

ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОБЪЕМНОГО АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_8\text{Hf}_5\text{Nb}_2$

© О.А.Гавренко, Б.А.Мерисов, Т.Н.Михайлова, В.В.Молоканов,
А.В.Сологубенко, Г.Я.Хаджай

Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина
(Поступила в Редакцию 18 июля 1996 г.)

Экспериментально исследованы температурные зависимости теплопроводности и электросопротивления объемного аморфного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_8\text{Hf}_5\text{Nb}_2$ в интервале температур 1.8–240 К. Температурная зависимость электросопротивления хорошо описывается соотношением, учитывающим рассеяние электронов на фонах и двухуровневых системах. Особенности температурной зависимости теплопроводности являются высокая температура «плато» — $T_p \cong \Theta/4 \div \Theta/2$ и линейный рост теплопроводности в области температур выше температуры Дебая Θ . Последнее связывается с переносом тепла возбуждениями, подобными фрактанам во фрактальных сетях.

Новая группа сплавов с высокой стеклообразующей способностью, так называемые объемные аморфные сплавы (ОАС), привлекают внимание исследователей благодаря возможности получения объемных изделий с аморфной структурой традиционными методами литья с использованием низких скоростей охлаждения расплава $10^2 - 10^4$ К/с, например [1,2]. Снижение на 2-3 порядка скорости охлаждения по сравнению с известными аморфными сплавами может приводить к формированию особой структуры ближнего порядка, изменению кинетики процессов структурной релаксации и ряда физических свойств ОАС.

Исключительный интерес представляет исследование процессов переноса и рассеяния тепла для создания теории динамических свойств аморфных систем, особенно в области температур вблизи и выше «плато» теплопроводности. Создание моделей теплопереноса в ОАС необходимо также для разработки режимов охлаждения объемных изделий сложной конфигурации с целью получения однородной аморфной структуры.

1. Образцы и экспериментальные методики

В качестве объекта исследования выбран сплав $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_8\text{Hf}_5\text{Nb}_2$, принадлежащий к группе так называемых объемных аморфных сплавов. Стеклообразующую способность сплава оценивали по максимальной толщине аморфного слоя центральной части конусного слитка, полученного охлаждением расплава в массивной медной изложнице. Она составляла $d_{cr} \approx 3.6$ мм. Кристаллическая структура слитка в отличие от большинства известных составов аморфных сплавов не является

эвтектической. По данным микроструктурного и рентгеноструктурного анализов в тонких сечениях конусного слитка $d = 3.6-5$ mm она состоит из полиэдров соединения $(Zr, Hf)(Ti, Nb, Cu)$ со структурой типа CsCl, в центре которых находятся кристаллы превращенной метастабильной тройной фазы Лавеса $(Zr, Hf)_2(Ti, Nb)_1Cu_3$ типа $MgCu_2$. Эта фаза характеризуется крайней степенью нестабильности и претерпевает распад на смесь фаз типа Zr_7Cu_{10} , Zr_2Cu в момент образования из расплава. Снижение скорости охлаждения слитка (увеличение толщины) сопровождается возрастанием степени распада обеих метастабильных первичных фаз.

По данным ДТА кристаллизация из расплава протекает в узком температурном интервале $813-852^\circ C$ в две стадии равной интенсивности и сопровождается последовательным выделением первичных фаз $(Zr, Hf)_2(Ti, Nb)_1Cu_3$, $(Zr, Hf)(Ti, Nb, Cu)$ и их распадом. Увеличение скорости охлаждения расплава до 10^3 K/s ($d < 3.6$ mm) приводит к наложению предкристаллизационных процессов формирования ближнего порядка кристаллизующихся фаз. При этом резко возрастает время, необходимое для завершения процессов перераспределения компонентов, облегчается перевод сплава в стеклообразное состояние.

Кристаллизация сплава из аморфного состояния при нагреве начинается при температуре $T_x = 461^\circ C$ и протекает в одну стадию. Она сопровождается образованием метастабильной фазы Лавеса $(Zr, Hf)_2(Ti, Nb)_1Cu_3$ и ее распадом на смесь фаз со структурой типа Zr_7Cu_{10} и Zr_2Cu .

Слитки сплава весом 25 g готовили четырехкратным переплавом чистых компонентов (99.8%) в дуговой вакуумной печи на медном поду в атмосфере аргона. Соответствие расчетному составу контролировали весовым и химическим анализами. Отклонение от расчетного состава не превышало 0.2%.

