

## Температурные аномалии электрического сопротивления и термоэлектродвижущей силы поликристаллической меди, подвергнутой пластической деформации

В.М. Дмитриев<sup>1,2</sup>, Н.Н. Пренцлау<sup>1</sup>, В.Н. Светлов<sup>1</sup>, В.Б. Степанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dmitriev@ilt.kharkov.ua*

<sup>2</sup>*International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures  
53-421 Wrocław, Poland*

Статья поступила в редакцию 4 июня 2004 г.

Представлены результаты экспериментального исследования в температурном интервале 4,2–300 К удельного электросопротивления ( $\rho$ ) и термоэдс образцов электротехнической меди, подвергнутых пластической деформации при комнатной температуре. Обнаружен ряд коррелирующих между собой аномалий на температурных зависимостях  $\rho$  и термоэдс, связанных с дислокациями. Вероятная причина этих аномалий — резонансное рассеяние свободных электронов и тепловых фононов на локализованных вблизи дислокаций электронах.

Представлено результати експериментального дослідження в температурному інтервалі 4,2–300 К питомого електричного опору ( $\rho$ ) та термоерс зразків електротехнічної міді, що підлягала пластичній деформації при кімнатній температурі. Виявлено ряд корелюючих між собою аномалій на температурних залежностях  $\rho$  та термоерс, пов'язаних з дислокаціями. Імовірною причиною цих аномалій є резонансне розсіювання вільних електронів та теплових фононів на локалізованих поблизу дислокацій електронах.

PACS: 72.15.Tf, 72.15.Eb, 62.20.Fe

### Введение

Известно, что измерение удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) является эффективным макроскопическим методом изучения структурного состояния металла. При этом замечено [1–4], что изменение электросопротивления, обусловленное введенными в металл дислокациями, при понижении температуры имеет ряд особенностей, связанных с процессом рассеяния электронов самими дислокациями. Например, эти особенности могут проявляться в виде ступени на зависимости добавочного электросопротивления в некотором температурном интервале (30–150 К) и, как отмечается в работе [4], мало зависят от степени и способа деформации.

Однако кроме такой ступени, наблюдаемой многими авторами [1,2,4], имеют место и особенности

электросопротивления при более низких температурах [3] ( $T \sim 10$  К), которые также чувствительны к деформационному состоянию металла. Таким образом, на температурной зависимости  $\rho(T)$  деформированной меди наблюдаются особенности удельного электрического сопротивления как при сравнительно высоких температурах (30–150 К), так и при низких ( $< 30$  К). Ни одна из известных нам теоретических моделей на сегодняшний день не предсказывает аномалий температурной зависимости электросопротивления, вызываемых пластической деформацией.

Опубликовано большое количество работ, посвященных поведению термоэдс в чистых металлах [5–8], а также влиянию различных примесей [9] и пластических деформаций [10,11] на температурную зависимость термоэдс. Как правило, в этих работах рассматриваются особенности  $\rho$  и термоэдс в

узких температурных интервалах, поэтому по этим источникам трудно судить о поведении  $\rho$  и термоэдс деформированной меди в температурном интервале от гелиевой до комнатной температур, а также трудно усмотреть температурную корреляцию между особенностями удельного сопротивления и электродвижущей силы.

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости  $\rho$  и термоэдс деформированной меди в температурном интервале 4,2–300 К. Проведен сравнительный анализ обеих зависимостей для установления температурной корреляции между особенностями  $\rho$  и термоэдс.

### Техника эксперимента

В нашем эксперименте проволока из электротехнической меди диаметром 0,47 мм была частично прокатана при комнатной температуре до полосы толщиной 0,05 мм. На рис. 1 приведена схема измеряемого образца, где участок проволоки А прокатан, а участок В — нет.

Для выделения вклада, связанного с дислокациями, образцы после прокатки отжигались, так как известно, что в результате пластической деформации электрическое сопротивление увеличивается, поскольку в металл вводятся дефекты — вакансии, дислокации и т.п. Известно также, что при регулируемой термообработке в деформированных металлах протекают процессы возврата и рекристаллизации. Так, например, частичный отжиг дефектов, в частности вакансий, в меди осуществляется уже при температурах, близких к комнатной. Поэтому для удаления образовавшихся вакансий наши образцы отжигали в течение одного часа при 100°C.

