УДК 538.935

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-37–44

Ж.Х. Мурлиева^{1, 2}, М.Э. Исхаков¹, М.Х. Рабаданов¹, Д.К. Палчаев¹, С.Х. Гаджимагомедов¹, М.А. Чабталов¹

Особенности температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения титан-алюминиевого интерметаллида

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; dairpalchav@mail.ru;

² Дагестанский государственный университет народного хозяйства; Россия, 367008, г. Махачкала, ул. Атаева, 5

Приведены результаты одновременных исследований температурных зависимостей электросопротивления (ρ) и коэффициента теплового расширения (КТР) на одном и том же образце титан-алюминиевого интерметаллида состава $Ti_{67}Al_{33}$ в интервале температур 300÷1000 К. Поведение производной температурной зависимости электросопротивления исследованного интерметаллида с высокими абсолютными значениями электросопротивления свидетельствует о явной конкуренции металлического и полупроводникового характеров проводимости в этом соединении. Такое поведение объясняется примерно равными вкладами металлического и ковалентного типов межатомной связи в этом соединении и диффузионными фазовыми переходами ввиду наличия в нем вакансий в узлах, занимаемых атомами титана.

Анализ полученных данных указывает на существование тесной связи как между температурными зависимостями электросопротивления и линейного теплового расширения, так и между металлами и сплавами с низкими абсолютными значениями электросопротивления. Показано, что в формировании элементарных зарядовых возбуждений и времени их релаксации определяющая роль принадлежит характеру поведения ангармонизма колебаний атомов, задающему изменение объема кристаллической решетки. Установлено, что в материалах со смешанным типом связи значение электросопротивления, экстраполированное в 0 К, зависит от температуры. Характеристическое электросопротивление, связывающее температурные зависимости электросопротивления и коэффициента теплового расширения интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$, в отличие от металлов и сплавов с низкими абсолютными значениями ρ , постоянно только в области доминирования одного из типов проводимости.

Ключевые слова: интерметаллиды, электросопротивление, тепловое расширение, ангармонизм.

Введение

С ростом статического беспорядка температурный коэффициент электросопротивления (ТКС) для сплавов Ti–Al уменьшается [1, 2]. Такое поведение объясняется правилом Мооя, согласно которому [1], чем выше у проводника абсолютные значения электросопротивления, тем ниже ТКС, а если ρ превышает $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, ТКС становится отрицательным, как у полупроводника. Для монокристалла интерметаллида Ti_{67} ат.% + Al_{33} ат.% ($Ti_{67}Al_{33}$) в интервале 80÷1050 К как при нагревании [1], так и при охлаждении ТКС (см. рис. 1) отрицательный. Для чистых нормальных металлов, 3d-металлов (отдельно для ферро- и парафаз), нержавеющей сталей, а также сплавов

CuZn (выше и ниже температуры Корнукова) ТКС положителен, а ρ линейно связано [3–5] с термодинамическим комплексом $\beta T = (\partial V \cdot T / V \cdot \partial T)_p$, представляющим собой произведение коэффициента объемного расширения (β) на температуру (T):

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho^* \beta(T) T, \quad (1)$$

где ρ_0 – остаточное (атермическое) сопротивление; ρ^* – характеристическое электросопротивление (порядка 10^{-6} Ом·м), определяемое критерием Иоффе–Регеля [2] для каждой из фаз, в том числе в упорядоченной и неупорядоченной [5]. В выражении (1) этот комплекс, по сути отражающий эффект нарастания ангармонизма колебаний атомов решетки с температурой, может рассматриваться как коэффициент затухания (релаксации) электрического возбуждения в системе, находящейся во внешнем электрическом поле. Обоснование закономерности (1) в рамках признанных теорий приведено в [3–5]. В статье для выявления роли ангармонизма колебаний атомов при формировании и релаксации зарядовых возбуждений в Ti_3Al мы рассматриваем связь характера изменений его удельного сопротивления и теплового расширения.