Литые стержни $d = 2$ mm и длиной 50 mm получали в вакуумной индукционной печи в атмосфере гелия методом разлики струи расплава в массивную медную изложницу через кварцевые тигли с отверстием $d = 0.8$ mm под избыточным давлением 1 atm. Соответствие аморфному состоянию контролировали на образцах, отрезанных от противоположных концов стержня, методом DSK и микроструктурным анализом. Доля кристаллической составляющей не превышала 2-6%.

Теплопроводность измеряли в интервале температур 2-300 K методом одноосного стационарного теплового потока. Датчиками температуры служили термометры сопротивления ТСУ-2. Адиабатизация обеспечивалась за счет использования высокого вакуума в измерительной ячейке. Для устранения потерь на излучение использовали антирадиационный экран, вдоль которого воспроизводили такой же перепад температуры, как и вдоль образца. Точность измерения теплопроводности во всем температурном интервале близка к 1%. Электросопротивление измеряли по стандартной четырехточечной схеме.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ исследованного сплава. Поскольку полное изменение электросопротивления в интервале 2-240 K не превышает 3%, по оси абсцисс отложена величина $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(240$ K). На рис. 1 видно, что

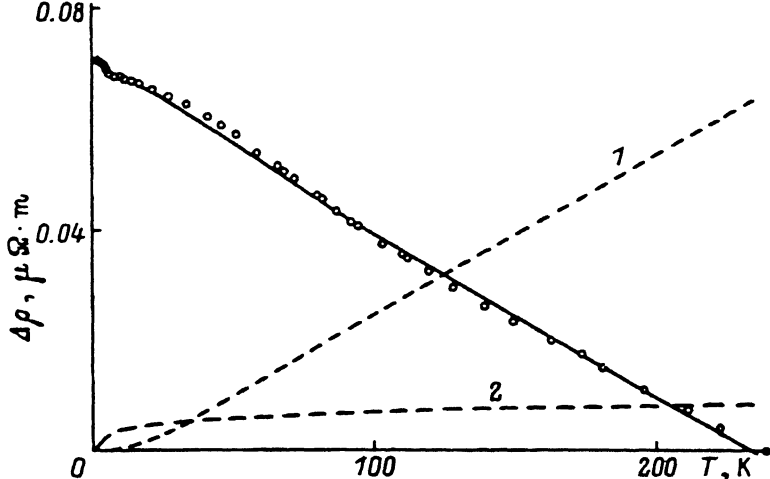


Рис. 1. Температурно-зависящая часть электросопротивления аморфного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_8\text{Hf}_5\text{Nb}_2$. $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(240 \text{ K})$.
1 — рассеяние на фононах, 2 — рассеяние на ДУС.

во всем исследованном интервале температур электросопротивление уменьшается с ростом температуры, что характерно для аморфных сплавов Zr-Cu [3]. Знак температурной производной определяется поведением структурного фактора [3-5]. Отрицательное значение $d\rho/dT$ связано, по-видимому, с тем, что максимум структурного фактора расположен вблизи $2k_F$.

Зависимость $\rho(T)$ аппроксимировали формулой

$$\rho(T) = \rho_0 - a(T/\Theta)^2 J_2(\Theta/T) - b \ln(T^2 + \Delta^2). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое — остаточное сопротивление; второе слагаемое (аналог функции Блоха-Грюнайзена) описывает рассеяние электронов на фононах и взято из [5], $J_n(x) = \int_0^x dz \cdot z^n e^z / (e^z - 1)^2$; третье слагаемое связано, вероятно, с рассеянием электронов на двухуровневых системах (ДУС) (см., например, [3]). Значение параметров $\rho_0 = 2.32 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$, $a = 5.13 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, $\Theta = 186 \text{ K}$, $b = 7.84 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}$, $\Delta \approx 0$ обеспечивают наименьшую ошибку (3%) аппроксимации температурно-зависимой части электросопротивления. Значение температуры Дебая Θ хорошо согласуется с данными [6], где показано, что фононы в сплавах Zr-Cu имеют дебаевский спектр, а аморфизация сплавов Zr-Cu приводит к значительному понижению Θ ; в частности, для аморфного сплава $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ $\Theta \cong 200 \text{ K}$.

