

Особенности механизмов рассеяния носителей заряда в сплавах Co—Cr при высоких температурах

© А.Д. Ивлиев, Ю.В. Глаголева

Российский государственный профессионально-педагогический университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: ad_i@r66.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2010 г.)

Исследуются температурные зависимости и концентрационные зависимости электросопротивления ρ и температуропроводности a сплавов системы Co—Cr при температурах 400–1600 К. Показано, что по мере роста температуры особенности кинетических свойств этих сплавов определяются в основном рассеянием носителей на фонах, а характер политерм и концентрационных зависимостей определяется многополосным механизмом рассеяния.

1. Введение

Материалы на основе кобальта являются перспективными для многих отраслей техники. Однако их широкое практическое применение невозможно из-за недостатка сведений о поведении тепловых и кинетических свойств в широком интервале температур. Недостаток такой экспериментальной информации является основным препятствием на пути выяснения особенностей физических процессов, протекающих в этих сплавах. Недавно была опубликована работа [1], в которой были представлены результаты экспериментальных исследований удельного электросопротивления и температуропроводности сплавов системы кобальт—хром (Co—Cr) при высоких температурах. Области концентраций, соответствующие формированию твердых растворов, позволяют рассмотреть не только температурные, но и концентрационные зависимости физических свойств. Особый интерес к данной системе при этом возникает потому, что в ней реализуются разнообразные физические состояния вещества. В частности, создаются различные кристаллические и магнитные структуры.

В настоящей работе предпринимается попытка обсуждения свойств твердых растворов системы Co—Cr при высоких температурах с целью привлечения внимания исследователей к проблеме оценки роли различных вкладов в процесс рассеяния носителей.

2. Характеристика рассматриваемых материалов

Экспериментально свойства базовых элементов системы — кобальта и хрома — к настоящему времени изучены достаточно подробно. В частности, сведения об их теплофизических характеристиках представлены в многочисленных статьях и монографиях (см., например, справочник [2] и ссылки в нем). И кобальт, и хром относятся к обширной группе переходных металлов. Кобальт принадлежит к восьмой группе Периодической системы элементов Менделеева, а хром — к шестой.

Различие в несколько d -электронов на атом заметным образом сказывается на свойствах этих металлов. Так, хром при температурах ниже 311.5 К является антиферромагнетиком, кобальт при температурах ниже 1394 К — ферромагнетиком (при более высоких температурах оба металла парамагнитны). Анализ политерм физических свойств показывает, что в хrome уровень химического потенциала расположен вблизи минимума плотности электронных состояний, а в кобальте — вдали от него. Неодинаковы и кристаллические структуры твердых кобальта и хрома. Так, кобальт при температурах ниже 700 К обладает гексагональной плотноупакованной (hcp) решеткой (ϵ -фаза), а при более высоких температурах — гранецентрированной кубической (fcc) решеткой (γ -фаза). Твердый хром во всем интервале температур имеет объемно центрированную кубическую (bcc) решетку (α -фаза). Температуры Дебая T_D составляют [2] для кобальта 452 К, а для хрома — 598 К.

Отмеченные различия, а также многие другие являются причиной того, что в сплавах эти вещества проявляют ограниченную растворимость. Образованию растворов способствует то, что для этих металлов выполняется [3] размерный критерий (максимальное различие атомных радиусов составляет 2.4%); кроме того, они обладают близкой электроотрицательностью (1.7 и 1.6 для кобальта и хрома соответственно), что является благоприятным фактором для образования взаимных растворов.

Фазовая диаграмма системы кобальт—хром [4], представленная на рис. 1, достаточно сложна и во многих деталях еще не установлена (на диаграмме обозначены: γ^p и ϵ^p — твердые растворы на основе γ - и ϵ -модификаций Co с парамагнитными свойствами, γ^f — твердые растворы на основе γ -модификации Co с ферромагнитными свойствами, МРТ — линия магнитного фазового превращения).

