

高类金属含量 Ni 基非晶合金 总有效传导电子数的估算^①

彭 平 刘让苏 谢 泉
(湖南大学应用物理系, 长沙 410012)

摘 要 从近自由电子模型出发, 考虑到类金属原子外壳层 s 、 p 电子向过渡金属原子未满 d 壳层空位的迁移, 提出了一种估算高类金属含量 TM-M 非晶合金总有效传导电子数的方法, 通过与 Ni 基非晶合金 Hall 系数和低温电子比热实验数据的比较, 发现实验数据与理论估算值符合得较好。

关键词 非晶合金 有效传导电子数 近自由电子模型

最近我们注意到高类金属含量 Ni 基非晶合金的电子输运特性, 可以很好地采用基于近自由电子模型建立起来的液态金属 Ziman 理论来进行说明^[1], Ni 基非晶合金的室温电阻率和电阻率温度系数与组元浓度的关系可以定性地表述为与合金总有效传导电子浓度的关系^[2], 但为了进行定量的理论计算, 还需对非晶合金的电子结构做更深入的研究。Ivkov 和 Babic 等人^[3]对 Ni-Si-B 非晶合金曾提出了一个以类金属含量 $c_M = 30\%$ (摩尔分数, 下同) 为界, B 与 Si 原子的有效传导电子数随原子浓度的不同而变化, 进而计算合金总有效传导电子数 Z 的经验公式:

$$Z_c = 0.6c_{Ni} + [0.8 + 13(c_M - 0.2) \times c_B + 10c_M c_{Si}] \quad (20\% < c_M < 30\%)$$
$$Z_c = 0.6c_{Ni} + 2.1c_B + 3c_{Si} \quad (c_M > 30\%)$$

虽然也能与根据自由电子模型求出的非晶合金总有效传导电子数的实验值 Z^{exp} 符合较好, 但其物理图象却不清晰。本文从近自由电子模型出发, 结合顺磁性 Ni 类金属非晶合金 Hall 系数^[3-5]与低温电子比热^[6-9]的实验结果, 给出

了一种图象清晰、计算简单的估算高类金属含量 TM-M 非晶合金总有效传导电子数的方法。

1 非晶合金总有效传导电子数的估算

在近自由电子模型中, 非晶合金中的传导电子是相互独立公有化的电子, 电子-声子之间的相互作用为一个电子的总势对自由电子态的微扰作用。不同类型的非晶合金, 其电子结构不同, 导电机制也不相同, 即传导电子的来源不同。对非过渡金属非晶合金, 对导电起支配作用的是合金原子外壳层的 s 、 p 电子, 对过渡金属与类金属组成的 TM-M 非晶合金, 由于 TM 原子具有未被填满的 d 壳层或 f 壳层, 对导电起支配作用的除了合金各原子外壳层的 s 、 p 电子外, 还受到 TM 原子未满 d 壳层电子的影响, 即必须考虑到 TM 原子的 s 、 d 电子杂化或 d 分波的相移作用。当类金属原子含量较高时, 非晶合金中的 M 原子出现硬接触, 存在 M 原子外壳层 s 、 p 电子向 TM 原子未满 d 壳层的迁移^[10], 从而使 TM 原子的 d

壳层趋于填满, s 、 d 电子的杂化变弱, 当类金属原子含量足够高时, TM 原子的 d 壳层将被完全填满, 在结构上成为类贵金属, 而贵金属的传导电子主要来源于外壳层的 s 电子, d 分波相移为一定值。这样, 对高类金属含量的 TM-M 非晶合金, 当计及类金属原子 s 、 p 电子向过渡金属原子 d 空位的迁移后, TM 原子的有效传导电子数即可取其外壳层的 s 电子数, 因而非晶合金的总有效传导电子数 $Z = \sum x_i \cdot c_i$ 的表达式变为:

