

Материалы электронной техники

Лекция 3

к.т.н., доц. Марончук И.И.

Проводники.

Основные свойства проводников

Проводники - вещества, хорошо проводящие электрический ток, т.е. обладающие высокой электропроводностью. К проводникам относят **металлы, электролиты и плазму**. В **металлах** носителями заряда являются квазисвободные электроны проводимости, в **электролитах** - положительные и отрицательные ионы, в **плазме** - свободные электроны и ионы. **Металлы и углерод (в проводящей модификации)** иногда называют проводниками 1-го рода, **электролиты** - проводниками второго рода.

Природа электропроводности металлов

Металлы представляют собой конденсированные тела, построенные из атомов, которые легко отдают электроны в процессе химических реакций. Характерные признаки металлов - **высокие теплопроводность и электропроводность**, которая повышается с понижением температуры. Одно из основных свойств металлов как проводников - **линейная зависимость между плотностью тока и напряженностью приложенного электрического поля (закон Ома)**.

Удельная электропроводность металлов γ при комнатной температуре составляет $10^6-10^8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Электропроводность металлов сильно зависит от температуры и прямо пропорциональна удельному сопротивлению ρ

$$\rho=1/\gamma \quad (1)$$

Носителями заряда в металлах являются электроны проводимости, обладающие высокой подвижностью. Согласно квантовомеханическим представлениям, в идеальном кристалле электроны проводимости при отсутствии тепловых колебаний не встречают сопротивления на своем пути. Существование у металлов электрического сопротивления - результат нарушения периодичности кристаллической решетки. Эти нарушения связаны как с тепловым движением атомов, так и с наличием дефектов в кристаллах - примесных атомов, вакансий, дислокаций и др. На колебаниях атомов и на дефектах происходит **рассеяние электронов**. Мерой рассеяния служит **пробег** или **длина l свободного пробега электронов** - **среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями электронов с дефектами**. Длина свободного пробега при комнатной температуре может достигать $l \sim 10^{-6}$ см, т.е. составлять сотни межатомных расстояний.

Удельное электрическое сопротивление металла (ρ) обусловлено тепловым фактором. Длина свободного пробега электронов в металле обратно пропорциональна температуре:

(2)

$$\bar{l}_T = \frac{k_{упр}}{2\pi N k T}$$

где $k_{упр}$ - коэффициент упругой связи; N - число атомов в единице объема материала; kT - средняя энергия колеблющегося атома.

Температура Дебая (θ_D) определяет максимальную частоту ν_{max} тепловых колебаний атомов в кристалле металла

$$\theta_D = h\nu_{max}/k.$$

где h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана.

Температура θ_D зависит от сил связи между узлами кристаллической решетки. Для большинства металлов температура θ_D не превышает 400 - 450 К.

Кривая изменения удельного сопротивления ρ от температуры T показана на рисунке.

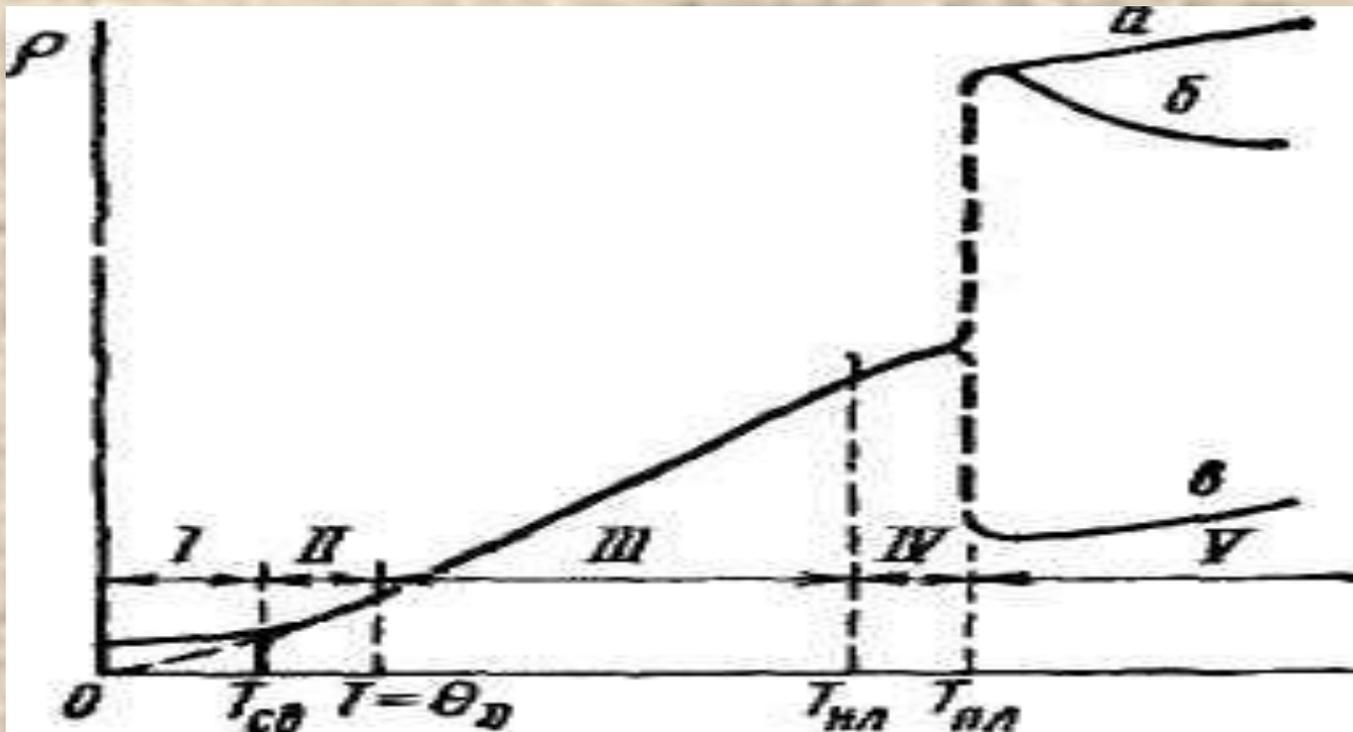


Рисунок 1 - Зависимость сопротивления проводника ρ от температуры T , где $a, б, в$ - варианты изменения сопротивления у расплавленных металлов

В области I ($T = 2...5$) у ряда металлов бывает состояние сверхпроводимости (пунктирная линия). Но при некоторой температуре $T_{св}$ сопротивление скачком возрастает и проводник переходит в состояние обычной проводимости.

В области II происходит быстрый рост сопротивления (до $T = \theta_D$).

Область III (линейный участок) доходит до температуры начала плавления ($T_{нп}$).

Область IV плавления ($T_{пл} - T_{нл}$) - нелинейная зависимость при переходе металла в жидкое состояние.

Область V. При переходе из жидкого в газообразное состояние скачкообразно изменяется удельное сопротивление (примерно в 2 раза).

Закономерности:

1. Если плавление идет с увеличением объема металла, то удельное сопротивление ρ резко возрастает.
2. При уменьшении объема металла происходит скачкообразное понижение сопротивления ρ .

Зависимость γ (или удельного сопротивления ρ) от температуры обусловлена зависимостью l от T . С понижением T пробег l растет, достигая в сверхчистых (специально очищенных) образцах значений 0,1-1 см. Соответственно возрастает проводимость. Относительное изменение удельного сопротивления при изменении температуры на один кельвин (градус) называют **температурным коэффициентом удельного сопротивления**:

$$\alpha_{\rho} = 1/\rho \cdot d\rho/dT \quad [K^{-1}].$$

Положительный знак α_{ρ} соответствует случаю, когда удельное сопротивление в окрестности данной точки возрастает при повышении температуры. Величина α_{ρ} также является функцией температуры. В области линейной зависимости $\rho(T)$ на рис. справедливо выражение:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_{\rho} (T - T_0)],$$

где ρ_0 и α_{ρ} — удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления, отнесенные к началу температурного диапазона, т.е. температуре T_0 ; ρ — удельное сопротивление при температуре T . Согласно эксперименту большинство металлов имеют $\alpha_{\rho} \approx 0,004 K^{-1}$ при $T = 293 K$.