Из рис. 1 следует, что исследуемый образец меди представляет собой дифференциальную термопару, один из металлов которой — прокатанная проволока (А), а другой — не прокатанная (В). Переход от деформированного к недеформированному участку

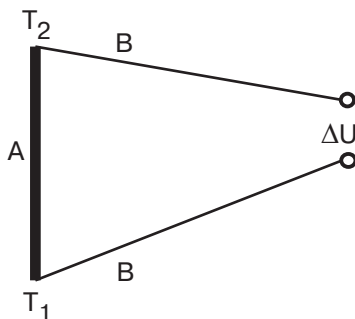


Рис. 1. Схема образца для измерения термоэдс: участок А — деформированная часть проволоки, участок В — недеформированная.

меди, по сути, эквивалентен контактам между различными металлами в обычной термопаре. Измерения электросопротивления проводили 4-зондовым методом (чувствительность  $\sim 10^{-7}$  В, измерительный ток  $\sim 0,1$  А) одновременно деформированного и недеформированного участков проволоки. Кроме того, при температурах 4,2–60 К измерения проводили с помощью мостовой схемы.

При определении термоэдс выводы проволоки находились при одной температуре, например комнатной, а переходы от деформированного участка к недеформированному — при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , одна из которых была неизменной, а другую изменяли от комнатной до гелиевой температуры. На-

пряжение  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT$  и является термо-

эдс, а разностная дифференциальная термоэдс определяется как  $S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T}$ . Легко показать, что

$S_{AB} = S_B - S_A$ , где  $S_B$  и  $S_A$  — абсолютные или удельные термоэдс металлов В и А. Обычно предполагается [9], что упомянутая абсолютная термоэдс состоит из двух слагаемых  $S = S_d + S_g$ , где  $S_d$  — диффузионная термоэдс, а  $S_g$  связана с фоновым увлечением. Для некоторых металлов, в частности меди, при  $T \geq 0,05 Q_D$  слагаемое  $S_g \gg S_d$  и на кривой зависимости  $S$  от температуры наблюдается максимум при температурах  $\sim 0,2 Q_D$  (здесь  $Q_D$  — температура Дебая). Такое немонотонное поведение, как подтвердили многочисленные экспериментальные исследования [7–10], является результатом фонового увлечения и очень чувствительно к различным видам примесей и деформаций.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 (кривая 1) приведена температурная зависимость отношения удельных сопротивлений недеформированного и деформированного участков проволоки.

На рисунке явно видно, что деформационный вклад проявляется в виде немонотонной зависимости от температуры отношения электросопротивлений недеформированной ( $\rho$ ) и деформированной ( $\rho_d$ ) проволок. На рис. 2,б и 2,в в увеличенном виде приведены фрагменты зависимости  $\rho/\rho_d(T)$  (рис. 2,а, кривая 1) в температурных интервалах, где проявляется дислокационный вклад.

При определении зависимости термоэдс от температуры металлом В (рис. 1) служила та же недеформированная проволока из электротехнической меди, что и при измерении электросопротивления, а

