

金属玻璃 CuTi 合金的电阻率

曹 忠 胜 赵 忠 贤

(中国科学院物理研究所)

冯 本 政

(昆明贵金属研究所)

1984年4月24日收到

提 要

选择典型的金属玻璃 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金系统, 利用熔融自旋技术制备了两种组份 ($x = 0.300$; $x = 0.325$) 的非晶样品。X 射线, DTA 和 DSC 测量的结果表明, 它们具有典型的非晶特征。在较宽的温区 (2—700K) 测量了其电阻率, 测量结果符合 Mooij 定则。最后, 利用非晶态合金电子输运的 Nagel 近自由电子模型, Mott 的 s-d 电子散射模型, 准粒子无序构形激发模型和“二能级隧道”模型分析了低温电阻率。

近年来, 非晶态合金电阻输运特性一直是人们十分感兴趣而又引起争论的问题。Mooij^[1] 总结了大量非磁性无序合金和非晶态合金中存在的电阻率及其温度系数之间的关系, 认为其电阻率 $\rho \geq 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 时, 温度系数 $\alpha (= \rho^{-1} d\rho/dT) < 0$ 。为了解释这种非晶态合金的电阻率反常现象, 人们提出了各种理论和模型, 如: 推广的 Ziman 理论^[2] 和 Nagel 的近自由电子模型^[3]; Mott 的 s-d 电子散射模型^[4]; 原子隧道模型(结构模型)^[5,6] 等等。

研究非晶态合金的电阻输运特性, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 金属玻璃是十分合适的材料。

自从 Sakata^[7] 利用中子衍射实验在金属玻璃 $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ 合金中发现化学短程有序以来, 这种非晶态合金系统就逐渐引起了人们的浓厚兴趣。我们选择了这种非晶态 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0.300$, $x = 0.325$) 合金系统, 在较宽的温区 (2—700K) 测量了其电阻率, 并利用上述几种理论模型分析低温区 (2—273K) 的测量结果。

一、样品的制备

非晶样品是利用熔融自旋技术制备的, 冷却速度为 10°K/s , 原料为纯 Cu 片 (99.9%) 和纯 Ti 片 (99.9%)。所制备的非晶样品为细薄带状, 宽约为 1mm, 厚约为 0.02—0.04 mm。它们的延展性很好。可用剪刀切断, 并能来回对折 180 度。

非晶 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 样品的 X 射线衍射图(图 1)仅有一个很强的主波峰, 这是液态金属和玻璃金属的典型行为。在我们所制备的样品中, X 射线衍射结果没有表现出任何其它有序性的证据。由衍射图可知, 第一波峰的衍射角为 $\theta_0 = 21.40^\circ$; 根据公式: $k_p = 4\pi \sin \theta /$

a , 第一波峰的波矢为 $k_p = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$.

图 2 为 DTA 测得的曲线, 它表明非晶 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 样品的放热晶化温度大约为 430—450℃. 曲线 2 表明, 在曲线 1 中观察到的放热现象是由于晶化过程产生的. 所有 DTA 测量的升温速率均为 $dT/dt = +10^\circ\text{C}/\text{min}$.

