

# 块体金属玻璃 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 的超导与负电阻温度系数\*

李 勇<sup>1,2)</sup> 闻 平<sup>2)</sup> 刘振兴<sup>2)</sup> 景秀年<sup>2)</sup> 王万录<sup>1)</sup> 白海洋<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

<sup>2)</sup> (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 4 月 17 日收到, 2003 年 5 月 20 日收到修改稿)

测量了块体金属玻璃  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  在退火前后其电阻值随温度的变化, 测量的温度范围为 1.5—300K. 样品在退火前后都发现有超导现象. 零磁场下其超导转变温度  $T_c$  分别为 1.84 和 3.76K. 在 5—300K 温度范围内, 原始样品具有负的电阻温度系数. 如果取 Zr, Ti, Cu, Ni 及 Be 分别贡献出 1.5, 1.5, 0.5, 0.5 及两个传导电子, 则可以用扩展的 Faber-Ziman 理论去解释原始样品的负电阻温度系数. 还对块体金属玻璃  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  在温度范围 5—300K 之间的  $R(T)$  曲线用一个多项式进行了拟合.

关键词: 块体金属玻璃, 超导, 电阻温度系数

PACC: 6140, 7215C, 7460

## 1. 引 言

在 20 世纪 70 年代, 人们就对熔纺金属玻璃的低温性质很感兴趣<sup>[1-3]</sup>, 然而, 由于传统金属玻璃制备存在困难, 使其电子结构的研究遇到困难. 虽然最近应用传统的浇铸方法, 在很低的冷却速率下, 制备出了具有大的三维尺寸, 很宽的过冷液相区的新的块体金属玻璃(BMG)体系<sup>[4-6]</sup>, 并且可以用各种物理方法来研究其金属玻璃态以及物理性质, 但是到目前为止, 只对 BMG 进行了很少的低温性质研究<sup>[7-10]</sup>. 金属玻璃的低温物性是一个丰富的领域, 因为已经观察到的很多性质, 例如电阻和热容, 与其晶化状态中观察到的十分不同. 因此, 出现一些颇有争议的理论去解释这些物理现象, 而且, 迄今还没有得出一个即使在定性上一致的解释并不奇怪.

除了解释 BMG 的电子态和热容外, 另外一个重要的工作是对这些材料的热力学稳定性进行研究. 应用近自由电子(NFE)近似模型, Nagel 和 Tauc<sup>[11]</sup> 提出一个重要的结论. 他们认为 Fermi 波矢  $k_F$  在  $2k_F \approx k_p$  情况下, 其玻璃形成能力强, 其中  $k_p$  是结构因

子中第一个极大值的波数. 另外一个重要的结论是用于解释金属玻璃电阻率  $\rho$  的扩展的 Faber-Ziman 理论<sup>[12]</sup>. 非晶态不具有长程有序, 所以 Bloch 函数不能成立, 取而代之的是 Ziman 理论或扩展的 Ziman 理论. 此理论与许多液态和非晶态金属的实验数据符合得很好. 金属玻璃具有弱的正电阻温度系数或者负电阻温度系数. 在扩展的 Faber-Ziman 理论中, 电阻率  $\rho$  与温度的依赖关系由结构因子的第一个极大值的波数  $k_p$  与双倍的 Fermi 波矢  $2k_F$  之间的大小决定. 如果条件  $2k_F \approx k_p$  满足, 则存在负电阻温度系数(NTC).

本文测量了 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的电阻. 样品在退火前后都出现了超导现象. 非晶样品在 5—300K 温度范围内具有负的电阻温度系数, 并用扩展的 Faber-Ziman 理论进行了解释.

## 2. 样品制备与实验方法

首先, 在 Ti 作为吸收剂的 Ar 气环境下, 在电弧炉中混合纯度为 99.99% 到 99.999% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 几种成分, 合成具有原子百分比为  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}$

\* 国家自然科学基金(批准号: 50171075, 50225101 和 50031010)资助的课题.

$Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的合金铸锭. 然后, 把熔化的合金吸进钢模中, 得到尺寸大小为  $2\text{mm} \times 12\text{mm} \times 50\text{mm}$  的 BMG. 具体的制备细节可以参阅文献 [13—15]. 原始样品的非晶状态用 x 射线衍射 (XRD) 进行了确定. BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的热学性质用 Perkin-Elmer DSC 2C 在 Ar 气环境下进行了差示扫描量热分析 (DSC). 用于电阻测量的尺寸大小为  $1\text{mm} \times 2\text{mm} \times 10\text{mm}$  的样品是从大块的浇铸样品上切割下来的. 完全晶化的样品通过对切割下来的 BMG 原始样品在温度 820K 下退火 20min 得到. 退火温度远高于玻璃转变温度  $T_g$  ( $T_g = 623\text{K}$ ) 以及晶化温度  $T_x$  ( $T_x = 698\text{K}$ ). 用于退火的电阻炉在对样品进行处理时, 其真空维持在  $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ , 其温度的控制精度为  $\pm 1\text{K}$ .

电阻随温度的变化用标准的四端引线法在 PPMS (physical property measurement system, Quantum Design, USA) 上测量. 其温度的测量精度好于  $1\text{mK}$ , 样品的电极用银胶固定. 电阻的测量精度好于  $1/10^4 \Omega$ . 通过测量得到样品的电阻和尺寸后, 可以计算其电阻率. 电阻率的误差主要来源于在测量样品的几何尺寸时的误差, 其值在  $\pm 3\%$  范围内. 测量时的电流密度约为  $250 \text{mA}/\text{cm}^2$ . 样品的密度  $\rho$  通过 Archimedes 方法获得, 精度为  $0.005\text{g}/\text{cm}^3$ .

### 3. 实验结果与讨论

图 1 为同一个样品在退火前后其横切面 ( $2\text{mm} \times 50\text{mm}$ ) 的 XRD 谱图. 图 1(a) 中在  $2\theta = 37.4^\circ$  的地方存在一个宽的漫反射峰, 整个图中未发现对应于晶态的尖锐衍射峰. 而在图 1(b) 中, 则存在大量的尖锐衍射峰, 说明在温度 820K 下退火 20min 已经使原始样品完全晶化.

原始样品和退火样品电阻的温度测量范围是从室温 (300K) 一直降到 1.5K. 图 2 示出原始样品和退火样品的电阻  $R$  与温度  $T$  的关系曲线. 为了方便对比, 其纵坐标  $R$  约化为 300K 时的值. 原始样品在 5—300K 之间, 其电阻  $R$  随温度  $T$  的升高而变小,  $R(T)$  只变化几个百分比, 总的变化大小约为 6%. 原始样品在室温时的电阻率  $\rho(300\text{K})$  约为  $190\mu\Omega\text{cm}$ , 退火后晶化样品的室温电阻率  $\rho(300\text{K})$  降为  $78\mu\Omega\text{cm}$ .

BMG 样品在退火前后都发现有超导现象. 图 3 示出样品在退火前后的低温电阻以及超导转变温度

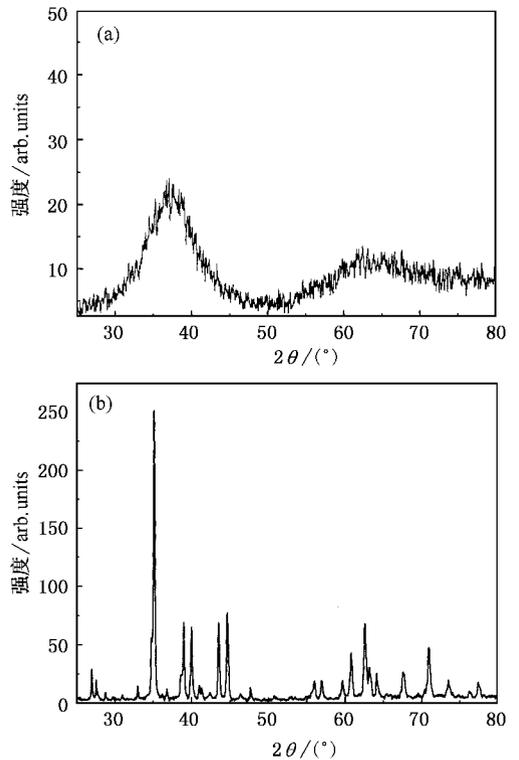


图 1 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  在退火前 (a) 和退火后 (b) 的 XRD 谱图. 退火温度为 820K, 真空度为  $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ , 退火时间为 20min