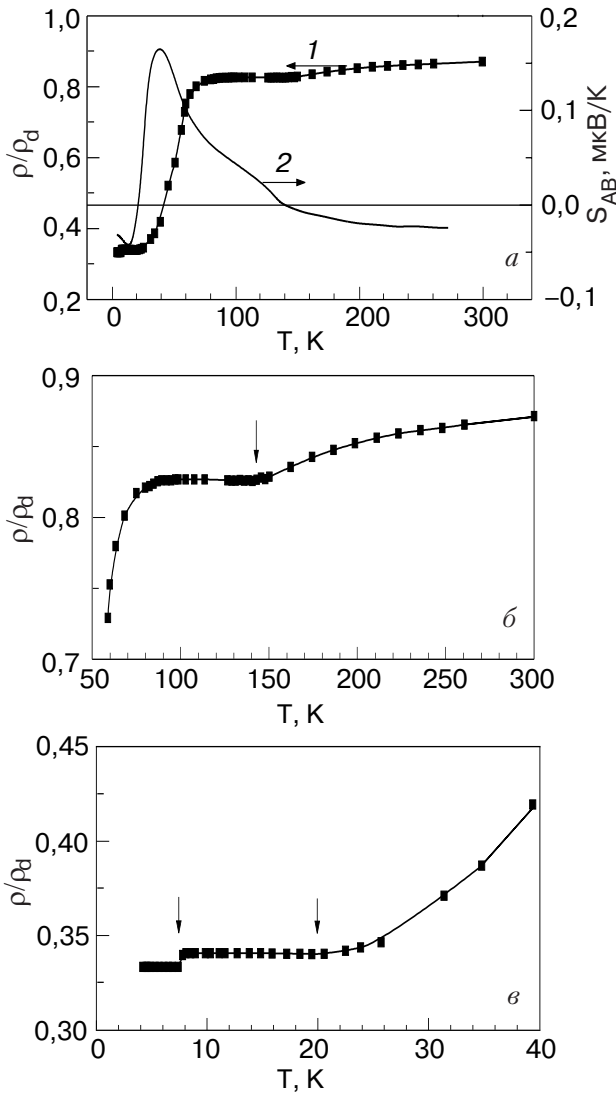


Рис. 2. Температурные зависимости отношения удельных электросопротивлений недеформированного ( $\rho$ ) и деформированного ( $\rho_d$ ) участков образца (1) и разностной дифференциальной термоэдс  $S_{AB}$  (2). В увеличенном масштабе представлена температурная зависимость  $\rho/\rho_d$  в диапазонах 50–300 К (б) и 4,2–40 К (в).

металлом А была та же деформированная проволока и  $T_1$  поддерживалась постоянной ( $0^\circ\text{C}$ ), а  $T_2$  изменялась от комнатной до гелиевой.

На рис. 3 (кривая 1) приведена температурная зависимость термоэдс такой пары металлов. Кривая 2 описывает поведение разностной дифференциальной термоэдс  $S_{AB}$  в той же области температур. Естественно, что эта кривая, как производная, отражает поведение интегральной термоэдс (кривая 1).

Таким образом, при измерении температурных зависимостей термоэдс и  $\rho$  мы хотели выделить в основном вклад дислокаций, избавившись от вакансий отжигом, и, кроме того, обратить внимание на соответствие особенностей на этих температурных зави-

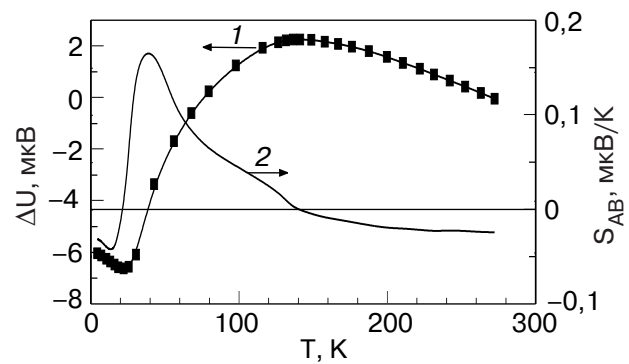


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс исследуемого образца  $\Delta U$  (1) и разностной дифференциальной термоэдс  $S_{AB}$  (2).

симостях, поскольку эти величины связаны законом Видемана – Франца.

Для сравнительного анализа зависимостей  $\rho/\rho_d(T)$  и  $S_{AB}(T)$  рассмотрим рис. 2. Кривая 1 описывает деформационный вклад в температурную зависимость отношения недеформированной  $\rho$  и деформированной  $\rho_d$  частей образца. Кривая 2 демонстрирует деформационный вклад в зависимость разностной дифференциальной термоэдс  $S_{AB} = S_B - S_A$  от температуры.

Обращает на себя внимание корреляция характерных особенностей на кривых. Для наглядности особенности зависимости  $\rho/\rho_d(T)$  приведены в увеличенном масштабе и обозначены стрелками на рис. 2, б и 2, в.

Так, при температуре  $\sim 140$  К на кривой  $S_{AB}(T)$  особенность проявляется в виде перехода через нуль. На кривой  $\rho/\rho_d(T)$  это соответствует выходу на плато при понижении температуры (см. рис. 2, б). Следующая особенность – при температуре  $\sim 40$  К: на зависимости  $S_{AB}(T)$  наблюдается максимум, а на кривой  $\rho/\rho_d(T)$  – точка перегиба.

Следует отметить, что эти две особенности соответствуют ступени на температурной зависимости разности удельных электрических сопротивлений деформированной и недеформированной частей образца и аналогичны наблюдаемым в [1, 2, 4].

При дальнейшем понижении температуры мы снова видим переход через нуль на кривой 2 при температуре  $\sim 20$  К, что соответствует выходу на плато кривой 1 (см. рис. 2, в). Следующая особенность на кривой 2 проявляется уже в виде минимума при температуре  $\sim 12$  К, что соответствует резкому скачкообразному понижению на кривой 1 при температуре  $\sim 8$  К. Следует заметить, что в работе [3] эта особенность проявляется или в виде немонотонного поведения  $\rho(T)$  в районе  $\sim 10$  К на образцах чистой меди, деформированной изгибом, или «плато» в некотором температурном интервале. Небольшое несовпадение по температуре особенностей на кривых 1 и 2 (рис. 2) можно

объяснить тем, что при низких температурах уже не выполняется закон Видемана—Франца.

