

Zr-Ti-Cu-Ni-Be 大块非晶低温比热^{*}

张 杰¹⁾²⁾ 雒建林¹⁾ 白海洋¹⁾ 汪卫华¹⁾ 陈兆甲¹⁾
孟继宝¹⁾ 王玉鹏¹⁾ 林德华²⁾ 佟存柱¹⁾²⁾ 金 铎¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾重庆大学应用物理系,重庆 400044)

(2001 年 2 月 25 日收到 2001 年 3 月 15 日收到修改稿)

测量了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶及不同退火条件的样品在液氦温区的比热,低温下的比热数据可用电子比热和声子比热两部分的贡献来拟合,发现非晶的电子比热系数 γ 值比其他样品大,德拜温度从非晶到平衡相依次增大,并从电子态密度和德拜理论出发,初步解释了这种差异.

关键词:低温比热,大块非晶

PACC:6140,6540

1 引 言

非晶态材料是一种新型功能和工程材料,和晶态材料相比,非晶态结构具有长程无序、短程有序的特点,属于热力学亚稳态,这导致了其独特的磁性能^[1]、机械性能、电性能^[2]和耐腐蚀性能等.20 世纪 90 年代以前,非晶合金只能得到很薄的条带或细丝状样品^[3],限制了非晶合金的应用范围.1993 年,Johnson^[4]等发现了迄今为止非晶合成能力最强的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金系,直径最大可达十几厘米,重二十多公斤,且制备简单,性能优异,具有很大的应用潜力.非晶合金是亚稳液态结构的固态金属^[15].微结构分析表明,多组元非晶合金具有比二元非晶合金更紧密的无序堆积结构.以前的工作证实^[5],在过冷液相区内退火时,非晶态物质由于其亚稳态特性使其可能向更稳定的过冷液相转变,或发生结构弛豫,或形成晶核并长大,或相分离,在退火中所引起的局域原子结构变化对随后晶化及性能有显著影响.

低温比热测量是研究固体的电子能态结构、相变、界面结构、晶体的晶格振动状态等很有效的手段之一^[16].以前的非晶比热研究^[6]主要集中在二元、三元化合物,采用薄膜或丝状小样品(mg 量级).研

究表明^[6]德拜温度和材料稳定性有关,电子比热系数变化不大,可归因于电声相互作用的变化、二能级模型中线性项的减小或消失.我们测量大块非晶在低温下的比热性质,这尚属首次.本文报道了 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 大块非晶、平衡相及在玻璃化温度 T_g 退火和晶化温度 T_x 退火的两个样品的低温比热数据(4.5—30K),发现在 $T < 20K$ 时可用电子比热项和声子比热项 $\gamma T + \beta T^3$ 很好的拟合,非晶的电子比热系数 γ 值明显大于其他样品,这是由于非晶的电声相互作用大大增强,费米面处的电子态密度增大所致.德拜温度则呈现规律变化,这是由于键强随退火条件不同而不同所致.

2 样品制备与实验方法

纯度为 99.99% 到 99.999% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 按 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的原子配比悬浮熔炼,使之混合均匀,慢速冷却得到铸锭,即平衡态样品(4 号样品).这些铸锭被粉碎装入石英玻璃管中,再充入高纯 Ar 后封装,在电炉中再熔化,然后放入冰水中水淬,得到组分 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的大块非晶合金(1 号样品)[详细制备过程参见文献[5]].将得到的非晶样品在玻璃化温度 $T_g = 633K$ 退火 90h,得到 2 号样品;在高于晶化温度 $T_x = 698K$ 的 773K 退火

^{*}国家自然科学基金重点基金(批准号:50031010)、国家杰出青年基金(批准号:59925101)和国家自然科学基金(批准号:59871059)资助的课题.

4h, 得到 3 号样品. 在制备的每一环节, 精确测定样品的重量, 样品的损失少于 0.1%, 因而可忽略不计. 把样品的截面切片做 X 射线衍射研究 (XRD), 并测量大块样品 (重约 5g) 在液氦温区的低温比热.

XRD 分析表明, 1 号样品为非晶, 2 号样品内有少量晶体颗粒, 直径小于 4nm; 3 号样品为多晶, 晶粒尺寸约 100nm; 4 号样品为平衡相, 晶粒尺寸达 μm 量级. 比热测量采用标准绝热量热法, 对高纯 Cu 样品的测量数据表明此系统的绝对误差小于 2%, 离散度小于 1%^[17]. 1 克原子 (gram-atom, 简称为 gat) 表示 1 mol 原子, 我们用克原子替代 mol, $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 的克原子质量为 59.94g.

