

01,09

Электропроводность сплавов, содержащих частицы вторичных фаз

© Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова

Уфимский университет науки и технологий,
Уфа, Россия

E-mail: chroza@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 июля 2025 г.

В окончательной редакции 26 августа 2025 г.

Принята к публикации 26 августа 2025 г.

Выполнено исследование электропроводящих свойств металлических материалов с точки зрения квантовых закономерностей. Рассмотрены способы описания влияния различных структурных факторов на их удельное электрическое сопротивление. На примере сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr показано, что несмотря на выделение из матрицы легирующих элементов в частицы вторичных фаз в результате отжига с целью повышения электропроводности, в то же время сами частицы могут иметь повышенное удельное электрическое сопротивление и существенно влиять на электропроводимость сплава. Это обстоятельство в свою очередь повышает требования к составу и объемным долям формирующихся преципитатов.

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление, дефекты кристаллической решетки, фононы, частицы вторичных фаз, электрон-электронное рассеяние, сплав Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61611.193-25

1. Введение

Медь — металл, добываемый из руд, используется человечеством с древнейших времен. Он обладает высокой пластичностью, ковкостью, легко поддается волочению и прокатке, устойчив к коррозии. Является вторым после серебра металлом, обладающим высокой электропроводимостью. Эти свойства делают его и сплавы на его основе востребованным материалом в музыкальной индустрии, в монетном деле, медицине, в пищевой отрасли, судостроении, в промышленности при изготовлении подшипников, деталей для химической промышленности, деталей военной техники, гильз патронов, пружин, радиаторов, теплообменников, элементов тормозных систем, строительстве, теплотехнике, электротехнике. Сплавы отличаются по составу и соответственно по свойствам, что определяет их применение в различных областях человеческой деятельности. Но особенно интересны металлические материалы тем, что через них может течь электрический ток. Чистая медь обладает самой высокой электропроводностью среди промышленных металлов. Однако для многих ее применений требуются более высокая прочность, чем прочность чистой меди. Тогда появляется необходимость использования медных сплавов. Недостатком сплавов, упрочненных твердым раствором, является то, что легирующие элементы повышают удельное электрическое сопротивление. Для восстановления электропроводности и повышения прочности применяется процедура отжига при более низких температурах, чем температура, при которой достигается предельная растворимость элементов. В результате получают сплавы с низким содержанием легирующих элементов в матрице за счет выделения различных преципитатов. Выделившиеся атомы образуют частицы вторичных фаз, упрочняющие материал. Понижение кон-

центрации легирующих элементов в матрице приводит к повышению электропроводности. В то же время сплавы, упрочненные частицами вторичных фаз, устойчивы к релаксации под воздействием повышенных температур. Частицы при высоких температурах не растворяются, соответственно повышенные прочностные свойства сохраняются. Они представляют собой островки разного размера, состава, структуры, морфологии и также оказывают влияние на электропроводимость сплавов. Электроны, двигаясь в матрице, могут рассеиваться на границах этих островков. Электроны внутри частиц могут рассеиваться на точечных дефектах, фононах и электронах, присутствующих внутри самих частиц.

Физические свойства металлов и сплавов определяются квантовыми закономерностями, систематическое изучение которых применительно к таким материалам началось в 30-х годах прошлого века. Одноэлектронная теория, которая не учитывала взаимодействие электронов друг с другом и кристаллической решеткой позволила описать такие свойства металлов, как теплоемкость, теплопроводность, электропроводность [1]. Но разработать последовательную одноэлектронную теорию физических свойств с учетом потенциала решетки не удалось. Одноэлектронная теория получила дальнейшее развитие в трудах Лифшица и его сотрудников. Они ввели представление о газе слабо взаимодействующих квазичастиц, которое позволило описать систему взаимодействующих электронов.

Для описания электропроводности металлов в различных условиях важно разработать теорию влияния дефектов на их электропроводящие свойства. Прирост электросопротивления, обусловленный точечными дефектами, был рассчитан в работах [2–5]. При этом необходимо знать вид рассеивающего потенциала, связанного с дефектом. Обычно вакансию рассматривают

как локализованный в данной области кристалла отрицательный заряд, равный по величине заряду отсутствующего иона. Вакансии при этом соответствует положительный отталкивающий потенциал в виде прямоугольного потенциального барьера или экранированный кулоновский потенциал. Междоузельному атому ставится в соответствие отрицательный потенциал. При более точном расчете учитывается перераспределение электронов, обусловленное рассеивающим потенциалом, что приводит к появлению самосогласованного потенциала, порожденного экранирующим действием перераспределенных электронов. Полная самосогласованность при решении задачи методом парциальных волн достигается в результате применения правила сумм Фределя [6]. Для этого варьируется величина экранирующего множителя или высота потенциального барьера до выполнения условия Фриделя. Согласно проведенным расчетам для 1% вакансий или междоузельных атомов в благородных металлах величина удельного сопротивления составляет $1.5 \mu\Omega \cdot \text{см}$, что совпадает с экспериментальными результатами [7]. Причем было показано, что удельное электрическое сопротивление не зависит существенно от вида рассеивающего потенциала, если он удовлетворяет правилу сумм Фределя. [6,8]. В работах [9,10]. было показано, что учет релаксации атомов вокруг вакансий вносит незначительный вклад в удельное сопротивление. Междоузельные атомы приводят к большей деформации решетки. Однако расчеты приращения удельного сопротивления при этом не являются однозначными. Разными авторами были получены разные результаты [11]. Без учета искажения решетки расчеты приводят к значению удельного сопротивления, вызванного междоузельными атомами, близкому к удельному сопротивлению, обусловленному вакансиями.

