

УДК 539.5:537.31

PACS 62.20fq;72.15.Eb

Пластичность металлов и их удельное электросопротивление

В.М. Мацевитый, И.Б. Казак, К.В. Вакуленко

Институт проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины

В работе анализируется связь пластичности твердых тел с концентрацией электронов проводимости. Высказано предположение, что рассеяние электронов на дефектах кристаллической решетки, вызванных деформацией, которое коррелирует со снижением пластичности металлов, связано с существенным уменьшением плотности состояний на поверхности Ферми, вызванным деформацией.

Ключевые слова: микропластичность, электронная структура, концентрация электронов проводимости, удельное электрическое сопротивление.

У роботі аналізується зв'язок пластичності твердих тіл з концентрацією електронів провідності. Висловлено припущення, що розсіювання електронів на дефектах кристалічної ґратки, викликаних деформацією, яке корелює зі зниженням пластичності металів, пов'язане з істотним зменшенням щільності станів на поверхні Фермі, викликаним деформацією.

Ключові слова: мікропластичність, електронна структура, концентрація електронів провідності, питомий електричний опір.

The connection of solid bodies plasticity with an electron conductance concentration is analyzed in the work. The guess is stated, that the dispersion of electrons on the flaws of a crystalline lattice caused by strain, which correlates with reduction of a metals plasticity, is interlinked to essential diminution of a density of states on Fermis surface to caused by strain.

Key words: microplasticity, electron structure, electron conductance concentration, specific resistance.

Пластичность металлов во многом определяется подвижностью дислокаций, зависящей в свою очередь от характера и количества барьеров, которые дислокации должны преодолеть в процессе своего движения. В работе [1] отмечается, что «металлы, в особенности монокристаллические, до их механической обработки (т.е. «наклепа») являются самыми пластичными из всех тел; если с электрической точки зрения они отличаются от диэлектриков своей электропроводностью (при низких температурах), то с точки зрения своих механических свойств они столь же сильно отличаются от диэлектриков (которые становятся особенно хрупкими при низких температурах) именно своей пластичностью».

Корреляция между микропластичностью твердых тел и концентрацией коллективизированных электронов прямо следует из работ [2, 3].

В работе [2] предложена характеристика пластичности твердых тел δ_n , которая определяется методом локального нагружения (МЛН) жестким индентором. Это один из методов микромеханических испытаний, позволяющий, в частности, обратить внимание на связь пластичности с электронной структурой твердого тела.

Анализ данных, представленных в работе [3], показывает, что если все исследованные материалы

расположить соответственно увеличению δ_n (табл.1), то окажется, что интервал значений δ_n от 0,92 до 0,99 занимают металлы с относительным удлинением при растяжении (δ) от ~2% до ~50%.

Интервалу значений δ_n от 0,161 до 0,82 соответствуют материалы, которые при растяжении разрушаются без макропластической деформации ($\delta = 0$). В этом интервале значений δ_n можно выделить два подинтервала. Первый подинтервал значений δ_n от 0,454 до 0,82 соответствует, главным образом, металлоподобным соединениям (соединениям с металлической электропроводностью). Большинство этих соединений является боридами, карбидами и нитридами *d*-переходных металлов, имеющими, как известно, металлическую компоненту межатомной связи. Второй подинтервал значений δ_n от 0,161 до 0,417 соответствует полупроводникам и диэлектрикам, т.е. веществам, для которых в невозбужденном состоянии вероятность наличия коллективизированных электронов приближается к нулю.

Таким образом, из анализа табл. 1 следует, что микропластичность δ_n твердого тела зависит от его электронной структуры.

Воспользуемся далее ориентировочными значениями концентрации коллективизированных электронов *n* в металлах, полуметаллах и

полупроводниках, приведенным в работе [4], и построим зависимость δ_n от $\lg n$ (рис. 1), учитывая имеющиеся значения δ_n для Cu, Ge, Si (табл.1) и предполагаемые значения n для W и алмаза.