3 实验数据及分析

$\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 样品用视差扫描量热法 (DSC) 测得的曲线^[7]表明, 在 623K 以下退火, 原子会作局域移动 (即发生结构弛豫), 非晶会发生如自由体积的湮没等变化, 但非晶结构不变. 698K 以上是非晶的晶化区, 在 DSC 曲线上可以观察到四个晶化峰, 分别对应不同的晶化相.

四个样品在 4.5—30K 的比热数据如图 1 所示. 四个样品的比热均随温度的升高而增大, 类似幂函数增长. 在整个温区内, 四个样品的比热值从非晶到平衡态依次降低, 无交叉现象. 样品间的比热差值随温度上升而加大.

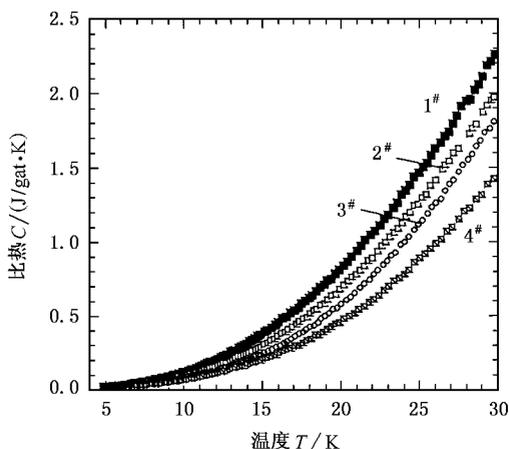


图 1 样品的比热 C 随温度 T 的变化曲线 (1# 是非晶样品, 2# 是 633K 退火 90h 时样品, 3# 是多晶样品, 4# 是平衡相样品)

图 2 给出了四个样品 20K 以下的 $C/T-T^2$ 变化关系. 从图中可看出 C/T 和 T^2 在该温区内呈较好

的线性关系, 直线表示线性拟和的结果. 图 2 说明样品的比热可由一次方项和三次方项拟和. 由于大块

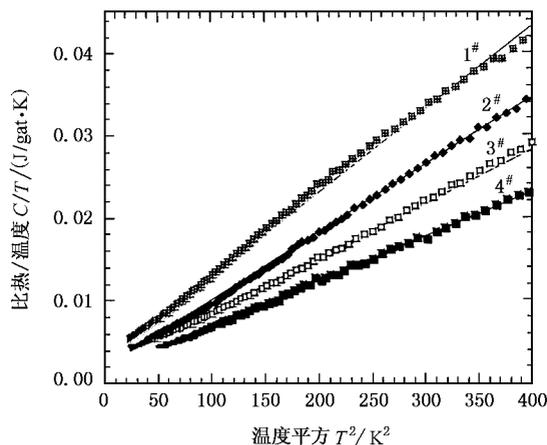


图 2 比热除以温度 C/T 随温度平方 T^2 的变化曲线 (图注同图 1)

非晶是连续介质, 声子项贡献可以采用德拜近似, 即拟和式 $C = \gamma T + \beta T^3$, 其中 γT 是电子比热项, βT^3 是声子比热项. 由图 2 可见, 拟和直线斜率从 1 到 4 依次减小. 用 $C/T = \gamma + \beta T^2$ 拟和后得到的电子比热系数 γ , 声子比热系数 β 见表 1. 从中可以看出, 非晶的电子比热系数 γ 值高于其他样品 50% 以上, 而 2, 3, 4 号样品的 γ 值相差约 10%. 声子比热系数 β 值从非晶到平衡相依次降低约 20%. 表 1 还列出了由式^[8] $\Theta_D = (1944/\beta)^{1/3}$ 算出的德拜温度 Θ_D 值, Θ_D 从平衡相到非晶依次降低约 7%. 室温下用超声谱测得的 Θ_D ^[9] 从非晶到平衡相分别为 321K, 351.8K, 370.9K, 453.2K, 均大于低温下得到的 Θ_D 值, 但其顺序相同.

表 1 大块 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 样品的比热系数比较

	γ ($\text{mJ/gat} \cdot \text{K}^2$)	β ($\text{mJ/gat} \cdot \text{K}^4$)	Θ_D /K
1# 样品 (非晶)	3.03	0.101	268.12
2# 样品 (633K 退火)	1.89	0.081	287.9
3# 样品 (773K 退火)	2.04	0.066	308.7
4# 样品 (平衡相)	1.83	0.053	331.5

非晶中的电子运动, 由于其无序结构的影响, 电子波数矢量 k 不再是好量子数, 但其电子态理论仍采用单电子近似, 能态密度函数的概念仍然存在^[10]. 因此, 我们可用安德森讨论无序系统电子态时采用的紧束缚近似, 来分析 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 大块非晶的电子比热.