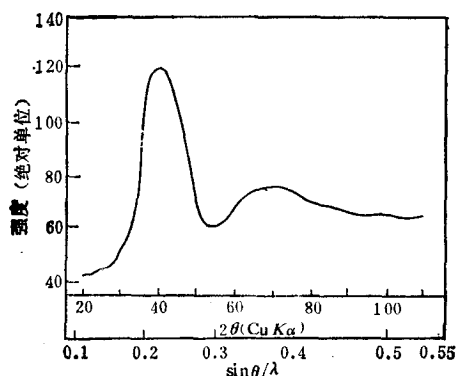


图 1

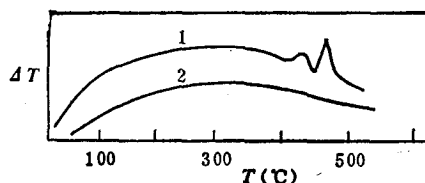
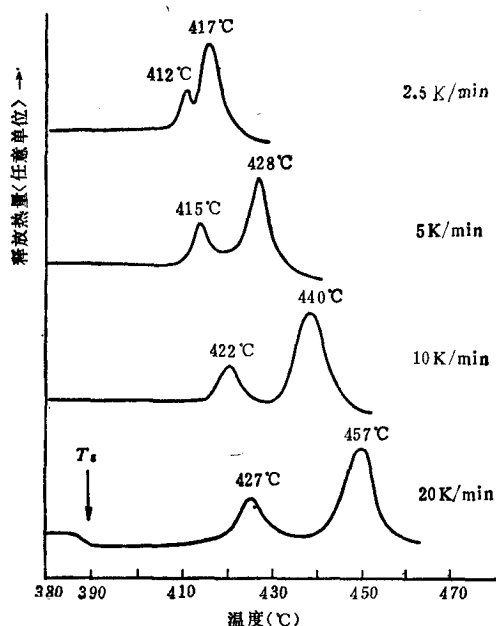


图 2

DSC 测量的结果 (见图 3) 基本上与 DTA 测量的一致, 加热速率分别为 2.5—20K/min. DSC 曲线出现了两个晶化放热峰, 这与晶化样品存在两种晶相有关^[8]. 第一个较弱的放热峰是由于样品的 (部分) 晶化引起的, 而第二个较强的放热峰是由于样品的完全晶化引起的. 对应于 DSC 测量的曲线的第一个放热峰的结晶激活能为 $\Delta E_1 = 5.85\text{eV}$, 对应于第二个放热峰的结晶激活能为 $\Delta E_2 = 2.44\text{eV}$. 玻璃转变温度 (放热晶化过程之前的较弱吸热效应) 一般只有在较高的加热速率时才能观察到. 最下边的 DSC 测量的曲线 (加热速率为 20K/min) 给出样品的玻璃转变温度为 390℃.

图 3 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 在各种加热速率下的 DSC 测量的曲线

非晶样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 的 DSC 测量结果表明, 它的玻璃转变温度为 360℃. 在 DSC 和 DTA 过程中仅出现了一个放热峰, 即仅存在一个主要的放热晶化过程, 表明该晶化样品存在一个主要的晶相.

由 CuTi 合金相图^[9] 可知, 这两种非晶样品的组份都位于最低共晶点附近. 样品 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 的组份位于两种固溶体 CuTi_3 和 CuTi_2 之间, 而样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 的组份接近于固溶体 CuTi_2 . 所以, 晶化的 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 样品存在两种晶相, 而晶化的样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 可能有少量的第二相存在. 显然, 这些并不影响对非晶样品的电阻输运特性的研究.

品 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 的组份位于两种固溶体 CuTi_3 和 CuTi_2 之间, 而样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 的组份接近于固溶体 CuTi_2 . 所以, 晶化的 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 样品存在两种晶相, 而晶化的样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 可能有少量的第二相存在. 显然, 这些并不影响对非晶样品的电阻输运特性的研究.

二、电阻率测量

图 4 给出非晶样品 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 的约化电阻率在高温区 (0—500°C) 的变化情况。测量方法为标准的四引线技术, 加热炉的平均升温速率为 15°C/min。从高温约化电阻率变化反映出的玻璃转变温度为 $T_g \approx 350^\circ\text{C}$, 其后的电阻率变化行为与样品的晶化过程有关。非晶样品的晶化是原子的扩散过程, 当原子扩散运动最激烈, 也就是结晶速率最大时, 其电阻率应该出现极大值, 在 T_g 后的约化电阻率波峰反映样品(部分)晶化速率达到最大时的情况, 而温度 $T_1 = 415^\circ\text{C}$ 表示部分晶化过程完结时的温度。由于非晶样品在完全晶化后存在两个结晶相, 所以部分晶化样品的某种结晶相随着温度升高将转变为更稳定的结构。如果这时的样品结构均匀, 那么随后的完全晶化过程有可能使约化电阻率出现尖锐波峰。 $T_2 = 431^\circ\text{C}$, 表示该结晶过程的速率最大时的温度。总之, 高温电阻率的这种行为是由于样品晶化时的相分离过程引起的, 由于晶化样品 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 本身存在两种晶相, 使得这种过程通过电阻率的变化行为明显地表现出来。由于晶化样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 仅有一种主要的结晶相, 所以非晶样品 $\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$ 在晶化过程中不可能明显地表现出这样的行为。