$T_c$ . 从图 3 可以看出, 原始样品具有很窄的超导转变宽度, 其超导转变温度  $T_c$  为 1.84K, 退火样品的超导转变宽度变宽, 其  $T_c$  为 3.76K. 零场下超导转变宽度  $\Delta T_c$  的定义是, 当样品电阻从其正常态电阻的 90% 变化到 10% 所需要的温度变化值. 原始样品的  $\Delta T_c$  为 70mK, 退火样品的  $\Delta T_c$  为 0.17K. 很窄的  $\Delta T_c$  (70mK) 说明原始样品中只存在一个单一相, BMG 中各成分均匀分布. 施加一个磁场 (0.1T) 后, 我们测量了 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的电阻率  $\rho$  随温度  $T$  的变化, 结果示于图 4. 从图 4 可以看出, 施加磁场后, 样品的  $\Delta T_c$  变宽. 退火前后样品的上临界磁场  $H_{c2}$  在温度  $T_c$  附近的温度梯度 ( $-dH_{c2}/dT$ ) <sub>$T_c$</sub>  分别为 1.25 和 1.14T/K. 这样, 就可以估计样品在温度 0K 时的上临界磁场  $H_{c2}(0)$ .

目前, 还不十分清楚为什么非晶  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的超导转变温度  $T_c$  低于其晶化的  $T_c$ . 一个解释是基于原子的无序结构使金属玻璃的态密度结构变得圆滑<sup>[16]</sup>. 在无序合金中, 电子平均自由程变短, 从而电子态被展宽以及原先锐利的态密度结构

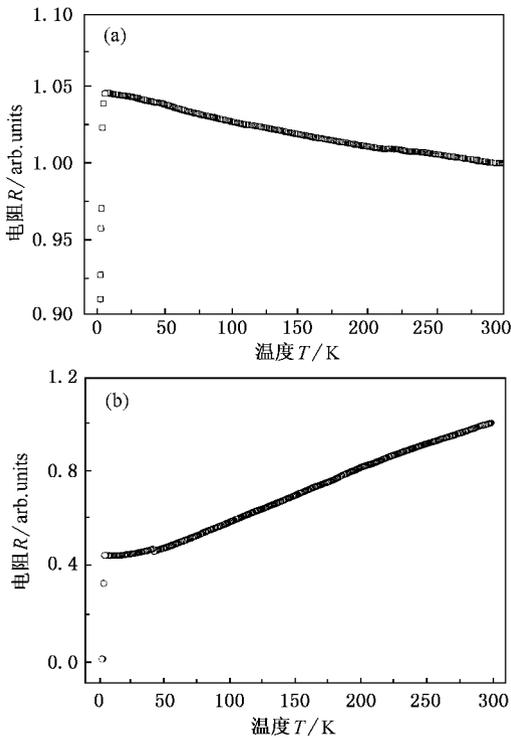


图2 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的原始样品(a)和退火样品(b)的电阻  $R$  (约化为 300K 时的值)和温度  $T$  的变化曲线

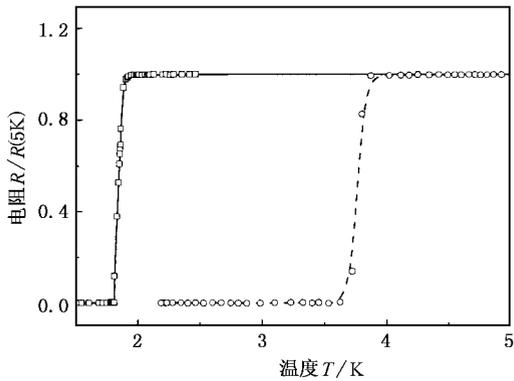


图3 零磁场下, BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的原始样品和退火样品的超导转变 电阻  $R$  约化为 5K 时的值.  $\square$  为原始样品,  $\circ$  为退火样品

被圆滑化,这一原因有可能降低非晶态和 Au 的超导转变温度  $T_c$ .