Согласно эмпирическому правилу Маттиссенна (немецкий физик L. Matthiessen, 1864 г.) общее сопротивление кристаллического металлического образца $\rho(T)$ есть сумма сопротивления $\rho_{\text{ф}}(T)$, обусловленного рассеянием электронов проводимости на тепловых колебаниях решетки (фононах), и сопротивления ρ_0 , обусловленного рассеянием электронов на дефектах решетки:

$$\rho(T) = \rho_{\text{ф}}(T) + \rho_0. \quad (6)$$

Величина $\rho_{\text{ф}}$ обращается в нуль при $T = 0 \text{ К}$, а ρ_0 определяет так называемое **остаточное сопротивление металла** при $T = 0 \text{ К}$ (см. рис. выше).

Температура Дебая разделяет область высоких температур, в которых колебания кристаллической решетки можно описывать классической теорией, и область низких температур, где становятся существенными квантовомеханические эффекты.

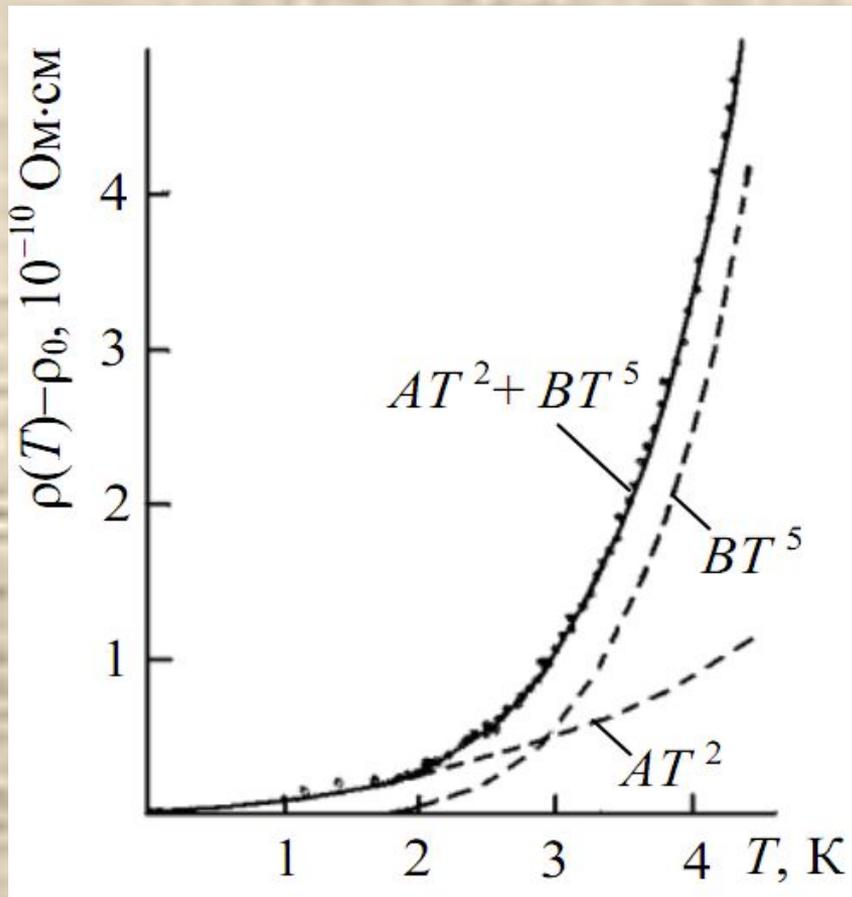
При температурах, значительно превышающих температуру Дебая Θ_D , сопротивление ρ зависит главным образом от колебаний атомов и возрастает с температурой линейно:

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha_\rho T), \quad (7)$$

При низких температурах ($T \ll \Theta_D$) значения ρ соответствуют приближенной формуле:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5, \quad (8)$$

где A и B - величины, не зависящие от T . Слагаемое BT^5 связано с электрон-фононным рассеянием, поэтому при снижении температуры оно быстро стремится к нулю. Это позволяет в ряде случаев выделить в зависимости $\rho(T)$ вклад электрон-электронного рассеяния, который пропорционален T^2 .



На рис. точки соответствуют измеренным значениям ρ за вычетом остаточного сопротивления $\rho_0 = 8,8 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Сплошная линия - график зависимости $AT^2 + BT^5$, характеризующей суммарный вклад электрон-электронного (AT^2) и электрон-фононного (BT^5) рассеяния.

Рис. Температурная зависимость удельного сопротивления меди в области температур, близких к абсолютному нулю.

У большинства металлов при $T \rightarrow 0$ К наблюдается полное исчезновение электрического сопротивления - переход в сверхпроводящее состояние. Многие из упомянутых выше свойств металлов (высокая электропроводность соответствие закону Ома и ряд других) объясняет классическая теория металлов или теория свободных электронов Друде (P. Drude, немецкий физик, 1900 г.). Согласно этой теории металл состоит из свободных электронов (электронный газ) и тяжелых положительных ионов, которые считают неподвижными.

В отсутствие внешнего поля электроны движутся прямолинейно с постоянной скоростью. Это движение прерывается их столкновениями с ионами и между собой, но в промежутках между столкновениями взаимодействие электронов с ионами и между собой не учитывается. Во внешних полях движение электрона подчиняется классическим (ньютоновским) уравнениям, в которых действие столкновений представляют как некоторую силу трения, пропорциональную скорости направленного движения электрона v . Ее определяют из уравнения

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v = eE$$

где e и m - заряд и масса электрона; E - напряженность электрического поля; τ - время свободного пробега электрона.

Решение этого уравнения с начальным условием $v(0) = 0$ позволяет найти плотность тока

$$j(t) = env(t), \quad (10)$$

Зависящую от внешнего поля (n -концентрация свободных электронов).

Теория Друде качественно объясняет ряд кинетических явлений - статическую и высокочастотную проводимость металлов, закон Ома, эффект Холла. В частности, из теории Друде следует закон Ома ($j = \gamma E$), где проводимость γ связана со временем пробега электрона τ соотношением:

$$\gamma = \frac{ne^2 \tau}{m}.$$

Из этой формулы можно определить τ по измеренным значениям γ . При комнатной температуре $\tau \sim 10^{-14}-10^{-15}$ с.

Высокочастотную проводимость металлов можно вычислить по **формуле Друде:**

$$(12) \quad \gamma(\omega) = \gamma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

где ω - частота электрического поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$, γ_0 - статическая проводимость, определяемая по формуле (11). Согласно теории Друде, в результате рассеяния свободных электронов (главным образом на ионах) возникает трение электронов, которое характеризуется коэффициентом m/τ при скорости v в формуле (9).

Теория металлов Друде не объясняет ряд экспериментальных фактов: 1) длина свободного пробега l эл. превосходит в сотни раз расстояние между ионами; 2) знак постоянной Холла может быть как отрицательным, так и положительным; 3) зависимость сопротивления многих металлов от внешнего магнитного поля и др.

Упомянутые факты удалось объяснить на основе квантовой механики, в частности, зонной теории твердых тел. В зонной теории отказываются от приближения свободных электронов и учитывают их взаимодействие с периодическим полем кристаллической решетки. Электрон считают «блоховским», а функция Блоха для электронов представляет собой бегущую волну, модулированную с периодом решетки. Это означает, что волна Блоха распространяется по идеальному кристаллу без затухания, а электроны, находящиеся в зоне проводимости, обладают бесконечной длиной свободного пробега. Нарушения идеальной периодичности в кристалле приводят к тому, что функция Блоха не удовлетворяет уравнению Шрёдингера и электрон испытывает рассеяние, т.е. изменяет направление движения.

