

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Н. Е. Фомин, В. И. Ивлев, В. А. Юдин

В статье рассматривается влияние примесей и температуры на электросопротивление алюминия и меди с позиций электронной теории металлов и упорядоченности их атомной структуры; делается вывод о том, что основной фактор влияния примесей на электропроводность алюминия и меди – эффективное сечение рассеяния; на основе двухзонной модели электронной структуры делается предположение о том, что примеси по-разному влияют на сечения рассеяния электронов и дырок в поливалентных металлах, что может привести к достаточно сложным температурным и концентрационным зависимостям этих свойств.

Ключевые слова: электросопротивление, электронная теория, алюминий, медь, влияние примесей.

EFFECT OF IMPURITIES ON THE ELECTRICAL RESISTIVITY OF COPPER AND ALUMINUM

N. E. Fomin, V. I. Ivlev, V. A. Yudin

The influence of impurities and temperature on the resistance of aluminum and copper was considered from the position of the electron theory of metals and order of their atomic structure. It was concluded that the main factor of influence of impurities on the electrical conductivity of copper and aluminum is cross-section for scattering. On the basis of the two-band model of the electronic structure it was suggested that the impurities have a different effect on the cross-section for scattering of electrons and holes in the polyvalent metals and this may lead to a rather complex temperature and concentration dependence of these properties.

Keywords: electrical resistance, electronic theory, aluminum, copper, the influence of impurities.

В качестве дисперсных и волоконных наполнителей композиционных материалов довольно часто используют металлы и сплавы. Такие добавки могут существенно изменить электрофизические свойства материала. Естественно, степень и характер этого влияния зависят от свойств самих металлов. К числу наиболее часто применяемых в качестве металлических наполнителей относятся медь и алюминий.

Основной физической характеристикой проводящих материалов является электропроводность, однако к этим материалам предъявляются и дополнительные требования по механическим

свойствам, прежде всего прочности. Повышение прочности обычно достигается введением примесных элементов, но они, как правило, приводят к увеличению электросопротивления. Двойное противоположно направленное действие примесей заставляет искать пути оптимального их использования. Для этого необходимо детально исследовать механизмы влияния примесных атомов на комплекс физических свойств. В этом направлении на настоящий момент нет полной ясности.

В настоящей работе проведен анализ влияния температуры и примесей на основные электропроводящие материалы

© Фомин Н. Е., Ивлев В. И., Юдин В. А., 2014

кабельного производства – алюминий и медь – с использованием литературных данных о термических и электрических свойствах этих металлов.

В приближении времени релаксации [1] электросопротивление изотропного металла вычисляется по формуле:

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau(\eta)}, \quad (1)$$

где $\tau(\eta)$ – время релаксации при энергии электрона, равной энергии Ферми η ; n – концентрация электронов в металле; e – заряд электрона; m^* – эффективная масса электрона, или

$$\rho = \frac{12\pi^3\hbar Nq}{e^2 A}, \quad (2)$$

где \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; N – число атомов в единице объема; q – сечение рассеяния при столкновении электронов проводимости с атомами; A – площадь поверхности Ферми [2].

$$A = \frac{8\pi m}{\hbar^2} \eta = 4\pi^3 \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

где m – масса электрона; n_0 – плотность электронов проводимости, равная произведению числа валентных электронов в атоме на число атомов в единице объема.

В уравнения (1–2) входят параметры, характеризующие кристаллическую (N) и электронную (A , η) структуру металла в целом, и параметр q , который, согласно своим свойствам, может быть отнесен к единичному конкретному атому, например, атому примеси. По этой причине в дальнейшем анализе мы опирались на формулу (2). В чистом металле все атомы одинаковы (неразличимы) и величина q имеет единственное (в статистическом понимании) значение. В металлических растворах

ситуация осложняется за счет наличия рассеивающих центров двух или более видов. Тогда в (1) под параметром q необходимо понимать некоторое эффективное сечение рассеяния, которое вычисляется по следующей формуле:

$$q^* = \frac{e^2 A}{12\pi^3 \hbar N} \rho. \quad (4)$$

Определение эффективного сечения рассеяния, согласно выражению (3), имеет смысл только в том случае, если проводимость металла или сплава носит чисто электронный характер, а также в случае, когда электронная структура описывается моделью одной зоны со сферической (или почти сферической) поверхностью Ферми [3]. Такая модель, как известно, приемлема для описания электрических свойств металлов первой группы периодической системы элементов, а также для большинства металлических расплавов [4]. В твердых поливалентных металлах, к которым относится алюминий, поверхность Ферми располагается в двух и более зонах, поэтому проводимость этих металлов носит смешанный электронно-дырочный характер. Следовательно, для описания электрических свойств таких, даже чистых, металлов необходимо вводить по крайней мере два параметра, характеризующих рассеяние электронов и дырок: q и q_+ .