Как отмечалось в работе [1], из этой диаграммы можно заключить, что при средних температурах область растворимости хрома в кобальте существенно больше области растворимости кобальта в хrome. Вблизи температуры плавления кобальт растворяет до 39 at.%

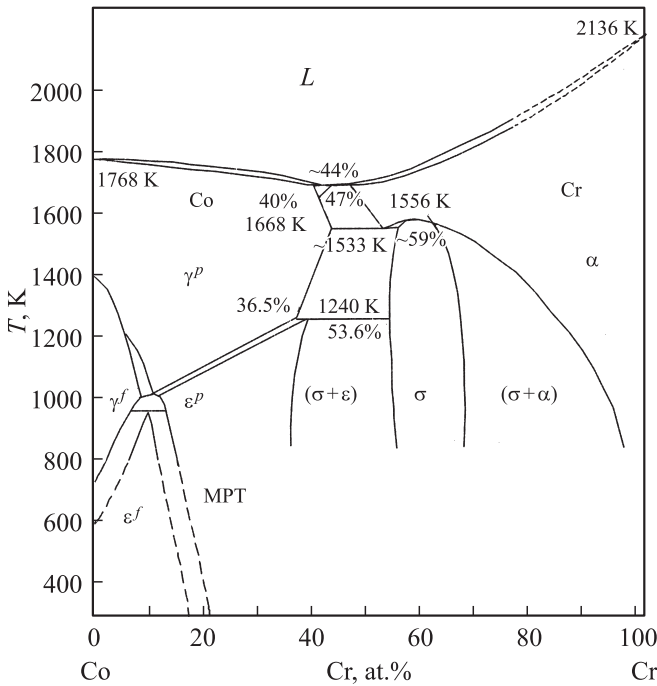


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Co–Cr [4].

хрома, образуя твердый раствор с fcc-решеткой (γ -фаза). Хром, растворенный в кобальте, снижает температуру ферромагнитного фазового превращения и повышает температуру полиморфного ϵ – γ -превращения. Температура эвтектики ($L \leftrightarrow \alpha + \gamma$) имеет значение 1668 K.

По данным работы [5] промежуточная σ -фаза имеет тетрагональную решетку с отношением $c/a = 0.519$ и содержит 16 атомов хрома и 14 атомов кобальта в элементарной ячейке, что соответствует 53.34 at.% Cr. Фаза σ может рассматриваться как особая, специфическая область сплавов Co–Cr. Ее свойства в настоящей работе мы изучать не будем.

3. Характеристика рассматриваемых моделей

При высоких температурах в сплавах обычно считаются существенными три механизма рассеяния носителей — примесное, фононное и магнитное. В соответствии с правилом Маттиссена [6] для удельного электросопротивления запишем

$$\rho(T) = \rho_R(T) + \rho_L(T) + \rho_M(T), \quad (1)$$

где $\rho_R(T)$ — вклад в электросопротивление, обусловленный рассеянием носителей на примесях, $\rho_L(T)$ — на колебаниях решетки (фононный вклад), $\rho_M(T)$ — на магнитных неоднородностях, T — температура.

Характер температурных зависимостей ρ для рассматриваемых сплавов [1] позволяет утверждать, что процессы рассеяния носителей связаны с межполосными переходами электронов, поскольку одноосная модель [6]

не позволяет получить те типы температурных зависимостей, которые наблюдаются на опыте.

Процессы многополосного рассеяния проще всего рассмотреть в рамках двухполосного приближения [6] (т.е. в рамках sd -модели Мотта). Не вдаваясь в детали, можно отметить, что существование двух типов коллективизированных электронов с различными эффективными массами позволяет в первом приближении рассматривать легкие (s -электроны) как носители заряда, обеспечивающие проводимость. Высокая плотность состояний тяжелых d -электронов является причиной того, что при рассеянии s -электроны с большой вероятностью оказываются в d -полосе, их эффективная масса увеличивается и таким образом снижается подвижность. Это приводит к значительному увеличению сопротивления по сравнению с однополосной моделью.

По оценке Займана [6] возрастание сопротивления пропорционально отношению плотностей состояний d -электронов N_d и s -электронов N_s , вычисленных при энергии, равной химическому потенциалу электронов η . Таким образом, по аналогии с [7] запишем

$$\rho(T) = [\rho_R^* + \rho_L^*(T) + \rho_M^*(T)]N_d(\eta)/N_s(\eta), \quad (2)$$

где ρ_R^* , ρ_L^* , ρ_M^* — соответствующие вклады в электросопротивление, рассчитанные в рамках однополосной модели. Отношение $N_d(\eta)/N_s(\eta)$, как показывают теория и опыт, изменяется с ростом температуры, благодаря чему все компоненты $\rho(T)$ приобретают специфические температурные зависимости.