Длина свободного пробега становится конечной, что обуславливает конечное значение проводимости или удельного сопротивления металла. Нарушения периодичности решетки могут быть вызваны примесями, дефектами кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов (фононами).

Теорию металлов Друде, применяют для описания высокочастотных и магнитооптических свойств металлов и полупроводников. Формула Друде (12) может быть выведена и на основании квантовых представлений о движении электронов в кристаллах. В этом случае ряд величин, входящих в выражения (11) и (12), приобретают смысл, отличающийся от представлений Друде: масса m заменяется эффективной массой электрона m^* , а время свободного пробега τ определяется столкновениями не с периодически расположенными ионами кристаллической решетки, а с нерегулярностями, присущими каждому кристаллу (дефекты решетки, фононы и др.).

Работа выхода

Электроны проводимости в металле находятся в беспорядочном движении. Наиболее быстро движущиеся электроны, обладающие достаточно большей кинетической энергией, могут вырываться из металла в окружающее пространство. При этом они совершают работу как против сил притяжения со стороны избыточного положительного заряда, возникающего в металле в результате их вылета, так и против сил отталкивания со стороны ранее вылетевших электронов, образующих вблизи поверхности проводника электронное "облако". Между электронным газом, в металле и электронным «облаком» устанавливается динамическое равновесие.

Работу, которую нужно совершить для удаления электрона из металла в вакуум называют работой выхода. Она равна

$$A = e\varphi, \quad (13)$$

где e - заряд электрона, φ - потенциал выхода. Работа выхода производится электронами за счет уменьшения их кинетической энергии. Поэтому понятно, что медленно движущиеся электроны вырваться из металла не могут.

Работа выхода зависит от химической природы металла и состояния его поверхности; загрязнения, следы влаги и пр. изменяют ее величину. Для чистых металлов работа выхода составляет около нескольких электронвольт ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Электрон проводимости может вылететь из какого либо металла в том случае, если его энергия E_j превышает работу выхода A электрона из металла. Явление испускания электронов нагретыми металлами называется термоэлектронной эмиссией.

Концентрация n_0 электронов проводимости в металле весьма велика; их тепловые скорости при данной температуре различны и распределены, по классическим представлениям, в соответствии с законом Максвелла. Это означает, что даже при средних температурах в металле имеется достаточно большое число электронов проводимости, способных совершить работу выхода и вылететь из металла. При этом работа выхода равна убыли кинетической энергии электронов:

$$A = e\varphi = \frac{mv_1^2}{2} - \frac{mv_2^2}{2}$$

где m , e - соответственно масса и заряд электрона, v_1 и v_2 - скорости электрона до и после выхода из металла. При обычных (комнатных) температурах количество электронов, имеющих скорость, достаточную для вылета, очень невелика.

Существуют несколько способов сообщения электронам дополнительной энергии, необходимой для удаления их из металла: **нагревание проводника (термоэлектронная эмиссия); облучение металлов видимым и ультрафиолетовым светом (фотоэлектронная эмиссия);** воздействие ускоряющего внешнего электрического поля (автоэлектронная, или холодная эмиссия); **бомбардировка металла электронами или ионами.**

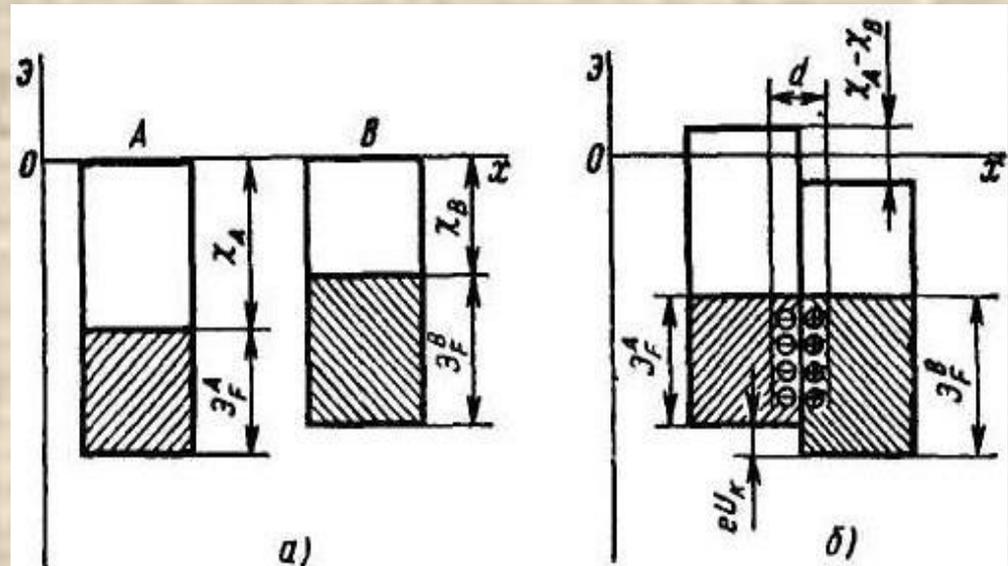
Для того чтобы получить значительный поток электронов, так называемый эмиттер (источник электронов) нагревают до температур порядка 2000÷2500 К.

Контактные явления в металлах

При соприкосновении двух различных металлов между ними возникает контактная разность потенциалов. Это явление открыл итальянский физик А. Вольта в 1797г.

Причиной появления разности потенциалов в месте контакта является различная энергия Ферми у сопрягаемых металлов. Электронный газ двух металлов А и В характеризуют энергиями Ферми \mathcal{E}_F^A и \mathcal{E}_F^B , отсчитываемыми от дна зоны проводимости (рисунок 4,а).

Рис. Энергетические диаграммы двух отдельных (а) и контактируемых (б) металлов



Работы выхода электронов в металлах А и В различны. При контакте металлов А и В возникает переход электронов из области с большим значением энергии E_F в область, где энергия меньше (из металла $B \rightarrow A$).

Такой переход является движением электронов на более низкие энергетические уровни. В результате металл В заряжается положительно, а металл А - отрицательно.

Между металлами возникает разность потенциалов, препятствующая дальнейшему переходу носителей заряда. Внутренняя контактная разность потенциалов - разность энергий Ферми от дна зоны проводимости для изолированных металлов А и В.

Энергетические уровни в металле А, зарядившемся (-), поднимутся, а в металле В, зарядившемся (+), опустятся.

Двойной электрический слой d тонок (порядка периода решетки) и не влияет на прохождение тока через контакт.

Контактная разность потенциалов между двумя металлами А и В составляет несколько вольт.

Термо-ЭДС имеет три составляющие:

1. Обусловлена температурной зависимостью контактной разности потенциалов. В металлах с увеличением температуры уровень Ферми, смещается вниз по энергетической шкале. Из-за смещения уровня Ферми возникает контактная составляющая термо-ЭДС.

2. Зависит от диффузии носителей заряда от горячих спаев к холодным. Электроны горячей части T_1 имеют большую кинетическую энергию и скорость движения по сравнению с зарядами холодной части T_2 . Диффузионный поток электронов создает между спаями разность потенциалов.

3. Возникает между металлами из-за увлечения электронов квантами тепловой энергии (фононами). Их поток распространяется к холодной части.

Термо-ЭДС металлов А и В имеет небольшую концентрацию электронов, расположенных на энергетических уровнях около уровня Ферми. **Удельная термо-ЭДС двух металлов мала.**

Большую удельную термо-ЭДС получают при использовании металлических сплавов имеющих сложную зонную структуру.

Термоэлектрические явления

Термоэлектрические явления – это явления прямого преобразования теплоты в электричество в твердых или жидких проводниках, а также обратные явления прямого нагревания и охлаждения спаев двух проводников проходящим током. Они обусловлены связью между тепловыми и электрическими процессами в проводниках (полупроводниках). К термоэлектрическим явлениям относятся термоэлектрический эффект Зеебека и электротермические эффекты Пельтье и Томсона.