Оценка удельного сопротивления, вызванного присутствием дислокаций, впервые была выполнена авторами работы [12]. Упругое расширение решетки вблизи дислокации, в его ядре, приводит к перераспределению электронов, обеспечивающему постоянство уровня Ферми. В результате этого возникает рассеивающий деформационный потенциал. Согласно расчетам, удельное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на деформационном потенциале, равно $\rho_d/N = 0.4 \cdot 10^{-26} \Omega \cdot \text{м}^3$ (N — плотность дислокаций). Этот результат оказался на два порядка меньше экспериментально полученных значений [13,14–17]. В работе [5] при рассмотрении дополнительного рассеяния на ангармонических смещениях было получено значение $\rho_d/N = 0.6 \cdot 10^{-26} \Omega \cdot \text{м}^3$, которое мало отличается от предыдущего результата. Расхождение с экспериментальными данными было обусловлено тем, что не учитывалось рассеяние ядром дислокаций. Рассеяние на ядре дислокации было рассчитано Харрисоном [18]. Он показал, что основной вклад в удельное сопротивление при рассеянии электронов на дислокациях вносит ядро дислокаций, которое было представлено в виде полой отрицательно заряженной прямой призмы квадратного сечения. При значении стороны квадрата,

принятой равной межатомному расстоянию, в приближении Томаса–Ферми он получил значение $\rho_d/N = 5.0 \cdot 10^{-26} \Omega \cdot \text{м}^3$. Полученный результат составил примерно половину экспериментального значения, полученного в работе [13]. Расчеты, представленные в работах [19] и [20] приводят к значениям $\rho_d/N = 0.78 \cdot 10^{-25} \Omega \cdot \text{м}^3$ и $1.9 \cdot 10^{-25} \Omega \cdot \text{м}^3$ соответственно. Результаты экспериментальных работ, представленные в публикациях [14] и [15], показали, что $\rho_d/N = (1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-25} \Omega \cdot \text{м}^3$ и $\rho_d/N = 1.7 \cdot 10^{-25} \Omega \cdot \text{м}^3$ соответственно, а авторы работ [16] и [17] получили значение $\rho_d/N = (1.8–2.3) \cdot 10^{-25} \Omega \cdot \text{м}^3$. К согласующимся с экспериментом результатам приводят формулы Басинского, Дугдала и Хэви [21]:

$$\frac{\rho_d}{N} = \begin{cases} \alpha b^2 V^{2/3} M \Theta_D^2 \rho_i(T) / T, \\ \beta b^2 \rho_L(T_m), \end{cases}$$

где $\rho_i(T)$ — удельное сопротивление бездефектного твердого металла, $\rho_L(T_m)$ — удельное сопротивление жидкого металла в точке плавления, Θ_D — температура Дебая, M — атомная масса, α и β — константы, разные для разных металлов, b — величина вектора Бюргерса. Обычно константы α и β находят экспериментально для какого-то одного металла, значение ρ_d которого известно. Далее полагают, что они будут одинаковы для всех металлов. При получении формул считалось, что сопротивление, обусловленное дислокациями, подобно фононному сопротивлению идеальной кристаллической решетки в случае, когда тепловые колебания достаточно велики. При получении второй формулы предполагалось, что дислокация представляет собой цилиндр из жидкого металла.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к металлам и сплавам с высокой прочностью и сбалансированным сочетанием термической стабильности и высокой электропроводности в связи с растущим спросом электротехнической и электронной промышленности к таким материалам. Особый акцент делается на сплавы на основе Cu и Al. Накоплен большой объем работ, преимущественно экспериментальных, в которых рассматриваются различные способы обработки металлов, содержащих легирующие элементы разных концентраций, и приводятся результаты механических испытаний, измерений удельной электропроводности и исследования их микроструктуры. Высокая прочность достигается за счет деформирования сплавов в условиях высоких приложенных давлений, в процессе которого вводятся дефекты в их кристаллическую структуру, обычно снижающие электропроводность. Варьирование температуры обработки материала позволяет достичь приемлемого сочетания его физических и механических свойств [22–28]. Для восстановления электропроводности применяется не только термическое, но и электрическое воздействие на сплав. Например, исследования микроструктуры и электропроводности сплава Cu–Cr–Zr, состаренного постоянным током показали, что электрический ток ускоряет процесс старения

сплава. Его электропроводимость при этом увеличивается. Было обнаружено присутствие богатых хромом фаз различной формы. Считалось, что причиной ускорения выделения частиц является усиление диффузии растворенных атомов и подвижности вакансий под действием постоянного тока [29].

В настоящее время появился дисбаланс между экспериментальными и теоретическими исследованиями. Для осмысления, обобщения, установления закономерностей, выявления причин наблюдаемых экспериментально явлений необходимы теоретические изыскания, которые в настоящее время, за очень редкими исключениями, практически отсутствуют, но основы для таковых были заложены еще в прошлом веке [30–32].

В данной работе описаны квантовые законы электропроводности металлических материалов и представлены результаты рассмотрения электропроводящих свойств сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr.

2. Формализм описания электропроводимости в металлах

Для металлов характерно наличие частично заполненных зон Бриллюэна. Только электроны вблизи поверхности Ферми могут изменить свои состояния при небольших температурах или приложенных напряжениях. Они определяют свойства металла, ответственные за магнитную восприимчивость, теплоемкость, теплопроводность и электропроводность. Только плотность электронных состояний на поверхности Ферми $D(\varepsilon_F)$ (число электронов в единичном интервале энергий), где ε_F — энергия Ферми, будет играть важную роль. При этом не важно, как устроены глубинные состояния. Возникает возможность заменить имеющийся сложный спектр (рис. 1) на более простой, который в то же время будет хорошо описывать реальную исходную систему.

Чтобы уравнивать $D(\varepsilon_F)$ у модельной системы с таковой у реальной системы, используется динамическая эффективная масса m^* , которая определяется как коэффициент, связывающий групповую скорость v с импульсом Ферми p_F .