Для установления причин аномального поведения ТКС интерметаллида $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$ нами исследованы температурные зависимости ρ и линейного КТР (α). Объемный КТР поликристаллических материалов определяется как $\beta = 3\alpha$. Атомы алюминия и титана в ГПУ решетке (структура α_2 -фазы – Ti_3Al ; $a = 0,5793$ нм, $c = 0,4655$ нм, $c/a = 0,803$) упорядочены (см. верхнюю вставку на рис. 1). По сути, Ti_3Al обладает такой же структурой [6], как и низкотемпературная α -фаза Ti (но для Ti $c/a = 1,6$, $a = 0,2953$ нм, $c = 0,4729$ нм) и твердые растворы на его основе, в которых позиции атомов алюминия неупорядочены. При замещениях Ti атомами алюминия и приближении к составу Ti_3Al число электронов, приходящихся на один атом, близко к ~ 3.75 , отношение c/a существенно изменяется с образованием фаз Юм–Розери. Трансформация структуры происходит с определенным упорядочением позиций атомов Al благодаря дисперсионным силам, возникающим дополнительно к силам, определяемым металлической межатомной связью. Появление дисперсионных сил, как известно [7, 8], обусловлено поляризацией ионов, в том числе в металлах. Стабилизация структуры Ti_3Al связана [8, 9] не только с размерным фактором, но и с электронным, что приводит к слабому сверхструктурному сжатию в среднем по решетке.

Из-за наличия вакансий в сплавах (вычитания) нестехиометрического состава, к которым относится и $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$, где позиции титана в решетке α_2 -фазе оказываются свободными, снижается порог энергии активации разупорядочения. Поэтому для этого состава могут наблюдаться диффузионные фазовые переходы. Этот эффект может быть усилен уменьшением числа электронов, приходящихся на один атом (здесь ~ 3), и поликристаллическостью исследованного образца.

Было показано [10], что при соответствующих закалках и отжигах сплава $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$ на его $\rho = f(T)$ зависимостях наблюдаются гистерезисы, снижающие и устанавливающие при многократных измерениях различные равновесные состояния, для которых характерны определенные значения ρ и ТКС. Такие состояния реализуются в результате упорядочений и разупорядочений позиций, занимаемых атомами Al в элементарных ячейках при соответствующих термообработках образца. Закалки приводят к разупорядочению атомов алюминия и связанному с этим локальному изменению плотности упаковки в отдельных ячейках. Для изменения порядка расположения атомов Al в элементарной ячейке требуется определенная пороговая энергия их возбуждения (для преодоления дисперсионных сил). Этот барьер задается указанным выше эффектом слабого сверхструктурного сжатия [9].

Тепловая хаотизация амплитуды колебаний атомов предполагает хаотичное по объему образца распределение ячеек с упорядоченным и неупорядоченным распределением атомов. Однако отношение числа ячеек с упорядоченным и неупорядоченным расположением атомов будет уменьшаться при повышении температуры, от которой производится закалка. Уменьшение этого соотношения приводит к возрастанию статического беспорядка и остаточного сопротивления. Заметим, высокие значения ρ -образца [1] на рисунке 1, по сравнению с нашими данными, видимо, связаны с тем, что в [1] приведены результаты для монокристаллического образца того же состава.

Результаты и обсуждение

Исследованный нами поликристаллический образец $Ti_{67}Al_{33}$ был получен при ~ 1800 °С путем плавки из чистого титана марки ВТ1-0 (99.8 %), алюминия марки АВР (99.995 %) и охлаждался в той же печи после ее выключения. Прецизионные измерения электросопротивления 4-зондовым методом (с коммутацией тока) проводились одновременно с измерениями α методом кварцевого дилатометра в интервале от 300 до ~ 1000 К на одном и том же образце ($5 \times 5 \times 80$ мм), в одних и тех же условиях.