Все составляющие удельного электросопротивления и плотности состояний являются не только функциями температуры, но и функциями концентрации компонентов. В экспериментальной физике рассматриваются не только температурные, но и концентрационные зависимости при условии $T = \text{const}$. Для анализа концентрационных зависимостей вместо (2) получим

$$\rho(c) = [\rho_R^*(c) + \rho_L^*(c) + \rho_M^*(c)]N_d(\eta)/N_s(\eta), \quad (2a)$$

где c — концентрация хрома.

Примесная и фононная составляющие в рамках sd -модели рассмотрены в работах [8,9], где показано, что примесное электросопротивление $\rho_R(c)$ определяется не только дефектностью решетки, достигающей максимума при $c = 50 \text{ at.}\%$ (правило Нордгейма [6]), но и концентрационным изменением плотности состояний d -электронов. Фононный компонент ρ_L также определяется не только параметрами кристаллической структуры и концентрацией электронов проводимости сплава, но и температурой и плотностью состояний d -электронов.

Среди записанных выше составляющих полного электросопротивления наиболее сложным для анализа представляется магнитный вклад ρ_M . Несмотря на значительное количество работ, посвященных этому важному вопросу, до сих пор не выяснена точно не только величина сопротивления, но и характер температурной зависимости, особенно вблизи температуры Кюри T_C и в парамагнитной фазе (см., например, [10–12]).

Обычно формулы (2) и (2а) используют для описания удельного электросопротивления веществ, обладающих магнитным порядком. Для парамагнитных материалов вклад ρ_M обычно считается малым, и им пренебрегают. Благодаря этому для парамагнитного состояния вместо (2) и (2а) запишем

$$\rho(T) \approx [\rho_R^*(T) + \rho_L^*(T)]N_d(\eta)/N_s(\eta), \quad (3)$$

$$\rho(c) \approx [\rho_R^*(c) + \rho_L^*(c)]N_d(\eta)/N_s(\eta). \quad (3a)$$

Следовательно, переход от магнито-упорядоченного состояния вещества к парамагнитной фазе сопровождается потерей одного из компонентов рассеяния.

4. Анализ экспериментальных результатов

Рассмотрим в рамках данной модели свойства твердых растворов сплавов кобальт–хром. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов Co–Cr [1] показаны на рис. 2 (на рис. 2,а показаны свойства сплавов с содержанием хрома не более 37 at.%, а на рис. 2,б представлены зависимости $\rho(T)$ для сплавов с содержанием хрома не менее 80 at.%). Сведения об электросопротивлении чистых кобальта и хрома заимствованы из работы [2]. В первой группе этих сплавов — растворах хрома в кобальте (рис. 2,а) — изменение электросопротивления с температурой происходит подобно кобальту, а во второй — растворах кобальта в хrome (рис. 2,б) — подобно хрому. Характерно, что

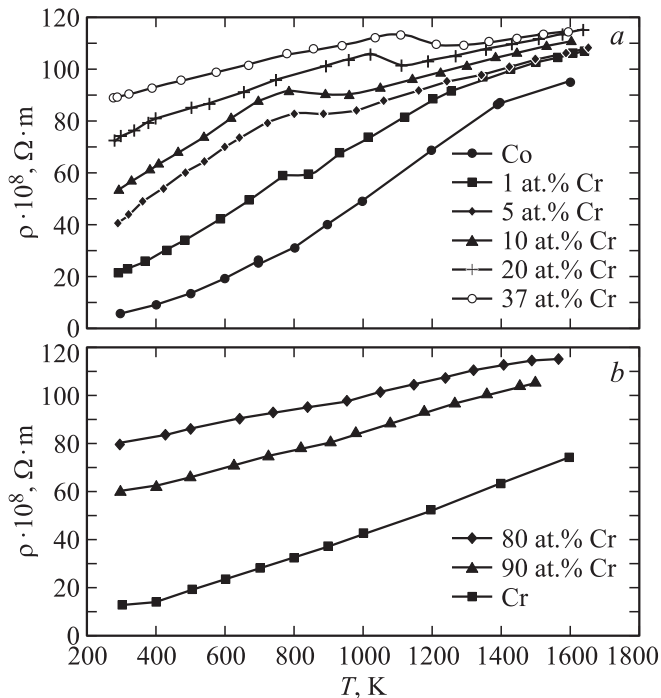


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов Co–Cr [1] и чистых Co и Cr [2].