低温测量样品电阻仍采用标准的四引线技术, 测量温区为 2—273K。电阻率测量的绝对误差为 $\pm 15\%$, 这主要是由于几何尺寸的测量误差引起的。约化电阻率的测量误差为 0.01%, 这时已经消除了样品几何尺寸的影响。

测量样品温度的最大误差为 0.1K。低温区 (2—20K) 采用 Lark Shoe Ge 电阻温度计; 高温区 (20—200K) 采用 Pt 电阻温度计。实验精度为 0.27%。由于样品的宽度和厚度都不太均匀, 表 1 中所列的宽度和厚度均为它们的平均值, 宽度的误差 $< 5\%$, 厚度的误差约为 10%。这样, 电阻率测量的误差约为 15%。

表 1 两种非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 样品的几何尺寸、电阻和电阻率

样 品	$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$
长 (cm)	5.34 ± 0.005	4.62 ± 0.005
宽(平均值) (cm)	0.063 ± 0.003	0.105 ± 0.005
厚(平均值) (cm)	0.003 ± 0.005	0.0035 ± 0.0005
电阻 (Ω)	$6.5945 \pm 7 \times 10^{-4}$	3.3554×10^{-4}
电阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	232.5 ± 35	266.9 ± 40

图 5 给出两种非晶样品 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 的电阻率随温度的变化曲线。每条曲线都用 273K 时的电阻率进行了约化。显然, 它们的电阻率是反常变化的, 即随温度升高而减少。在低温区 ($T < 20\text{K}$), 电阻率的变化逐渐平滑; 在较高温区 (250—273K), 电阻率的变化是非线性的。存在接近于“饱和”的趋势。这两种非晶样品的电阻率反常变化行为基本上是相同的。电阻率的变化很小, 2K 和 273K 时的电阻率仅仅改变了 1.7%。为了更清楚地表示出低温电阻率的变化行为, 分别给出电阻率与 T^2 和 $\ln T$ 变化的曲线。图 6 给出低温区 (2—273K) 约化电阻率随温度 T^2 变化的曲线, 两种样品的曲线斜率有明显的差别。这表明, 该非晶态合金的输运性质是与其组份的变化有关的。由图 5 可看出, 在 2—

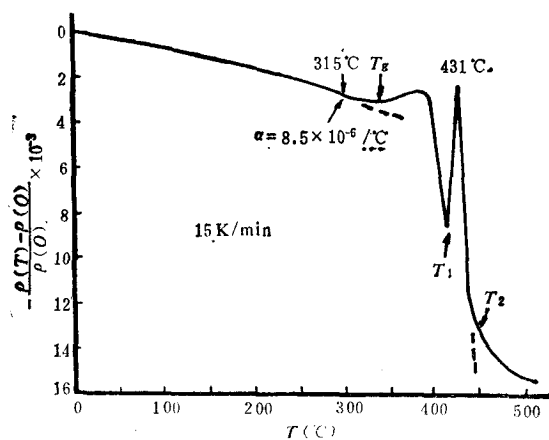
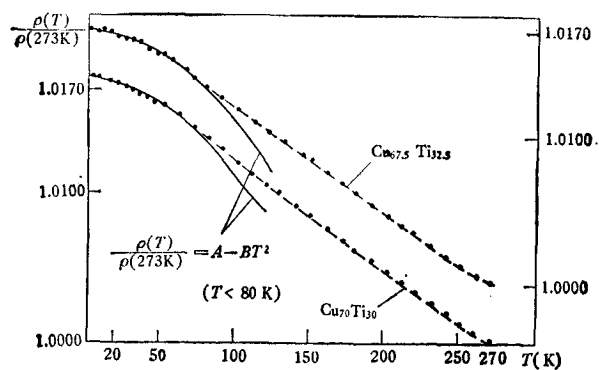
图 4 非晶态样品 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 的约化电阻率与温度 $T(0-500^\circ\text{C})$ 的关系