Как видно из рис.1, между δ_n и $\lg n$ проявляется линейная зависимость. Из полученного построения, зная концентрацию электронов в полуметаллах (Bi, графит, Sb, As), можно найти значения их микропластичности: As – $\delta_n = 0,84$; Sb – $\delta_n = 0,80$; графит – $\delta_n = 0,74$; Bi – $\delta_n = 0,67$. Аналогичным образом, зная значения δ_n ряда соединений (табл.1), можно определить концентрацию

их свободных электронов. Например, в SiC $n = 10^{11} \text{ см}^{-3}$, в Al_2O_3 $n = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, в ZrB_2 $n = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, в TiN $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в WC $n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, на рис.1 выявляется по существу несколько областей:

1) область металлов: $n = 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$; $\delta_n = 0,92 - 0,99$; 2) область полуметаллов, которая практически совпадает с областью соединений с металлической проводимостью: $n = 5 \cdot 10^{14} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$; $\delta_n = 0,457 - 0,84$; 3) область полупроводников и диэлектриков: $n = 10^8 - 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $\delta_n = 0,161 - 0,417$.

Таблица 1

Разделение материалов по их природе в зависимости от значения величины δ_n

Материал	δ_n	Природа материалов и их относительное удлинение, δ %
C (алмаз, монокристалл)	0,161	Диэлектрики и полупроводники с относительным удлинением $\delta = 0$ %.
Si (монокристалл)	0,299	
SiC (монокристалл)	0,324	
SiC (поликристалл)	0,342	
Al_2O_3 (монокристалл)	0,417	
Ge (монокристалл)	0,417	
ZrB_2 (поликристалл)	0,454	Бориды, карбиды, нитриды с металлической проводимостью и относительным удлинением $\delta = 0$ %. Si_3N_4 является полупроводником, однако высокое значение δ_n этого нитрида, по-видимому, связано с его локальным переходом в проводящее состояние под давлением индентора.
TiC (монокристалл)	0,457	
LaB_6	0,498	
TiB_2 (поликристалл)	0,508	
ZrC (монокристалл)	0,524	
NbC (монокристалл)	0,564	
TiN (поликристалл)	0,596	
ZrN (поликристалл)	0,648	
Si_3N_4 (поликристалл)	0,677	
WC	0,820	
W	0,924	Металлы с относительным удлинением δ от 2 – 4 % (W, Be) до 45 – 50 % (Cu, Au).
Be	0,934	
Co	0,945	
Re	0,949	
Mg	0,949	
Mo	0,953	
Nb	0,954	
Cr	0,957	
Al	0,962	
V	0,967	
Fe	0,969	
Ta	0,971	
Ti	0,973	
Ni	0,978	
Cu	0,980	
Au	0,990	

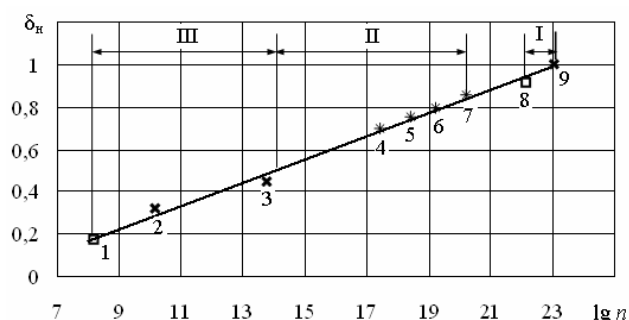


Рис. 1. Зависимость δ_n от концентрации коллективизированных электронов (I – область металлов; II – область полуметаллов и металлоподобных соединений; III – область полупроводников и диэлектриков):

1 – алмаз; 2 – Si; 3 – Ge; 4 – Bi; 5 – графит; 6 – Sb; 7 – As; 8 – W; 9 – Cu

Проведенное рассмотрение позволяет заключить следующее:

- с увеличением концентрации коллективизированных электронов в твердом теле растет его микропластичность;
- уменьшение концентрации

коллективизированных электронов в металлах примерно на порядок (от 10^{23} до 10^{22}) приводит к снижению относительного удлинения от 50 % до 2 – 4 % (по данным [5] для Cu и W).

Остановимся более подробно на металлах. Наличие в металлах большой концентрации коллективизированных электронов с высокой подвижностью обеспечивает в силу стремления системы к минимуму свободной энергии быструю «доставку» свободного электрона в любую точку металла, где возникло разрушение металлической связи, которое можно понимать как локальное резкое снижение концентрации свободных электронов, в результате чего образуется субмикротрещина. Подоспевший свободный электрон (или несколько свободных электронов) обеспечивает восстановление межатомной связи и ликвидацию субмикротрещины (процесс внутренней адгезии). В силу того, что при комнатной температуре основной вклад в электросопротивление вносит рассеяние свободных электронов на фононах, можно предположить, что увеличение удельного сопротивления при комнатной температуре (300 К) для разных металлов связано с

Таблица 2.