Электрон проводимости внутри кристалла представляет собой квазичастицу с эффективной массой m^* . Внутри кристалла у нее есть энергетический спектр $\varepsilon(p)$. Квазиимпульс электрона нарастает линейно во времени, если нет никаких процессов рассеяния. Если бы не было процессов рассеяния, электрический ток в кристаллах не возникал бы, а наблюдались бы Блоховские осцилляции.

Рассмотрим проводимость электронного газа с рассеянием. Известно, что удельная электропроводность металла, вычисленная строго в результате решения кинетического уравнения Больцмана и определения функции распределения электронных и дырочных возбуждений [34], равна

$$\sigma = \frac{e^2 \tau v_F^2 D(\varepsilon_F)}{3V}, \quad (1)$$

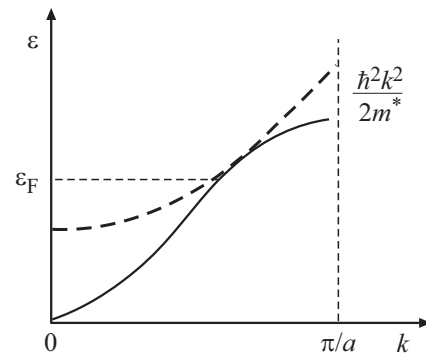


Рис. 1. Замена реального спектра $\varepsilon(k)$ квадратичным спектром $\hbar^2 k^2 / 2m^*$ [33].

где τ , v_F — время релаксации (свободного пробега) и групповая скорость электронов (дырок) на поверхности Ферми соответственно [34,35]. Тогда, если воспользоваться понятием эффективной массы, то с учетом формулы для плотности состояний

$$D(\varepsilon_F) = p_F m^* V / \hbar^3 \pi^2$$

выражение для удельной электропроводимости примет вид

$$\sigma = \frac{e^2 n_e \tau}{m^*}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, n_e — концентрация электронов. В отличие от формулы (1) здесь фигурирует определяемая из эксперимента эффективная масса электрона m^* , и нет зависимости величины σ от спектра.

3. Процессы, ограничивающие время свободного пробега электронов

3.1. Рассеяние электронов на точечных дефектах

Рассмотрим систему из N_e электронов — невзаимодействующих фермионов со спином $s = 1/2$, заключенных в объеме V , при температуре $T = 0$. Чтобы вычислить время релаксации (среднее время, через которое электрон сталкивается с вакансиями или примесными атомами) $\tau_{e,imp}$, необходимо знать вероятность P того, что электрон в единицу времени испытает столкновение с вакансией/атомом. При этом $\tau_{e,imp} = 1/P$.

Вычислим вероятность перехода электрона из состояния с волновым числом k в состояние k' в пространстве волновых чисел. Согласно нестационарной теории возмущений [36], вероятность перехода во все состояния в телесном угле $d\omega$ в k -пространстве за единицу времени равна

$$P_\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{k'k}|^2 \rangle g_\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{k'k}|^2 \rangle D(\varepsilon) \frac{d\omega}{4\pi}, \quad (3)$$

где $H'_{k'k}$ — матричный элемент рассеяния, $g_\omega = D(\varepsilon)(d\omega/4\pi)$ — число состояний в телесном угле $d\omega$.

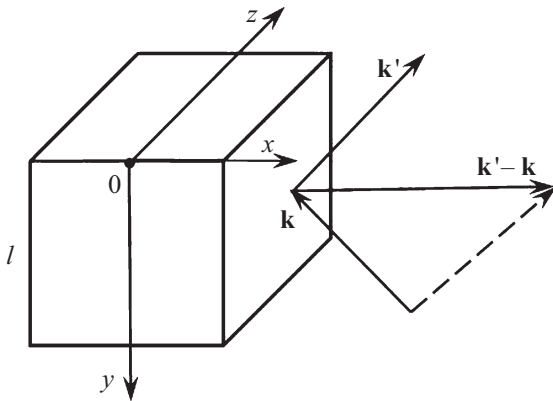


Рис. 2. Вакантная область в структуре кристаллического материала.

Плотность состояний может быть представлена в виде

$$D(\varepsilon) = 2 \frac{4\pi(\hbar k)^2 d(\hbar k)V}{(2\pi\hbar)^3 v_{gr} dp} = 2 \frac{4\pi p^2 V}{(2\pi\hbar)^3 v_{gr}}, \quad (4)$$

где v_{gr} — групповая скорость электронов

Вакантную область в кристалле представим в виде куба. Потенциал вакантной области U определяется как отношение числа электронов в образце к плотности состояний $g(\varepsilon) = D(\varepsilon)$ на поверхности Ферми (приближение Томаса–Ферми): $U = N_e/D(\varepsilon_F) = (2/3)\varepsilon_F$ [18].

Вычислим матричный элемент рассеяния. Возмущение оператора Гамильтона \hat{H}' примем равным потенциалу вакантной области U . При упругом рассеянии энергия частицы сохраняется: $|\pi P| = |\mathbf{p}'|$, но изменяется ее квазимпульс. Стационарное решение уравнения Шредингера в начальном состоянии представляет собой падающую волну $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/\sqrt{V}$. В конечном состоянии — рассеянную волну $\psi_{k'}(\mathbf{r}) = u_{k'}(\mathbf{r}) \times \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r})/\sqrt{V}$. Волновые функции стационарного состояния нормированы на объем образца V . Тогда

$$H'_{k'k} = \int_{\Omega} \psi_{k'}^* \hat{H}' \psi_k d\Omega = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_F}{V} \frac{\sin|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|(l/2)}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|(l/2)} l^3. \quad (5)$$

Вектор $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ параллелен одной из граней куба. Его модуль равен $q = 2k \sin(\Theta/2)$, где Θ — угол между векторами \mathbf{k}' и \mathbf{k} . Объем области взаимодействия Ω равен l^3 (рис. 2).