Для нашего образца, в отличие от данных [1], на зависимости $\rho = f(T)$ (см. рис. 1) наблюдается гистерезис, который существенно снижается в последующих циклах при нагреве и охлаждении. Практическое исчезновение эффекта гистерезиса свидетельствует о достижении системой равновесного состояния. При закалке и отжиге этого образца от температуры 1100 °С устанавливались равновесные состояния с другими значениями ρ и ТКС [9].

Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления для нашего и образца из работы [1] при нагреве и охлаждении. В скобках указаны номера циклов. На верхней вставке приведена элементарная ячейка Ti_3Al (белые шары – Al). На нижней вставке – зависимость $d\rho/dT$ по данным из [1]

Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления и коэффициента теплового расширения в первом цикле нагрева

На рисунке 2 приведены зависимости $\rho = f(T)$ и $\alpha = f(T)$ нашего образца $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$ в процессе первого нагрева, которые хорошо описываются двумя полиномами четвертой и второй степени соответственно. На каждой из них явно проявляются особенности на участках, отмеченных вертикальными линиями. Наиболее отчетливо это проявляется на кривой $\rho = f(T)$. Эти особенности связаны с конкуренцией и доминированием металлического и полупроводникового характеров проводимости на каждом из температурных интервалов в этом процессе. В интервале от 300 до 400 К доминирует металлический характер, далее включается и нарастает полупроводниковый, что приводит к насыщению зависимости $\rho = f(T)$, которая проходит через максимум при 525 К. На зависимости $\rho = f(T)$ по данным работы [1] точка перегиба (см. нижнюю вставку на рис. 1) наблюдается там же. Согласно нашим данным, при 525 К температуры вклады от этих механизмов сравниваются, а далее доминирует полупроводниковый механизм проводимости вплоть до температуры ~ 835 К.

Тепловая хаотизация колебаний атомов выше 400 К приводит к локальному перераспределению плотности зарядовых возбуждений и, видимо, к возникновению новых элементарных зарядовых возбуждений, обусловленных процессами изменения поляризации ионов и установления электронейтральности. Возрастание концентрации таких неравновесных элементарных возбуждений частично компенсирует вклад в электросопротивление от их рассеяния.

Выше 535 К темп приращения концентрации возбуждений приводит к доминированию полупроводникового характера проводимости. На кривой $\alpha = f(T)$ наблюдается насыщение (рис. 2), а далее зависимость проходит через максимум, что свидетельствует о постоянстве работы по расширению решетки в этой области температур.

Как было указано выше (1), удельное сопротивление пропорционально относительной объемной термической деформации, отражающей эту работу. Полупроводни-

ковый характер проводимости преобладает над металлическим до температуры ~660 К, а ниже – до ~765 К – полностью доминирует полупроводниковый. Уплотнение решетки до температуры 775 К свидетельствует о некотором снижении степени структурного беспорядка в $Ti_{67}Al_{33}$, в результате как бы «отжига» при медленном нагреве образца в процессе эксперимента. Наблюдаемое сжатие решетки коррелирует с изменением хода температурной зависимости электросопротивления, что согласуется с (1). Заметное снижение сопротивления ниже 765 К, вероятно, в большей мере связано с нарастанием подвижности термоактивированных элементарных зарядовых возбуждений, а не с их количеством, поскольку уже в области 800–835 К на фоне полупроводникового наблюдается включение металлического механизма проводимости. Точки перегибов на зависимостях $\rho = f(T)$ и $\alpha = f(T)$ по температуре не совпадают строго. Небольшое расхождение (интервал 770 ± 5 К), видимо, связано с разбросом экспериментальных значений по КТР. В результате конкуренции двух механизмов при формировании зависимости $\rho = f(T)$ выше 895 К она проходит через минимум, а начиная с 960 К уже доминирует металлический характер проводимости. Наблюдаемое поведение $\rho = f(T)$ (рис. 2) свидетельствует об изменении концентрации зарядовых возбуждений с одновременным изменением времени релаксации этих возбуждений с температурой. Для интерпретации конкуренции металлического и полупроводникового характеров зависимости $\rho = f(T)$ необходимо понимание сценария формирования и релаксации зарядовых возбуждений в результате внешнего воздействия на этот проводник. Анализ корреляции данных, полученных в результате *in situ* измерений кинетического коэффициента ρ , отражающего формирование и релаксацию зарядовых возбуждений, с коэффициентом β , характеризующим деформационный потенциал, определяющий матричный элемент рассеяния в каждом равновесном состоянии, необходим для расшифровки этого сценария.