Удельное электросопротивление металлов 2 – 6-го периодов (мком·см) при комнатной температуре [4, 5]

IA группа	IIA группа	IIIA группа	IVA группа	VA группа	VIA группа	VIIA группа	VIII группа			IB группа	IIB группа
3 Li $1s^2 2s^1$ 9,32	4 Be $1s^2 2s^2$ 3,25(6,6)										
11 Na $2s^2 2p^6 3s^1$ 4,75	12 Mg $2s^2 2p^6 3s^2$ 4,30	13 Al $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 2,74									
19 K $3s^2 3p^6 3d^0 4s^1$ 7,19(8,0)	20 Ca $3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$ 3,6	21 Sc $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 46,8(64)	22 Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 43,1	23 V $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ 19,9	24 Cr $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 12,9	25 Mn $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 139(258)	26 Fe $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 9,8	27 Co $3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ 5,8(6,5)	28 Ni $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 7,0	29 Cu $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 1,70	30 Zn $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ 5,92
37 Rb $4s^2 4p^6 4d^0 4f^0 5s^1$ 12,5	38 Sr $4s^2 4p^6 4d^0 4f^0 5s^2$ 21,5	39 Y $4s^2 4p^6 4d^1 4f^0 5s^2$ 58,5(65)	40 Zr $4s^2 4p^6 4d^2 4f^0 5s^2$ 42,4(50)	41 Nb $4s^2 4p^6 4d^4 4f^0 5s^1$ 14,5(16)	42 Mo $4s^2 4p^6 4d^5 4f^0 5s^1$ 5,3	43 Tc $4s^2 4p^6 4d^6 4f^0 5s^1$ ~14(69)	44 Ru $4s^2 4p^6 4d^7 4f^0 5s^1$ 7,4	45 Rh $4s^2 4p^6 4d^8 4f^0 5s^1$ 4,8	46 Pd $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^0$ 10,5(13)	47 Ag $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^1$ 1,61	48 Cd $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2$ 7,27
55 Cs $5s^2 5p^6 5d^0 5f^0 6s^1$ 20,0	56 Ba $5s^2 5p^6 5d^0 5f^0 6s^2$ 39(60)	57 La $5s^2 5p^6 5d^1 5f^0 6s^2$ 79(56,5)	72 Hf $5s^2 5p^6 5d^2 5f^0 6s^2$ 30,6(40)	73 Ta $5s^2 5p^6 5d^3 5f^0 6s^2$ 13,1	74 W $5s^2 5p^6 5d^4 5f^0 6s^2$ 5,3	75 Re $5s^2 5p^6 5d^5 5f^0 6s^2$ 18,6(20)	76 Os $5s^2 5p^6 5d^6 5f^0 6s^2$ 9,1	77 Ir $5s^2 5p^6 5d^7 5f^0 6s^2$ 5,1	78 Pt $5s^2 5p^6 5d^9 5f^0 6s^1$ 10,4	79 Au $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^1$ 2,2	80 Hg $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2$ 95,9(ж. ф.)

увеличением концентрации свободных электронов.

В таблице 2 представлены значения удельного электрического сопротивления металлов в зависимости от их положения в системе элементов, здесь же приводится характеристика двух последних электронных орбит металлических атомов в изолированном состоянии.

На рис.2 приведены кривые изменения удельного электросопротивления и относительного удлинения металлов больших периодов при комнатной температуре в зависимости от положения атомов в системе элементов.

Из табл.2 и рис.2 следует, что в общем случае между пластичностью (относительным удлинением) металлов и их удельным электросопротивлением корреляции нет.

Так, например, Tc, Zr и Hf, имеющие весьма высокие значения ρ , пластичны. Благородные металлы, имеют низкие ρ и тоже пластичны. А есть металлы с низким уровнем ρ , пластичность которых мала – Co, Rh, Ir, Os, W, Ce, Be.