Рассчитав вероятность рассеяния P_{ω} в единицу времени в телесный угол $d\omega = 4\pi \sin^2(\Theta/2) = 4\pi(q/2k)^2$ в импульсном пространстве, можно определить и вероятность рассеяния P в каком-либо направлении в единицу времени:

$$P_{\omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{k'k}|^2 \rangle g_{\omega} = \frac{2k^4 \hbar^2}{9Vm^{*2}} \frac{l^4}{\pi v_{gr}} \sin^2\left(\frac{ql}{2}\right), \quad (6)$$

$$P = \frac{2k^4 \hbar^2}{9Vm^{*2}} \frac{l^4}{\pi v_{gr}} \left(\frac{1}{kl} \int_0^{kl} \sin^2\left(\frac{ql}{2}\right) d\left(\frac{ql}{2}\right) \right) = \frac{k^3 \hbar l^4}{9Vm^{*}\pi} \left[1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right]. \quad (7)$$

Вероятность рассеяния в единицу времени P_N в образце с $N_v = C_{vv}V = C_{va}n_aV$ вакансиями/атомами, где n_a — объемная плотность атомов в образце, C_{vv} и C_{va} — объемная и атомная концентрации вакансий/атомов включения соответственно, равна

$$P_N = \frac{k^3 \hbar l^4 C_{vv}}{9m^{*}\pi} \left[1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right] = \frac{k^3 \hbar l^4 C_{va}n_a}{9m^{*}\pi} \left[1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right]. \quad (8)$$

Тогда вклад вакансий/атомов в удельное сопротивление определится выражением:

$$\rho_v = \frac{m^{*}}{n_e e^2} \frac{1}{\tau_{e,imp}} = \frac{k^3 \hbar l^4 n_a C_{va}}{9e^2 \pi n_e} \left[1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right]. \quad (9)$$

Вклад вакансий в удельное сопротивление меди, согласно формуле (9), равен $\approx 1.4 C_{va} \mu\Omega \cdot \text{м}$ или $1.4 \mu\Omega \cdot \text{см/at.}\%$, если принять объем области взаимодействия равным $l^3 = a^3/4$, где a — параметр решетки, для Cu $a = 3.615 \text{ \AA}$. Полученная оценка согласуется по порядку величины с известными теоретическими и экспериментальными оценками. В работах [37] и [38] были получены соответственно значения $1.7 \mu\Omega \cdot \text{см/at.}\%$ и $1.64 \mu\Omega \cdot \text{см/at.}\%$. Заметим, что полученный результат совпадает по порядку величины с расчетными значениями удельного сопротивления, обусловленного примесями атомами внедрения и замещения [39]. Значение ρ_v , полученное с использованием потенциала U [18], зависит от размера области взаимодействия l . Следовательно, формула (9) может быть использована и для оценки этого параметра.

3.2. Рассеяние электронов на частицах вторичных фаз

Расстояние, которое проходит электрон со скоростью $v_{gr} = v_F$ от одной частицы до другой за время $\tau_{pl(s)}$ равно $\lambda = v_F \tau_{pl(s)}$. При этом приращение удельного сопротивления за счет рассеяния на частицах можно представить в виде

$$\rho_{e,pl(s)} = \frac{m^{*}}{n_e e^2} \frac{1}{\tau_{pl(s)}} = \frac{m^{*}}{n_e e^2} \frac{v_F}{\lambda}, \quad (10)$$

$$\lambda = \frac{1}{n_{pl(s)} \pi r_a^2}, \quad (11)$$

где $n_{pl(s)}$ — плотность крупных (мелких) частиц вторичных фаз, n_e — плотность электронов в матрице, πr_a^2 — сечение рассеяния атома включения. Электрон рассеивается на атоме, расположенном на поверхности частицы. Плотность частиц равна $n_{pl(s)} = N_{pl(s)}/V$, где $N_{pl(s)}$ — число частиц в образце, V — объем образца. Если объем одной частицы равен $V_{pl(s)}$, то объемная доля частиц в образце составит $f_{pl(s)} = N_{pl(s)} V_{pl(s)}/V$. Соответственно выражение (10) с учетом формулы (11) примет вид:

$$\rho_{e,pl(s)} = \frac{m^{*}}{n_e e^2} \frac{1}{\tau_{pl(s)}} = \frac{m^{*}}{n_e e^2} \frac{v_F f_{pl(s)} \pi r_a^2}{V_{pl(s)}}. \quad (12)$$

Таблица 1. Атомная концентрации легирующих атомов C_{ai} , концентрация электронов в частицах n_{ei} , концентрация атомов в частицах n_{ai} , объемные доли крупных f_{secli} и мелких f_{secsi} частиц фаз в крупнокристаллическом состоянии сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr [40], номер фазы i

Фазы	C_{ai}	n_{ei}, m^{-3}	n_{ai}, m^{-3}	f_{secsi}	f_{secli}	i
Cr	—	$8.33 \cdot 10^{28}$	$8.33 \cdot 10^{28}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	1
CuCr ₄	0.800	$8.36 \cdot 10^{28}$	$8.36 \cdot 10^{28}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	2
CuCr	0.500	$8.40 \cdot 10^{28}$	$8.40 \cdot 10^{28}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	3
Cu ₅₁ Zr ₁₄	0.215	$7.00 \cdot 10^{28}$	$7.00 \cdot 10^{28}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	4
Cu ₅ Zr	0.167	$7.28 \cdot 10^{28}$	$7.28 \cdot 10^{28}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	5

Электрон может рассеяться на любом атоме на поверхности частицы. Если число атомов на рассеивающей поверхности равно N_{at} , тогда приращение удельного сопротивления за счет рассеяния на частице вторичной фазы составит

$$\rho_{e,pl(s)} = \frac{m^*}{n_e e^2} \frac{v_F f_{pl(s)} \pi r_a^2}{V_{pl(s)}} N_{at} \approx \frac{m^*}{n_e e^2} \frac{v_F f_{pl(s)}}{V_{pl(s)}} S_{pl(s)}, \quad (13)$$

$v_F = \hbar k_F / m^*$, $\pi r_a^2 N_{at} \approx S_{pl(s)}$ — площадь рассеивающей поверхности.