Таким образом, можно предположить, что такое немонотонное поведение обеих кривых характеризует смену механизмов рассеяния электронов на дислокациях. При этом одним из объяснений такого поведения может быть наличие у дислокаций квазилокальных мод колебаний [2]. Действительно, такое предположение обоснованно, если считать, что в исследуемой нами системе работает механизм, аналогичный рассмотренному в работе [12], в которой теоретически и экспериментально изучено влияние квазилокальных колебаний, обусловленных наличием примеси, на электросопротивление в системе Cu–Be. По крайней мере низкотемпературные интервалы, в которых наблюдались аномалии в примесном электросопротивлении в работе [12] и в настоящей работе, практически совпадают. Хотя заметим, что до сих пор строгого экспериментального подтверждения этого предположения не получено и проблема влияния квазилокальных колебаний на электросопротивление поликристаллов, подвергнутых пластической деформации, остается предметом дальнейших исследований.

Другое объяснение связано с тем, что, как известно, дислокации в металле влияют на различные термодинамические и кинетические характеристики электронного газа. Так, термоэдс обусловлена не только возникновением диффузии электронов в объеме проводника за счет градиента температуры между двумя контактами, но и скачками потенциала, которые определяются разностью химических потенциалов электронов в контактирующих телах. В нашем случае речь идет о контакте между деформированным и недеформированным участками проволоки (см. рис. 1).

Как отмечено в работе [13], влияние дислокаций приводит к дислокационному сдвигу химического потенциала. Так, в частности, на прямолинейной краевой дислокации возникают локализованные электронные состояния [14], и сдвиг химического потенциала обусловлен уходом электронов из зоны проводимости на дислокационные уровни. В массивном металле это приводит к понижению химического потенциала электронов. Таким металлом у нас является участок А на рис. 1.

К сожалению, и в этих работах не просматривается наличие характерных резонансных энергий или температур, соответствующих особенностям на экспериментально полученных нами температурных зависимостях электросопротивления и термоэдс. Хотя, как отмечено в работе [15], не исключено появление интересных особенностей в связи с возможностью резонансного рассеяния свободных электронов

и тепловых фононов на локализованных вблизи дислокаций электронах.

Для оценки плотности дислокаций  $\rho_N$  воспользуемся тем, что в поликристаллах меди  $\Delta\rho$ , обусловленное дислокациями, увеличивается пропорционально их плотности. Поэтому, используя коэффициенты пропорциональности, приведенные в работах [16, 17] для различных металлов, в нашем случае получим  $\rho_N \leq 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Такая же плотность дислокаций характерна и для образцов в работе [3], что говорит о достаточности высоких плотностях в обоих случаях.

Следует отметить, что особенности на кривой  $S_{AB}$  ниже 40 К более чувствительны к степени деформации по сравнению с более высокотемпературными участками. Этот эффект отмечен еще в работе [10], где прокатка меди существенно влияла на эффект фононного увлечения. Поэтому интересно сравнить влияние различных видов деформаций в этом температурном интервале на поведение разностной дифференциальной термоэдс.

На рис. 4 проведено сравнение поведения дифференциальной термоэдс  $S_{AB}$  в области больших «упругих», линейных деформаций и при пластической деформации, осуществленной прокаткой. Эксперимент выполнен по той же схеме (см. рис. 1), только участок А вместо пластической деформации подвергался линейному растяжению. Критерием области упругости было отсутствие термоэдс при снятии нагрузки. Кривые 1–3 на рис. 4 показывают изменение дифференциальной термоэдс  $S_{AB}(T)$  при различной степени растягивающей нагрузки. Для сравнения кривая 4 отражает зависимость  $S_{AB}(T)$  для такого же образца при пластической деформации (см. кривую 2, рис. 3).

