结构无序的散射.

对于实验所得非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金热电势率的一些特性,还可试用 Mott s - d 散射模型作些初步讨论.按此模型,传导电子的 d 能带在晶场作用下,劈裂成自旋向上($d\uparrow$)和自旋向下($d\downarrow$)的两个子带,可推出合金热电势率由两部分组成^[12,21]

$$\begin{aligned} S_x(T) &= -\frac{\pi^2 k_B^2}{2|e|E_F} T + \frac{\pi^2 k_B^2}{3|e|} \cdot \frac{N'_{d\uparrow}(E_F) + N'_{d\downarrow}(E_F)}{N_{d\uparrow}(E_F) + N_{d\downarrow}(E_F)} \\ &= S^D(T) + S^M(T). \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $N_{d\uparrow}(E_F)$ 和 $N_{d\downarrow}(E_F)$ 为两子带态密度在费密面处值, $N'_{d\uparrow}(E_F)$ 和 $N'_{d\downarrow}(E_F)$ 为上述两态密度导数在费密面处值,又 S^D 和 S^M 分别代表热电势率的两部分.考虑到 S^D 与 T 成线性关系,且对总热电势率 S_x 贡献较小,我们把实验所得非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金热电势率 S_x 与 T 的非线性关系归结于 $S^M(T)$ 部分.同时,为说明实验所得 S_x 为负值,需有 $N'_{d\uparrow}(E_F) + N'_{d\downarrow}(E_F) < 0$,而对晶态 Fe,已知其 $N'_{d\uparrow}(E_F) + N'_{d\downarrow}(E_F) > 0$.对此,可以认为,在非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金中,由于 Zr 原子的 $4d$ 电子的影响,可能在费密面附近形成虚束缚态,导致 $N'_{d\uparrow}(E_F) + N'_{d\downarrow}(E_F) < 0$.还需说明,与目前同类研究相似^[11-12],由于还缺少对所研究样品能带结构细节的了解,我们对热电势只能做上述定性讨论.

4.3 高温电阻

Cu 元素的加入引起非晶态 Fe-Zr 合金高温电阻率随温度变化特性的显著改变.对于 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 而言,电阻率随温度上升保持良好的线性关系.但由图 3 可见,随着 Cu 元素开始加入,在 300—600K 温区,电阻率开始出现极大值(相应温度用 T_{\max} 表示).在 $T < T_{\max}$ 部分,电阻率温度系数为正,而在 $T > T_{\max}$ 部分,电阻率温度系数为负,电阻率温度曲线呈凸包状.随着 Cu 元素含量不断增加,凸包也不断加大,在 300K ~ T_{\max} 间,

所有含 Cu 样品的电阻率温度曲线接近线性关系, 而当 $T > T_{\max}$ 以后偏离较大. 对于非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金高温电阻率这种异常现象, 我们认为这是由于相分离的结果.

4.4 结构弛豫

首先由图 4 可见, 随着 Cu 元素的加入及含量的增加, 结构弛豫使非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金电阻率的变化显著增加. 如表 2 所示, $\frac{\Delta\rho_{(300)}}{\rho_{(300)}}$ 的数值, 从 $x = 0$ 的 0.0180 增加到 $x = 20$ 的 0.1300, 几乎增加了一个数量级. 其次, 非晶态 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金样品, 在 300—400K 时, 结构弛豫基本上是可逆的, 随着温度升高, 不可逆结构弛豫量单调增加, 而含 Cu 的样品, 即使在 300—400K 温区, 不可逆结构弛豫非常明显, 随着温度上升, 不可逆结构弛豫量增加, 到某一温度达到极限值, 然后逐渐有所下降. 即在整个循环退火全过程, 结构弛豫分为两种, 以图 4 中非晶态 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金曲线为例, 在曲线上 $6 \xrightarrow{\text{升}} 7 \xrightarrow{\text{升}} 6$ 过程, 反映了结构弛豫的可逆变化; 而 $9 \xrightarrow{\text{升}} 10 \xrightarrow{\text{降}} 11$ 反映了结构弛豫的不可逆变化. 前者进行时间短, 过程反应快; 后者进行时间长, 过程反应缓慢. 同时, 由图 4 还可以看到, 非晶态 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金样品的电阻率在整个温度区间的每一个升温过程中是上升的. 而其它样品在 300—400K 内电阻率随温度上升而增加, 在大于 450K 的每一个升温区间内, 电阻率变化成凸形, 这与前面所述高温电阻率测量结果一致.