Большинство примесей в алюминии и меди, используемых при производстве кабелей, находятся в состоянии твердого раствора. В этом случае для описания взаимодействия электронов проводимости с атомами необходимо четыре парциальных параметра рассеяния, что крайне затрудняет анализ экспериментальных данных с использованием даже простейших моделей. Однако использование представления об эффективном сечении рассеяния может дать некоторую информацию по интересующему нас вопросу.

В работе [5] получено соотношение для расчета энтропии однокомпонентного вещества в виде:

$$S = Nk \ln(1 + \chi_0 T^{3/2} \sigma^3), \quad (5)$$

где N – число атомов; k – постоянная Больцмана; χ_0 – постоянная, определяемая сортом вещества и независящая от температуры.

Величина σ , названная автором [5] параметром беспорядка, для кристаллов практически равна среднеквадратичной амплитуде тепловых колебаний. Практика показала, что параметр χ_0 следует рассматривать как подгоночный и рассчитывать его на основе экспериментальных данных. Чтобы исключить χ_0 , преобразуем (5):

$$\frac{\sigma^2}{\sigma_0^2} = \frac{T_0}{T} \left[\frac{\exp(S/R) - 1}{\exp(S_0/R) - 1} \right]^{2/3}, \quad (6)$$

где T_0 – некоторая реперная температура, а S_0 и s_0 – значения энтропии и параметра σ при этой температуре.

Формула (6) была применена нами для расчета значений амплитуды тепловых колебаний атомов алюминия и меди в диапазоне температур от 0 К до температуры плавления. Для расчетов использовались данные по теплоемкости [6]. В качестве реперной была взята температура $T_0 = 250$ К. Энтропия вычислялась по стандартной формуле:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT, \quad (7)$$

где $C(T)$ – теплоемкость.

На рис. 1–2 показаны температурные зависимости параметра $\frac{\sigma^2}{\sigma_0^2}$ и относительного электросопротивления $\frac{\rho}{\rho_0}$ меди и алюминия, ρ – электросопротивление при температуре T , ρ_0 – электросопротивление при реперной температуре T_0 .