Эффект Зеебека состоит в том, что в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников, возникает электродвижущая сила (термо-ЭДС), если места контактов поддерживают при разных температурах (рис. 2.3). Разность температур в соединениях проводников А и В вызывает появление тока в замкнутой цепи.

Направление тока зависит от того, для какого из проводников удельная термо-ЭДС больше по абсолютной величине. Сила тока зависит от разности температур ($T_{гор} - T_{хол}$), удельных термо-ЭДС обоих проводников и от их удельных сопротивлений. Эффект Зеебека характеризуется дифференциальным коэффициентом термо-ЭДС a_T .

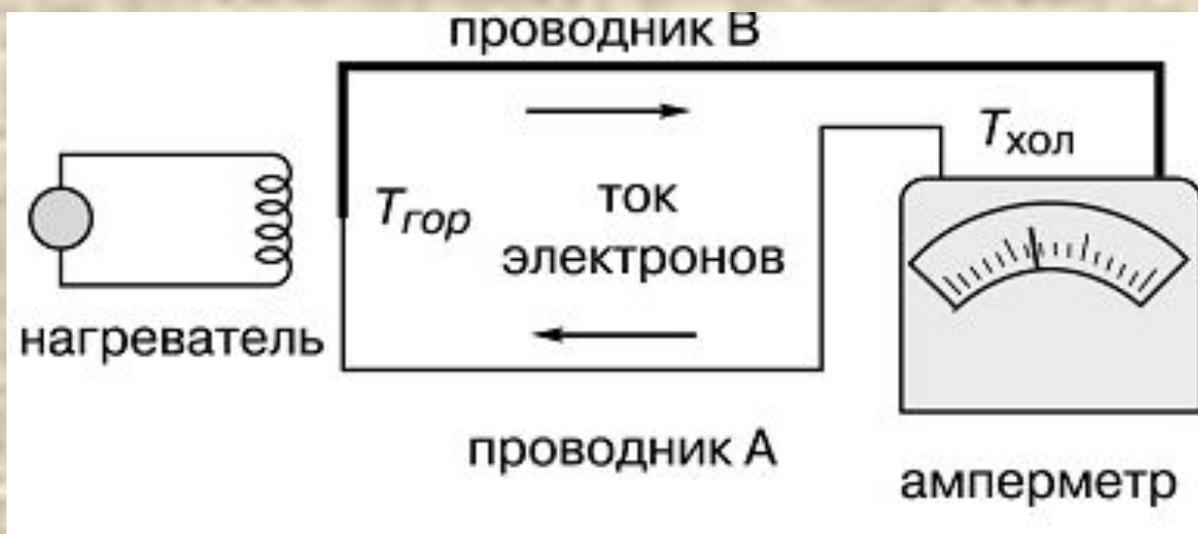


Рис. Термоэлектрический эффект Зеебека.

Эффект Пельтье является эффектом, обратным явлению Зеебека (рис.). При протекании тока в цепи из различных проводников в местах контактов, в дополнение к теплоте Джоуля, выделяется или поглощается, в зависимости от направления тока в цепи, некоторое количество теплоты $Q_{\text{П}}$, пропорциональное протекающему через контакт количеству электричества (то есть силе тока I и времени t): $Q_{\text{П}} = \Pi It$, где Π – коэффициент Пельтье.

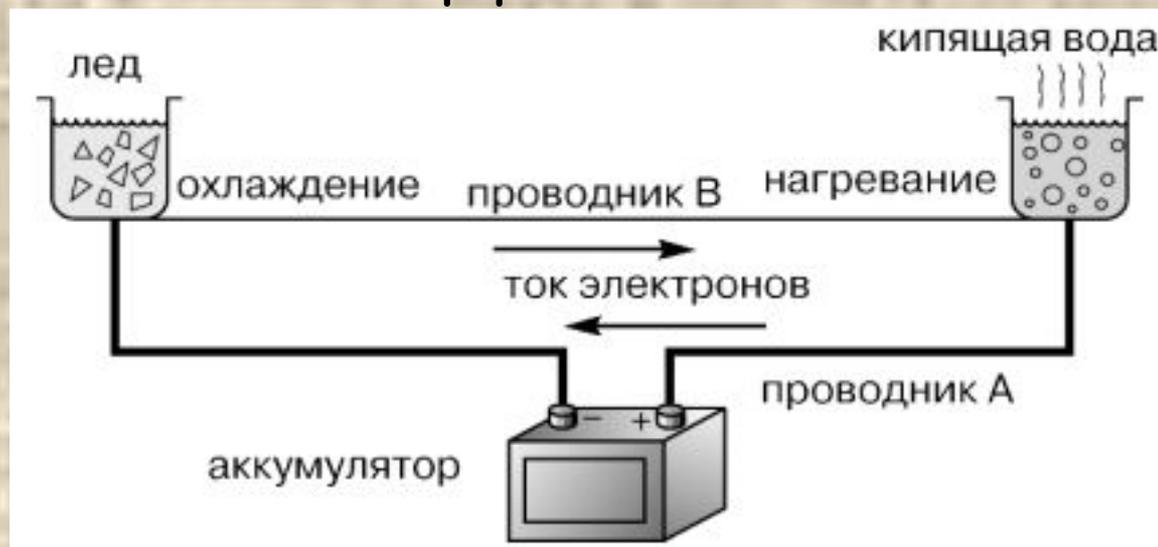


Рис. Электротермический эффект Пельтье

Эффект Томсона заключается в выделении дополнительного количества тепла Q_T в однородном проводнике при одновременном действии проходящего тока и градиента температур. При пропускании тока через проводник, нагреваемый в средней точке (рис.), один его конец немного нагревается, а другой слегка охлаждается. Какой именно нагревается, а какой охлаждается - зависит от направления тока в цепи. Количество выделенного тепла пропорционально коэффициенту Томсона. Этот эффект был предсказан У. Томсоном на основании выведенного им Термодинамического соотношения между коэффициентами Пельтье и Зеебека.



Рис. Электротермический эффект Томсона

Все три термоэлектрических коэффициента, зависящие от параметров спаев и от свойств самих материалов, – дифференциальный коэффициент термоЭДС α_T , коэффициент Пельтье Π и коэффициент Томсона τ – связаны между собой соотношением Кельвина:

$$\alpha_T = \Pi/\tau. \quad (15)$$

Таким образом, к термоэлектрическим явлениям относятся три взаимосвязанных эффекта, характеризующиеся соответствующими коэффициентами, различающимися для разных материалов. Причина всех термоэлектрических явлений заключается в нарушении теплового равновесия в потоке носителей заряда, то есть в отличии средней энергии электронов в потоке от энергии Ферми.

Абсолютные значения всех термоэлектрических коэффициентов растут с уменьшением концентрации носителей; поэтому в полупроводниках они в десятки и сотни раз больше, чем в металлах и сплавах. Именно поэтому термоэлектрические полупроводниковые материалы нашли в настоящее время широкое применение для создания различных приборов, принцип действия которых основан на термоэлектрических эффектах.