На рис. 2 приведена температурная зависимость полной теплопроводности, $\lambda(T)$, исследованного аморфного сплава. Электронная составляющая теплопроводности (λ_e) может быть получена из закона ВФЛ во всем исследованном интервале температур, так как практически все электросопротивление вызвано упругим рассеянием электронов на дефектах. Характерное для теплопроводности аморфных материалов «плато» наблюдается в области $T_p = 50-80 \text{ K}$, что выше, чем обычно ($5-10 \text{ K}$ — см., например, [7]). В низкотемпературной области разность $(\lambda(T) - \lambda_e) \propto T$, а не T^2 , как в большинстве случаев [7].

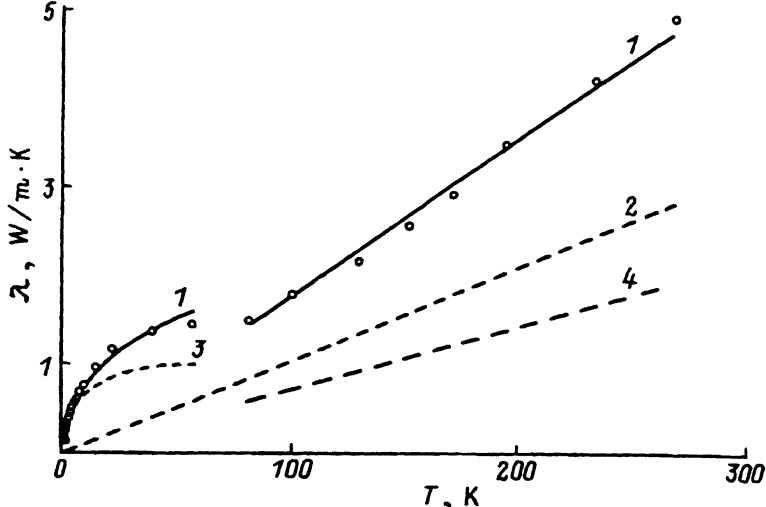


Рис. 2. Теплопроводность аморфного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_8\text{Hf}_5\text{Nb}_2$.

1 — аппроксимация в соответствии с (2), 2 — электронная составляющая, 3 — фононная теплопроводность, 4 — «фрактонная» теплопроводность.

В области $T > T_p$ неэлектронная составляющая теплопроводности ($\lambda(T) - \lambda_e$) (прямая 4 на рис. 2) растет с ростом температуры. Известно, что $\lambda \propto Cvl$, где C — теплоемкость носителей тепла, v — их средняя скорость и l — средняя длина свободного пробега. В аморфных материалах при $T \geq \Theta$ теплопроводность постоянна, так как в этой области $C_{ph} \approx \text{const}$, а l_{ph} в аморфных сплавах достигает своего наименьшего значения $l_{ph} \approx a$ уже при $T = 10-100$ К [8-10] (a — среднее расстояние между атомами). Из этого следует, что в нашем случае справа от «плато» существует другой, отличный от фононного, канал теплопереноса.

Такое поведение теплопроводности авторы работ [11,12] связывали с переносом тепла фрактонами. Хотя аморфные сплавы не имеют фрактальной структуры, кинетические характеристики аморфных материалов могут, в отдельных случаях, описываться теми же соотношениями, которые действуют во фрактальных структурах [10]. При этом тепло может переноситься локализованными колебательными состояниями, частоты которых выше некоторого критического значения. Этот механизм теплопереноса и приводит к зависимости $\lambda \propto T$.

Мы аппроксимировали полученную экспериментально зависимость $\lambda(T)$ (рис. 2), предполагая, что выше плато (при $T > T_n$) тепло переносят электроны и «фрактон» [9], т.е. $\lambda(T) = \lambda_{fr} + \lambda_e$, где $\lambda_{fr} \propto T$ — «фрактонная» теплопроводность. В области $T < T_n$ тепло переносят электроны и фононы, т.е. $\lambda(T) = \lambda_{ph} + \lambda_e$. Фононную теплопроводность аппроксимировали соотношением, предполагающим дебаевский спектр решеточных колебаний с $\Theta = 186$ К

$$\lambda(T) = \frac{k^4}{2\pi^2 v^2 \hbar^3} T^3 \int_0^{\Theta/T} 1(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \lambda_e, \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad T < T_p. \quad (2)$$

Эффективная длина свободного пробега, $l(x) = [\sum_i l_i^{-1}(x)]^{-1}$, где $l_i(x)$ — длины свободного пробега, соответствующие отдельным механизмам рассеяния фононов. Предполагалось, что $l(x) \geq l_{\min} \cong a$.

