

Функціональні матеріали для високоенергетичної електроніки

Лекція 3

- **Провідникові матеріали. Електрична провідність металів. Електричні властивості металевих сплавів. Опір провідників на високих частотах. Опір тонких металевих плівок. Контактні явища і терморушійна сила. Надпровідність**
- **Електротехнічні матеріали** це сукупність провідникових, електроізоляційних, магнітних і напівпровідникових матеріалів, призначених для роботи в електричних і магнітних полях. Сюди ж можна віднести основні електротехнічні вироби: ізолятори, конденсатори, дроти і деякі напівпровідникові елементи. Електротехнічні матеріали в сучасній електротехніці займають одне з головних місць. Всім відомо, що надійність роботи електричних машин, апаратів і електричних установок в основному залежить від якості і правильного вибору відповідних електротехнічних матеріалів.
- Рис. 1. показує відмінність в енергетичних діаграмах (при температурі 0К) металевих провідників, напівпровідників і діелектриків. **Діелектриком буде таке тіло, у якого заборонена зона настільки велика, що електронної електропровідності в звичайних умовах не спостерігається. Напівпровідниками будуть речовини з більш вузькою забороненою зоною, яка може бути подолана за рахунок зовнішніх енергетичних впливів. У металевих провідників заповнена електронами зона впритул прилягає до зони вільних енергетичних рівнів або навіть перекривається нею.** Внаслідок цього електрони в металі вільні, так як вони можуть переходити з рівнів заповненої зони на незайняті рівні вільної зони під впливом слабких напруженностей прикладеного до провідника електричного поля.