非晶样品的电子比热系数 γ 比其他三个样品大 50% 以上, 参照电子比热关系式^[6]

$$C_e = (1/3) \pi^2 k_B^2 (1 + \lambda_p) N_0(E_F) T = \gamma T,$$

其中 $N_0(E_F)$ 是费米面处的裸 (bare) 电子态密度, k_B 是玻尔兹曼常数, λ_p 是电声作用系数, 我们可从以下两个方面来讨论。1) 电声相互作用 λ_p : 若费米面处的电子态密度变化不大, 则 γ 值的增加必然是由于 λ_p 的变大。由于非晶态的无序密堆结构, 没有长程周期性, 使电子在传播过程中受到较之晶态大得多的散射, 导致电子有效质量增加, 表现为 γ 增大。2) 电子态密度: 若电声作用系数 λ_p 变化不大, 则和晶态相比, 非晶由于其无序结构, 使得电子态密度形状相似只是更为平滑^[11]。而电子的比热贡献只和费米面处的电子态密度成正比, 与合金的其他电子无关。因此, 晶态和非晶态的电子比热的变化与费米能级 E_F 的位置有关, 情况有三: 其一, 晶态的费米能级位于低谷处, 非晶态在该处的电子态密度由于平滑作用, 而增大; 其二, 晶态的费米能级位于尖峰, 则非晶态在该处的电子态密度减小; 其三, 晶态的费米能级位于两条曲线的交点附近, 此时非晶态的电子态密度与晶态的相等。Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 样品的比热数据告诉我们非晶态的 γ 值比晶态的大, 属于第一种情况: 晶态的费米能级位于低谷, 非晶态在费米能级处的电子态密度大于晶态的电子态密度。由上述分析可得出结论, 非晶的电子比热系数 γ 增大, 是由于电声相互作用的增强和费米面上电子态密度的增大所致。

声子比热系数 β 反映了原子振动的信息, 源于德拜模型。德拜采用量子化的原子振动能量, 认为低温下只有低频振动模被激发, 它的波长远远大于原子尺度。因此, 德拜借用弹性波的概念, 计算允许振动的频率分布, 也称为振动模式密度, 导出了德拜 T^3 定律: 低温下晶格比热与 T^3 成比例 (并假定晶体中存在同样的频率分布)^[12]。考察大块非晶材料的特点, 和晶态相比没有长程序, 保留了短程序, 原子排列呈无序密堆结构。因而, 格波的概念不再适用于非晶合金, 声子波数矢量 q 不再是好量子数。但无论是晶态或非晶态材料, 都存在有 $3N$ 个简正坐标, $3N$ 种本征振动模 (N 为材料所含原子数), 每种本征振动模的能量本征值是量子化的。因而在描述非

晶固体的原子振动时, 声子波数矢量 q 已经不是好量子数, 所以不再有色散关系, 但是振动模式密度的概念仍然适用^[10]。由此可见, 非晶材料满足德拜模型的前提条件, 可以用 T^3 项描述其低温下的声子比热贡献, 德拜温度依然有效。

声子比热系数 β 从非晶到平衡相依次降低, 即德拜温度从非晶到平衡相依次升高, 反映出非晶态是亚稳态, 原子键较平衡态弱。它的体变模量和切变模量的变化, 也反映出非晶键强较晶态弱^[13]。键的强弱反映了原子间平均作用力的大小。大体来讲, 原子振动可用原子在平衡位置附近的简谐振动来描述。由谐振子模型可知, 振动频率和作用力的强弱、原子本身质量有关, 即 $\omega = (k/m)^{1/2}$ (其中 ω 是频率, k 是恢复力常数, m 是原子质量)。在组分相同的情况下, 原子间作用力越强, k 越大, 则 ω 越大, 声子频率越高。由德拜模型, 德拜温度直接反映了截止频率的大小。显然, 对原子组成相同的材料, m 的情况相同, 若原子间作用力增强, k 变大, 则截止频率增高, 德拜温度增加。我们测得 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 样品随退火温度的增加从非晶逐步过渡到平衡相, 德拜温度从非晶到平衡相依次升高, 截止频率依次上升, 这反映出键强 (即原子间平均作用力) 依次增强。德拜温度的变化也可用声子态密度 $g(\omega)$ (即振动模式密度) 来解释^[14]。由于平衡态的原子间作用力增强, k 变大, 高频振动模式密度将相对增加, 低频振动模式密度必然相对减小, 声子谱会向高频端移动, 截止频率必然高, 德拜温度增加。反之, 非晶的声子态密度则向低频端移动, $g(\omega)$ 的低频端值变大, 导致截止频率向低频端移动, 表现为非晶的德拜温度降低。