图 5

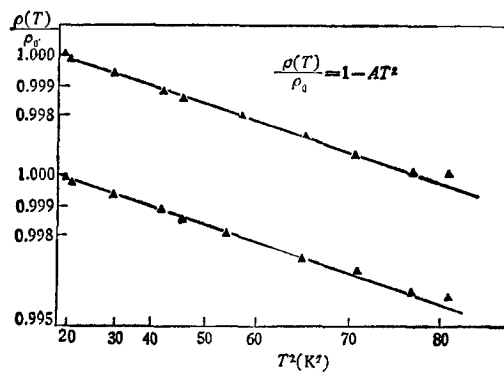
图 6 非晶样品 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 的低温电阻率与温度 T^2 ($T < 80\text{K}$) 的关系

表 2

样 品	$A(\text{K}^{-2})$
$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	-6.643×10^{-7}
$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$	-6.155×10^{-7}

77K 之间,电阻率的测量数据满足如下二次函数: $\rho(T)/\rho_0 = 1 - AT^2$, 两种非晶样品的二次项系数 A 值分别列于表 2.

这种电阻率变化规律是利用线性回归分析处理实验数据得到的,当温度 T 高于 80 K 时,电阻率测量数据高于上述规律给出的电阻率值.

图 7 给出测量温区 (2—273K) 内 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 的约化电阻率按 $\ln T$ 变化的曲线. 当温度较高时 ($T \rightarrow 273\text{K}$), 非晶样品的电阻率并不按 $(c_1 - c_2T)$ 规律变化, 而是按 $-\ln T$ 规律变化的. 两条约化电阻率曲线的形式相同, 但细节存在差别. 这也表明, 电阻率的反常变化是与非晶样品的组份有关.

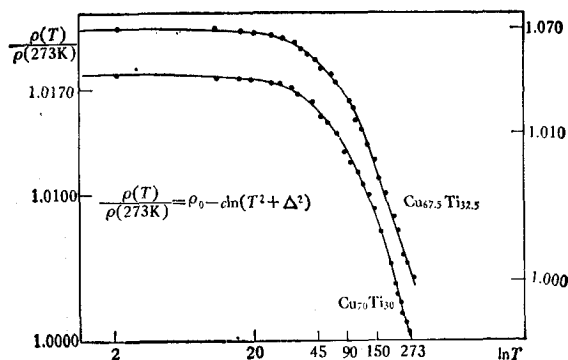


图 7

设 $T = 273\text{K}$ 时,非晶样品电阻率的反常变化率为

$$\frac{\Delta\rho(273\text{K})}{\rho(2\text{K})} = \frac{\rho(273\text{K}) - \rho(2\text{K})}{\rho(2\text{K})}$$

这两种非晶样品电阻率的反常变化大小列于表 3.

表 3

样 品	$\Delta\rho(273\text{K})/\rho(2\text{K})$
$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	-1.76%
$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$	-1.66%

总之,在较宽的温区 (2—700K) 测量这两种非晶样品电阻率,它们随温度的变化行为符合 Mooij 定测^[1]. 两种非晶样品的室温电阻率均大于 $150\mu\Omega \cdot \text{cm}$; 在相当宽的温区 (2—450K) 内,电阻率随温度上升而缓慢减小,温度系数 $\alpha < 0$. 数据处理结果表明,在低温区 ($T < 77\text{K}$) 非晶样品电阻率按负的温度二次方 ($-T^2$) 规律变化; 温度较高时 ($80\text{K} < T < 273\text{K}$), 电阻率随温度上升而减少的趋势变的平缓,实验数据高于低温电阻率的 ($-T^2$) 规律给出的电阻率值; 当温度 T 接近 273K 时,电阻率近似按 $\ln T$ 规律变化,而不按温度 T 的线性规律变化. 这两种非晶样品的组份仅有很小的变化,但是电阻率大小和电阻率随温度变化的细节已经有明显的差别. 这些实验结果表明,可以用几种非晶态合金电阻输运的物理模型来解释这两种非晶样品的电阻率反常行为,并且有可能在不同的温区存在不同的物理机制. 下面将讨论这两种非晶样品电阻率在低温区 (2—273K)

反常变化行为的物理机制。

三、分析和讨论

1. 推广的 Ziman 理论和 Nagel 的近自由电子模型

根据该理论^[10], 非晶态过渡金属合金的电阻率可简化为

$$\rho \simeq \frac{30\pi^3\hbar^3}{me^2Q_0k_F E_F} \sin^2\delta_2(E_F)s(2k_F), \quad (1)$$

