

块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 低温电阻的研究^{*}

佟存柱^{1,2)} 郑 萍²⁾ 白海洋²⁾ 陈兆甲²⁾ 雒建林²⁾ 张 杰^{1,2)} 林德华¹⁾ 汪卫华²⁾

¹⁾ 重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2001 年 9 月 5 日收到 2001 年 11 月 19 日收到修改稿)

对新型块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 的低温电阻进行了研究,并用理论模型分析了不同温度区间电阻与温度的关系,由此探讨了此类非晶低温下电子散射机理.由实验数据估算了主要散射机理的贡献.

关键词:金属玻璃,电阻

PACC:6140D,7251C

1. 引言

近年来,亚稳态材料领域取得了突破性进展.相继发现了具有优越非晶形成能力的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be ^[1]和 Pd-Ni-Cu-P ^[2]合金体系.非晶态金属合金是一种亚稳态固体材料^[3],它在结构上表现为原子排列的长程无序,而又具有多种短程有序,所以可以通过这种材料来研究原子无序对电子输运特性、热特性^[4]以及磁特性^[5]的影响.非晶态金属合金的特点是具有较高的传导电子浓度($10^{22}/\text{cm}^3$),但与典型的晶态金属合金相比,又具有截然不同的电子输运特性和热特性,电阻率^[6-9]、热电势^[10]、霍尔效应^[11]以及低温比热^[12,13]等实验结果都表明了这一点,例如,非晶态合金的电阻率比晶态材料要大 10—100 倍,电阻温度系数(TCR)较小,且有正有负.一般非晶态金属合金的电子平均自由程很小^[6],小于 1nm,而普通的晶态金属材料为 10—100nm^[14],这被认为是导致非晶态独特电阻特性的主要原因.由于电子平均自由程很小,玻尔兹曼输运方程不再适用,可能存在局域电子态,但仍有一些模型和理论用于解释简单非晶体系的电子输运特性和热特性^[7].本文研究的块体非晶态合金 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 是由块体非晶态 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 进行对角元素替换而发现的.其非晶形成能力略低于 Zr-Ti-Cu-Ni-Be ,临界冷却速率为 1.1K/s ^[15],具有更好的热稳定性,差示扫描量热仪

(DSC)测得 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 玻璃转变温度 T_g 约为 658K ^[15].本文报道了 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 非晶态样品的低温电阻实验研究,并采用相应理论对实验数据进行了分析,探讨了低温下电子的散射机理.

2. 实验方法

将纯度为 99.999% 的 Zr 和 99.99% 的 Nb, Cu, Fe, Be 按所需要的原子精确配比配好后在电弧炉中熔炼,使之均匀混合,冷却后得到铸锭.将铸锭粉碎放置于石英玻璃管里,高真空(10^{-3}Pa)封存,在炉中使铸锭重熔,然后水淬,获得块体柱状 Zr-Nb-Cu-Fe-Be 非晶态样品(直径 $\phi = 8\text{mm}$,长为 10cm).在制备的每一个环节,精确测定样品的重量,样品的损失小于 0.1%.沿非晶棒材轴线切一 $10.5\text{mm} \times 8\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的小板,将小板切成长条,并在室温下磨削成 $10\text{mm} \times 0.1\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 的细条,进行 X 射线衍射(XRD)实验和低温电阻实验.XRD 是在 MI8AHF X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 辐射)上进行的,以确定样品的非晶态结构特性.样品电阻测量采用传统的四端引线法,从 4.2K 测至 294K,电极由银胶粘接,测量电流由 KEITHLEY 220 恒流源提供,电压由 KEITHLEY 2002 数字电压表读入,经接口由计算机自动采集数据,温度每变化 0.3K 进行一次数据采集,温度误差控制在 $\pm 0.1\text{K}$.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50171075)、国家自然科学基金重大项目(批准号:50031010)和国家杰出青年基金(批准号:59925101)资助的课题.

3. 实验结果与讨论

图 1 为水淬所得 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 合金的 XRD 图.如图 1 所示,可看到唯一的漫散的强峰和较弱的漫散的次强峰,这是典型的玻璃态金属 XRD 花样.由此 XRD 花样确定水淬所制得 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 合金为非晶态合金.