4. Процессы, ограничивающие время свободного пробега электронов в сплаве Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr

4.1. Рассеяние электронов во внутренних областях частиц вторичных фаз

Рассмотрим рассеяние на точечных дефектах на примере сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr, в котором содержатся крупные и мелкие частицы вторичных фаз с соответствующими объемными долями f_{secli} и f_{secsi} (табл. 1) [40]. В фазах $i = 1, 2, 3, 4, 5$, если предположить, что атомы Cu, Cr и Zr отдаются по одному электрону, концентрация электронов в частицах $Cu_x Cr(Zr)_y$ будет равна

$$n_{ei} = \frac{X + Y}{X \Omega_{Cu} + Y \Omega_{Cr}(\Omega_{Zr})}, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, \quad (14)$$

где $\Omega_{Cu}, \Omega_{Zr}, \Omega_{Cr}$ — объемы атомов Cu, Zr и Cr соответственно. $\Omega_{Cu} = \mu_{Cu} m_0 / \rho_{densCu} \approx 11.82 \cdot 10^{-30} m^3$, $\Omega_{Zr} = \mu_{Zr} m_0 / \rho_{densZr} \approx 23.28 \cdot 10^{-30} m^3$, $\Omega_{Cr} = \mu_{Cr} m_0 / \rho_{densCr} \approx 12.00 \cdot 10^{-30} m^3$; $\rho_{densCr}, \rho_{densCu}, \rho_{densZr}$ — плотности Cr, Cu и Zr соответственно; m_0 — атомная единица массы. Тогда согласно формуле (9) получится

$$\rho_{e,ati} = \frac{k_{Fi}^3 \hbar l^4 n_{ai} C_{ai}}{9 e^2 \pi n_{ei}} \left[1 - \frac{\sin 2k_{Fi} l}{2k_{Fi} l} \right]. \quad (15)$$

C_{ai} — концентрация легирующих атомов Cr ($i = 2, 3$) или Zr ($i = 4, 5$): $C_{ai} = Y / (X + Y)$, $l^3 = a^3 / 4$. Концентрация атомов в частице равна $n_{ai} = (X + Y) / (X \Omega_{Cu} + Y \Omega_{Cr}(\Omega_{Zr}))$ (табл. 1). Волновое

число на поверхности Ферми вычисляется для каждой частицы по формуле $k_{Fi} = (3\pi^2 n_{ei})^{1/3}$. Рассчитанные значения $\rho_{e,ati}$ представлены в табл. 2. Они определяются концентрацией включений C_{ai} в частицах (табл. 1): $\rho_{e,ati} \propto C_{ai}$.

Вклад электрон-электронного рассеяния в удельное сопротивление обусловлен процессами переброса. В случае взаимодействия электронных возбуждений характерное время релаксации для сферической поверхности Ферми обратно пропорционально квадрату температуры T [34,35], или $\tau_{e,e}^{-1} \approx T^2 / \hbar E_{at}$, где E_{at} — энергия масштаба атомного. В области промежуточных температур, $T \ll \Theta_D$, в металлах с открытой поверхностью Ферми электрон-электронный вклад в удельное сопротивление меньше фононного вклада до достижения температуры $T^* \approx \Theta_D \sqrt{\Theta_D / E_{at}}$. Этот механизм рассеяния проявляется лишь при низких температурах в очень чистых металлах. Более существенным оказывается электрон-фононный вклад. В формуле (2) фигурирует эффективная масса электрона, что справедливо только для квадратичного закона дисперсии. В металлах заполнены все состояния до энергии Ферми ϵ_F . Частично заполнена первая, или следующая зона Бриллюэна. Для описания всех свойств газа электронов в металле, можно не принимать во внимание то, что у электронов может быть какой-то сложный спектр, отличающийся от квадратной параболы для идеального Ферми-газа. Он может быть заменен параболическим спектром: $\hbar^2 k^2 / 2m^*$, поэтому электропроводимость будет описываться так же, как и в случае Ферми-газа.

Рассеяние возможно только для электронов, которые находятся вблизи поверхности Ферми, размытом тепловым движением. Как отмечалось выше, в общем случае можно ввести динамическую эффективную массу, как $m^* v|_{\epsilon} = p_F$, которая включает в себя свойства спектра.

Закон сохранения квазиимпульса в процессе электрон — электронного рассеяния имеет вид $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + \mathbf{G}$, где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. Для реализации такого процесса должно быть выполнено условие $4k_F > G$, где $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$. Например, в случае простой кубической решетки минимальное значение вектора \mathbf{G} равно $G = 2\pi/a$, a — параметр решетки. Если поверхность Ферми располагается близко к границе зоны Бриллюэна, то это будет благоприятствовать процессу переброса.