其中 δ_2 为 d 相移, $s(k_F)$ 为结构因子 $s(q)$ 在 $2k_F$ 处的值。根据该理论, 当条件 $2k_F \sim k_p$ 成立时, 温度系数 $\alpha < 0$; 而 k_p 是 $s(q)$ 在第一波峰处的 q 值, 根据 Sakata^[7] 的中子衍射实验结果, $k_p \simeq 2.8\text{\AA}^{-1}$, 而 $s(k_p) \sim 1.8$, 而根据自由电子模型计算的 k_F 为 $2k_F \simeq 2.6\text{\AA}^{-1}$, 则近似可取: $s(2k_F) \sim 1.8$ 。

Mattheiss^[11] 的能带结构计算表明, 金属 Ti 和 Cu 的原子组态分别为 $3d^24s^1$ 和 $10d^34s^1$, 则可取 Ti 和 Cu 的原子价均为 $Z = 1$ 。这样, 可根据自由电子模型确定 Fermi 能量 E_F 。相移 δ_2 可根据 Friedl 求和规律^[12]来计算。表 2 给出利用 (1) 式计算这两种组份非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金电阻率的结果。在实验误差范围内, 计算结果略高于测量数据。

Nagel 在该理论的基础上建立了金属玻璃电子输运的近自由电子模型。这个模型给出电阻率随温度的变化规律为

$$\rho(T)/\rho_0 \simeq \begin{cases} 1 - (4/3)W(0)\pi^2(T/\theta)^2 & T \ll \theta; \\ 1 - 8W(0)(T/\theta) & T \geq \theta, \end{cases} \quad (2)$$

其中 Debye-Waller 因子 $W(0) = 3\hbar^2k^2/(8Mk_B\theta)$; 波矢 $k = 2k_F$; θ 为 Debye 温度, 它可按 Nagel 的方法得到^[13]。当 $T = 273\text{K}$ 时, 电阻率的相对变化率为

$$\frac{\Delta\rho(273\text{K})}{\rho_0} \simeq \left(\frac{s_T(2k_F) - 1}{s_T(2k_F)} \right) (e^{-8W(0)(273\text{K}/\theta)} - 1), \quad (3)$$

其中 $s_T(2k_F)$ 是波矢为 $2k_F$ 处的结构因子值。X 射线衍射实验给出的主波峰位置近似为 $k_p \simeq 2.8\text{\AA}^{-1}$, 而 $2k_F \simeq 2.6\text{\AA}^{-1}$, 两者近似相等, 因而结构因子 $s(2k_F) \simeq s(k_p) > 1$ 。这时, 根据 Nagel 的近自由电子模型, 其电阻率值应该较大, 温度系数 $\alpha < 0$, 低温电阻率按温度 T^2 规律减小, 这些行为是与实验结果定性上符合 (见表 4)。

表 4 非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金样品电阻率的近似计算结果

样 品	$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$
Z_{eff}	1	1
$Q_{\text{eff}}(\text{Bohr}^3)$	91.334	92.369
$k_F(\text{\AA}^{-1})$	1.298	1.293
$E_F(\text{erg})$	1.029×10^{-11}	1.021×10^{-11}
δ_2	0.279	0.302
$k_0(\text{\AA}^{-1})$	1.17	1.17
$\rho_{\text{Ziman}}(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	278.65	326.73
$\rho_{\text{Mott}}(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	260.32	299.56
$\rho_{\text{exp}}(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	232.3 ± 35	266.9 ± 40

由表 4 可看出, 这个模型给出的电阻率相对变化率 $\Delta\rho(273\text{K})/\rho_0$ 略大于实验结果, 而约化电阻率 $\rho(T)/\rho_0$ 的温度 T^2 项系数要高出实验结果一个数量级. 另外, 根据该模型, 当 $T > \theta$ (Debye 温度) 时, 电阻率 $\rho(T)$ 应该按温度 T 的线性规律减少, 然而实验数据明显不符合这种情况, 而是近似按 $-\ln T$ 规律变化.

2. Mott 的 s-d 电子散射模型

根据空间均匀的公有化电子论的观点, 可以设想, 非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金中存在一个以 Ti 的 d 态为基础的不动载流子带和一个主要以 Cu 的 s 态为基础的运动载流子带, 因而可以用 Mott 的 s-d 电子散射模型解释其电阻率的反常变化.