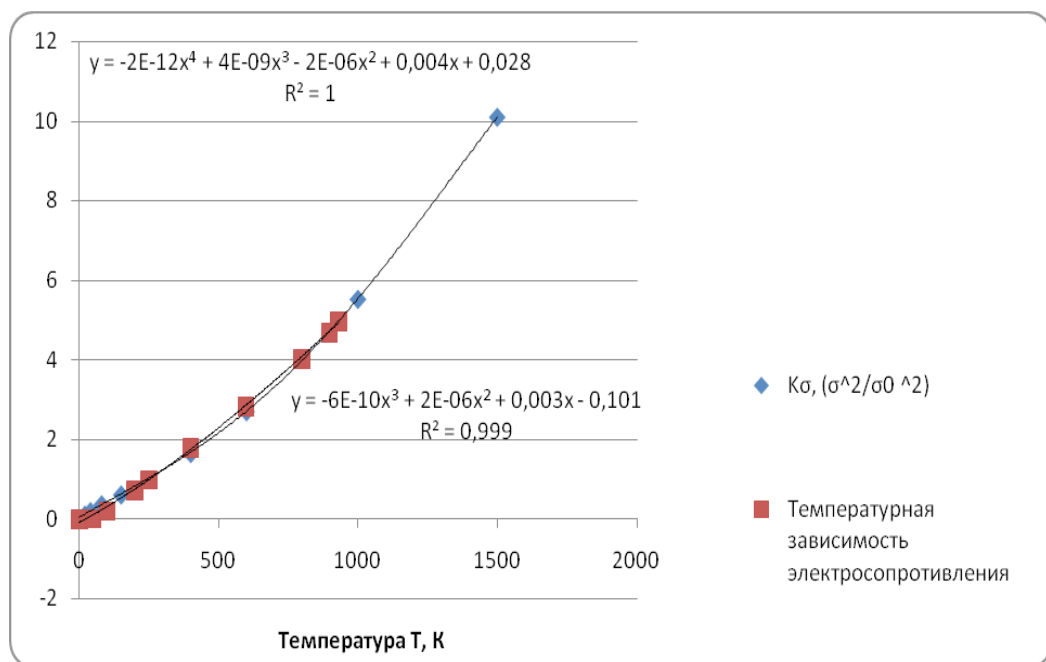


Рис. 1. Зависимость $\frac{\sigma^2}{\sigma_0^2}$ и электросопротивления от температуры для Al

Согласно рисунку, зависимости $\sigma^2(T)$ и $\rho(T)$ для обоих исследованных металлов имеют общий характер: значения этого параметра нелинейно возрастают с увеличением температуры. Следовательно, электросопротивление чистых металлов практически полностью определяется смещением атомов из положений равновесия при тепловых колебаниях, и пропорционально квадрату амплитуды колебаний.

На рис. 3 приведены данные по влиянию примесей на электросопротивление меди, взятые из работы [7]. Из графика видно, что даже при добавлении к меди 0,1 % серебра, металла с меньшим удельным электрическим сопротивлением, общее сопротивление сплава возрастает на несколько процентов. Особенно резко снижают электропроводность меди такие примеси, как фосфор, железо, кобальт и мышьяк.

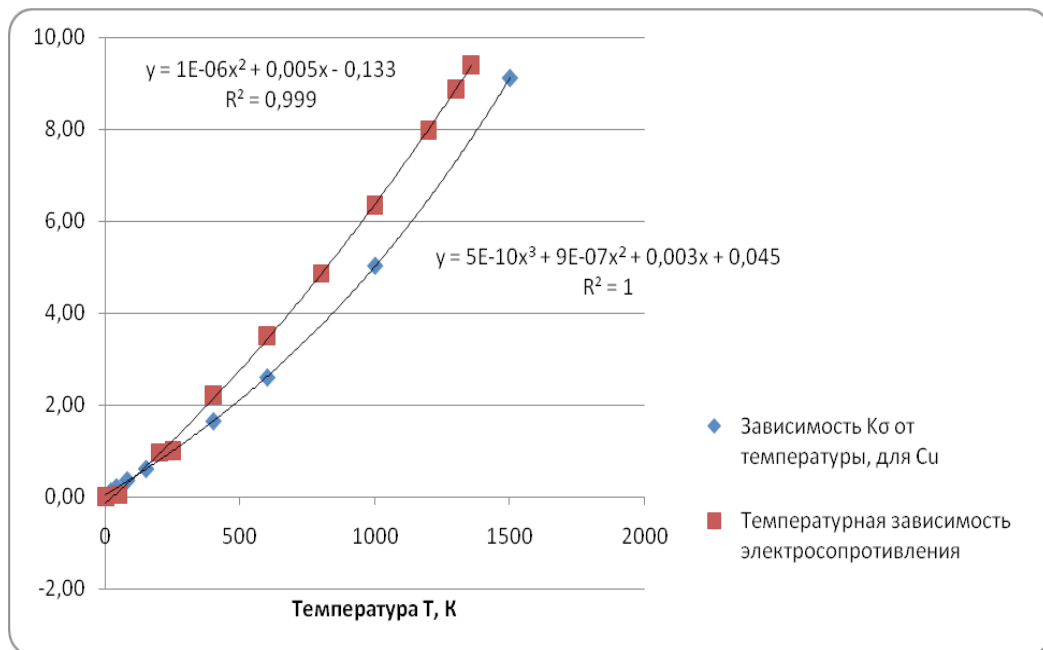


Рис. 2. Зависимость σ^2 / σ_0^2 и электросопротивления от температуры для Cu

На рис. 4 приведены данные по влиянию примесей на электропроводность алюминия [8]. Как видно, наиболее сильное отрицательное влияние на электросопротивление алюминия оказывают примеси Cr, V, Mn и Ti.