Корреляционный анализ был проведен (см. рис. 3) в каждом из температурных интервалов, обозначенных на рисунке 2. Коэффициент корреляции (r) по абсолютной величине превышает 0.9 для всех участков, кроме интервала 906–955 К ($r \approx 0.7$). В указанных интервалах значения $\rho^* = (\rho - \rho_0)/\beta T$, определяемые из (1), постоянны, как и для традиционных металлических проводников, где предполагается неизменность концентрации элементарных зарядовых возбуждений. Инверсия знака и изменение абсолютных значений ρ^* с повышением температуры свидетельствуют о релаксации закаленной системы с относительно высоким статическим беспорядком к равновесному состоянию в результате термической активации и процессов локальной переполаризации атомов в элементарных ячейках $Ti_{67}Al_{33}$. Эти эффекты обеспечивают установление определенного соотношения между значениями потенциальной энергии и кинетической (в среднем по решетке атомов) и электронейтральность.

Изменение концентрации зарядовых возбуждений за счет переполаризации на интервале температур до 800 К значительнее, чем при более высоких температурах (см. рис. 3). Здесь, в отличие от традиционных металлических проводников, остаточное электросопротивление ρ_0 зависит от температуры и КТР. Однако даже при конкуренции различных механизмов, формирующих сопротивление $Ti_{67}Al_{33}$, соотношение (1) выполняется при доминировании одного из них. Обращает на себя внимание примерное равенство предельных (положительных и отрицательных) значений $\rho^* = (\rho - \rho_0)/\beta T$ (рис. 3).

Рис. 3. Результаты корреляционного анализа для соответствующих температурных интервалов

Заметим, в формулах для оценки $\rho = f(T)$ для металлов, по Друде–Блоху: $\rho_{D-B}(T) = m/ne^2\tau_{D-B}$, и неметаллов, по Максвеллу: $\rho_M(T) = \tau_M(T)/\varepsilon_0$ (где n , e и m – концентрация, заряд и масса электронов; ε_0 – электрическая постоянная) наблюдается противоречие понятий времен релаксации (τ). Хотя и в том и в другом случае, τ – время релаксации системы к исходному состоянию после ее отклонения от зарядовой однородности при наличии градиента электрического потенциала. Это противоречие разрешается [5], если принять во внимание роль ангармонизма в соответствующих моделях. При этом время свободного пробега получено в [5] в виде $\tau_{D-B} = \tau^*/\beta T$, а время «растекания» зарядового возбуждения представляется как $\tau_M = \tau^*\beta T$. В обоих случаях τ^* – характеристическое время задержки заряда, т. е. его теоретический предел порядка 10^{-16} – 10^{-17} секунд при $\beta T \rightarrow 1$.

Выводы

Установлено, что аномалии температурных зависимостей $\rho = f(T)$ и $\alpha = f(T)$ $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$ коррелируют, причем эта корреляция прямая, как и для традиционных металлов. Это свидетельствует об определяющей роли изменения межатомных расстояний, обязанного ангармонизму колебаний атомов решетки, не только при формировании потенциала рассеяния элементарных зарядовых возбуждений, но и при формировании самих зарядовых возбуждений в результате ослабления дисперсионных сил и изменения поляризации ионов. Локальные разупорядочения атомов в элементарной ячейке $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$ при соответствующей термообработке предоставляют возможность управления абсолютными значениями ρ и ТКС этого интерметаллида, что актуально при создании на его основе инновационных материалов с заданными свойствами, например с эффектом резистивной памяти.