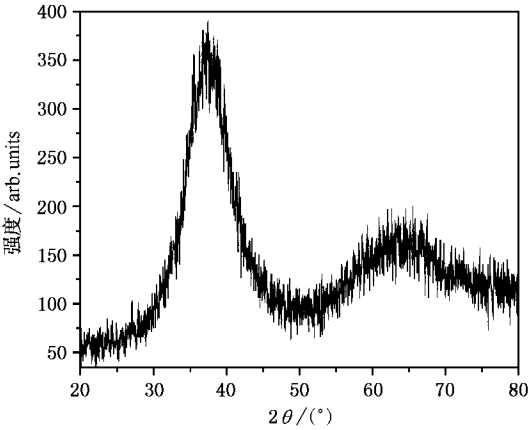


图 1 金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 的 XRD 图

图 2 为非晶态 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 样品的电阻随温度变化曲线.如图 2 所示,电阻随温度的升高而降低,总的变化值 $[r(4.5\text{K}) - r(294\text{K})]/r(294\text{K})$ 为 3.82%,电阻温度系数定义为 $\text{TCR} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{r} \frac{dr}{dT}$,实验测得其数量级为 $10^{-5} - 10^{-4} \text{K}^{-1}$,在整个温度区间始终为负值.

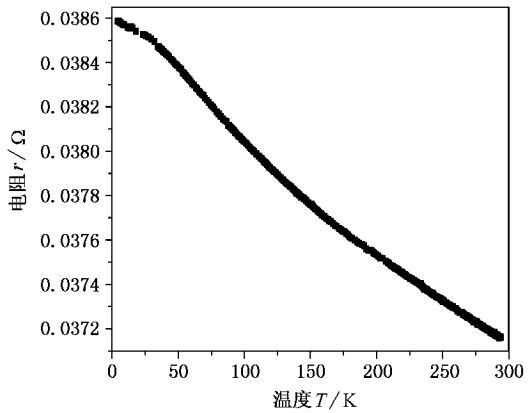


图 2 金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 电阻 r 随温度 T 变化曲线

图 3 为电阻对温度的一阶导数与温度的关系,由图 3 可以看出,有两个特征温度,75K 和 200K,在

这两个温度附近电阻对温度的导数开始发生大的变化.在 75K 附近出现一个明显的极小值.图 4 为 $T < 50\text{K}$ 区间电阻与 T^2 关系.如图 4 所示,15 至 50K 温度区间,电阻与 T^2 呈线性关系,斜率为负.图 5 为 $T < 15\text{K}$ 区间电阻与 $\ln T$ 关系,可以看出 15K 以下电阻与 $-\ln T$ 成比例.50 到 100K 是一个转变过程,电阻对温度的一阶导数与温度关系由负线性向正线性转变,相应的电阻中的 T^2 项系数由负变为正.100 至 200K 区间,由图 3 可以看出,电阻对温度的导数与温度近似呈线性,斜率为正,但截据为一有限负值,表明电阻率由温度 T 的负一次方项和正二次方项加常数项组成,图 6 为 $(r - r_{03})/T$ 与 T 的关系,二者的线性关系也正说明这一点, r_{03} 代表 0K 时的电阻值.图 7 为 200—294K 区间电阻与温度 T 关系,可见在这段区间电阻与温度 T 为线性关系.

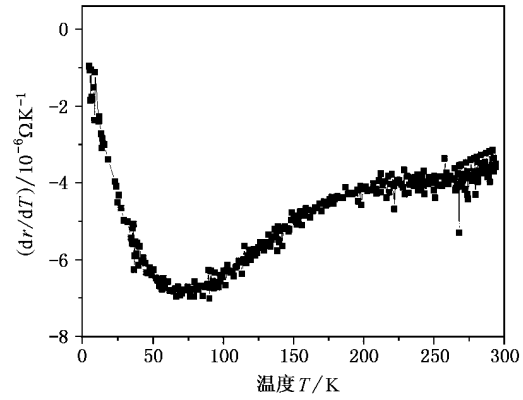


图 3 金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 电阻 r 对温度一阶导数随温度 T 变化曲线