$$Z = \sum x_i \cdot c_i - Z_d \quad (1)$$

其中 x_i 为 i 组元的原子浓度, c_i 为 i 组元的有效传导电子数, Z_d 为 M 原子 s 、 p 电子向 TM 原子 d 空位的迁移数, 其值为 TM 原子未填满 d 壳层的空位数与合金中 TM 原子含量的乘积。基于上面的分析, 本文计算了 Ni 基 TM-M 非晶合金的总有效传导电子数。对于中性的 Ni 原子, 其电子结构组态为 $(3d^5 \uparrow)(3d^{4.4} \downarrow)(4s^{0.6})^{[11]}$, 即 $3d$ 态只有 0.6 个空位未被电子填满, 需要迁移的电子数不多, 当与类金属原子结合形成非晶合金时, 由于类金属原子如 P、Si、B 等的外壳层 s 、 p 电子数较多, 若 Ni 原子含量不很高, 则可提供使 Ni 原子 d 壳层填满所需的电子数 $Z_d = x_{Ni} \times 0.6$, 使 Ni 原子的 d 壳层完全填满, 电子结构组态变为: $(3d^5 \uparrow)(3d^5 \downarrow)(4s^{0.6})$, Ni 原子的有效传导电子数成为 $c_{Ni} = 0.6$, 即对高类金属原子含量的 Ni 基 TM-M 非晶合金, Ni 原子接受与给出的电子数相等。如果取类金属原子外壳层的 s 、 p 电子总数为其有效传导电子数, 则 Ni 基 TM-M 非晶合金的总有效传导电子数不难求出。如 $Ni_{80}P_{14}B_6$ 非晶合金, P、B 类金属原子可提供的电子数为 $Z_m = 0.14 \times 5 + 0.06 \times 3 = 0.88$, 比填满 Ni 原子 $3d$ 壳层需要的电子数 $Z_d = 0.80 \times 0.6 = 0.48$ 多, 因而可以完全填满 Ni 原子的 $3d$ 电子壳层, 这样求得 $Ni_{80}P_{14}B_6$ 非晶合金的总有效传导电子数为

$$\begin{aligned} Z &= Z_m + c_{Ni} \cdot x_{Ni} - Z_d \\ &= Z_m \\ &= 0.88 \end{aligned}$$

2 计算值与实验值的比较

非晶合金传导电子浓度的测量一般通过正电子湮灭、Hall 系数与低温电子比热来进行, 对于 Ni 基非晶合金, 正电子湮灭测量结果未见报导, 下面主要采用 Hall 系数与低温电子比热的测量结果来进行比较。

2.1 与 Hall 系数实验值的比较

Ivkov 等人^[3, 4]曾系统地测量了快速凝固的 $Ni_{85}P_{15}$ 与 $Ni_{85}B_{15}$ 非晶合金的 Hall 系数, Mcknight 等人^[7]也曾对电沉积 $Ni_{85}P_{15}$ 非晶合金的 Hall 系数进行了测量, 发现除了 $Ni_{85}P_{15}$ 非晶合金外(注: $P\% > 17\%$, $Ni_{85}P_{15}$ 非晶合金铁磁性消失^[12]), 其它 $Ni_{85}B_{15}$ 与 $Ni_{85}P_{15}$ 非晶合金的 Hall 电阻与外加磁场强度成很好的线性关系, 且与温度无关, 表明在这些高类金属含量非晶合金中, Hall 系数没有任何反常磁贡献, 测出的 Hall 系数反应的是近自由电子产生的正常 Hall 效应, 其值可表示为: $R_0 = (-1)/nec$, 其中, e 为电子电量的绝对值, c 为光速, n 为单位体积合金的传导电子浓度, $n = Z/\Omega = ZN_0d/M$, 在这里, Ω 为原胞体积, N_0 为阿伏伽德罗常数, M 为合金的摩尔量, d 为合金的密度。由于组元相同的非晶合金原胞体积 Ω 相差不大^[11], 粗略估算, 可以认为 $R_0 \propto 1/Z$, 即非晶合金的 Hall 系数 R_0 与组元浓度的关系可以表示成与合金总有效传导电子数 Z 的反比关系。为此, 作出 Ni 基非晶合金 Hall 系数实验值 R_0^{exp} 与根据式(1)计算的实验值 $1/Z^{cal}$ 的关系曲线(如图 1)。从图 1 可见, 对于由同种制造工艺制备的相同组元构成的 Ni 基非晶合金, R_0^{exp} 与 $1/Z^{cal}$ 均成较好的线性关系, 初步说明了由此估算 Ni 基非晶合金总有效传导电子数的可行性。出现电沉积制备的比快速凝固制备的 $Ni_{85}P_{15}$ 非晶合金 $R_0^{exp} \sim 1/Z^{cal}$ 曲线斜率大, 正好反应了快速凝固非晶合金比电沉积非晶合金更加致密的实验结果。