Таблица 2. Номер фазы i , приращение удельного сопротивления сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr в результате рассеяния электронов на атомах легирующих элементов $\rho_{e,ati}$, фононах $\rho_{e,phi}$, на мелких частицах вторичных фаз $\rho_{e,psi}$, крупных частицах вторичных фаз $\rho_{e,pli}$ и на электронах $\rho_{e,ei}$

Фазы	$\rho_{e,ati}, \Omega \cdot m$	$\rho_{e,phi}, \Omega \cdot m$	$\rho_{e,psi}, \Omega \cdot m$	$\rho_{e,pli}, \Omega \cdot m$	$\rho_{e,ei}, \Omega \cdot m$	i
Cr	0.0	$2.70 \cdot 10^{-8}$	$7.75 \cdot 10^{-10}$	$5.70 \cdot 10^{-12}$	$1.11 \cdot 10^{-10}$	1
CuCr ₄	$7.91 \cdot 10^{-7}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$	$9.95 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-12}$	$1.11 \cdot 10^{-10}$	2
CuCr	$4.96 \cdot 10^{-7}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$	$2.58 \cdot 10^{-10}$	$3.71 \cdot 10^{-12}$	$1.10 \cdot 10^{-10}$	3
Cu ₅₁ Zr ₁₄	$2.38 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-8}$	$3.45 \cdot 10^{-10}$	$4.61 \cdot 10^{-12}$	$1.49 \cdot 10^{-10}$	4
Cu ₅ Zr	$1.89 \cdot 10^{-7}$	$1.92 \cdot 10^{-8}$	$1.36 \cdot 10^{-10}$	$4.11 \cdot 10^{-12}$	$1.40 \cdot 10^{-10}$	5

Проведенные оценки условия возможности процессов переброса в присутствующих фазах с учетом вычисленных значений концентрации электронов (табл. 1) показывают, что они могут быть реализованы.

Электрон-электронное рассеяние повышает удельное сопротивление в фазах i на величину

$$\rho_{e,ei} = \frac{m^*}{n_{ei}e^2} \frac{1}{\tau_{e,ei}} = \frac{m^*}{n_{ei}e^2} \frac{T^2}{\hbar \varepsilon_{Fi}}, \quad (16)$$

где $\varepsilon_{Fi} = \hbar^2 k_{Fi}^2 / 2m^*$. Рассчитанные значения $\rho_{e,ei}$ сведены в табл. 2. Этот вклад в удельное сопротивление увеличивается с уменьшением концентрации электронов n_{ei} в частицах: $\rho_{e,ei} \propto n_{e,ei} \propto n_{ei}^{-5/3}$.

Принимая во внимание, что фоновый вклад в удельное сопротивление металлов с открытой поверхностью Ферми в области промежуточных температур (низкотемпературная проводимость определяется рассеянием на примесях), при $T \ll \Theta_D$, ведет себя как $\rho \propto T^5$ [34,35]: $(\tau_{e,ph}^U)^{-1} \approx T^5 / \hbar \Theta_D^4$, оценим приращение удельного сопротивления в частицах вторичных фаз $i = 2, 3, 4, 5$ исходя из формулы

$$\rho_{e,phi} = \frac{m^*}{n_{ei}e^2} (\tau_{e,ph}^U)^{-1} \approx \frac{m^*}{n_{ei}e^2} \frac{T^5}{\hbar \Theta_D^4}. \quad (17)$$

Для частиц Cr использовано известное значение $\rho_{e,ph1}$ [41]. В указанных фазах температура Дебая была принята равной температуре Дебая в меди: $\Theta_D \approx 315$ K. Рассчитанные значения $\rho_{e,phi}$ представлены в табл. 2. Для Cu формула (17) приводит к значению $\rho_{e,phCu} = 1.65 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$. Фоновый вклад в удельное сопротивление убывает с увеличением концентрации электронов n_{ei} (табл. 1): $\rho_{e,phi} \propto n_{ei}^{-1}$.

Существенное влияние на удельное сопротивление частиц оказывает рассеяние электронов на атомах включений. Вклад рассеяния на фононах оказывается на порядок меньше. При этом вклад электрон-электронного рассеяния составляет $\sim (0.01-0.07)\%$ от вклада атомов включений.

4.2. Удельное сопротивление сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr

Приращение удельного электрического сопротивления, связанного с присутствием преципитатов, обусловлено как рассеянием электронов, находящихся в медной

матрице сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr, на поверхностях частиц, так и рассеянием электронов, находящихся внутри частиц, на точечных дефектах, фононах и электронах, присутствующих внутри самих частиц.

Фоновый вклад в удельное сопротивление обусловлен как рассеянием электронов на фононах в медной матрице, так и рассеянием электронов внутри частиц:

$$\rho_{e,ph} = \left(1 - \sum_{i=1}^5 (f_{secsi} + f_{secli})\right) \rho_{e,phCu} + \sum_{i=1}^5 (f_{secsi} + f_{secli}) \rho_{e,phi}. \quad (18)$$

При расчетах температура была выражена в Кельвинах:

$$\rho_{e,phi} \approx m^* k_B T^5 / (n_{ei} e^2 \hbar \Theta_D^4),$$

где k_B — постоянная Больцмана. Оценки проводились при $T = 20^\circ\text{C}$.

Вклад точечных дефектов, находящихся в матрице и в частицах вторичных фаз, в удельное сопротивление сплава равен

$$\rho_{e,at} = \left(1 - \sum_{i=1}^5 (f_{secsi} + f_{secli})\right) \rho_{e,atCr} + \sum_{i=1}^5 (f_{secsi} + f_{secli}) \rho_{e,ati}, \quad (19)$$

где приращение удельного сопротивления, обусловленного рассеянием электронов на растворенных в матрице атомах Cr согласно формуле (15) равно $\rho_{e,atCr} = 2.44 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot m$ при $C_{aCr} \approx 2.442 \cdot 10^{-4}$ [40].