Влияние примесей на электросопротивление металлов может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, размеры атомов растворителя и растворенного элемента раз-

личаются, что приводит к смещению атомов растворителя из их положений равновесия пропорционально разности атомных радиусов. Следовательно, чем сильнее отличаются атомные радиусы, тем большего увеличения электросопротивления можно ожидать. В таблице приведены значения атомных радиусов алюминия, меди и некоторых элементов, часто являющихся примесями в них.

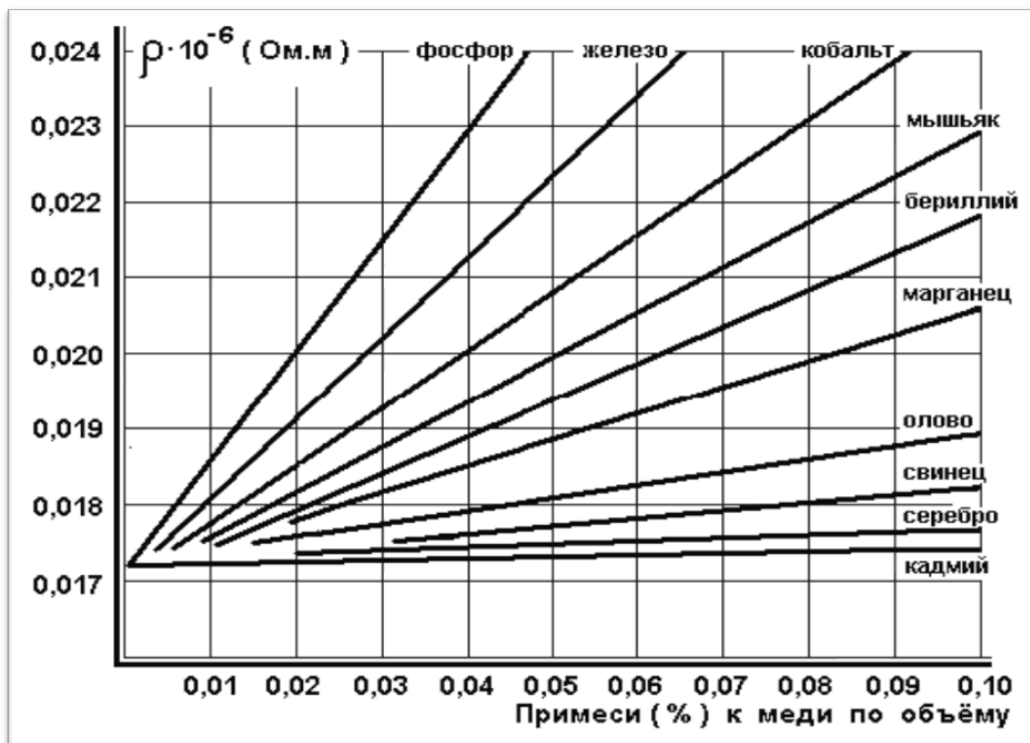


Рис. 3. Влияние примесей на электропроводность меди [8]