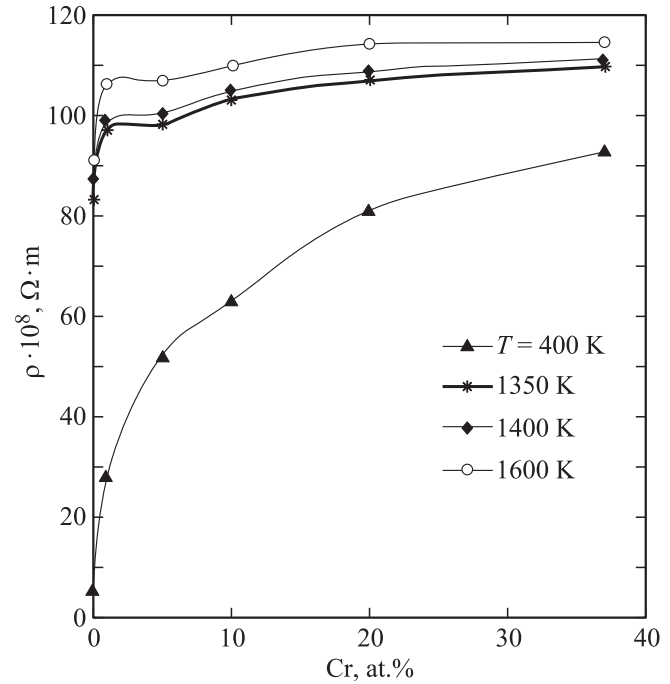


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы Co–Cr с содержанием Cr до 37 at.% при различных температурах.

в первой группе подобие сохраняется для всех концентраций компонентов вне зависимости от того, пребывает ли данный сплав в ферромагнитном состоянии или нет.

Представляет интерес изучение концентрационных зависимостей. В первой группе сплавов можно выделить температуру 1600 К, для которой все сплавы парамагнитны и имеют fcc-кристаллическую структуру (т.е. при температуре 1600 К завершились магнитные, и структурные превращения; сплавы однородны). Данная зависимость должна описываться уравнением (3а) и иметь характер кривой Нордгейма [6] при отсутствии влияния концентрационного изменения плотности состояний. В целом, такой тип зависимости и наблюдается (рис. 3).

При переходе к более низким температурам можно было бы ожидать „включения“ магнитного вклада, который внесет искажение в концентрационную зависимость, т.е. отклонение от правила Нордгейма в ферромагнитной области концентраций. Данные для 1400 К (чуть выше температуры Кюри чистого кобальта) и для 1350 К (чуть ниже температуры Кюри) показывают, что концентрационные кривые аналогичны той, которая соответствует 1600 К. Таким образом, магнитный вклад в удельное электросопротивление сплавов Co–Cr вблизи T_C незаметен (имеет незначительную величину), хотя в соответствии с существующими моделями величина этого вклада вблизи температуры Кюри должна быть наибольшей. Отметим, что область концентраций с малыми добавками хрома исследована в работе [1] достаточно подробно, что позволяет считать данный вывод обоснованным.

При снижении температуры уменьшается роль магнитного рассеяния. Тем не менее представляет интерес изучение поведения концентрационной зависимости удельного электросопротивления и при пониженных температурах. В частности, при температуре 400 К сплавы с концентрацией хрома ниже 20 at.% находятся в ферромагнитной фазе (рис. 1), а сплавы с большими концентрациями — в парамагнитной, и для них, видимо, магнитное рассеяние не столь существенно. Соответствующая концентрационная зависимость, представленная на рис. 3, свидетельствует о том, что и для данной температуры правило Нордгейма справедливо. Заметных скачков зависимость $\rho(c)$ вблизи концентрации 20 at.% не обнаруживает.

Таким образом, существенного влияния магнитного электросопротивления на зависимости $\rho(c)$ в сплавах Co–Cr нет. В рассматриваемых сплавах не обнаруживается скачок удельного электросопротивления при переходе от модели (2a) к модели (3a). Это позволяет утверждать, что основными причинами концентрационного изменения удельного электросопротивления являются изменения дефектности кристалла и плотности состояний.