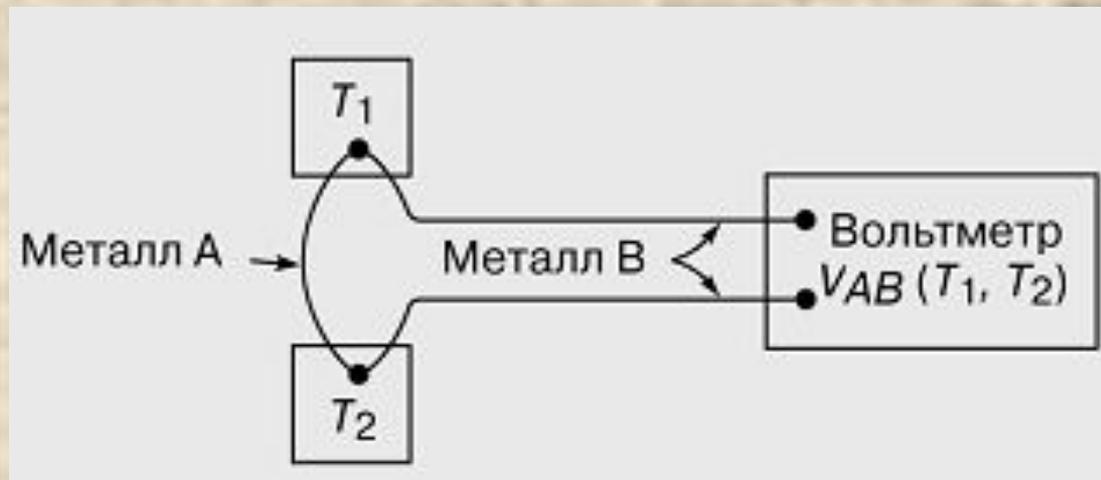
Термоэлектрические явления широко используются для создания термоэлектрических измерительных приборов, а также термоэлектрических генераторов и холодильников. Термоэлектрические генераторы и холодильники являются устройствами непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую или переноса тепла между спаями в термоэлектрических материалах при прохождении электрического тока.

Перспективно сочетание термоэлектрических преобразователей с компактными, мощными и относительно дешевыми источниками тепла. Термоэлектрические приборы обладают принципиальными преимуществами перед обычными механическими системами: отсутствием движущихся частей, бесшумностью работы, компактностью, легкостью регулировки, малой инерционностью.

Термопара.

Эффект Зеебека лежит в основе применения термопары - устройства для измерения температуры, которое имеет важное практическое значение. Если термоэлектрические свойства данной пары проводников известны и один из спаев (скажем, с температурой T_1 на рис.) поддерживается при точно известной температуре (например, точке замерзания воды 0°C), то термо-ЭДС пропорциональна температуре T_2 другого спая.

Рис. Схема термопары (измерительный преобразователь температуры)

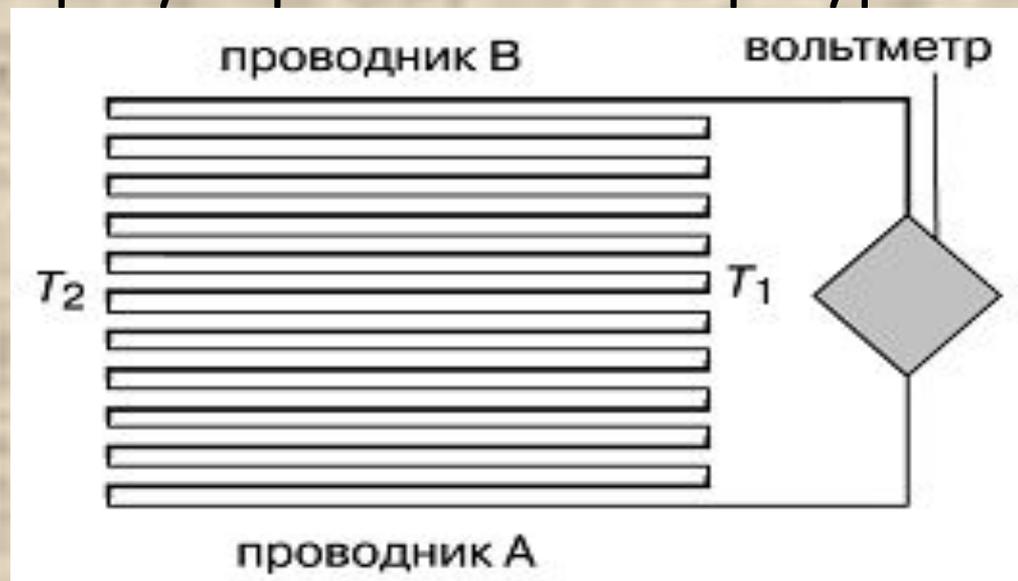


Знак термо-ЭДС зависит от того, для какого из проводников больше по абсолютной величине удельная термо-ЭДС. Величина термо-ЭДС термопары зависит от разности температур и от удельных термо-ЭДС обоих проводников. Термо-ЭДС металлической термопары при разности температур на ее концах, равной 100°C , - величина порядка 1 мВ.

Термопарами из платины и платино-родиевого сплава измеряют температуру от 0 до 1700°C , из меди и многокомпонентного сплава константана - от -160 до $+380^{\circ}\text{C}$, а из золота (с очень малыми добавками железа) и многокомпонентного сплава хромеля - до значений, лишь на доли градуса превышающих абсолютный нуль (0 К, или $-273,16^{\circ}\text{C}$).

Чтобы повысить чувствительность измерительного преобразователя температуры, можно соединить несколько термопар последовательно (рис.). Получится термобатарея, в которой один конец всех термопар находится при температуре T_1 , а другой - при температуре T_2 . Термо-ЭДС батареи равна сумме термо-ЭДС отдельных термопар. Поскольку термопары и их спаи могут быть выполнены небольшими по размерам и их удобно использовать в самых разных условиях, они нашли широкое применение в устройствах для измерения, регистрации и регулирования температуры.

Рис. Термобатарея



Применение термоэлектрических свойств металлов.

Эффект Зеебека обычно легче других термоэлектрических эффектов поддается надежным измерениям. Поэтому его обычно используют для измерения термоэлектрических коэффициентов неизвестных материалов. Поскольку термо-ЭДС определяется свойствами обеих ветвей термопары, одна ветвь должна быть из некоего «опорного» материала, для которого известна удельная термо-ЭДС (т.е. термо-ЭДС на один градус разности температур). Если одна ветвь термопары находится в сверхпроводящем состоянии, то ее удельная термо-ЭДС равна нулю, термо-ЭДС термопары определяется величиной удельной термо-ЭДС другой ветви. Таким образом, сверхпроводник - идеальный «опорный» материал для измерения удельной термо-ЭДС неизвестных материалов.

До 1986 г. самая высокая температура, при которой металл можно было поддерживать в сверхпроводящем состоянии, составляла лишь 10 К (-263°C). В настоящее время сверхпроводники можно использовать приблизительно до 100 К (-173°C). При более высоких температурах приходится проводить измерения с несверхпроводящими опорными материалами. До комнатной и несколько более высоких температур опорным материалом обычно служит свинец, а при еще более высоких – золото и платина.

Эффект Зеебека в металлах имеет две составляющие – одна из них связана с диффузией электронов, а другая обусловлена их фононным увлечением. Диффузия электронов вызывается тем, что при нагревании металлического проводника с одного конца на этом конце оказывается много электронов с высокой кинетической энергией а на другом – мало.

Электроны с высокой энергией диффундируют в сторону холодного конца до тех пор, пока дальнейшей диффузии не воспрепятствует отталкивание со стороны избыточного отрицательного заряда накопившихся здесь электронов. Этим накоплением заряда и определяется компонента термо-ЭДС связанная с диффузией электронов.

Компонента, связанная с фононным увлечением, возникает по той причине, что при нагревании одного конца проводника на этом конце повышается энергия тепловых колебаний атомов. Колебания распространяются в сторону более холодного конца, и в этом движении атомы, сталкиваясь с электронами, передают им часть своей повышенной энергии и увлекают их в направлении распространения фононов - колебаний кристаллической решетки. Соответствующим накоплением заряда определяется вторая компонента термо-ЭДС.