Приращение удельного сопротивления в результате рассеяния на частице вторичной фазы i , рассчитанное согласно формуле (13):

$$\rho_{e,pl(s)i} = \frac{m^*}{n_e e^2} \frac{v_F f_{pl(s)i}}{V_{pl(s)i}} S_{pl(s)i}, \quad (20)$$

при известных значениях площади рассеивающей области в мелких и крупных частицах S_{psi} , S_{pli} соответственно, а также известных значениях объемов мелких

Таблица 3. Площади рассеивающих поверхностей мелких S_{psi} и крупных S_{pli} частиц и соответственно их объемы V_{psi} , V_{pli} , номер фазы i

Фазы	S_{psi}, m^2	S_{pli}, m^2	V_{psi}, m^3	V_{pli}, m^3	i
Cr	$28.3 \cdot 10^{-18}$	$6.3 \cdot 10^{-12}$	$25.1 \cdot 10^{-27}$	$4.2 \cdot 10^{-18}$	1
CuCr ₄	$20.2 \cdot 10^{-18}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$16.8 \cdot 10^{-27}$	$3.8 \cdot 10^{-19}$	2
CuCr	$62.8 \cdot 10^{-18}$	$4.08 \cdot 10^{-12}$	$50.3 \cdot 10^{-27}$	$9.4 \cdot 10^{-19}$	3
Cu ₅₁ Zr ₁₄	$72.0 \cdot 10^{-18}$	$4.64 \cdot 10^{-12}$	$64.0 \cdot 10^{-27}$	$1.3 \cdot 10^{-18}$	4
Cu ₅ Zr	$62.8 \cdot 10^{-18}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	$50.3 \cdot 10^{-27}$	$1.0 \cdot 10^{-18}$	5

Таблица 4. Модельное значение удельного сопротивления ρ сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr и его составляющие, обусловленные рассеянием электронов на структурных дефектах, модельное δ и экспериментальное значение электропроводности сплава δ_{exp} , выраженное в % IACS

Факторы, повышающие удельное сопротивление	Приращение удельного сопротивления
$\rho_{ep}, \Omega \cdot m$	$9.4 \cdot 10^{-10}$
$\rho_{e,ph}, \Omega \cdot m$	$1.7 \cdot 10^{-8}$
$\rho_{e,at}, \Omega \cdot m$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
$\rho_{e,e}, \Omega \cdot m$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
$\rho_{e,disl}, \Omega \cdot m$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
$\rho_{e,gb}, \Omega \cdot m$	$2.2 \cdot 10^{-12}$
$\rho, 10^{-8} \Omega \cdot m$	$2.06 \cdot 10^{-8}$
$\delta, \% \text{ IACS}$	83.7
$\delta_{exp}, \% \text{ IACS}$	84.0 ± 0.6

и крупных частиц V_{psi} , V_{pli} соответственно (табл. 3), приводит к значениям, отраженным в табл. 2. Приращение удельного сопротивления за счет рассеяния электронов на частицах вторичных фаз при этом определится как

$$\rho_{e,p} = \sum_{i=1}^5 \rho_{e,pli} + \sum_{i=1}^5 \rho_{e,psi}$$

Расчетные значения $\rho_{e,at}$, $\rho_{e,ph}$, $\rho_{e,p}$ представлены в табл. 4.

Вклад в удельное сопротивление сплава электрон-электронного рассеяния, рассчитанный согласно формуле

$$\rho_{e,e} = \left(1 - \sum_{i=1}^5 (f_{secsi} + f_{secli})\right) \rho_{e,eCu} + \sum_{i=1}^5 (f_{secsi} + f_{secli}) \rho_{e,ei}, \quad (21)$$

отражен в табл. 4. При этом приращение удельного сопротивления $\rho_{e,eCu}$ в медной матрице, рассчитанное по формуле (16), где плотность электронов равна $8.46 \cdot 10^{28} m^{-3}$ согласно формуле (14): $n_{ei} = 1/\Omega_{Cu}$, приводит к значению $1.09 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot m$.

В табл. 4 представлены значения приращения удельного сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на дислокациях ρ_{disl} и границах зерен ρ_{gb} , оценка

которых была получена в работе [40]. Оценочные расчеты, проведенные на основе представленной модели электропроводности, позволяют получить согласующиеся с экспериментом по порядку величины значение удельного сопротивления рассматриваемого сплава.

Удельное сопротивление сплава определяется преимущественно рассеянием электронов на фонах $\rho_{e,ph}$. Рассеяние на атомах включений также вносит ощутимый вклад, равный $\rho_{e,at}$. Приращение удельного сопротивления, обусловленного рассеянием на мелких частицах на 2 порядка больше такового для крупных частиц (табл. 2). Они и определяют вклад частиц вторичных фаз ρ_{ep} в удельное сопротивление сплава. Некоторое влияние оказывает также электрон-электронное рассеяние, но его вклад на два порядка меньше фононного вклада. Вклад дислокаций и границ зерен пренебрежимо мал.

5. Заключение

Металлические материалы являются сложными для описания объектами. Их свойства определяются квантовыми закономерностями. На основе выявленных теоретически закономерностей проанализировано влияние частиц вторичных фаз на удельное электрическое сопротивление сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr в его исходном крупнокристаллическом состоянии. В структуре образца имелись растворенные атомы Cr, частицы вторичных фаз разного состава, разной морфологии и размера, дислокации, границы зерен. Удельное электрическое сопротивление сплава определяется рассеянием электронов на электронах и фонах, на указанных структурных элементах, а также рассеянием электронов на легирующих атомах, на электронах и фонах внутри самих частиц. Выполненные оценки удельного сопротивления сплава, а также приращений удельного сопротивления за счет присутствующих в сплаве структурных факторов, показали согласие с известными экспериментальными данными. Согласно полученным данным, вклад электрон-электронного рассеяния в присутствующих в сплаве частицах на два порядка меньше, чем в медной матрице и имеет значение $\sim 1.5 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot m$. Рассеяние на фонах повышает удельное сопротивление в них на $\sim 2.8 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot m$, что на два порядка меньше такового в матрице. Однако вклад рассеяния на легирующих атомах внутри частиц оказался на порядок