Учитывались следующие механизмы рассеяния фононов: 1) резонансное и нерезонансное рассеяние на ДУС в виде, использованном в [9],

$$l_1(x) = c_1 [x \cdot \text{th}(x/2) + c_2 T^2/4]^{-1} T^{-1}, \quad x > c_2 T^2,$$

$$l_1(x) = c_1 [\text{th}(x/2) + 1/4]^{-1} T^{-1} x^{-1}, \quad x < c_2 T^2;$$

2) рассеяние на точечных дефектах $l_2(x) = c_3 T^{-4} x^{-4}$; 3) рассеяние на флуктуациях плотности и упругих модулей $l_3(x) = c_4 T^{-2} x^{-2}$ [7]; 4) рассеяние на границах образца $l_4 = \text{const}$.

Рассеяние фононов на электронах, которое, как и рассеяние на ДУС, при низких температурах приводит к зависимости $\lambda \propto T^2$ [13], отдельно не учитывалось.

Наименьшая ошибка аппроксимации (3%) получается при значениях параметров $c_1 = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{К}$, $c_2 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-2}$, $c_3 = 1.73 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{К}^4$, $c_4 = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{К}^2$, $l_{\min} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $l_4 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, $V = 3.1 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Эти значения близки к полученным в [9] для боросиликатных стекол.

Используя эти параметры, мы рассчитали температурные зависимости длин свободного пробега доминирующих фононов ($\omega_D = 3.83 \text{ кТ/}\hbar$) для всех использованных механизмов рассеяния (рис. 3). Видно, что при $T \leq 4-5 \text{ К}$ преобладает рассеяние фононов на флуктуациях плотности и упругих модулей — именно этот механизм и приводит к зависимости $\lambda_{\text{ph}}(T) \propto T$ при низких температурах. В области $T \geq 15 \text{ К}$ рассеяние происходит главным образом на точеч-

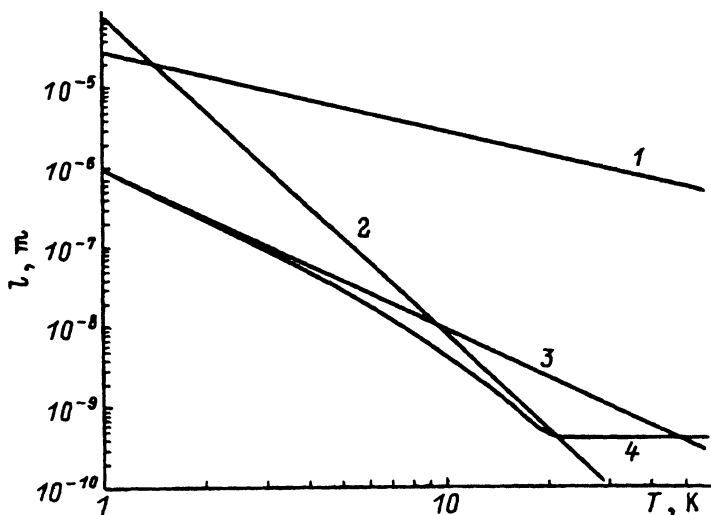


Рис. 3. Длины свободного пробега фононов при рассеянии только на ДУС (1), точечных дефектах (2), флуктуациях плотности и упругих модулей (3). 4 — эффективная длина свободного пробега фононов. Длина свободного пробега, отвечающая граничному рассеянию, не приведена.