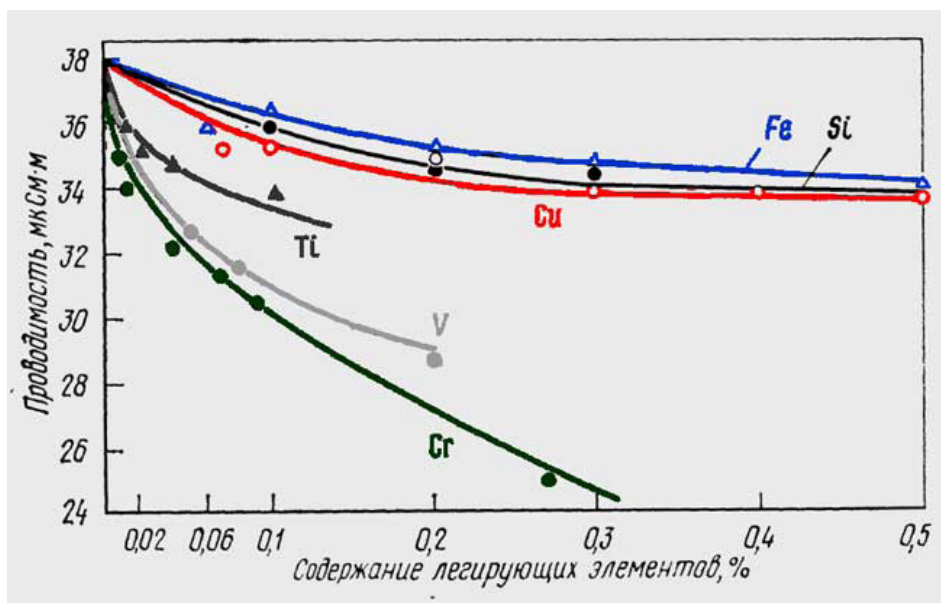


Рис. 4. Влияние примесей на электропроводность алюминия [9]

Сопоставляя данные таблицы и талла и легирующего элемента не яв-
рис. 3–4, мы сделали вывод, что раз-
ность атомных радиусов основного ме-
электросопротивления.

Т а б л и ц а

Характеристики атомов основного и примесных элементов

Элемент	Атомный радиус				Электронная конфигурация
	[7]	[10]	Ср.	Δr	
B	0,725	0,910	0,818	0,613	$2s^2 2p^1$
Be	1,140	1,130	1,135	0,295	$2s^2$
Ni	1,243	1,240	1,242	0,189	$3d^8 4s^2$
Fe	1,239	1,260	1,250	0,181	$3d^6 4s^2$
Cr	1,246	1,270	1,258	0,172	$3d^5 4s^1$
Cu	1,275	1,280	1,278	0,153	$3d^{10} 4s^1$
V	1,314	1,340	1,327	0,103	$3d^3 4s^2$
Mn	1,365	1,300	1,333	0,097	$3d^5 4s^2$
Zn	1,330	1,390	1,360	0,070	$3d^{10} 4s^2$
Al	1,430	1,430	1,430	0,000	$3s^2 3p^1$
Nb	1,426	1,450	1,438	-0,010	$4d^5 5s^1$
Ti	1,475	1,460	1,468	-0,050	$3d^2 4s^2$
Si	1,654	1,340	1,497	-0,070	$3s^2 3p^2$
Mg	1,593	1,600	1,597	-0,170	$3s^2$
Zr	1,616	1,600	1,608	-0,180	$4d^2 5s^2$
Tl	1,700	1,710	1,705	-0,280	$6s^2 6p^1$
Bi	1,600	1,820	1,710	-0,280	$6s^2 6p^3$
Pb	1,747	1,750	1,749	-0,320	$6s^2 6p^2$
Ca	1,970	1,970	1,970	-0,540	$4s^2$

Следовательно, примеси могут оказывать влияние на электропроводность посредством влияния на концентрацию электронов проводимости n (а через нее – на площадь поверхности Ферми) или на эффективное сечение рассеяния.

Согласно приведенным в последнем столбце табл. электронным конфигурациям атомов, введение большого количества примесей должно привести к увеличению концентрации электронов проводимости как в алюминии, так и в меди. Следовательно, изменение концентрации электронов проводимости не является непосредственным решающим фактором при объяснении

влияния примесей на электросопротивление меди и алюминия.

Таким образом, основной фактор влияния примесей на электропроводность алюминия и меди – эффективное сечение рассеяния. В работах [9; 10] при анализе данных по электросопротивлению и термо-эдс было выяснено, что примеси по-разному влияют на сечения рассеяния электронов и дырок в поливалентных металлах. Это может привести к достаточно сложной температурной и концентрационной зависимостям этих свойств. Возможно, именно с этим фактором связано и влияние примесей на электросопротивление алюминия и меди.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Блатт, Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах / Ф. Блатт. – Москва : Мир, 1971. – 470 с.
2. Власов, В. С. Металловедение / В. С. Власов – Москва : Наука, 2010. – 430 с.
3. Займан, Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1962. – 488 с.
4. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В. Е. Зиновьев. – Москва : Металлургия, 1989. – 383 с.
5. Ивлев, В. И. Абсолютная термо-эдс твердых и жидких металлических растворов на основе свинца / В. И. Ивлев, В. А. Юдин // Изв. АН СССР : Металлы. – 1983. – № 2. – С. 40–45.
6. Ивлев, В. И. К определению энтропии твердых тел и их расплавов // В. И. Ивлев. – Журнал физической химии. – 1987. – Вып. 4. – Т. 61. – С. 1122–1124.
7. Ивлев, В. И. Термо-эдс твердых и жидких металлических растворов на основе индия / В. И. Ивлев, В. А. Юдин // Изв. АН СССР : Металлы. – 1982. – № 3. – С. 36–39.
8. Кишкин, С. Т. Металловедение алюминиевых сплавов / С. Т. Кишкин. – Москва : Наука, 1985. – 342 с.
9. Крэкнелл, А. Поверхность Ферми / А. Крэкнелл, К. Уонг. – Москва : Атомиздат, 1978. – 352 с.
10. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – Москва : Мир, 1974. – 658 с.