больше и составил $\sim 2.2 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$. В то же время рассеяние электронов на выделившихся частицах повысило удельное сопротивление на $\sim 9.4 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}$. В итоге частицы вторичных фаз повысили удельное сопротивление сплава на $\sim 17\%$. Растворенные в матрице атомы Cr повышают удельное сопротивление на $\sim 2.4 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}$, частицы вторичных фаз суммарно на $\sim 3.4 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$. Следовательно, очищение матрицы от примесных атомов в результате отжига при температурах меньших температуры предельной растворимости легирующих элементов с целью понижения сопротивления сплава сопровождается формированием преципитатов, которые могут вносить заметный вклад в его удельное сопротивление. Для достижения требуемого лучшего результата важен контроль состава и объемных долей частиц вторичных фаз.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Pobell. *Matter and Methods at low Temperatures*. Springer Berlin Heidelberg, New York (2007). 467 p.
- [2] N.F. Mott, H. Jones. *Theory of the Properties of Metals and alloys*. Oxford University Press-Dover Publications, New York (1958). 326 p.
- [3] M.F. Abeles. *Compt. Rend. Acad. Science Paris* **237**, 796 (1953).
- [4] F.J. Blatt. *Phys. Rev.* **103**, 1905 (1956).
- [5] A. Seeger, H. Stehle. *Z. Phys.* **146**, 242 (1956).
- [6] J. Friedel. *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
- [7] J.O. Linde. *Ann. Physik* **10**, 52 (1931).
- [8] F.J. Blatt. *Phys. Rev.* **99**, 1709 (1955).
- [9] D.L. Dexter. *Phys. Rev.* **87**, 768 (1952).
- [10] P. Jongenburger. *Phys. Rev.* **90**, 710 (1953).
- [11] A.C. Damask, G.J. Dienes. *Point defects in metals*. Gordon and Breach, New York-London (1963). 340 p.
- [12] S.C. Hunter, F.R.N. Nabarro. *Proc. Roy. Soc. A* **220**, 542 (1953).
- [13] L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves, G.W. West. *Proc. Roy. Soc. A* **232**, 252 (1955).
- [14] R.A. Brown. *J. Phys. F: Met. Phys.* **7**, 128 (1977).
- [15] D. Fonteyn, G. Pitsi. *Solid State Commun.* **64**, 1113 (1987).
- [16] V. Kopetskii, G.I. Kulesko, L.S. Kokhanchik, O.V. Zharikov. *Phys Status Solidi A* **22**, 185 (1974).
- [17] T.H. Blewitt, R.R. Coltman, J.K. Redman. *Defects in Crystalline Solids*. Physical Society, London (1955). 309 p.
- [18] W.A. Harrison. *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 44 (1958).
- [19] B.R. Watts. *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 1197 (1988).
- [20] A.S. Karolik, A.A. Luhvich. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 873 (1994).
- [21] Z.S. Basinski, J.S. Dugdale, A. Howie. *Phil. Mag.* **8**, 1989 (1963).
- [22] R. Kulagin, Y. Beygelzimer, A. Bachmaier, R. Pippan, Y. Estrin. *Appl. Mater. Today* **15**, 236 (2019).
- [23] K. Edalati. *Materials* **16**, 587 (2023).
- [24] M.F.M. Tajudin, A.H. Ahmad, J. Alias, N.A.A. Razak, N.A. Alang. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **124**, 1379 (2023).
- [25] V.V. Popov, E.N. Popova, D.D. Kuznetsov, A.V. Stolbovskii, V.P. Pilyugin. *Phys. Met. Metallogr.* **115**, 682 (2014).
- [26] K. Edalati, K. Imamura, T. Kiss, Z. Horita. *Mater. Trans.* **53**, 123 (2012).
- [27] G. Purcek, H. Yanar, D.V. Shangina, M. Demirtas, N.R. Bocharov, S.V. Dobatkin. *J. Alloys Compd.* **742**, 325 (2018).
- [28] N. Martynenko, O. Rybalchenko, A. Bodyakova, D. Prosvirnin, G. Rybalchenko, M. Morozov, V. Yusupov, S. Dobatkin. *Materials* **16**, 1, 105 (2023).
- [29] Zh. Wang, Y. Zhong, Z. Lei, W. Ren, Zh. Ren, K. Deng. *J. Alloys Compd.* **471**, 172 (2009).
- [30] Л. Ландау, К. Компанеиц. *Электропроводность металлов*. ОНТИ НКТП Государственное научно-техническое издательство Украины, Харьков (1935). 62 с.
- [31] A.H. Wilson. *Theory of Metals*. At the university press, Cambridge (1036). 272 p.
- [32] J. Bardeen. *J. Appl. Phys.* **11**, 2, 88 (1940).
- [33] В.Н. Глазков. *Кинетические и электрические явления в твердых телах и металлах*. МФТИ, М. (2022). 38 с.
- [34] А.И. Морозов. *Физика твердого тела. Электроны в кристалле. Металлы. Полупроводники. Диэлектрики. Магнетики. Сверхпроводники*. МГТУ МИРЭА, М. (2014). 161 с.
- [35] А.А. Абрикосов. *Основы теории металлов*. Наука, М. (1987) 520 с.
- [36] Э. Ферми. *Лекции по квантовой механике*. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, Ижевск (2000). 248 с.
- [37] J. Polák. *Czech. J. Phys. B* **17**, 171 (1967).
- [38] A. Seeger. *J. Phys. Rad.* **23**, 616 (1962).
- [39] F.J. Blatt. *Solid State Phys.* **4**, 199 (1957).
- [40] Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова, А.М. Ямилева. *ФММ* **122**, 1, 45 (2021).
- [41] <https://exir.ru/const/udsopr.htm>

Редактор А.Н. Смирнов