非晶态合金的结构弛豫过程是原子结构短程序的逐渐完善过程, 化学短程序 (CSRO) 的完善一般只是近邻原子的微小调整、切变, 只需很小的激活能, 所以 CSRO 引起的弛豫过程在一定范围内是可逆的, 而拓扑短程序 (TSRO) 的完善要涉及原子团的整体重排, 需要很大的激活能, 引起的弛豫过程是不可逆的. 因此我们认为, 实验中电阻率的可逆和不可逆过程分别对应于 CSRO 和 TSRO 的完善过程. 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的高温电阻率和循环退火过程中出现凸包现象, 我们认为是一种相分离, Fe 和 Cu 间是不相互固溶的, 这可能意味着相分离过程就是 Cu 原子的某种偏聚团产生或化学有序的存在. Allia^[14] 在对非晶态 FeNiMo 合金的等温退火电阻率的测量中, 发现退火温度低于 570K 时, 电阻率是时间的增函数, 而在对 FeNiB 合金的类似测量中, 没有发现电阻率的升高现象. 他们把电阻率的升高归结于 Mo 原子团引起的某种化学有序的产生. 基于这一点, 我们推测非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 样品中有 Cu 原子的某种偏聚团产生或化学有序的存在. 同时还需指出, Cu 原子的偏聚或化学有序需要一定的热激活与原子的长程扩散, 而且有序化过程是一个渐变完善过程. 因此, 这种相分离过程与通常固态合金中的相分离是不能等同的.

5 结 论

1) 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的电阻率在居里温度附近出现极小值, 随着 Cu 元素含量增加, 电阻率极小值所对应的温度相应提高. 对此, 由自旋的相干交换散射得到解释.

2) 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的热电势率在测量区间内为负值并单调下降. 由此说明热电势只对电阻率贡献最大的主要散射机制敏感, 在电子输运特性中, 无序散射机制是

主要的。对于热电势率与温度的非线性关系可由 Mott s-d 散射模型解释。

3) 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的高温电阻率和循环退火电阻率呈非线性变化起因于相分离。

4) 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的结构弛豫分为可逆和不可逆两部分, 它们分别与 CRSO 和 TRSO 对应。

- [1] 王绪斌、周威扬、沈保根、陈金昌, 物理学报, **44**(1995), 818.
- [2] F. J. Blatt, *Thermoelectric Power of Metals* (Plenum Press, New York and London, 1976).
- [3] M. Form and W. B. Muir, *Phys. Rev.*, **B33** (1986), 376.
- [4] 沈保根、詹文山、赵见高、陈金昌, 物理学报, **35**(1986), 841.
- [5] 李志强、陈金昌、赵见高、沈保根、李德修, 物理学报, **39**(1990), 143.
- [6] K. Shirakawa, K. Fukamichi, T. Kaneko and T. Masumoto, *J. Phys. F*, **14** (1984), 1491.
- [7] R. Asomoza, A. Fert, I. A. Campbell and R. Meyer, *J. Phys. F*, **7** (1977), L329.
- [8] J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, **6** (1967), 1013.
- [9] A. K. Bhattacharjee and B. Coqblin, *J. Phys. F*, **8** (1978), L221.
- [10] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor and Francis, London, 1972).
- [11] 童莉泰、倪增均、王桂芝, 物理学报, **34**(1985), 628.
- [12] W. Ketter, S. N. Kaul and M. Rosenberg, *Phys. Rev.*, **B29** (1984), 6950.
- [13] 屠国华、张友国, 第五届全国非晶态材料和物理学术讨论会(成都, 1988), 245.
- [14] 陈贵林、李飞熊、徐雨清, 第五届全国非晶态材料和物理学术讨论会(成都, 1988), 247.
- [15] 童莉泰、牟杰, 低温物理, **6**(1984), 141.
- [16] P. Allia, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 12.

ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES AND STRUCTURAL RELAXATION OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ ALLOYS

WANG XU-WEI¹⁾ CHEN JIN-CHENG²⁾ SHEN BAO-GEN³⁾

ZHOU WEI-YANG¹⁾ TONG LI-TAI⁴⁾

1) (*Department of Applied Physics, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083*)

2) (*Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037*)

3) (*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

4) (*Department of Physics, Beijing University, Beijing 100871*)

(Received 13 June 1994)

ABSTRACT

The low temperature resistivity, thermoelectric power, high temperature resistivity and structural relaxation of amorphous $\text{Fe}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{10}$ alloys have been measured. The low temperature resistivity curves exhibit a minimum around the T_C , which can be explained by the coherent exchange scattering model. The thermoelectric power of alloys is negative in the temperature range of 77—380K, which can be explained by Mott s-d scattering model. The temperature dependence of the high temperature resistivity, out of accord with Ziman theory, is considered as the result of phase separation. Reversible and irreversible structural relaxation may be related to CSRO and TSRO respectively.

PACC: 3480; 7215C; 7215J