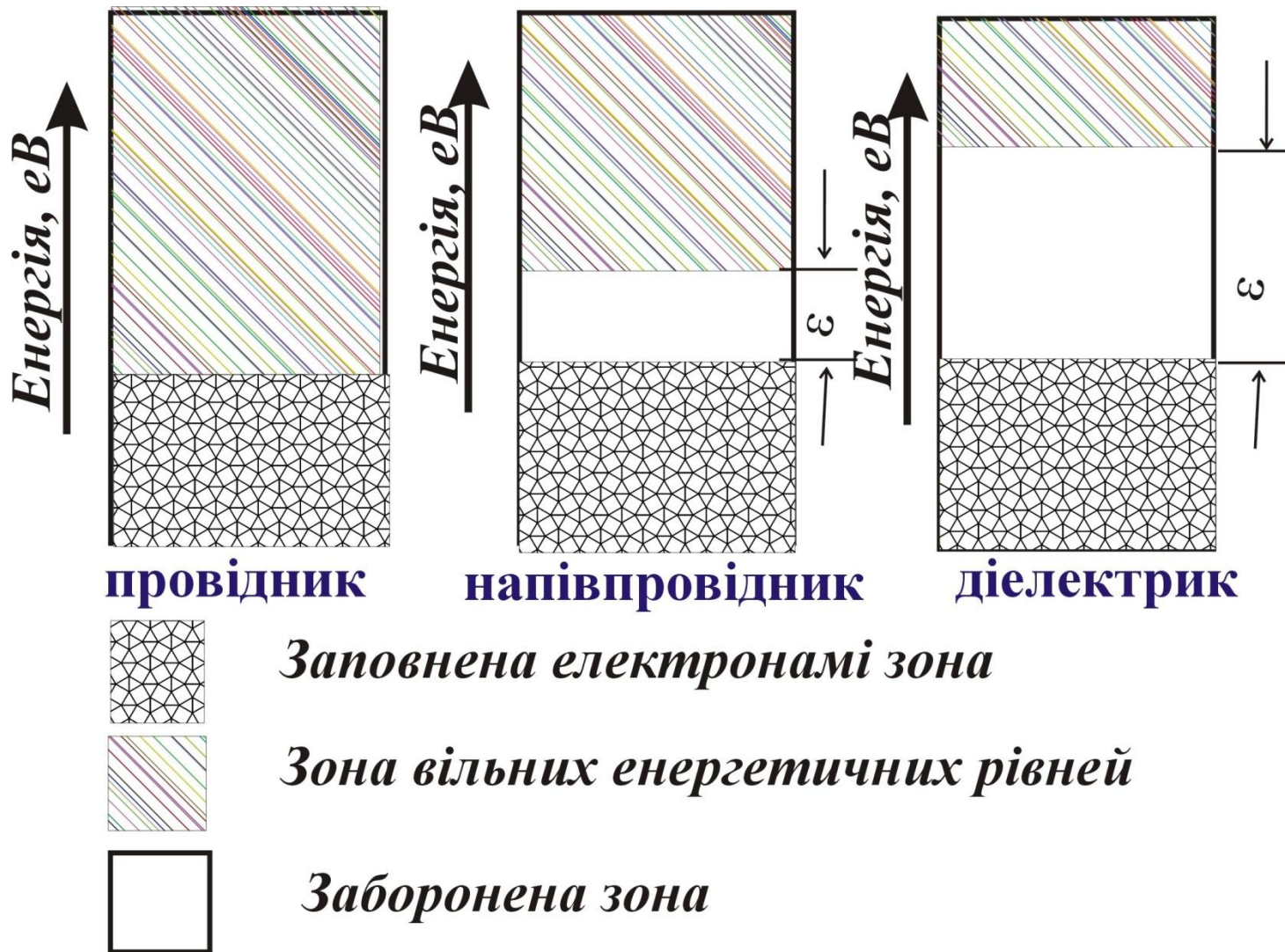


Рисунок 1 Енергетична відмінність металевих провідників від напівпровідників і діелектриків

- В якості провідників електричного струму в техніці використовують тверді тіла, рідини і гази. В електронній техніці основним типом використовуваних провідників є метали в твердому стані.
- **Твердими провідниками першого роду** є метали, металеві сплави та деякі модифікації вуглецю.
- **Рідкими провідниками першого роду** є розплавлені метали. З усіх металів низьку температуру плавлення мають тільки ртуть (-39 °С) та галій (29,8 °С). Всі інші метали мають підвищену або високу температуру плавлення. Як вже розглядалося в Лекції 2 (*Елементи зонної теорії твердого тіла*), **протікання струму в провідниках першого роду обумовлено рухом вільних електронів.**
- **Рідкими провідниками другого роду** є електроліти, механізм протікання струму в яких обумовлений **рухом позитивних та негативних іонів**. При протіканні струму в електролітах на електродах виділяються продукти електролізу, а склад електроліту поступово змінюється. Електролітами є розчини кислот, лугів та солей, а також розплави іонних сполук.
- Усі гази та пари, навіть пари металів, в неіонізованому стані не є провідниками. Але якщо напруженість електричного поля перевищує критичну для даного газу величину, починається його іонізація. **Механізм протікання струму в іонізованому газі обумовлений рухом вільних електронів та позитивних іонів.**
- **1. Електрична провідність металів**
- **В слабких і середніх електричних полях провідність металів визначається законом Ома, згідно з яким питома провідність γ**

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{env}{E} \quad (1)$$

- де ρ - питомий опір, Ом · м; e - заряд електрона, Кл; n - концентрація електронів, м-3; v - швидкість дрейфу носіїв заряду, м · с-1; E - напруженість електричного поля, В · м-1 .
- При температурах, відмінних від абсолютного нуля, електрони здійснюють тепловий рух внаслідок зіткнень з іонами, що розташовані в вузлах кристалічної решітки. У проміжках між зіткненнями з вузлами решітки електрони під впливом електричного поля рухаються із прискоренням

$$a = eE / m_0 . \quad (2)$$

де a – прискорення, мс-2 ; m_0 – маса спокою електрона, г.

$$v_{\max} = a \tau_0 , \quad (3)$$

Максимальна швидкість дрейфу $v_{\max}$, що здобувається електроном до кінця вільного пробігу, де τ_0 - час вільного пробігу, с.

Після зіткнення для більшості електронів швидкість спрямованого руху падає до нуля, тобто накопичена кінетична енергія передається іонам решітки. Тому середнє значення швидкості дрейфу за час вільного пробігу дорівнює половині максимального:

$$\bar{v} = \frac{eE}{2m_0} \tau_0 \quad (4)$$

- Електрони в металі переносять не тільки електричний заряд, але й вирівнюють у ньому температуру, забезпечуючи високу теплопровідність. Завдяки високій концентрації вільних електронів, електронна теплопровідність переважає над іншими механізмами переносу теплоти. Відповідно до атомно-кінетичної теорії ідеального газу **співвідношення між електронною теплопровідністю κ та електропровідністю γ** у може бути записана у вигляді

$$\frac{\kappa}{\gamma} = \frac{3k^2 T}{e^2} = L_0 T \quad ; \quad L_0 = \frac{3k^2}{e^2} . \quad (5)$$

де k - константа Больцмана, Дж · К⁻¹ ; T - температура, L_0 - константа, що дістала назву числа Лоренца.

З виразу (5) випливає, що хороші провідники електричного струму є й хорошими провідниками теплоти.