Максимум на кривых 1–3 в районе 30–35 К ненамного отличается от положения максимума на кривой 4 при ~40 К, что свидетельствует о том, что при

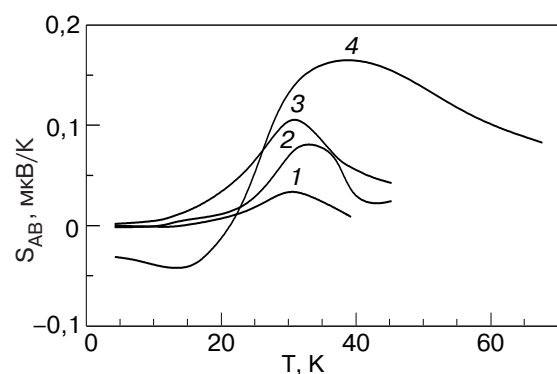


Рис. 4. Температурная зависимость разностной дифференциальной термоэдс образца при растягивающих напряжениях: 10 (1); 15 (2); 20 (3) кг/мм<sup>2</sup>; температурная зависимость  $S_{AB}$  из рис. 3 (4).

этих температурах включаются механизмы рассеяния электронов на дислокациях и это проявляется на  $\rho(T)$ . В отличие от кривых 1–3 кривая 4 переходит через нуль при  $T \sim 20$  К и имеет минимум при  $T \sim 12$  К, указывая, таким образом, на другой механизм рассеяния, связанный уже с другим видом деформации (пластической) и который подтвержден особенностями электро-сопротивления.

### Выводы

Резюмируя сказанное выше, можно утверждать, что в настоящей работе впервые проведен сравнительный анализ температурных зависимостей электросопротивления и термоэдс на одном и том же образце при одной и той же пластической деформации в широкой температурной области 4,2–300 К. При этом наряду с известными особенностями электросопротивления выше 40 К обнаружены новые аномалии в районе  $\sim 8$ –12 К и  $\sim 20$  К, также коррелирующие с особенностями термоэдс. Вероятно, эти особенности связаны с существованием резонансного рассеяния свободных электронов и тепловых фононов на локализованных вблизи дислокаций электронах. Дальнейшие исследования, как мы полагаем, позволят разделить и исследовать механизмы рассеяния электронов различными дислокациями, а также исследовать отклонения от закона Видемана—Франца.

В заключение авторы благодарны К.А. Чишко, С.Н. Смирнову и А.И. Копелиовичу за полезные обсуждения, а также Е.С. Сыркину, обратившему наше внимание на работу [12].

1. Z.S. Basinski, J.S. Dugdale, and A. Howie, *Philos. Mag.* **8**, 1989 (1963).
2. В.Ф. Гантмахер, Г.И. Кулеско, *ЖЭТФ* **67**, 2335 (1974).
3. В.М. Дмитриев, И.Л. Лебедева, Н.Н. Пренцлау, *ФНТ* **27**, 657 (2001).
4. Г.Н. Кулеско, *ЖЭТФ* **72**, 2167 (1977).

5. N. Cusack and P. Kendall, *Proc. Phys. Soc.* **72**, 898 (1958).
6. V.A. Rowe and P.A. Schroeder, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1 (1970).
7. R.J. Griphover, J.B. Van Zytveld, and J. Bass, *Phys. Rev.* **163**, 163 (1967).
8. E.R. Rumbo, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 85 (1976).
9. R.P. Huebener, *Phys. Rev.* **171**, 634 (1968).
10. R.H. Kropschot and F.J. Blatt, *Phys. Rev.* **116**, 617 (1959).
11. M.J. Druyvesteyn and D.J. Van Ooijen, *Appl. Sci. Res.* **5**, 437 (1956).
12. В.Н. Моргун, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **7**, 244 (1981).
13. В.Д. Нацик, С.Н. Смирнов, Н.Э. Тихоненков, *ФНТ* **19**, 931 (1993).
14. В.А. Слюсарев, К.А. Чишко, *ФММ* **58**, 877 (1984).
15. В.Д. Нацик, Л.Д. Потемина, *ЖЭТФ* **79**, 2398 (1980).
16. L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves, and M.H. Loretto, *Philos. Mag.* **6**, 807 (1961).
17. L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves, and M.H. Loretto, *Philos. Mag.* **7**, 115 (1962).
18. Ж. Фридель, в кн: *Дислокации*, Мир, Москва (1967).

### Temperature anomalies of electric resistance and thermoelectromotive force in plastically deformed polycrystalline copper

V.M. Dmitriev, N.N. Prentslau, V.N. Svetlov, and V.B. Stepanov

Electric resistivity,  $\rho$ , and thermoelectromotive force (TEMF) of commercial Cu samples subjected to plastic strain at room temperature were measured at temperatures ranged from 4.2 to 300 K. A number of mutually correlated dislocation-induced anomalies were detected in the temperature dependences  $\rho$  and TEMF. It is likely that the anomalies are caused by the resonance scattering of free electrons and thermal phonons by dislocation-localized electrons.