表 5 为各种模型与非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0.300; x = 0.325$) 样品的电阻率变化行为

非晶态合金的电子输运模型			样 品	
			$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$
Nagel 的近自由 电子模型	$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = 1 - AT^2$ ($T < 80\text{K}$) $\Delta \frac{\rho(273\text{K})}{\rho_0}$	$A_{\text{th}}(1/k^2)$	1.777×10^{-6}	1.747×10^{-6}
		$A_{\text{exp}}(1/k^2)$	6.643×10^{-7}	6.155×10^{-7}
		实验值	-1.76%	-1.66%
		理论值	-3%	-3%
Mott 的 s-d 电子 散射模型	$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = 1 - AT^2$ ($T < 80\text{K}$) $A = \frac{1}{6} \left(\frac{\pi k_B}{E_0 - E_d} \right)^2$	$A(1/k^2)$	6.643×10^{-7}	6.155×10^{-7}
		$ E - E_F _{\text{exp}}$	0.136eV	0.141eV
		$ E_0 - E_F _{\text{th}}$	1.207eV	1.157eV
准粒子无序构形 激发模型	$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = 1 - AT^2$ ($T < 80\text{K}$) $A = \frac{9}{4} \left(\frac{\pi k_B}{E_F - \Delta_{\text{KF}}} \right)^2$	E_F^0	6.421eV	6.373eV
		E_F	5.606eV	5.564eV
		$A(1/k^2)$	6.643×10^{-7}	6.155×10^{-7}
		Δ_{KF}	1.703eV	1.683eV

根据该模型, 约化电阻率为

$$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = 1 - \frac{1}{6} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_0 - E_F} \right)^2, \quad (4)$$

其中 E_0 为发生 d 共振散射处的能量, 可设: $E_0 = E_d$, E_d 为 d 带边的能量. 用上式拟合低温电阻率实验曲线(图 5), 可以近似求出 $|E_0 - E_F|$ 值(表 5), 与根据自由电子模型计算出的相应结果进行比较, 两者几乎相差一个数量级, 这可能是由于过渡金属 Ti 的 d 带较宽的原故.

Brown^[14] 利用 Muffin-tin 近似推广 Mott 的 s-d 电子散射模型, 电阻率公式近似为

$$\rho \simeq (12\pi^4/e^2) \cdot \hbar \cdot (k_F T/k_0^2) \cdot \Delta g(E_F), \quad (5)$$

其中 Γ 是 d 共振宽度, k_0 为对应于共振能量 E_0 的波矢; 在这里, k_0 可取过渡金属 Ti 的 k_d ^[12]; 而 $\Delta g(E_F)$ 为 s 带与 d 带无重叠情况下的 d 带态密度, E_F 为 Fermi 能量; 如果引入单格点近似^[15], 则有

$$\Delta g \simeq (5/2\pi) \cdot (1/\Gamma) \cdot \{1 + [E_0 - (E_F/\Gamma)]^2\}^{-1}. \quad (6)$$

如果再考虑到过渡金属玻璃中传导电子在 d 带受到 d 共振散射, 那么 d 共振散射的

相移为 $\text{ctg}\delta_2 = E_0 - (E_F/T)$; 这样, d 态密度为

$$\Delta g \simeq (5/Q_0 T) \cdot \sin^2 \delta_2. \quad (7)$$

电阻率则为

$$\rho \simeq \frac{60\pi^3 \hbar}{Q_0 e^2} \cdot \frac{k_F}{k_0^2} \sin^2 \delta_2. \quad (8)$$

表 1 中给出利用(8)式计算这两种非晶态 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金电阻率的结果。在误差范围内, 计算结果基本上与实验结果符合。

3. 准粒子无序构形激发模型

最近, 本文的部分作者提出了金属玻璃低温电阻输运的准粒子无序构形激发模型。根据该模型, 金属玻璃低温电阻率为

$$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = 1 - \frac{9}{4} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F - \Delta_{k_F}} \right)^2, \quad (9)$$