Дадим приблизительную оценку величины изменения плотности состояний коллективизированных электронов. Можно предположить, что соотношения между примесными $\rho_R(c)$ и фоновыми составляющими $\rho_L(c)$, обусловленные неодинаковостью значений параметров кристаллических структур и концентрации s -электронов проводимости, являются неизменными для всего диапазона рассматриваемых температур (при этом мы пренебрегаем и сравнительно небольшими изменениями ρ , обусловленными протеканием структурных превращений). Тогда температурные изменения этих составляющих связаны в основном с влиянием процессов изменений плотностей состояний d -электронов. Изменение величины электросопротивления в сплавах, где растворителем является кобальт, составляет $83 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ при 400 К и $20 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ при 1600 К. Это указывает на то, что концентрационные изменения плотности состояний d -электронов рассматриваемых сплавов убывают с ростом температуры от 400 до 1600 К примерно в 4 раза.

Политермы температуропроводности $a(T)$ твердых растворов хрома в кобальте показаны на рис. 4, *a, b*. На этом же рисунке показаны и справочные данные для чистого кобальта [2]. Температуропроводность по определению [2] есть отношение теплопроводности вещества к его объемной теплоемкости. Таким образом, в отличие от электросопротивления температуропроводность несет в себе характеристики не только электронной системы, но и решетки. Известно также, что минимум температуропроводности соответствует температуре Кюри [2]. На представленных политермах минимум температуропроводности наблюдается для концентраций хрома 1, 5 и 10 at.%. Это указывает, казалось бы, на существенную роль магнитного рассеяния.

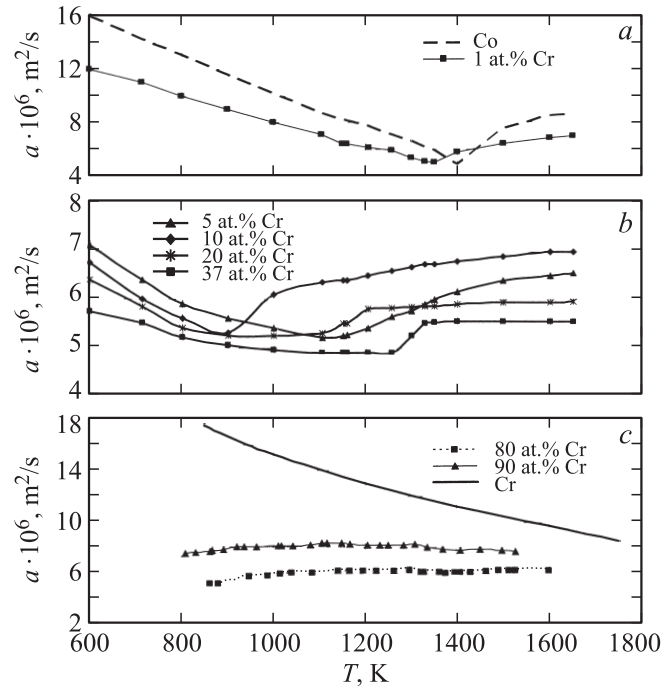


Рис. 4. Температурные зависимости температуропроводности сплавов системы Co–Cr [1] и чистых Co и Cr [2].

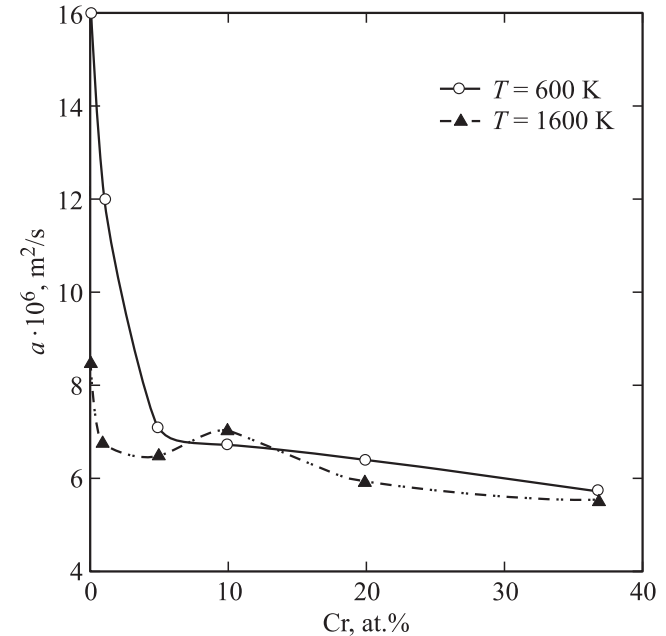


Рис. 5. Концентрационные зависимости температуропроводности сплавов Co–Cr с содержанием Cr до 37 at.% при $T = 600$ и 1600 К.