Работа поддержана ГЗ № 3.5982.2017/8.9 и грантом РФФИ № 18-08-00092а.

Литература

1. Mooij J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1973. – № 17. – P. 521.
2. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – М.: Физматлит, 2013. – 288 с
3. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Казбеков К.К. Связь удельного электросопротивления металлов с термической деформацией // *ТВТ*. – 2007. – Т. 45, № 5. – С. 1–7.
4. Мурлиева Ж.Х., Исхаков М.Э., Палчаев Д.К. и др. Температурная зависимость электросопротивления сплавов, обусловленная динамическим и статическим беспорядками // *ТВТ*. – 2012. – Т. 50, № 4. – С. 1–8.
5. Палчаев Д.К. Закономерности, описывающие связи электрических, тепловых и механических свойств твердых тел. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2016. – 280 с.
6. Chaoyan Zhang, Hua Hou, Yuhong Zhao et al. First-principles study on structural, elastic and thermal properties of γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al phases in TiAl-based alloy under high pressure // *International Journal of Modern Physics B*. – 2017. – V. 31. – P. 1750079.
7. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 646 с.
8. Hadeef F. Synthesis and Disordering of B2 TM-Al (TM = Fe, Ni, Co) Intermetallic Alloys by High Energy Ball Milling: A Review // *Powder Technol.* – 2017. – V. 311. – P. 556.
9. Клопотов А.А., Потеев А.И., Козлов Э.В. и др. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. – Томск: Издательство ТПУ, 2011. – 312 с.
10. Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К., Исхаков М.Э., Рабаданов М.Х. и др. Тепловое расширение и электросопротивление интерметаллида Ti₆₇Al₃₃ // *ТВТ*. – 2019. – Т. 57, № 2. – С. 1–4.

Поступила в редакцию 17 июля 2019 г.

UDC 538.935

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-37–44

Peculiarities of temperature dependence of electrical resistance and thermal expansion of titanium-aluminum intermetallic

**D.K. Palchayev¹, M.E. Iskhakov¹, J.H. Murlieva^{1, 2}, M.Kh. Rabadanov¹,
S.Kh. Gadzhimagomedov¹, M.A. Chabtalov¹**

¹ Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; dair-palchay@mail.ru;

² Dagestan State University of National Economy; Russia, 367008, Makhachkala, Ataev st., 5;

The results of simultaneous studies of the temperature dependences of the electrical resistance (ρ) and thermal expansion coefficient (TEC) on the same sample of intermetallide Ti₆₇Al₃₃ in the tem-

perature range 300–1000 K are given. The behavior of the derivative of the temperature dependence of the electrical resistance of the investigated intermetallic compound with high absolute values of electrical resistance indicates a clear competition between the metallic and semiconducting types of interatomic bonds in this compound. This behavior is explained by approximately equal contributions of the metallic and covalent types of interatomic bonds to this compound and diffusion phase transitions, in view of the presence of vacancies in it at the nodes occupied by titanium atoms. The analysis of the obtained data indicates the existence of a close connection between the temperature dependences of the electrical resistivity and linear thermal expansion characteristic of metals and alloys with low absolute values of electrical resistivity. The decisive role of the character of the behavior of the anharmonic atomic vibrations, which determines the change in the volume of the crystal lattice, in the formation of the elementary charges excitations and their relaxation time is shown. It has been revealed that in materials with a mixed type of bond, the value of electrical resistance, extrapolated to 0K depends on temperature. The characteristic electrical resistance connecting the temperature dependences of the electrical resistance and the thermal expansion coefficient of the intermetallic compound Ti67Al33, unlike metals and alloys with low absolute values of ρ , is constant only in the regions of dominance of one of the conductivity types.

Keywords: *intermetallic compounds, resistance, thermal expansion, anharmonicity.*

Received 17 July, 2019