Оба процесса (диффузия электронов и их фононное увлечение) обычно приводят к накоплению электронов на холодном конце проводника. В этом случае удельная термо-ЭДС по определению считается отрицательной. Но в некоторых случаях из-за сложного распределения числа электронов с разной энергией в данном металле и из-за сложных закономерностей рассеяния электронов и колеблющихся атомов в столкновениях с другими электронами и атомами электроны накапливаются на нагреваемом конце, и удельная термо-ЭДС оказывается положительной. Наибольшие термо-ЭДС характерны для термопар, составленных из металлов с удельными термо-ЭДС противоположного знака. В этом случае электроны в обоих металлах движутся в одном и том же направлении.

Сверхпроводимость

Свойство многих проводников, состоящее в том, что их электрическое сопротивление скачком падает до нуля при охлаждении ниже определенной критической температуры T_k , характерной для данного вещества, названо сверхпроводимостью.

Скачкообразное исчезновение сопротивления ртути при $T_k = 4,15$ К впервые наблюдал голландский физик Х. Камерлинг-Оннес в 1911 г. Как выяснилось впоследствии, сверхпроводящее состояние при низких температурах свойственно примерно половине металлических элементов, большому числу металлических соединений, ряду полупроводников и оксидов. В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у огромного числа сплавов и соединений.

Измеренные значения T_k для металлов лежат в интервале температур от нескольких тысячных долей Кельвина до 10 К. Долгое время самым высокотемпературным сверхпроводником ($T_k = 23,4$ К) считали сплав NbGe. В 1986-88 г.г. сверхпроводящий переход при $T_k \approx 120$ К был обнаружен в оксидных системах типа $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$. К 2000 г. в литературе появились сообщения об обнаружении сверхпроводников с $T_k = 180$ и даже 240 К.

Величина сопротивления металла в сверхпроводящем состоянии меньше 10^{-22} Ом·м (для сравнения, сопротивление несверхпроводящих чистых образцов Cu или Ag составляет около 10^{-11} Ом·м при температуре жидкого гелия). Сверхпроводящее состояние - особое физическое состояние вещества, не соответствующее модели «идеального» проводника с исчезающе малым сопротивлением (рис.).

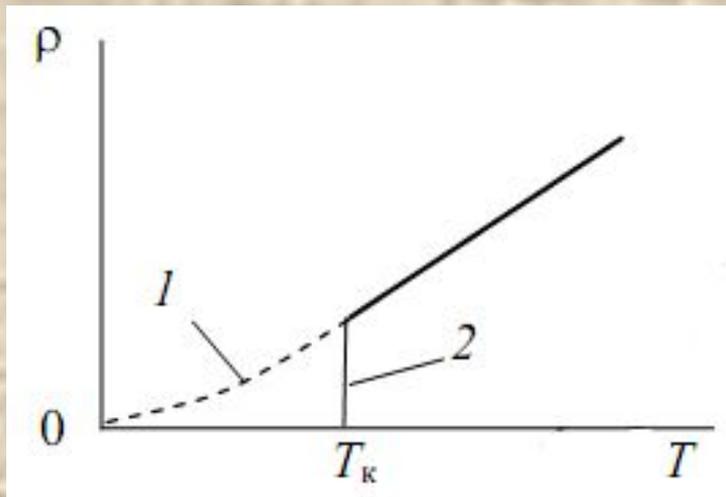


Рис. 2.8 Ожидаемая зависимость удельного сопротивления от температуры для «идеального» металла (1) и исчезновение сопротивления при низких температурах у сверхпроводника (2)

В 1933 г. немецкие физики Ф.В. Мейснер (F.W. Meissner) и Р. Оксенфельд (R. Ochsenfeld) на образцах олова и свинца установили, что слабое магнитное поле не проникает вглубь сверхпроводника, т.е. при $T < T_k$ магнитный поток «выталкивается» из проводника. Таким образом было показано, что в сверхпроводящем состоянии проводники становятся **идеальными диамагнетиками**. Идеальный диамагнетизм присущ всем сверхпроводникам при $T < T_k$. Явление, заключающееся в том, что внутри сверхпроводника магнитная индукция равна нулю, получило название **эффекта Мейснера**.

Сверхпроводящее состояние разрушается, если напряженность внешнего магнитного поля превышает некоторую величину H_k , называемую критическим магнитным полем. Эта величина уменьшается от значения H_{k0} при $T = 0$ К до нуля при $T = T_k$ (рис. а). Экспериментально установлено, что напряженность критического магнитного поля сверхпроводников уменьшается с ростом температуры в соответствии с выражением:

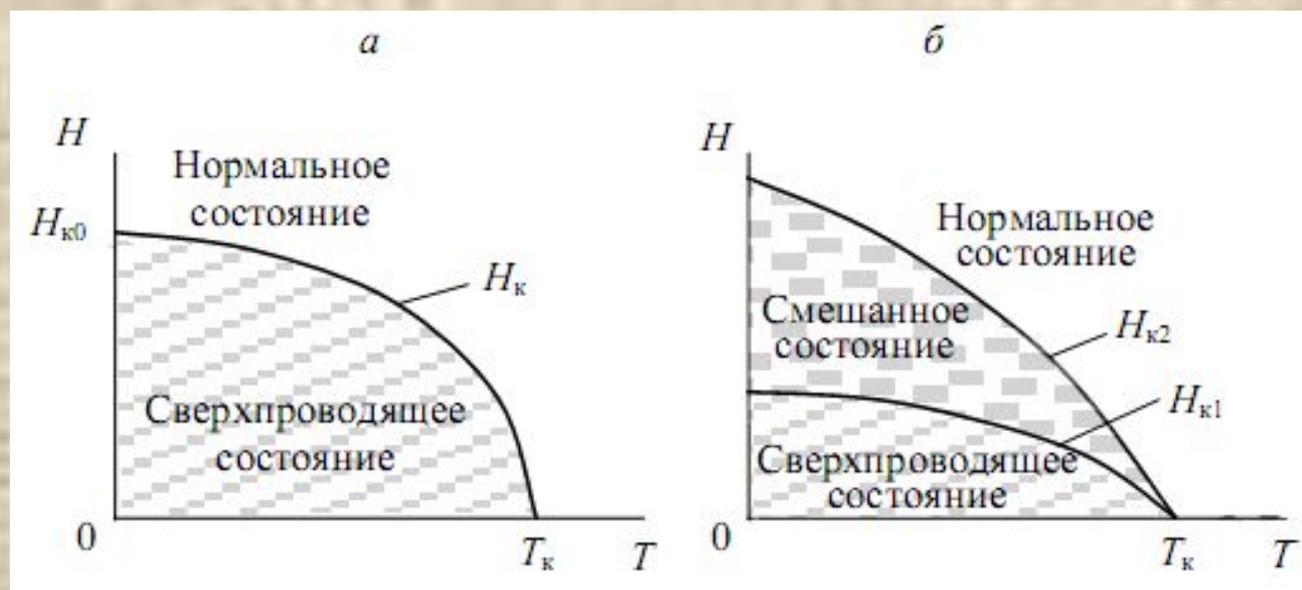
$$H_k(T) = H_{k0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right].$$

Значения H_{k0} для металлических сверхпроводников лежат в интервале от нескольких десятых до нескольких единиц ампер на метр.