Вместе с тем в изменении ρ металлов, как видно из рис.2, наблюдается определенная закономерность. В длинных периодах характер изменения ρ при

переходе от щелочных металлов к благородным одинаков: умеренные или даже низкие значения ρ у щелочных металлов несколько увеличиваются у щелочноземельных и далее резко возрастают у металлов III группы (у Sc, Y и La они достигают максимальных значений), затем постепенно (нерезко) снижаются к Ti, Zr и Hf, далее – еще ниже становятся у V, Nb и Ta, а далее достигают весьма низких значений у Cr и особенно у Mo и W.

Далее в 4-м периоде от Cr наблюдается резкое увеличение ρ у Mn, а затем падение к Fe и дальше – к Co, Ni и Cu. В 5-м периоде от Mo наблюдается резкое возрастание ρ у Tc, далее резкое снижение к Ru и Rh, после чего очень незначительный рост у Pd и снова снижение у Ag. В 6-м периоде при переходе от W к Re тоже наблюдается рост ρ , но не такой сильный как у Mn и Tc в 4-м и 5-м периодах, после чего ρ постепенно падает при переходе к Os и Ir, затем немного возрастает у Pt и снова снижается у Au.

Для щелочных металлов, имеющих на внешней орбите изолированного атома по одному электрону, а на предпоследних орбитах в общем случае полностью заполненную sp -оболочку (s^2p^6), при образовании кристалла характерно существование идеального пространства для перемещения электронов проводимости: s^2p^6 -оболочка имеет нулевую «электронную шероховатость» в том смысле, что она полностью заполнена и у пролетающего рядом электрона нет причин у нее задерживаться. Возможно лишь некоторое изменение направления движения электрона, т.е. некоторое рассеяние. Поэтому ρ у щелочных металлов имеет относительно низкие значения.

Mg и щелочноземельные металлы имеют внешнюю электронную конфигурацию изолированных атомов s^2 . При образовании связей между атомами s^2 -конфигурации могут разрушаться, при этом часть электронов переходит на пустую (полностью свободную) d -орбиту. Такие переходы вероятны, но, по-видимому, осуществляются не у всех атомов. Однако, такие переходы делают Ba и Sr как бы переходными металлами, и поэтому ρ у них выше, чем у щелочных. У Ca такой переход, по-видимому, не происходит вообще или происходит в меньшем объеме, т.к. стабильность d -состояний в 4-м периоде ниже, чем в 5-м и в 6-м периодах.

Металлы III группы – это уже переходные металлы, у которых за полностью заполненной sp -оболочкой находятся d -орбита с одним электроном и s -орбита с 2-мя электронами. При образовании кристалла возможен переход одного электрона с s -орбиты на d -орбиту с образованием конфигурации d^2s^1 . В этой ситуации электрон проводимости, пролетая возле металлического иона с такой «шероховатой» (несимметричной) d -оболочкой, имеет все основания задержаться на какое-то время, заполняя вакантные