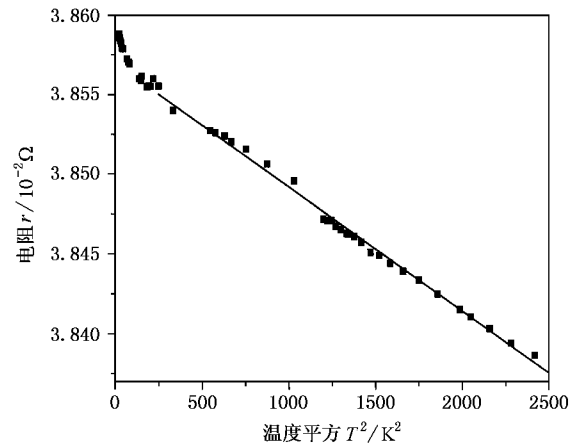


图 4 $T < 50\text{K}$ 温度区间电阻 r 与 T^2 关系 ——为线性拟合线

传统的非晶^[16]在温度 $T < 20\text{K}$ 时,电阻率 $\rho \propto \pm \ln T$ $20\text{K} < T < 80\text{K}$, $\rho \propto \pm T^2$; $T > 80\text{K}$, $\rho \propto \pm T$.

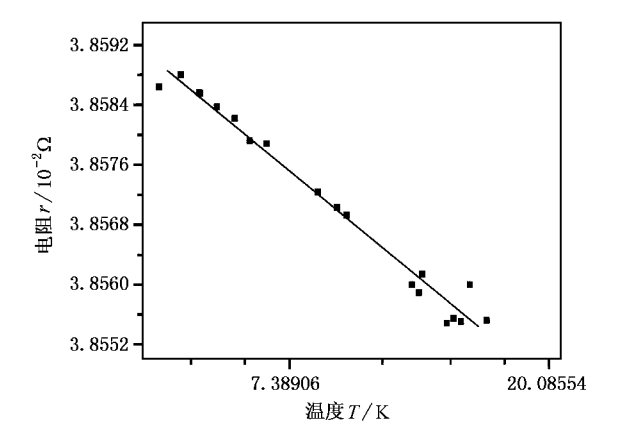


图 5 $T < 15\text{K}$ 温度区间电阻 r 与 $\ln T$ 关系

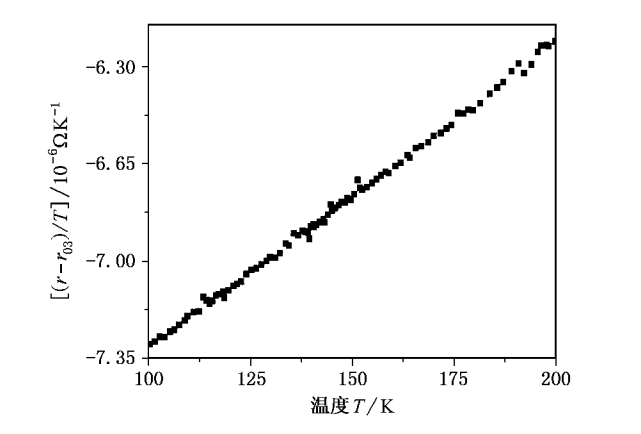


图 6 100—200K 温度区间 $(r - r_{03})/T$ 与温度 T 的关系

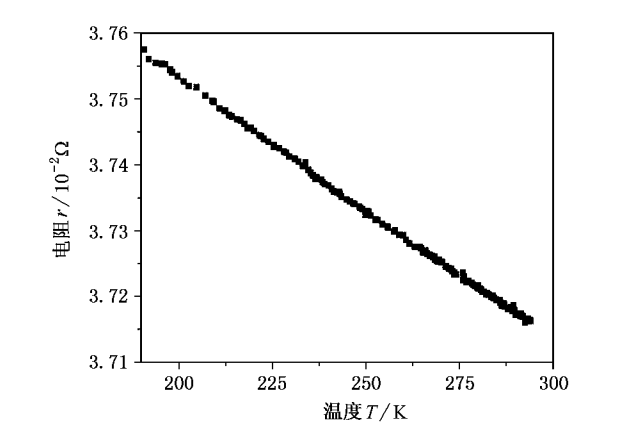


图 7 200—294K 温度区间电阻 r 与温度 T 的关系

综合以上分析,我们发现块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 低温电阻特性大致与传统非晶低温电阻特性相一致,具有如下电阻率与温度关系:

$$r = r_{01}(1 - a\ln T), \quad 4.5\text{K} < T < 15\text{K},$$
$$r = r_{02}(1 - bT^2), \quad 15\text{K} < T < 50\text{K},$$