原始样品的电阻与温度的关系与半导体的类似,即  $d\rho/dT < 0$ ;退火后,晶化样品的电阻与温度的关系变为与金属的类似( $d\rho/dT > 0$ ).在 5—300K 温度范围内,原始样品与退火样品的电阻率变化值  $|\rho(5K)/\rho(300K)|$  分别为 1.06 和 0.45. Mooij<sup>[17]</sup> 曾

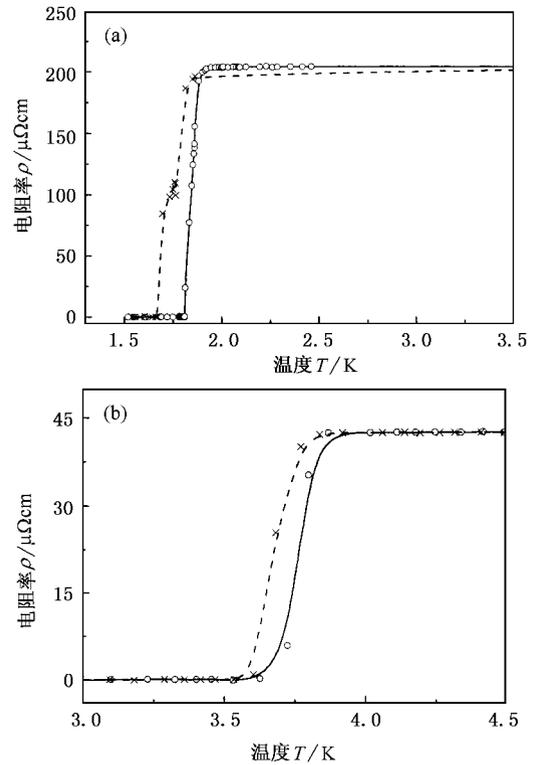


图4 零磁场和施加 0.1T 磁场后, BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的原始样品(a)和退火样品(b)的超导转变  $\circ$  为  $H = 0T$ ,  $\times$  为  $H = 0.1T$

提出一个关系,他认为当电阻率大于临界值  $\rho_c = 150\mu\Omega\text{cm}$  时,斜率  $d\rho/dT$  为负值.后来分析更多的可用数据,发现此电阻率临界值  $\rho_c$  并不惟一,但仍存在斜率  $d\rho/dT$  对  $\rho_c$  的系统依赖性这一关系<sup>[18]</sup>.在玻璃态中  $\rho(T)$  的负温度系数与其原子结构的无序有关.原始样品的室温电阻率  $\rho(300K)$  为  $190\mu\Omega\text{cm}$ ,呈现出负的斜率  $d\rho/dT$ .

为了解释原始样品的负电阻温度系数,我们考虑了 Cote, Meisel 和 Nagel 提出的扩展的 Faber-Ziman 理论<sup>[12]</sup>. Meisel 和 Cote 已经把许多体系的实验数据与这个理论进行了详细的比较.在以前的工作中,此模型与  $Zr_{0.4}Cu_{0.6}$ <sup>[19]</sup> 和  $Zr_{0.63}Pd_{0.37}$ <sup>[2]</sup> 的  $R(T)$  实验数据符合得很好.另外,Clarke 和 Nagel 已经验证,金属玻璃  $Nb_{0.6}Ni_{0.4}$  的负电阻温度系数与测量的 x 射线结构因子  $S(k)$  的第一个峰  $k_p$  的温度依赖性相符<sup>[25]</sup>.

BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的一个有意义的问题是:能不能找到 Zr, Ti, Cu, Ni 及 Be 的合理的有效原子价  $Z$ ,使关系  $2k_F \approx k_p$  成立,其中  $k_p$  由图 1 给出.在 Meisel 和 Cote 的详细工作中已经给出,如

果  $2k_F$  与  $k_p$  的差值在 10% 以内, 则根据衍射模型, 应当存在负电阻温度系数. 这里测量的原始 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  在温度 5—300K 之间出现负电阻温度系数. 对于像  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  这样的 BMG, 另外一个有意义的问题是: 每一种元素的有效原子价  $Z$  应如何选择, 从而获得正确的 Fermi 面(金属玻璃的 Fermi 面必须为球面)?  $k_p$  的值从 XRD 中获得, 计算公式为

$$k_p = 4\pi\sin\theta_p/\lambda, \quad (1)$$

其中  $2\theta_p$  为对应于结构因子  $S(k)$  的第一个峰的 Bragg 衍射角, 对应于  $2\theta = 37.4^\circ$ , 计算得出  $k_p = 26.2\text{nm}^{-1}$ . Zr, Ti, Cu, Ni 及 Be 的有效原子价的值  $Z_{Zr}$ ,  $Z_{Ti}$ ,  $Z_{Cu}$ ,  $Z_{Ni}$  及  $Z_{Be}$  通过下面的方法得到. 首先,  $k_F$  的计算方法为

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (2)$$

其中  $n$  为传导电子密度. 要计算  $n$ , 先得测量金属玻璃的密度, 其测量值  $\rho$  为  $6.014\text{g/cm}^3$ . 然后, 用下面的公式计算 BMG 的传导电子的平均值:

$$Z_{\text{eff}} = 0.4675Z_{Zr} + 0.0825Z_{Ti} + 0.075Z_{Cu} + 0.1Z_{Ni} + 0.275Z_{Be}. \quad (3)$$

Delley 等人已经计算过许多过渡金属的电阻率及其温度系数, 特别是在某个原子百分比溶度范围内出现负电阻温度系数的过渡金属和多化合价金属<sup>[20]</sup>; 如果假设每个原子贡献几个到至少于一个的传导电子, 则得到的  $k_F$  与实验数据符合得很好. 已经有人发现, 后过渡金属(Cu, Ni)的  $Z$  值在 0.5 到 1.0 之间<sup>[21, 22]</sup>. Zr 和 Ti 的电子排布分别为  $[\text{Kr}]4d^25s^2$  和  $[\text{Ar}]3d^24s^2$ , 那么, 就可以估计  $Z_{Zr}$  和  $Z_{Ti}$  的值在 2 到 4 之间. 如果假设每个 Be 和 Zr 原子贡献出两个传导电子, 则可以使 Be-Zr 金属玻璃的实验数据与理论值符合得很好<sup>[23]</sup>. 如果再考虑到 s-d 杂化也可以改变 Zr 和 Ti 的传导电子数, 那么, 在 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  中, 假设 Zr 和 Ti 的有效原子价  $Z_{Zr}$  和  $Z_{Ti}$  一样大小, 并且其值 1.5 为合理的. 根据以上分析, 假设 Be 贡献出两个或少于两个传导电子, Zr 和 Ti 分别贡献出 1.5 个传导电子, Cu 和 Ni 分别贡献出 0.5 个传导电子, 计算  $2k_F$  和  $\eta = (2k_F - k_p)/k_p$  的值, 其计算结果分别为 2.77 和 0.0593. 这个结果与实验得到的  $R(T)$  值相符, 且满足出现负电阻温度系数的 Meisel-Cote 标准( $\eta \leq 0.1$ ). 这意味着根据扩展的 Faber-Ziman 理论, 条件  $2k_F \approx k_p$  是满足的. 这样, 用具有球形 Fermi 面且  $2k_F \approx k_p$  的衍射模型

就可以解释实验得到的 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的正常态电阻.