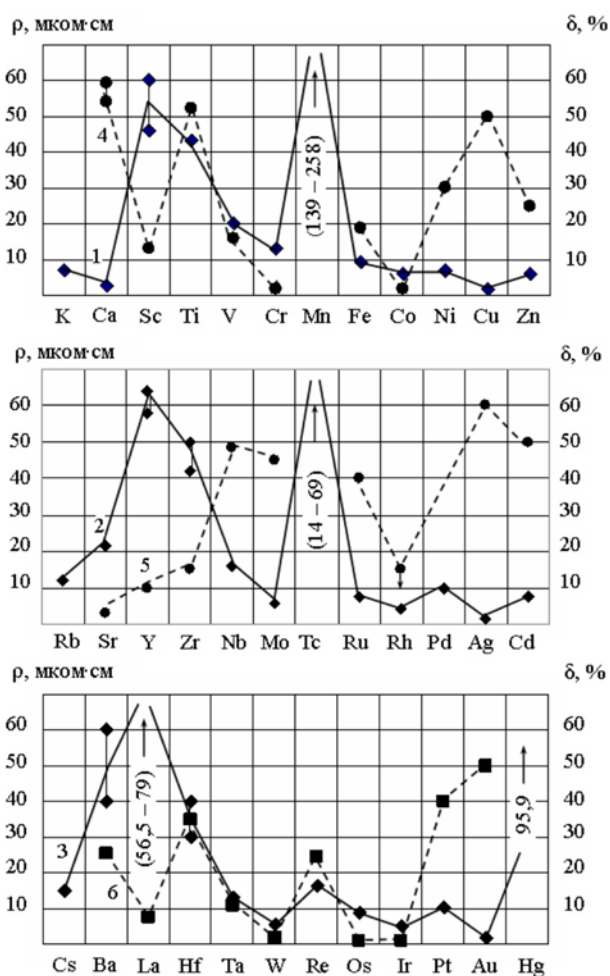


Рис. 2. Удельное электросопротивление (кривые 1, 2, 3) и относительное удлинение металлов (кривые 4, 5, 6) больших периодов.

места на d -орбите. Указанная задержка пролетающего электрона означает по-существу эффективное рассеяние электронов проводимости, что приводит к резкому возрастанию ρ до весьма больших значений.

При переходе к Ti, Zr и Hf электронная конфигурация изолированного атома становится d^2s^2 , которая перестраивается при формировании твердого тела в конфигурацию d^3s^1 . Теперь в d -оболочке две вакансии (по отношению к полузаполненной оболочке d^5), вероятность задержки пролетающего электрона все еще велика, но уже несколько меньше, что приводит к слабому уменьшению ρ по сравнению с металлами III группы.

Атомы V, Nb и Ta в кристалле уже имеют конфигурацию d^4s^1 . У них всего лишь одна вакансия, и вероятность задержки пролетающих электронов становится значительно меньше (ρ уменьшается).

У металлов Cr, Mo и W d -оболочки заполнены наполовину, т.е. для кристалла характерны d^5s^1 -конфигурации. Судя по низким значениям ρ у соответствующих металлов, рассеяния на таких конфигурациях особого нет. Можно предположить, что причиной рассеяния электронов в первой половине периода является стремление системы хотя бы временно достроить свою оболочку до d^5s^1 .

Эффекты задержки электронов проводимости на недостроенных d -оболочках характерны и для переходных металлов VII и VIII групп. Резкое возрастание ρ у металлов VII группы Mn, Tc и Re, на наш взгляд, связано с большой вероятностью выталкивания d - и s -электронов на p -орбиту (при образовании металла из изолированных атомов). В этом случае p -электроны становятся электронами проводимости и рассеиваются на недостроенных d - и s -оболочках.

В 4-м периоде наблюдается плавное уменьшение ρ после Mn к Cu (у меди, как и у других благородных металлов, d -оболочки, по-видимому, почти или полностью заполнены, и поэтому никаких «задержек» электроны проводимости не испытывают). В 5-м периоде в изменении ρ от Tc к Ag наблюдается некоторая немонотонность с очевидным возрастанием ρ у Pd, у атомов которого в изолированном состоянии электронная структура $d^{10}s^0$. При образовании кристалла эта структура может быть трансформирована в d^9s^1 или в $d^8s^1p^1$, в связи с чем электронами проводимости у Pd могут быть s - и p -электроны. В последнем случае p -электроны могут тормозиться не только на недостроенной d -оболочке, но и на недостроенной s -оболочке. При переходе от Pd к Ag ρ уменьшается. Аналогичная картина и во второй половине 6 периода. О возможности выталкивания d -электронов на p -оболочку в d -переходных металлах VII и VIII групп 5-го и 6-го периодов говорится в [6].

О существовании зависимости ρ от положения в системе элементов указывается в работе [1], при этом отмечается, что связана она с рассеянием электронов проводимости на вакантных местах частично

заполненных d - и f -оболочек.

Обращают на себя внимание три обстоятельства:

1) ρ тем выше, чем больше вакансий в d -оболочке металла (во всяком случае в первых половинах больших периодов); 2) высокие значения ρ металла «уживаются» с его высокой пластичностью; 3) изменение ρ , связанное с рассеянием на неоднородностях электронных оболочек атомов, значительно сильнее по сравнению с влиянием на ρ наклепа, который, с другой стороны, существенно снижает пластичность (например, [7, 8]).