过渡区 $50\text{K} < T < 100\text{K}$,
$$r = r_{03}(1 - cT + dT^2), \quad 100\text{K} < T < 200\text{K},$$
$$r = r_{04}(1 - eT), \quad 200\text{K} < T < 294\text{K},$$
其中 r 代表电阻, r_{0i} (i 从 1 至 4) 为 0K 对应的电阻值,所有系数均为正值.由实验数据拟合得到各参数列于表 1.

表 1 数据拟合结果				
$a/10^{-4}$	$b/10^{-6}\text{K}^{-2}$	$c/10^{-4}\text{K}^{-1}$	$d/10^{-6}\text{K}^{-2}$	$e/10^{-4}\text{K}^{-1}$
7.37	2.00	2.16	0.278	1.04
$r_{01}/10^{-2}\Omega$	$r_{02}/10^{-2}\Omega$	$r_{03}/10^{-2}\Omega$	$r_{04}/10^{-2}\Omega$	
3.863	3.857	3.8775	3.834	

通过对实验数据的拟合及现有非晶电子散射机理的分析,我们认为有以下几种散射机理最可能发生在金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 中:局域自旋涨落 (LSF)^[17–21]、电声子散射^[17, 22, 23]、双能级散射 (TLS)^[24, 25].

局域自旋涨落模型认为在稀释合金中,局域的虚 d 能级和与其有关的自旋涨落是造成负 TCR 的原因.局域自旋涨落是电子与空穴之间发生的多次重复散射,其中空穴位于杂质位置,且自旋方向与电子的相反^[18].局域自旋涨落对电阻率的贡献^[14]具有如下关系:

$$\rho_{\text{LSF}} = \rho(0) \left[1 - \frac{1}{3} \pi^2 a k_{\text{B}} T_{\text{s}} \left(\frac{T}{T_{\text{s}}} \right)^2 \right]$$

(低温下,一般是 $T < 100\text{K}$), (1)

$$\rho_{\text{LSE}} = \rho(0) \left[1 - \frac{1}{2} \pi a k_{\text{B}} T_{\text{s}} \frac{T}{T_{\text{s}}} \right]$$

($T > 0.2 T_{\text{s}}$), (2)

T_{s} 约为 10^2K ,为自旋涨落温度, a 约为 $10^{19}/\text{J}$,为 $T = T_{\text{s}}$ 时对应的虚束缚态能量密度^[26], T^2 到 T 的转变多发生在 $0.2\text{—}0.6T_{\text{s}}$ 区间,临界转变温度 T_{c} 约为 $0.4T_{\text{s}}$ ^[18]. $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 中含有 8at% 的 Fe,可能发生局域自旋涨落.由图 3 可以看出有一个明显的转变过程,发生在 75K 附近,这一过程可以解释为局域自旋对电阻的贡献由 T^2 到 T 的转变.

众所周知,低温下,晶体中电声子散射会产生 T^5 项贡献,但在无序体系却可能引起 T^2 项贡献^[18, 22, 23],而且其与温度变化有如下关系^[22]:

$$\rho_{\text{ep}} = \rho(0) [1 + c_{\text{ep}} T^2] \quad (T < \theta_{\text{D}}),$$
$$\rho_{\text{ep}} = \rho(0) [1 + d_{\text{ep}} T] \quad (T > \theta_{\text{D}}),$$

其中 θ_{D} 为德拜温度,所有系数均为正数.在 $100\text{K} < T < 200\text{K}$ 区间,电阻的正的 T^2 项贡献只可能来自

于电声相互作用,可能有人认为电子与电子相互作用也会产生正的 T^2 项贡献,但只有 Umklapp 过程才会如此,这一过程是不会发生在非晶固体中的^[27].