Тем не менее вдали от температуры Кюри концентрационные зависимости температуропроводности согласуются с правилом Нордгейма (рис. 5). В районе температур Кюри концентрационные зависимости теряют регулярность и корреляцию с удельным электросопротивлением. Возможно, это является свидетельством

того, что вблизи T_C возрастает относительная роль решетки в процессе теплопереноса.

Так же как и на концентрационных зависимостях удельного электросопротивления (рис. 3), рост температуры приводит к различному изменению значений температуропроводности в пределах рассматриваемого диапазона концентраций. Так, для 600 К имеет место трехкратное снижение $a(c)$, а для 1600 К — лишь полуторакратное. Данный результат в рамках модели (2а), (3а) также свидетельствует о снижении концентрационных изменений плотности состояний d -электронов при нагреве сплавов.

Перейдем к рассмотрению свойств растворов кобальта в хrome. Данные растворы во всем изученном диапазоне находятся в парамагнитном состоянии, поэтому роль магнитной составляющей рассеяния представляется малой на фоне примесной и фоновой составляющих. Таким образом, электросопротивление данных сплавов описывается моделью (3), (3а) во всем диапазоне температур.

Химический потенциал хрома расположен вблизи минимума плотности электронных состояний [2], что проявляется в ином (по сравнению с кобальтом) типе зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ (рис. 2, *b*). Некоторый рост плотности состояний d -электронов в окрестности химического потенциала приводит к более сильному нарастанию электросопротивления при нагреве. В результате кривая $\rho(T)$ имеет положительную кривизну. Данная тенденция прослеживается в сплаве с 90 at.% хрома и практически не наблюдается в сплаве с 80 at.% хрома (в последнем случае график $\rho(T)$ прямолинеен). Этот результат указывает на то, что по мере роста концентрации кобальта параметры энергетического спектра электронов приобретают стабильность и с ростом температуры не изменяются. Характер температурной зависимости становится близким к тому, который наблюдается для однополосной модели проводимости [6].

Особенности политерм температуропроводности (рис. 4, *c*) находятся в согласии с данным предположением. Действительно, резкое падение температуропроводности чистого хрома при нагреве свидетельствует об увеличении плотности состояний d -электронов и о малом влиянии решетки на перенос тепла. Однако в сплавах характер зависимости иной — $a(T)$ практически не изменяется с ростом температуры, что является следствием большего влияния теплопроводности решетки. Тем не менее примерное постоянство $a(T)$ и, следовательно, теплопроводности указывает на стабильность электронной структуры.

Таким образом, из анализа температурных зависимостей кинетических характеристик твердых растворов кобальта в хrome следует, что плотность их электронных состояний претерпевает незначительные изменения при нагреве, а рост концентрации кобальта способствует стабилизации параметров электронного спектра.