其中 Δ_{k_F} 为 Fermi 能级处准粒子的无序构形激活能。由于无序势的影响, 自由电子气的 Fermi 能级 E_F^0 将发生如下变化^[16]:

$$E_F = \frac{1}{2} E_F^0 [1 + \sqrt{1 - (\eta/E_F)^2}], \quad (10)$$

其中 η 为无序势的平均值, 可取^[17]

$$\eta \simeq (2/3) E_F^0, \quad (11)$$

则有

$$E_F \simeq 0.873 E_F^0. \quad (12)$$

这样, 利用(9)式拟合低温电阻率的实验曲线, 可以近似求出两种非晶样品的 Δ_{k_F} 值(表 5)。由于缺少非晶样品部分结构因子的实验数据, 还不能根据该模型准确地计算出 Δ_{k_F} 值。

4. 电子-电子散射机制

由图 5 可以看到, 在较高温区 ($T > 80\text{K}$), 电阻率随温度升高而降低的趋势已经明

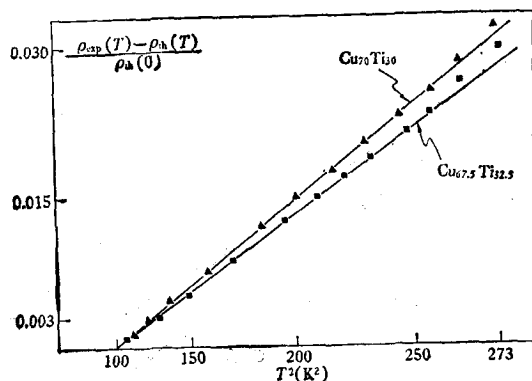


图 8 非晶样品 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 的约化电阻率 $\frac{\rho_{\text{exp}}(T) - \rho_{\text{th}}(0)}{\rho_{\text{th}}(0)}$ 与温度 $T^2 (80\text{K} < T < 273\text{K})$ 的关系

显减弱. 该图中的理论值(实线)与实验值(虚线)之差仍然按温度 T^2 规律变化(图 8). 在中间过渡金属合金中, Fermi 能级往往处于 d 带的中部, 因此可能发生 s 电子与 d 电子本身的散射, 也就是说, 这种 s 电子和 d 电子的电子-电子散射应该对其电阻率做出附加贡献^[13]. 理论已经证明^[18], 电子-电子散射对电阻率的贡献是按温度 T^2 规律增加的, 即 $\rho_{e-e} \propto T^2$. 在室温下, 这种散射机制对纯过渡金属 Ti 电阻率的贡献近似为 $7.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$; 而它对这两种非晶样品电阻率的贡献分别为 $9.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$]; $10.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$], 两者差不多. 在图 3 中, 两种非晶样品的曲线斜率不同, 这是因为合金中过渡金属的成份不同, 这种散射机制对电阻率变化的附加贡献也不同. 这样, 通过引入电子-电子散射机制, 上面三种模型都可以定性地解释非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 样品在测量温区 (2—273K) 的电阻率行为.

5. 二能级隧道模型

二能级隧道模型是唯一反映非晶态结构特征的电阻运输模型. 根据该模型, 约化电阻率为

$$\gamma(T) = \rho(T)/\rho(273\text{K}) = \gamma_0 - c \ln(T^2 + \Delta^2), \quad (13)$$

其中 Δ 是描述局域内部自由度的特征温度, 它应该具有 Debye 温度的数量级, γ_0 和 c 为常数. 这些常数是不能根据模型本身计算出来的. 我们可以利用 (13) 式拟合实验数据, 近似求出该式中的各有关参数 Δ , γ_0 和 c 列于表 6. 从图 7 和图 9 看到, 在实验误差范围内, 理论曲线与实验数据符合得非常好. 这可以说明, 该模型提出的电子-二能级系统散射机制在高阻非晶态合金的电阻运输中可能起主要的作用. 应该指出, 在低温下 ($T < \Delta$), (13) 式可以近似展开成 $c_1 - c_2 T^2$ 的形式, 因此与前面面对低温电阻率实验数据的处理结果符合.