双能级散射^[24, 25]得出在很低温度下电阻率与温度 T 存在 $-\ln T$ 关系,这可以作为我们实验中所观察到的 $-\ln T$ 项电阻贡献的解释.双能级散射是非晶中的一种典型激发,尤其是在锆基非晶^[28]中.在无序固体中存在无序的小原子团,如果具有两个平衡位置,且电子可以在它们之间发生隧道效应,这就构成双能级系统.双能级态会对传导电子产生散射,从而对电阻产生贡献,理论计算^[25]其值与 $-\ln T$ 成比例,系数量为 10^{-4} ^[24, 25],且激发温度一般在 10K 左右^[25].在非晶 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 这样复杂无序的系统,完全可能发生双能级散射.从实验数据来看,实验测得的 $-\ln T$ 项系数 7.37×10^{-4} 的量级与理论值相当,而激发温度约为 15K.

综合以上各模型理论的分析,我们对 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 低温电阻作出解释. $T < 15\text{K}$ 的 $-\ln T$ 贡献可能是由于双能级散射所致, $15\text{K} < T < 50\text{K}$ 区间电阻的贡献主要来自局域自旋涨落和电声相互作用的贡献,二者的贡献都与 T^2 成比例,只是正负不同,也有存在 Mott s-d 电子散射^[29-31]的可能, Mott s-d 电子散射会对电阻产生 $-T^2$ 贡献,但只有在 d 带近满,费米能级 E_F 很接近带顶 E_0 时才会很强^[29-31].因为随温度升高,费米能级 E_F 会降低,所以在接近 0K 时 Mott s-d 电子散射应最强,但我们实验中在 15K 以下并未观测到 $-T^2$ 关系,故如果存在此种散射,则其贡献也应很小,因此它的存在与否不大影响计算局域自旋的贡献. $50\text{K} < T < 100\text{K}$ 区间,局域自旋的贡献正由 $-T^2$ 向 $-T$ 转变. $100\text{K} < T < 200\text{K}$ 区间电阻的正的 T^2 项贡献只可能来自于电声相互作用,电阻的线性项则来源于局域自旋涨落, 200K 左右电声散射贡献开始转变成线性.在高温段 $200\text{K} < T < 294\text{K}$ 的线性行为是由局域自旋涨落和电声相互作用所致,这时二者的贡献均与温度呈线性.以此拟合实验数据,得到局域自旋涨落和电声散射的贡献分别为

$$\text{平方项系数 } b_{\text{LSF}} = -2.29 \times 10^{-6} \text{K}^{-2},$$

$$c_{\text{ep}} = 2.78 \times 10^{-7} \text{K}^{-2},$$

$$\text{线性项系数 } e_{\text{LSF}} = -2.16 \times 10^{-4} \text{K}^{-1},$$

$$d_{\text{ep}} = 1.12 \times 10^{-4} \text{K}^{-1},$$

这里得到的 c_{ep} 和 d_{ep} 与在其他非晶^[22]中得到的结果在数量级上相一致.由方程 (1) 和 (2) 可得

$$T_s = \frac{2\pi}{3} \frac{e_{\text{LSF}}}{b_{\text{LSF}}},$$

计算得 $T_s = 197.5\text{K}$, $a = 9.96 \times 10^{18} \text{J}^{-1}$, 二者的数量级与其他实验^[17]所得结果相一致, T_c 约为 $0.4T_s$, 等于 79K, 与实验观测到的转变温度约为 75K 符合得很好,转变应该发生在 40 至 118K 区间,这与图 3 所示情形相符.在块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 中存在电声作用,其贡献约为 T^2 ,依据准气体模型可知这要求声波的波长 $\lambda \gg L$ ^[20], L 为标度参数, L 约为 $\hbar s / k_B T_c$. 弹性波波速 s 约为 $3 \times 10^5 \text{cm/s}$, T_c 约为 79K, 得到 L 约为 0.3nm, 这意味着低温下在此非晶中所激发的声波当中,长波即低频声子应占多数,存在声子软化现象,块体金属玻璃 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 中存在这一现象^[12, 13, 32].

进一步的实验,如热电势、低温比热、磁测量等实验将会对分析金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 低温下电子散射提供更多的信息.

4. 结 论

1. 本文测量了块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 从 4.5 至 294K 区间的电阻,发现整个温度区间电阻温度系数始终为负,相对于晶态金属合金,电阻变化较小,仅为 3.82%.

2. 一些适用于简单非晶系统的模型理论可以用于解释块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 中的电子散射.其中包括局域自旋涨落散射理论、电声子散射、双能级散射.