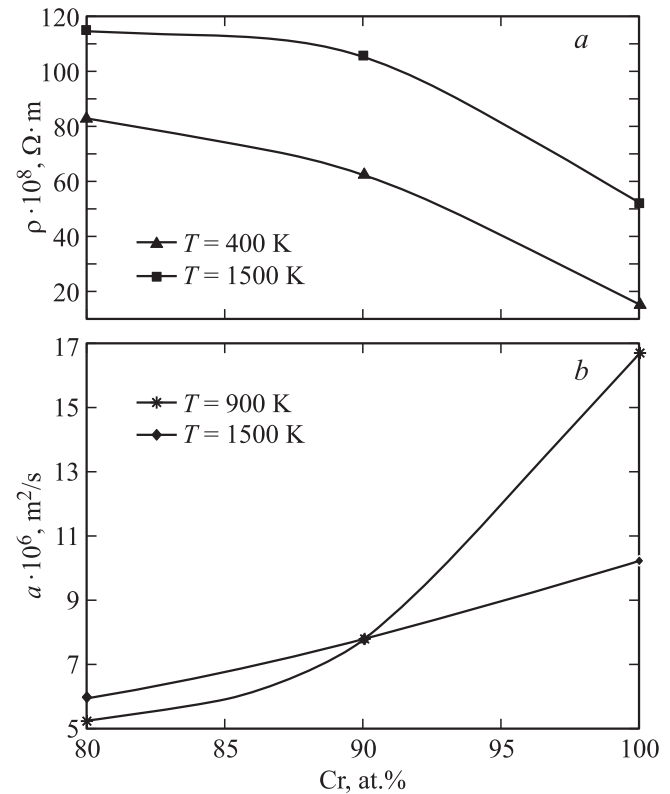


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (*a*) и температуропроводности (*b*) сплавов системы Co–Cr с содержанием Co не более 20 at.% при различных температурах.

Рассмотрим концентрационные зависимости изученных свойств (рис. 6). Их вид в целом соответствует кривой Нордгейма. Растворение в хrome 20 at.% кобальта приводит к увеличению электросопротивления на $70 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ при 400 К и $45 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ при 1500 К (рис. 6, *a*). Причем наибольшее изменение ρ вызывают малые добавки кобальта (менее 10 at.%). Дальнейший рост концентрации кобальта мало влияет на величину удельного электросопротивления. Если рассматривать только сплавы, а не чистый хром, то перепады $\rho(c)$ составляют $20 \cdot 10^{-8}$ и $15 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$.

Данный результат указывает на сравнительно высокую стабильность электронной структуры рассматриваемых сплавов. Иными словами, изменение концентрации кобальта практически не изменяет электронную структуру и влияет только на величину примесного рассеяния.

Концентрационные зависимости температуропроводности (рис. 6, *b*) также свидетельствуют о сравнительной стабильности кинетических характеристик сплавов в отличие от чистого хрома. Значения температуропроводностей данных сплавов практически не зависят от температуры, но отличаются от данных для чистого хрома. Таким образом, растворение кобальта в хrome обеспечивает относительную стабилизацию электронных свойств сплавов.

5. Заключение

Исследование свойств сплавов Co–Cr в области существования твердых растворов показало, что концентрационные зависимости удельного электросопротивления и температуропроводности в диапазоне температур 400–1600 К имеют характерный вид кривых Нордгейма. Отсутствие аномалий на концентрационных зависимостях изученных свойств, обусловленных наличием магнитного рассеяния носителей в кобальте и сплавах на его основе, свидетельствует о сравнительно небольшой величине магнитного вклада в рассеяние. Изменение концентрационных зависимостей, происходящее по мере нагрева сплавов на основе кобальта, обусловлено влиянием температуры и уменьшением плотности состояний *d*-электронов. Концентрационные изменения плотности состояний *d*-электронов рассматриваемых сплавов убывают с ростом температуры от 400 до 1600 К примерно в 4 раза. Сплавы на основе хрома обладают относительно стабильными электронными структурами во всем изученном диапазоне температур.

Авторы выражают благодарность Г.П. Зиновьевой за постоянный интерес к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Ю.В. Глаголева, В.Ф. Полев, В.И. Горбатов, А.Д. Ивлиев, А.А. Куриченко, С.Г. Талуц, И.Г. Коршунов. ФММ **107**, 270 (2009).
- [2] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Металлургия, М. (1989). 384 с.
- [3] Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия, М. (1985). 672 с.
- [4] Диаграммы состояния металлических систем. В. XXXV. Приложение к сводному тому и выпуску „Металловедение и термическая обработка“. М. (1991). С. 113.
- [5] М. Хансен, К. Андерко. Структура бинарных сплавов. Металлургиздат, М. (1962). 608 с.
- [6] Дж. Займан. Электроны и фононы. ИИЛ, М. (1962). 448 с.
- [7] А.Д. Ивлиев. ФММ **75**, 2, 9 (1993).
- [8] Ю.Ю. Циовкин, Л.Ю. Вишнеков, А.Н. Волошинский. ФММ **7**, 48 (1991).
- [9] Ю.Ю. Циовкин, Л.Ю. Вишнеков, А.Н. Волошинский. ФММ **8**, 76 (1991).
- [10] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [11] В.И. Гребенников, Ю.И. Прокопьев. ФММ **60**, 213 (1985).
- [12] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. УрО РАН, Екатеринбург (2004). 472 с.