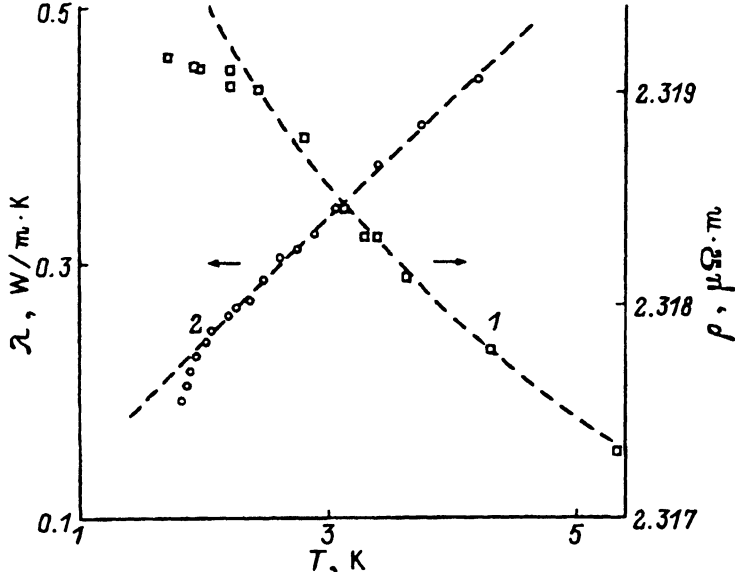


Рис. 4. Низкотемпературное поведение электросопротивления (1) и теплопроводности (2).

ных дефектах. При $T \cong 20$ К эффективная длина свободного пробега фононов достигает своего наименьшего значения $l_{\min} \cong a$.

В области $T > T_p$ $\lambda_{fr} = 7.23 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Полученный температурный коэффициент в выражении для λ_{fr} соответствует оценкам, приведенным в [11] для SiO_2 ($\sim 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$). В области плато, по нашему мнению, наблюдается смена механизма теплопереноса с фонового на «фрактонный». Конкретный вид температурной зависимости теплопроводности в этой области неясен, поэтому мы сделали разрыв в аппроксимирующей кривой на рис. 2.

Отметим, что при $T < 2.2$ К зависимости $\rho(T)$ и $\lambda(T)$ отклоняются в сторону меньших значений от аппроксимаций, представленных формулами (1) и (2) соответственно (рис. 4). Такая корреляция в поведении электросопротивления и теплопроводности свидетельствует, на наш взгляд, о начале сверхпроводящего перехода в исследованном образце. Уменьшение теплопроводности в этом случае связано с уменьшением электронной составляющей λ_e .

В результате изучения электро- и теплопроводности объемного аморфного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_8\text{Ni}_5\text{Nb}_2$ установлено, что 1) зависящая от температуры часть электросопротивления может быть описана с учетом рассеяния электронов на фононах и на ДУС; 2) теплопроводность образца имеет «плато» в области $50 \dots 80$ К, т.е. в области $T \cong \Theta/4 - \Theta/2$. Неэлектронная часть теплопроводности, выделенная при помощи закона Видемана-Франца-Лоренца, линейно растет с увеличением температуры даже в области $T > \Theta$. Высказано предположение о том, что при температурах, больших, чем температура «плато», тепло в образце переносят возбуждения, подобные фрактонам во фрактальных сетях. Слева от «плато» тепло переносят фононы, которые рассеиваются главным образом на флуктуациях плотности и упругих модулей, а также на точечных дефектах.

- [1] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. *J. Non-Cryst. Sol.* **156–158**, 473 (1993).
- [2] V.V. Molokanov, V.N. Chebotnikov. *Key Eng. Mater.* **40–41**, 319 (1990).
- [3] Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского. М. (1987). 584 с.
- [4] L.V. Meisel, P.J. Cote. *Phys. Rev.* **B16**, 6, 2978 (1977).
- [5] P.J. Cote, L.V. Meisel. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 2, 102 (1977).
- [6] F. Zougmore, J.C. Lasjaunias, O. Béthoux. *Low-Energy Dynamics of Disordered Materials. Proc. of the ILL Workshop. Grenoble. France (Sept. 26–28, 1988).* Springer-Verlag (1989). P. 186.
- [7] В.А. Перваков. Низкотемпературная теплопроводность металлов с дефектами. Харьков (1993). 112 с.
- [8] R.C. Zeller, R.O. Pohl. *Phys. Rev.* **B4**, 6, 2029 (1971).
- [9] M.P. Zaitlin, A.C. Anderson. *Phys. Rev.* **B12**, 10, 4475 (1975).
- [10] T. Nakayama, K. Yakubo, R.L. Orbach. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 2, 381 (1994).
- [11] S. Alexander, C. Laermans, R. Orbach, H.M. Rosenberg. *Phys. Rev.* **B28**, 8, 4615 (1983).
- [12] Н.А. Бабушкина, А.В. Инюшкин, В.И. Ожогин, В.В. Флорентьев. *ФНТ* **13**, 9, 966 (1987).
- [13] В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский и др. Аморфные металлические сплавы. Киев. (1987). 248 с.