3. 块体金属玻璃 $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ 低温下主要的散射机理是局域自旋涨落和电声子散射,局域自旋涨落 $-T^2$ 到 $-T$ 贡献的临界转变温度为 75K. 电声子散射的 T^2 贡献表明存在声子软化.

[1] Peker A and Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342

[2] Zhang T, Inoue A and Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005

[3] Wang W H, Bai H Y and Wang W K 1998 *Acta Phys. Sin.* **47**

114X [in Chinese] 汪卫华、白海洋、王文魁 1998 物理学报 **47**

1149]

[4] Sun J W *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1988 [in Chinese] 孙剑威等 2000 物理学报 **49** 1988]

[5] Xiao S H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 288 [in Chinese] 肖素红等 2000 物理学报 **49** 288]

[6] Mooij J H 1973 *Phys. Stat. Sol. A* **17** 521

[7] Boucher B K 1972 *J. Non-Cryst. Sol.* **7** 277

[8] Szofran F R *et al* 1976 *Phys. Rev. B* **14** 2160

[9] Shen B G *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 4661

[10] Rmbüster H and Naugle D G 1981 *Sol. Stat. Commun.* **39** 675

[11] Mizutani U and Yoshida T 1982 *J. Phys. F* **12** 2331

[12] Bai H Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2697

[13] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 [in Chinese] 张杰等 2001 物理学报 **50** 1747]

[14] Mott N F and Gurney R W 1959 *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Beijing :Science Press) p 121 [in Chinese] 莫特 N F, 格尼 R W 1959 离子晶体中的电子过程(北京 :科学出版社)第 121 页]

[15] Zhang Y *et al* 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1432

[16] Wang Y H and Yang Y S 1989 *Amorphous Alloys* (Beijing :Publishing House of Metallurgical Industry) p 298 [in Chinese] 王一禾、杨膺善 1989 非晶态合金(北京 :冶金工业出版社)第 298 页]

[17] Hasegawa R 1972 *Phys. Lett.* **38A** 5

[18] River N and Zuckermann M J 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 904

[19] Caplin A D and Rizzuto C 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 746

[20] Hasegawa R 1971 *Phys. Lett.* **36A** 425

[21] Babić E *et al* 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27** 805

[22] Babu P D *et al* 1999 *Int. J. Mod. Phys. B* **13** 141

[23] Gurvitch M 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 647

[24] Cochran R W *et al* 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 670

[25] Vldar K and Zawadowski A 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1564 ,1582 ,1596

[26] Kaiser A B and Doniach S 1970 *Int. J. Magnetism* **1** 11

[27] Ziman J M 1960 *Electrons and Phonons*(London :Oxford University Press)pp 248—256

[28] Eisenmenger W , Laßmann K and Döttinger S 1984 *Phonon Scattering in Condensed Matter* p 410—415

[29] Luborsky F E 1989 *Amorphous Metallic Alloys* (Beijing :Publishing House of Metallurgical Industry) p550 (in Chinese) [卢博斯基 F E 1989 非晶态金属合金 (北京 :冶金工业出版社)第 550 页]

[30] Mott N F 1972 *Phil. Mag.* **26** 1249

[31] Mott N F 1964 *Adv. Phys.* **13** 325

[32] Wang W H *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 25

The study on the electrical resistance of bulk metallic glass $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$ at low temperatures^{*}

Tong Cun-Zhu^{1 2)} Zheng Ping²⁾ Bai Hai-Yang²⁾ Chen Zhao-Jia²⁾ Luo Jian-Lin²⁾
Zhang Jie^{1 2)} Lin De-Hua¹⁾ Wang Wei-Hua²⁾

¹⁾(Department of Applied Physics ,Chongqing University ,Chongqing 400044 ,China)
²⁾(Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)
(Received 5 September 2001 ; revised manuscript received 19 November 2001)

Abstract

In this paper , we study the electrical resistance of bulk metallic glass $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$ at low temperatures , and analyze the relation between resistance and temperature in different temperature ranges based on existing theories , permit identification of the dominant mechanisms of electrical transport . The contributions of dominant mechanisms are calculated according to the experiment data .

Keywords : bulk metallic glass , resistance
PACC : 6140D , 7251C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50171075) ,the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50031010) and the Founds for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59925101) .