4 结 论

本文报道了 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 大块非晶及退火样品在 4.5—30K 的比热数据, 并用电子比热项和声子比热项对 20K 以下的比热数据拟合, 拟和结果显示非晶的 γ 值比其他样品大, β 值从非晶到平衡相依次减小。文中从电子态密度和德拜理论出发, 对此进行了分析, 初步解释了大块非晶及在不同条件下的退火样品, 低温下的比热差异。

- [1] Su-hong Xiao *et al.* , *Acta Physica Sinica* , **49**(2000) , 288 [in Chinese] 肖素红 等 , 物理学报 , **49**(2000) , 288 .
- [2] Da-xin Han *et al.* , *Acta Physica Sinica* , **48**(1999) , 1484 [in Chinese] 韩大星 等 , 物理学报 , **48**(1999) , 1484 .
- [3] Wei-hua Wang *et al.* , *Acta Physica Sinica* , **47**(1998) , 1149 [in Chinese] 汪卫华 等 , 物理学报 , **47**(1998) , 1149 .
- [4] A. Peker , W. L. Johnson , *Appl. Phys. Lett.* , **63** (1993) , 2342 .
- [5] W. H. Wang , Q. Wei , H. Y. Bai , *Appl. Phys. Lett.* , **71** (1997) , 58 .
- [6] F. E. Luborsky , *Amorphous Metalline Alloys* (Butterworth & Co. Ltd. , Great Britain , 1983) .
- [7] W. H. Wang , Y. X. Zhuang , H. X. Pan , *J. Appl. Phys.* , **88** (2000) , 3914 .
- [8] Lie-zhao Cao , Shou-sheng Yan , Zhao-jia Chen , *Low-temperature Physics* (Press of Science and Technology University in China , Hefei , 1999) (in Chinese) [曹烈兆、阎守胜、陈兆甲 , 低温物理学 (中国科技大学出版社 , 合肥 , 1999)] .
- [9] W. H. Wang , H. Y. Bai , *J. Appl. Phys.* , **84**(1998) , 5961 .
- [10] Kun Huang , *Solid Physics* (Press of High Education , Beijing , 1988) (in Chinese) 黄 昆 , 固体物理学 (高等教育出版社 , 北京 , 1988)] .
- [11] H. Beck , H. J. Güntherodt , *Glassy Metals II* (Springer-Verlag , Berlin Heidelberg New York Tokyo , 1983) .
- [12] E. S. R. Gopal , *Specific Heats At Low Temperatures* , (Plenum Press , New York , 1966) , p.28—31 .
- [13] Wei Hua Wang , Hai Yang Bai , J. L. Luo , Ru Ju Wang , D. Jin , *Phys. Rev.* , **B62**(2000) , 25 .
- [14] H. J. Maris , *Phonon Scattering in Condensed Matter* (Plenum Press , New York and London , 1966) , p.20—80 .
- [15] W. H. Wang *et al.* , *Acta Physica Sinica* **47**(1998) , 1149 [in Chinese] 汪卫华等 , 物理学报 **47**(1998) , 1149 .
- [16] X. H. Hu *et al.* , *Acta Physica Sinica* **49**(2000) , 2109 [in Chinese] [胡小华等 , 物理学报 **49**(2000) , 2109] .
- [17] J. L. Luo *et al.* , *Chinese Physics Letters* , **18**(2001) , 820 .

LOW TEMPERATURE SPECIFIC HEAT ON BULK AMORPHOUS Zr-Ti-Cu-Ni-Be ALLOY*

ZHANG JIE²⁾ LUO JIAN-LIN¹⁾ BAI HAI-YANG¹⁾ WANG WEI-HUA¹⁾ CHEN ZHAO-JIA¹⁾
MENG JI-BAO¹⁾ WANG YU-PENG¹⁾ LIN DE-HUA²⁾ TONG CUN-ZHU¹⁾ JIN DUO¹⁾

¹⁾ (Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

²⁾ (Department of Applied Physics , Chongqing University , Chongqing 400044 , China)

(Received 25 February 2001 ; revised manuscript received 15 March 2001)

ABSTRACT

Specific heat of the bulk amorphous Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy and different heat-treated samples has been measured in temperature range from 4.5 to 30K. The specific heat result can be well fitted by electronic and phonon contributions. The value of electronic specific coefficient γ is much bigger than other samples and the Debye temperature Θ_D increases regularly from amorphous to equilibrium crystallized phase. The different behaviors of different samples are interpreted primarily in terms of electronic density of states and Debye model.

Keywords : low-temperature specific heat , bulk amorphous alloy

PACC : 6140 , 6540

* Project supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50031010) , the Fund for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59925101) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871059) .