2.2 与低温电子比热实验值的比较

非晶合金中的传导电子既然已当作近自由

电子, 则 Fermi 动能为 $E_F = (3n\pi^2)^{2/3} \cdot \hbar^2/2m$, 其中 $\hbar$ 为普朗克常数, m 为电子质量, 而电子又服从 Fermi-Dirac 分布, 则在 Fermi 能级 E_F 处单位能量范围里的电子状态数 $N(E_F) = (2m/\hbar^2)^{3/2} (E_F^{1/2}/2\pi^2)$, 由此得到电子比热的表达式: $C_e = \pi^2 k_B N(E_F) \cdot T/3 = \gamma \cdot T$, 即非晶合金低温电子比热系数 $\gamma \propto n^{1/3} \propto Z^{1/3}$ 。作为比较, 本文也画出了快速凝固 Ni-P-B 非晶合金^[6-9] 低温电子比热系数实验值 γ^{exp} 与根据式(1) 估算的经验值 $(1/Z^{\text{cal}})^{1/3}$ 的关系曲线(如图2), 可见 γ^{exp} 与 $(Z^{\text{cal}})^{1/3}$ 也有较好的线性关系, 再次表明本文给出的估算 Ni 基非晶合金总有效传导电子数方法的可行性。

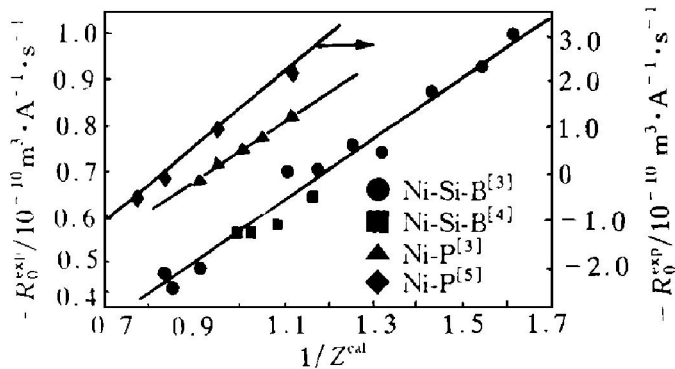


图1 Ni基非晶合金 R_0^{exp} 与 Z^{cal} 的关系

2.3 与总有效传导电子数实验值的比较

Ivkov 等人在考察 Ni 基非晶合金的电子输运特性时, 曾报导了二组 Ni-Si-B 非晶合金^[3, 4] 与一组 Ni-P 非晶合金^[3] 总有效传导电子数的测量结果 Z^{exp} , 当与根据式(1) 估算的经验值 Z^{cal} 直接比较时(见图3), 发现所有的点都落在——对应的对角线附近, 即在整体上估算值与实验值十分接近, 出现偏差可能是由于没有考虑到不同非晶合金原子结构的差异。在 Ni-Si-B 非晶合金中, 由于存在 Si 原子部分替代 Ni 原子直接与 B 原子的结合, 可能出现部分 Ni 原子 d 空位未被填满, 所以估算值偏小。对 Ni-P 非晶合金, 由于 P 原子的非金属性较强, 部分 P 原子可能共价键合, 整体上表现为 P 原子的 5 个外层电子未能完全成为传导电子, 因而估算值偏高。关于这个问题, 更深入