表 6

样 品	$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$
$\Delta(\text{K})$	102.88	107.32
γ_0	1.0975	1.0958
c	0.8586	0.8432

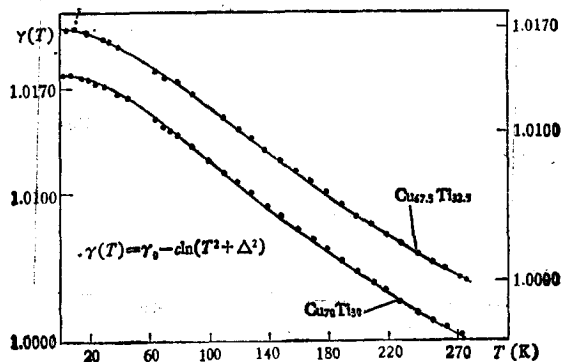


图 9 ($2\text{K} < T < 273\text{K}$)

上面从理论上分析了两种组份的金属玻璃 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0.300; x = 0.325$) 样品的电阻率测量结果。在引入电子-电子散射机制的情况下, Nagel 的近自由电子模型, Mott 的 s-d 电子散射模型, 以及准粒子无序构形激发模型都可以定性地解释这两组份的非晶样品在测温区 (2—273K) 的电阻率反常变化行为。但是定量的分析结果表明, 这三个模型给出的结果与低温电阻率实验数据 ($T < 80\text{K}$) 之间都存在某种程度的偏差。由此可以说明, 它们所反映的物理机制不可能单独地决定非晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金的电阻输运行为。二能级隧道模型给出的电阻率行为与实验数据 (2—273K) 符合的较好, 当然该模型本身还存在着一些需要探讨的理论问题。

进一步阐明非晶态 CuTi 合金系统负温度系数现象的物理机制, 还需要测量其它的电子输运系数, 如热电动势等。同时, 对于有关这种非晶态合金系统的结构因子, 电子密度和低温热学性质等多种信息是不可缺少的。

感谢李林教授、刘福绥、张昭庆、朱元贞、崔长庚、陆坤权、郭树权、金作文和朱应华等同志给予的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] J. H. Mooij, *Phys. Status Solid*, A17(1983), 521.
- [2] T. E. Faber and J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, 11 (1968), 153.
- [3] S. R. Nagel, *Phys. Rev.*, B16 (1977), 1694.
- [4] N. E. Mott, *Phil. Mag.*, 26(1972), 1249.
- [5] R. W. Cochrance, *J. Physique*, 34 (1979), C6-1540.
- [6] C. C. Tsuei, *Solid State Commun.*, 27(1978), 691.
- [7] M. Sakata, N. Conlam and H. A. Davies, *J. Phys.*, F9 (1979), L235.
- [8] K. H. J. Buschow, *Acta Metall.*, 31 (1983), 155.
- [9] Max. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mcgraw-Hall Book Company, New York, (1962).
- [10] R. Evans, D. Greenwood and P. Logel *Phys. Lett.*, A35 (1971), 57.
- [11] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.*, 134 (1964), A970.
- [12] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, (1980).
- [13] S. R. Nagel, J. Vassillon and P. M. Hon, *Phys. Rev.*, B17 (1978), 462.
- [14] D. Brown and S. Fairbairn, *Phys. Stat. Solids*, B93 (1979), 617.
- [15] O. Dreirach, R. Enarns and H.J. Günthrod *J. Phys.*, F2 (1972), 709.
- [16] S. Barta and R. Darwy *Acta. Phys. Slov.*, 28 (1978), 315.
- [17] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, London, New York, Melbourne, (1979).
- [18] J. M. Ziman, *Electron and Phonons* Cambridge University Press, Zondon, (1960).

RESISTIVITY OF METALLIC GLASS CuTi

CAO ZHONG-SHENG ZHAO ZHONG-XIAN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

FENG BEN-ZHENG

(*Institute of Noble Metals, Kunming*)

ABSTRACT

We choose the typical metallic glass $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x$ alloys with two concentrations ($x=0.300$ and $x=0.325$) made by melt-spinning technique as the sample. The X-ray diffraction, DTA and DSC analyses show that the samples exhibit typical amorphous characteristics. In the wide temperature range 2—700 K, the resistivity is in accordance with Mooij rule. Based on the Nagel nearly free electron model, Mott s-d scattering model, quasi-particles excitation by disorder configuration model and two-level tunnelling model for the electrical transport properties of amorphous alloys, the results are analysed. The theoretical results in two level tunnelling model agree with the experimental data much better.