В достаточно сильных магнитных полях свойства сверхпроводников не одинаковы, поэтому их подразделяют на две группы - **сверхпроводники первого и второго рода.**

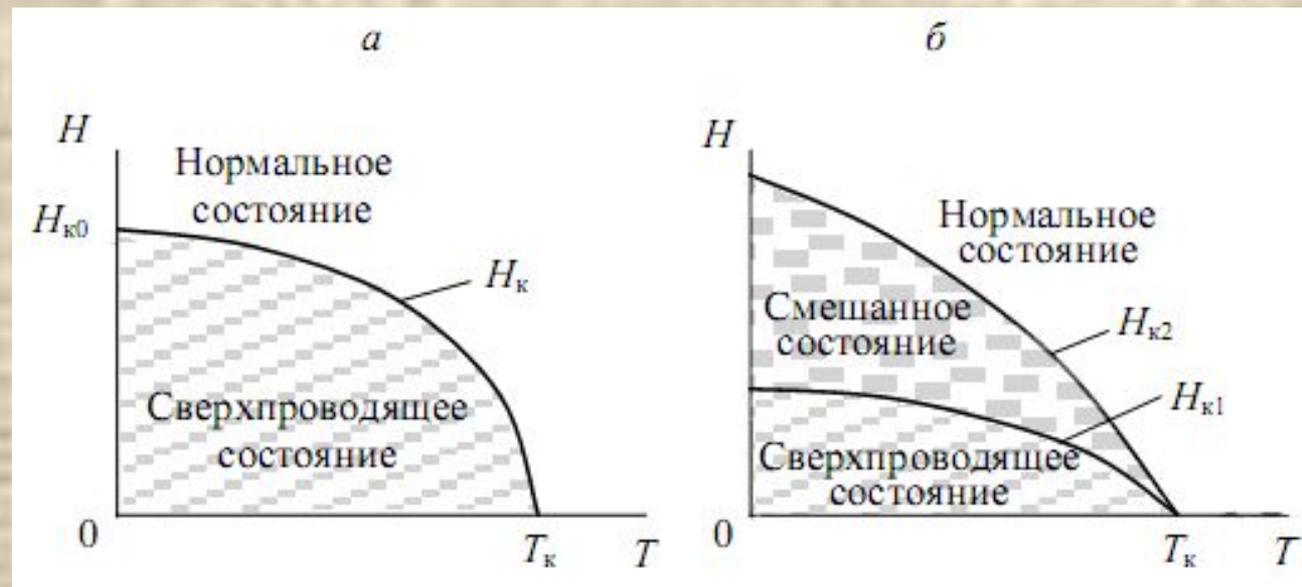
В **сверхпроводники 1-го рода** магнитное поле не проникает до тех пор, пока его напряженность не превысит критическое значение $H_k(T)$. При этом весь образец возвращается в нормальное (несверхпроводящее) состояние и магнитное поле проникает в него (рис. а). В **сверхпроводниках 2-го рода** существует два критических поля $H_{k1}(T)$ и $H_{k2}(T)$, рис. б. При напряженности поля, меньшей нижнего критического значения H_{k1} , магнитный поток не проникает в образец.

Рис. Зависимость критического магнитного поля от температуры сверхпроводника 1-го (а) и 2-го (б) рода



Если магнитное поле превышает верхнее критическое значение H_{k2} , образец переходит в нормальное состояние и поле полностью проникает в образец. В интервале полей $H_{k1} < H < H_{k2}$ возникает так называемое смешанное состояние, для которого характерно частичное проникновение магнитного потока в образец. В образце образуется сложная структура из чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей.

Рис. Зависимость критического магнитного поля от температуры сверхпроводника 1-го (а) и 2-го (б) рода



Природа сверхпроводимости была выяснена в 1957 г. (лишь через 46 лет после открытия этого явления) американским физиком-теоретиком Л. Купером. Согласно **эффекту Купера**, к сверхпроводимости металла приводит объединение электронов проводимости в пары. На основе этого эффекта американские физики Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Шриффер сформулировали микроскопическую теорию сверхпроводимости (модель БКШ). За ее создание они в 1972 г. были удостоены Нобелевской премии.

Согласно **эффекту Купера**, два электрона с противоположными спинами, в результате притяжения, вызванного колебаниями кристаллической решетки (т.е. обмениваясь фононами), могут образовать связанное состояние - **куперовскую пару**. Заряд такой пары (квазичастицы) равен $2e$, ее спин равен нулю, т.е. является целочисленным, поэтому куперовскую пару относят к бозонам.

Бозоны, в отличие от фермионов, могут находиться в состоянии с одним и тем же импульсом (или энергией). При достаточно низкой температуре происходит фазовый переход квантового газа, состоящего из бозонов, в состояние с нулевым импульсом, т.е. в бозе-конденсат. Плавление такого конденсата приводит к сверхтекучести системы. Сверхпроводимость имеет родственную природу со сверхтекучестью и представляет собой «сверхтекучесть» куперовских электронных пар, образовавшихся в металле.

Сверхпроводники первого рода утрачивают сверхпроводимость скачком (фазовый переход I рода) при достижении соответствующей данному магнитному полю критической температуры $T_c(H)$ либо при повышении напряженности внешнего поля до критического значения $H_c(T)$.

Сила притяжения между электронами, приводящая к образованию куперовских пар, зависит от многих факторов. Тем не менее, у всех известных сверхпроводников эти силы определяются взаимодействием электронов с фононами. Развитие теории сверхпроводимости стимулировало поиски других механизмов реализации этого явления в конденсированных телах.

Особое внимание уделено так называемым нитевидным, слоистым и сэндвичевым структурам, обладающим экситонной проводимостью, в которых можно ожидать более интенсивного притяжения между электронами, чем в обычных сверхпроводниках, а, следовательно, – и более высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Практическое применение сверхпроводимости непрерывно расширяется. На использовании свойств сверхпроводников основан принцип действия сверхпроводящих магнитов, магнитометров, резонаторов, элементов ЭВМ и др. Перспективы применения эффекта сверхпроводимости связаны с разработкой высокотемпературных сверхпроводников ($T_k \sim 300\text{K}$), которые могли бы совершить переворот в технике.

Эффект Джозефсона.

Протекание сверхпроводящего тока возможно через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника (так называемый **джозефсоновский контакт**). Этот эффект, предсказанный английским физиком, Нобелевским лауреатом (1973 г.) Б. Джозефсоном (B. Josephson) в 1962 г., был экспериментально обнаружен в 1963 г. Электроны проводимости проходят через диэлектрик (например, пленку оксида металла толщиной порядка 10^{-9} м) благодаря туннельному эффекту. Если ток через контакт не превышает критического значения I_k , то падение напряжения на контакте отсутствует (**стационарный эффект Джозефсона**). Если пропускать ток, больший критического, то на контакте возникает падение напряжения, и он излучает электромагнитные волны (**нестационарный эффект Джозефсона**).

Частота излучения ν связана с падением напряжения U соотношением:

$$\nu = 2eU/h, \quad (17)$$

где e - заряд электрона, h - постоянная Планка.

Излучение вызвано тем, что куперовские пары, создающие сверхпроводящий ток, при переходе через контакт Джозефсона приобретают избыточную по отношению к основному состоянию энергию $2eU$.

Единственная возможность для пары электронов вернуться в основное состояние - это излучить квант электромагнитной энергии $h\nu = 2eU$. Таким образом, переменное электромагнитное поле, а значит и переменный ток через контакт, возникают под действием постоянного электрического поля (приложенного напряжения U).

Согласно модели БКШ, куперовские пары электронов характеризуются единой волновой функцией, фаза φ которой плавно меняется.

Иными словами, имеет место фазовая когерентность сверхпроводящих электронов (колебания называются когерентными, если разность их фаз остается постоянной или закономерно изменяется во времени и при сложении колебаний определяет амплитуду суммарного колебания). При прохождении сверхпроводящих электронов через несверхпроводящую Диэлектрическую прослойку фазовая когерентность частично нарушается и происходит скачок фазы $\delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, где φ_2 и φ_1 - фазы волновой функции в сверхпроводниках по обе стороны от прослойки. Согласно квантовомеханическим представлениям, ток, протекающий через прослойку, должен быть пропорционален разности фаз:

(18)

$$I = I_K \sin \delta\varphi$$

Экспериментальное обнаружение этого тока доказывает, что в природе существуют макроскопические явления, непосредственно определяемые фазой волновой функции электрона. Из формулы (18) видно, что ток через джозефсоновский контакт не может превысить I_k .