的实验与理论研究正在进行。

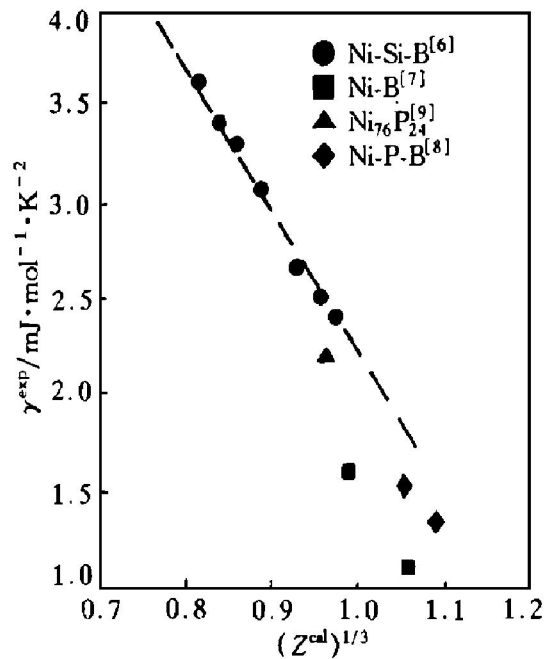


图2 Ni基非晶合金 γ^{exp} 与 Z^{cal} 的关系

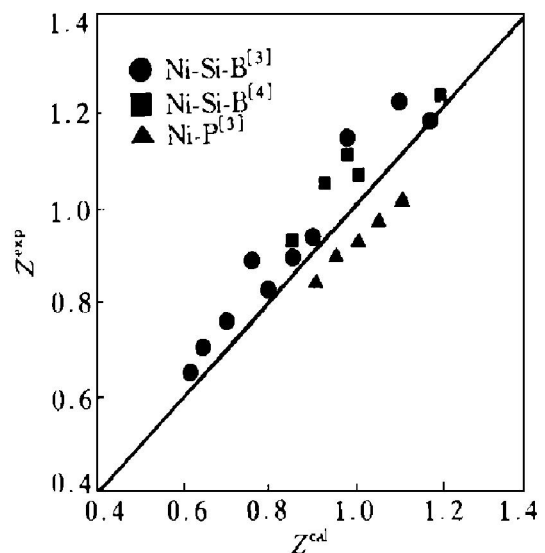


图3 Ni基非晶合金 Z^{exp} 与 Z^{cal} 的比较

综上所述, 对高类金属含量 Ni 基 TM-M 非晶合金, 当考虑了类金属原子外壳层 s 、 p 电子向过渡金属原子 d 壳层空位的迁移后, 其总有效传导电子数基本上可以由各组元外壳层的 s 、 p 电子数来确定。

参考文献

- 1 Ocko M, Babic E, Liebermann H H. J Phys Condens Phys, 1990, 2: 7613.
- 2 彭 平, 刘让苏, 谢 泉. 材料研究学报, 1995, 9: 395.
- 3 Ivkov J, Babic E, Liebermann H H. J Phys Condens Matter, 1990, 2: 8591.
- 4 Ivkov J, Babic E, Liebermann H H. J Phys Condens Matter, 1989, 1: 551.
- 5 McKnight S W, Ibrahim A K *et al.* J Phys F: Met Phys, 1987, 17: 1167.
- 6 Kuentzler R, Bakonyi I, Lovas A. Solid State Commun, 1985, 55: 567.
- 7 Motsay R, Wang L Q *et al.* J Appl Phys, 1982, 53: 7774.
- 8 Donnelly T A, Egami T, Onn D G. Phys Rev, 1979, B20: 1211.
- 9 Cote P J. In: Levy R A, Hasegawa R (eds), Amorphous Magnetism II, New York: Plenum Press, 1977: 499.
- 10 Buschow K H J. Phys Rev, 1979, B19: 3843.
- 11 Künzi H V, Güntherodt H J. The Hall Effect and its Applications. New York: Plenum Press, 1980: 215.
- 12 Berrada A, Lapierre M F *et al.* J Phys F: Met Phys, 1978, 8: 845.

CALCULATIONS OF TOTAL EFFECTIVE CONDUCTING ELECTRON NUMBERS IN Ni-BASED AMORPHOUS ALLOYS WITH HIGH METALLOID CONTENTS

Peng Ping, Liu Rangsu, Xie Quan

Applied Physics Department, Hunan University, Changsha 410012

ABSTRACT Based on the nearly-free-electron model, a method to estimate the total effective conducting electron numbers Z^{th} in Ni-based amorphous alloys with high metalloid contents was given, by considering electrons moving from outer-shell of metalloid atoms to unfilled d -shell of transition metal atoms. As compared with the experimental data of Hall coefficient R_0^{exp} and electron specific heat coefficient γ^{exp} in Ni-based amorphous alloys, it is found that they are in good agreement with each other.

Key words amorphous Ni-based alloy effective conducting electron number nearly-free-electron model

(编辑 彭超群)