Поступила 11.10.2013 г.

Об авторах:

Фомин Николай Егорович, кандидат физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), uva201@mail.ru.

Ивлев Виктор Иванович, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), uva201@mail.ru.

Юдин Вячеслав Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), uva201@mail.ru.

Для цитирования: Фомин, Н. Е. Влияние примесей на электросопротивление меди и алюминия / Н. Е. Фомин, В. И. Ивлев, В. А. Юдин // Вестник Мордовского университета. – 2014. – № 1. – С. 50–57.

REFERENCES

1. Blatt F. Fizika jelektronnoj provodivosti v tverdyh telah [Physics of electronic conduction in solids]. Moscow, Mir Publ., 1971.
2. Vlasov V. S. Metallovedenie [Metal science]. Moscow, Nauka Publ., 2010, 430 p.
3. J. Ziman Jelektrony i fonony [Electrons and Phonons]. Moscow, Izdatel'stvo Inostrannoy Literature Publ., 1962.
4. Zinoviev V. E. Teplofizicheskie svojstva metallov pri vysokih temperaturah [Thermal properties of metals at high temperatures]. Moscow, Metallurgy Publ., 1989, 383 p.
5. Ivlev V. I., Yudin V. A. Absoljutnaja termo-jeds tverdyh i zhidkih metallicheskih rastvorov na osnove svinca [Absolute thermopower of solid and liquid metal solutions based on lead]. *Izv. AN SSSR. Metally* – USSR Academy of Sciences Journal. Metals. 1983, no. 2, pp. 40 – 45.
6. Ivlev V. I. K opredeleniju jentropii tverdyh tel i ih rasplavov [About determination of entropy of solids and their melts]. *Zhurnal fizicheskoj himii* – Journal of Physical Chemistry. 1987, vol. 61, no. 4, pp. 1122 – 1124.
7. Ivlev V. I. Yudin V. A. . Termo-jeds tverdyh i zhidkih metalliche-skih rastvorov na osnove indija [Thermo-EMF of solid and liquid metallic solutions based on indium]. *Izv. AN SSSR. Metally* – USSR Academy of Sciences Journal. Metals. 1982, no. 3, pp. 36 – 39.
8. Kishkin S. T. Metallovedenie aljuminievyh splavov [Aluminum alloys Metallurgical]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 342 p.
9. Cracknell A., Wong K. Poverhnost' Fermi [Fermi surface]. Moscow, Atomizdat, 1978.
10. Mott N. F, Davis E. Jelektronnye processy v nekristallicheskih veshhestvah [Electronic Processes in Non-Crystalline Materials]. Moscow., Mir Publ., 1974.

About the authors:

Fomin Nikolai Egorovich, professor, head of Solid State Physics chair of Physics and Chemistry Institute of Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk (PhD) degree holder in Physical-Mathematical sciences, uva201@mail.ru.

Ivlev Viktor Ivanovich, professor of Solid State Physics chair of Physics and Chemistry Institute of Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk (PhD) degree holder in Physical-Mathematical sciences, uva201@mail.ru.

Judin Vjacheslav Alexandrovich, Associate Professor (docent) of Solid State Physics chair of Physics and Chemistry Institute of Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk (PhD) degree holder in Physical-Mathematical sciences, uva201@mail.ru.

For citation: Fomin N. E., Ivlev V. I., Judin V. A. Vlijanie primesej na jelektroroprotivlenie medi i aljuminija [Effect Of Impurities On The Electrical Resistivity Of Copper And Aluminum]. *Vestnik Mordovskogo Universiteta* – Mordovia University Bulletin. 2014, no. 1, pp. 50 – 57.