Величина I_k и механизм прохождения электронов через прослойку зависят от электрических свойств материала прослойки (диэлектрик, полупроводник, металл в нормальном состоянии). Типичный пример джозефсоновского контакта - туннельный контакт, состоящий из двух металлических электродов - одинаковых или различных пленочных сверхпроводников, разделенных очень тонким слоем ($\sim 10 \div 20 \text{ \AA}$) диэлектрика, например, оксидом металла одного из электродов.

На рис. приведена типичная вольтамперная характеристика туннельного контакта одинаковых сверхпроводников. При $I = I_k$ происходит переход из стационарного в нестационарный режим. При последующем уменьшении тока нестационарный режим может сохраняться даже при значениях тока, значительно меньших критического, т.е. в туннельном контакте проявляется гистерезис.



Рис. Вольтамперная характеристика туннельного контакта Sn-Sn при температуре 1,4 К. Прослойка - пленка оксида олова; стрелками показано направление изменения

При нестационарном эффекте Джозефсона разность фаз на контакте зависит от времени:

$$\hbar = \frac{d\delta\varphi}{dt} = 2eU .$$

Уравнение (19) является следствием уравнения Шрёдингера для волновой функции пары сверхпроводящих электронов при наличии постоянного потенциала U и не связано с существованием прослойки между двумя сверхпроводниками, т.е. имеет общий характер. Соотношения (17) и (19) называют соотношениями Джозефсона.

Кроме туннельного контакта эффект Джозефсона наблюдается в структурах, где между сверхпроводниками находится тонкий слой полупроводника или металла в нормальном состоянии. Такие системы, как и джозефсоновский контакт, называют *слабосвязанными сверхпроводниками*.

Эффект Джозефсона подтверждает основную концепцию современной теории сверхпроводимости - наличие единой волновой функции и фазовой когерентности спаренных электронов в сверхпроводящем состоянии. Благодаря относительной простоте и доступности эксперимента этот эффект представляет собой одну из уникальных возможностей изучать проявление квантовых свойств микромира в макроскопическом масштабе.

Эффект Джозефсона используют в криогенных приборах, в частности, в сверхпроводящих квантовых интерферометрах - сквидах (от англ. аббревиатуры SQUI - Superconducting Quantum Interference Device). С помощью сквидов могут быть измерены предельно малые величины: напряженности магнитного поля - 10^{-12} А/м, тока - 10^{-10} А, напряжения - 10^{-15} В. Джозефсоновские контакты применяют в качестве генераторов и детекторов излучения СВЧ-диапазона.

На основе сквидов разрабатываются быстродействующие элементы памяти, логические устройства компьютеров и другие электронные приборы нового поколения.

Особенности свойств металлов в тонких слоях

Металлические пленки широко используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов магнитных и резистивных элементов интегральных схем.

Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов могут значительно отличаться от свойств объемных образцов исходных проводниковых материалов. Это во первых обусловлено разнообразием структурных характеристик тонких пленок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме.

При варьировании условий конденсации структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки).

Во вторых с проявлением размерных эффектов, т.е. с возрастающей ролью поверхностных эффектов по сравнению с объёмными. В частности в электропроводности размерный эффект возникает в том случае, когда толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. В этих условиях допущение о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливым. Структура пленок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации.

На рис. приведены типичные зависимости удельного сопротивления ρ_δ и температурного коэффициента удельного сопротивления α_{ρ_δ} от толщины пленки. Пунктиром показаны значения ρ и α для объемного образца проводника.

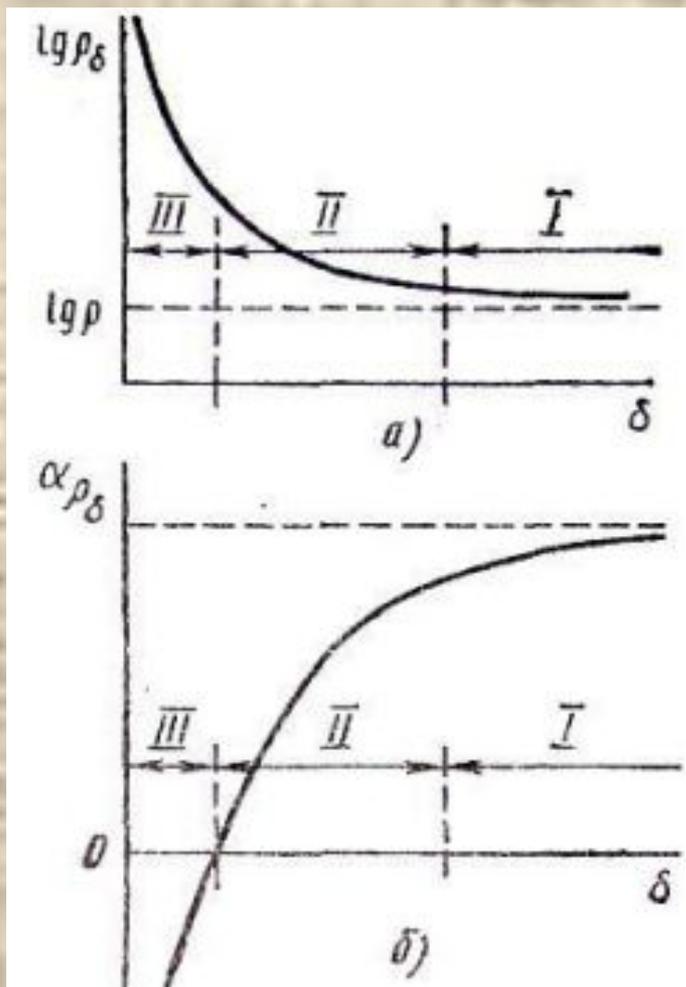


Рис. Зависимость
удельного сопротивления
от толщины
металлической плёнки

У большинства пленок в функциональной зависимости $\rho(\delta)$ наблюдаются три различные области. Область I соответствует толщине около 0,1 мкм и выше. В этой области удельное сопротивление близко к сопротивлению массивного образца. Область II охватывает диапазон изменения δ от 10 до 10 мкм. На этом участке удельное сопротивление пленки уже существенно больше сопротивления массивного образца, а $\alpha_{\rho\delta}$ приближается к нулю. Область III, соответствующая толщине порядка 10-3 мкм, характеризуется очень высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления.

Для объяснения показанной зависимости надо принять во внимание, что тонкие пленки на ранних стадиях конденсации имеют островковую структуру, т. е. при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зерен – островков.

Электропроводность пленки возникает при некотором минимальном количестве осажденного металла, однако, еще до образования соединительных мостиков между островками металла. При приложении электрического поля (в плоскости пленки) происходит переход электронов через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. Механизмами, ответственными за перенос заряда, являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование; в частности, туннелировать могут электроны, расположенные выше уровня Ферми. Переход электронов облегчается при повышении температуры.

Кроме того, сопротивление пленки островковой структуры во многом определяется поверхностным сопротивлением участков подложки, на которых нет зерен металла. А поверхностное сопротивление диэлектриков с увеличением температуры падает. Эти причины и обуславливают отрицательный α_ρ пленок малой толщины. При увеличении количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость пленок растет, отрицательный α_ρ становится меньше по модулю, а затем меняет знак. Значение толщины пленки, при которой происходит смена знака α_ρ , зависит от рода металла, условий формирования пленки, концентрации примесей, состояния поверхности подложки и в реальных случаях составляет несколько нанометров.

В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем – сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке удельное сопротивление больше, чем удельное сопротивление исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов – вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства пленок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов. Примесные атомы, захваченные в пленку во время ее осаждения, могут впоследствии мигрировать к границам зерен, где имеется большая вероятность выпадения их в отдельную фазу. Хорошо известно, что диффузия по границам зерен протекает на несколько порядков быстрее, чем по объему пленки.

Пленки, подвергшиеся окислению по границам зерен, не являются электрически непрерывными, даже если физически они оказываются сплошными. Окисленные границы зерен увеличивают отрицательный температурный коэффициент сопротивления почти так же, как это происходит в островковых пленках.