Перечисленные обстоятельства позволяют предположить, что рассеяние электронов проводимости на неоднородностях электронной структуры металла существенно отличается от взаимодействия электронов проводимости с дефектами кристаллической решетки, которые появляются при пластической деформации. В первом случае электроны проводимости лишь на весьма короткое время задерживаются на вакантных местах неполностью заполненных оболочек, после чего возвращаются в разряд свободных, т.е. концентрация электронов проводимости при этом изменяется несущественно. При рассеянии на дефектах кристаллического строения (вакансиях, дислокациях) электроны задерживаются надолго, что реально снижает концентрацию коллективизированных электронов.

В табл. 3 приведены значения микропластичности δ_n и средней плотности дислокаций для поликристаллической бескислородной меди, полученные в зависимости от степени пластической деформации прокаткой при низких температурах. Данные по средней плотности дислокаций взяты из работы [7], а δ_n рассчитана по формуле $\delta_n = 1 - 1,43(1 - \nu - 2\nu^2) HV/E$, где HV – твердость, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона испытываемого материала [3]. При этом предполагается, что модуль сдвига металла и коэффициент Пуассона при деформации не изменяется. В этой же таблице приведены значения микротвердости и относительного удлинения δ образцов при последующих испытаниях растяжением при комнатной температуре.

Видно, что δ меди падает от 45 % для металла в отожженном состоянии до 0 % после прокатки в жидком гелии, в результате которой средняя плотность дислокаций достигает $9 \cdot 10^{11}$ 1/см² (при этом $\delta_n = 0,911$).

Как следует из рис.1 $\delta_n = 0,911$ соответствует концентрация электронов проводимости $\approx 10^{22}$ см⁻³. Т.е. плотность дислокаций $\sim 10^{12}$ 1/см² обеспечивает уменьшение концентрации электронов проводимости от 10^{23} до 10^{22} см⁻³. А это означает, что количество электронов проводимости, поступающих от каждого атома в электронный газ, уменьшается в 10 раз.

Столь существенное уменьшение концентрации электронов проводимости, происходящее в результате сильной пластической деформации, по-видимому, связано с радикальным изменением плотности состояний на поверхности Ферми.

Таблица 3.

Свойства меди

Состояние	H_{μ} , кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	σ_B , кг/мм ²	δ , %	δ_n	$\bar{N}$, 1/см ²
Исходное состояние	45	7	18	45	0,98	$\sim 10^8$
Прокатка на 80 % при комнатной температуре	110	30	35	8	0,948	$1,7 \cdot 10^{11}$
Прокатка на 80 % при 77 К	157	50	55	4	0,927	$4,6 \cdot 10^{11}$
Прокатка на 80 % при 20 К	184	63	66	1	0,915	$7,4 \cdot 10^{11}$
Прокатка на 80 % при 4,2 К	191	70	71	0	0,911	$9 \cdot 10^{11}$

Выводы.

Установлено, что микропластичность повышается с ростом концентрации коллективизированных электронов. При концентрации коллективизированных электронов $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ обеспечивается макропластичность, характерная для металлов.

Проанализировано изменение удельного электросопротивления и пластичности металлов больших периодов при комнатной температуре в зависимости от их положения в системе элементов. Установлено, что в общем случае корреляции между удельным сопротивлением и пластичностью нет. Подтверждена закономерность изменения удельного электросопротивления металлов больших периодов, связанная с рассеянием электронов на частично заполненных d -оболочках. Констатируется, что этот вид рассеяния не коррелирует с пластичностью металлов.

Высказано предположение, что рассеяние электронов проводимости на дефектах кристаллического строения, которое коррелирует со снижением пластичности металлов, связано с существенным уменьшением концентрации свободных электронов.

8. Гиндин И.А., Мацевитый В.М., Стародубов Я.Д. ФММ, 30, 5, 986 (1970).

1. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов, Наука, Л (1972), 424с.
2. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Acta Metall. Mater. – 1993. – 41, N 9. – P. 2523.
3. Мильман Ю.В. Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя: зб. статей, Наук. думка, Київ (1998), 637.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, Наука, М (1978), 792 с.
5. Физико-химические свойства элементов: Справочник, Наук. думка, Киев (1965), 807 с.
6. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Конфигурационная модель вещества, Наук. думка, Киев (1971), 228 с.
7. Гиндин И.А., Мацевитый В.М., Лазарева М.Б., Стародубов Я.Д., Лебедев В.П. ФММ, 23, 4, 756 (1967).