从扩展的 Faber-Ziman 理论可以得出, 非晶态金属的电阻率随温度的变化与结构因子随温度的变化有直接关系. 对于出现负电阻温度系数的金属, 其电阻率的表达式如下:

$$\rho(T) = \rho_0 + AS(2k_F, T), \quad (4)$$

其中  $A$  为一个常数,  $S(2k_F, T)$  为结构因子. 应用 Debye 近似, Cote 和 Meisel<sup>[24]</sup> 得出  $S(2k_F, T)$  与温度之间的关系为: 在  $T < \theta_D/2$  时,  $S(2k_F, T) \sim (C_1 + C_2 T^2)$ ;  $T \geq \theta_D/2$  时,  $S(2k_F, T) \sim (C_3 \pm C_4 T)$ ; 其中  $\theta_D$  为 Debye 温度,  $C_i$  ( $i = 1-4$ ) 均为常数. 一些实验已经验证了这个结论<sup>[25]</sup>. 那么根据(4)式, 可以得到在低温( $T < \theta_D/2$ )下, 电阻率的表达式中出现  $T^2$  项, 在高温( $T \geq \theta_D/2$ )下出现  $T$  项. 本文分析了 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的电阻率实验数据, 并用一个多项式进行了拟合. 图 5 中实线是在 5—300K 温度范围内, 对实验数据的拟合结果. BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的电阻率曲线可以用下式很好地拟合:

$$\rho(T) = \rho_0 - DT + ET^2, \quad (5)$$

其中  $D$  和  $E$  均为常数. 拟合结果分别为  $\rho_0 = 201.76\mu\Omega\text{cm}$ ,  $D = 0.047\mu\Omega\text{cm/K}$ ,  $E = 5 \times 10^{-5}\mu\Omega\text{cm/K}^2$ , 误差分别为  $\Delta\rho_0 = \pm 0.017\mu\Omega\text{cm}$ ,  $\Delta D = \pm 2.5 \times 10^{-4}\mu\Omega\text{cm/K}$ ,  $\Delta E = \pm 7.7 \times 10^{-7}\mu\Omega\text{cm/K}^2$ .

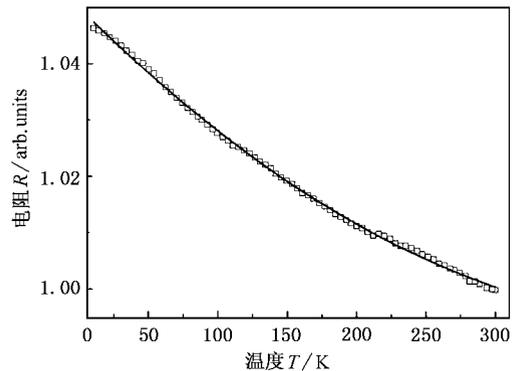


图 5 5—300K 温度范围内, BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的原始样品的  $R(T)$  曲线的拟合

## 4. 结 论

测量了 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  的电阻随

温度的变化. 在退火前后, BMG 样品都出现超导现象. 样品在零磁场下其退火前后的超导转变温度  $T_c$  分别为 1.84 和 3.76K. 退火前后样品的上临界磁场  $H_{c2}$  在温度  $T_c$  附近的温度梯度  $(-dH_{c2}/dT)_{T_c}$  分别为 1.25 和 1.14T/K. 退火前的 BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  在 5—300K 温度范围内具有负电阻温度系数; 退火后, 其晶化样品则为正电阻温度系数. 如果 Zr, Ti, Cu, Ni 及 Be 分别贡献出 1.5, 1.5, 0.5, 0.5 及两个传导电子, 那么基于金属玻璃衍射模型的扩展

的 Faber-Ziman 理论可以合理地解释观测到的负电阻温度系数. 这需要一个球状的 Fermi 面, 且满足条件  $2k_F \approx k_p$ . BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  在 5—300K 之间的电阻率曲线可以用一个多项式  $\rho(T) = \rho_0 - DT + ET^2$  很好地拟合, 其中  $D$  和  $E$  均为常数. 这些结果说明还需要对 BMG 的电输运、Fermi 面直径以及电子结构进行深入研究. 另外, 用正电子湮没、软 XRD 谱以及光电子发射等方法研究这类新材料也将可能得出一些有意义的结果.

- [ 1 ] Graebner J E, Golding B, Schutz R J, Hsu F S L and Chen H S 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1480
- [ 2 ] Gruzalski G R, Gerber J A and Sellmyer D J 1979 *Phys. Rev. B* **19** 3469
- [ 3 ] Samwer K and Lohnneysen H V 1982 *Phys. Rev. B* **26** 107
- [ 4 ] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [ 5 ] Johnson W L 1996 *Mater. Sci. Forum* **225** 35  
Conner R D, Dandliker R B and Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 6089
- [ 6 ] Inoue A 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 866
- [ 7 ] Bai H Y, Luo J L, Chen Z J and Wang W H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2697
- [ 8 ] Bai H Y, Luo J L, Zhang J and Chen Z J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9123
- [ 9 ] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 (in Chinese) [ 张 杰 等 2001 物理学报 **50** 1747 ]
- [ 10 ] Tong C Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 151 (in Chinese) [ 佟存柱 等 2002 物理学报 **51** 151 ]
- [ 11 ] Nagel S R and Tauc J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 380
- [ 12 ] Cote P J and Meisel S V 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 1586  
Nagel S R 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1694
- [ 13 ] Wang W H and Wang R J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1083
- [ 14 ] Wang W H and Bai H Y 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 5961
- [ 15 ] Wang W H, Wei Q and Bai H Y 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 58
- [ 16 ] Crow J E, Strongin M, Thompson R S and Kammerer O F 1969 *Phys. Lett.* **30A** 161
- [ 17 ] Mooij J H 1973 *Phys. Status Solidi A* **17** 521
- [ 18 ] Tsuei C C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1943
- [ 19 ] Szofran F R, Gruzalski G R, Weymouth J W, Sellmyer D J and Glessen B C 1976 *Phys. Rev. B* **14** 2160
- [ 20 ] Delley B, Bechk H, Kunzi H U and Guntherodt H J 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 193
- [ 21 ] Cote P J 1976 *Solid State Commun.* **18** 1311
- [ 22 ] Busch G and Guntherodt H J 1974 *Solid State Phys.* **29** 235
- [ 23 ] Hasegawa R and Tanner L E 1977 *Phys. Rev. B* **16** 3925
- [ 24 ] Cote P J and Meisel L V 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 102
- [ 25 ] Clarke R and Nagel S R 1978 *Solid State Commun.* **27** 215

# Superconductivity and negative temperature coefficient of the resistivity of bulk metallic glass $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ \*

Li Yong<sup>1,2)</sup> Wen Ping<sup>2)</sup> Liu Zhen-Xing<sup>2)</sup> Jing Xiu-Nian<sup>2)</sup> Wang Wan-Lu<sup>1)</sup> Bai Hai-Yang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

<sup>2)</sup> *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

( Received 17 April 2003 ; revised manuscript received 20 May 2003 )

## Abstract

Electrical-resistivity measurements between 1.5 K and 300 K were performed on the  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  bulk metallic glasses ( BMGs ) before and after annealing. Results of the superconducting transition temperature measurements are presented for the BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ . The superconducting critical temperature  $T_c$  is 1.84K for the as-prepared metallic glassy sample and 3.76K for the annealed sample at zero magnetic fields. The as-prepared metallic glassy sample exhibits negative temperature coefficient of the resistivity in the temperature range from 5 to 300 K. The negative temperature coefficient of the resistivity of the as-prepared metallic glassy sample can be reasonably understood with the extended Faber-Ziman theory in terms of the diffraction model for metallic glasses if it is assumed that Zr , Ti , Cu , Ni and Be contribute 1.5 , 1.5 , 0.5 , 0.5 and 2 conduction electrons , respectively. The  $R(T)$  of the BMG  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  over the temperature range from 5 to 300 K was analyzed by fitting it to a polynomial using a least-squares procedure.

**Keywords** : bulk metallic glasses , superconductivity , temperature coefficient of the resistivity

**PACC** : 6140 , 7215C , 7460