Концентрація вільних електронів у чистих металах n дуже слабо залежить від температури. **Тому провідність визначається в основному середньою довжиною вільного пробігу електронів, яка залежить від будови провідника, тобто хімічної природи атомів і типу кристалічної решітки.** Температурний коефіцієнт опору (ТКО) - відносна зміна опору зразка матеріалу при зміні температури навколишнього середовища на 1 °:

$$\alpha_R = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)}, \quad (6)$$

де α_R – ТКО, К-1 ; R_i – опір, Ом, при температурі T_i , К.
ТКО може змінюватися в інтервалі температур.
Температурний коефіцієнт опору α_R і

$$\alpha_\rho = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1(T_2 - T_1)} \quad (7)$$

температурний коефіцієнт питомого опору α_ρ
пов'язані з температурним коефіцієнтом
лінійного розширення матеріалу α_l :

$$\alpha_l = \alpha_\rho - \alpha_R. \quad (8)$$

Електричний опір металів залежить не тільки від температури, а й від розсіювання електронів провідності на статичних дефектах структури, які, як і теплові коливання вузлів решітки, також порушують періодичність потенційного поля кристала. Розсіювання на статичних дефектах структури не залежить від температури. Тому при наближенні температури до абсолютного нуля опір реальних металів прагне до деякого постійного значення, називаного залишковим опором. Звідси впливає правило Матисена про адитивність питомого опору:

$$\rho = \rho_T + \rho_z, \quad (9)$$

де ρ_T - питомий опір, обумовлений розсіюванням електронів на теплових коливаннях решітки, Ом · м; ρ_z - залишковий питомий опір, пов'язаний з розсіюванням електронів на неоднорідностях структури, Ом · м.

- Для чистого металу в не деформованому стані при 300 К $\rho \approx \rho_T$
- Поблизу температури абсолютного нуля повний опір реального металічного провідника дорівнює його залишковому опору. Виключення із цього правила становлять надпровідні метали, у яких нижче деякої критичної температури опір практично зникає.
- Найбільш істотний внесок у залишковий опір вносить розсіювання на забруднюючих або легуючих домішках. **Будь-яка добавка призводить до підвищення ρ , навіть якщо вона має підвищену провідність у порівнянні з основним металом.** Так, введення в мідь 0,01 атомної частки домішки срібла викликає збільшення питомого опору міді на 0,002 мкОм · м. Експериментально встановлено, що **при малому вмісті домішок питомий опір зростає пропорційно концентрації домішкових атомів.**
- Для одновалентних металів, згідно з правилом Лінде, зміна залишкового опору на 1 ат. % домішки

$$\Delta\rho_z = b(\Delta Z)^2, \quad (10)$$

де ΔZ - різниця валентностей метала-розчинника і атома домішки; b - константа, однакова для атомів домішок, що належать до одного періода Періодичної системи хімічних елементів, Ом · м.

Залишковий опір лінійно залежить від концентрації x атомів домішки:

$$\rho = \rho_T + \rho_z = \rho_T + b(\Delta Z)^2 x. \quad (11)$$

- **Внесок у залишковий опір** вносять й **власні дефекти структури** - вакансії, між вузлові атоми, дислокації, границі зерен. **Концентрація точкових дефектів експоненційно зростає з температурою й може досягати високих значень поблизу точки плавлення.** При **всбічному стиску** в більшості металів **питомий опір зменшується** внаслідок зближення атомів і зменшення амплітуди теплових коливань решітки; при пружному розтяганні й крутінні міжатомні відстані збільшуються, міжатомний зв'язок послаблюється, в результаті амплітуди теплових коливань решітки збільшуються, посилюється розсіювання електронів і зростає ρ :

$$\phi = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \sigma}$$

де

$$\rho = \rho_0 (1 \pm \phi \sigma), \quad (12)$$

коефіцієнт питомого опору по тиску, Па⁻¹ ; **σ - механічна напруга в перетині зразка**, Па (плюс відповідає деформації при розтяганні, а знак мінус - при стисканні). Звичайно коефіцієнт ϕ становить $(1...5) \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹ .

Пластична деформація завжди підвищує питомий опір металів і сплавів внаслідок помноження в решітці дислокацій. Однак це підвищення навіть при значному деформуванні чистих металів становить одиниці відсотків. **Термічне загартування призводить до підвищення ρ , що пов'язано з появою внутрішніх напружень.** При рекристалізації шляхом термічної обробки (відпалу) питомий опір може бути знижений до первісного значення, оскільки відбувається «заліковування» дефектів і зняття внутрішніх напружень.

- **2 Електричні властивості металевих сплавів**
- У техніці широко застосовуються металеві сплави, що мають структуру неупорядкованого твердого розчину. При утворенні твердого розчину зберігається кристалічна решітка металу-розчинника, змінюється лише її період. Багато металів, що мають однаковий тип кристалічної структури, змішуються в будь-яких пропорціях, тобто утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Разом з тим існує чимало металевих систем, компоненти яких мають обмежену взаємну розчинність або взагалі не розчинні у твердій фазі. Статистичний розподіл атомів різних сортів по вузлах кристалічної решітки викликає значні флуктуації періодичного потенційного поля кристала, що, у свою чергу, призводить до сильного розсіювання електронів.
- Повний опір сплаву $\rho_{спл}$ можна виразити у вигляді суми двох доданків:

$$\rho_{спл} = \rho_T + \rho_z, \quad (13)$$

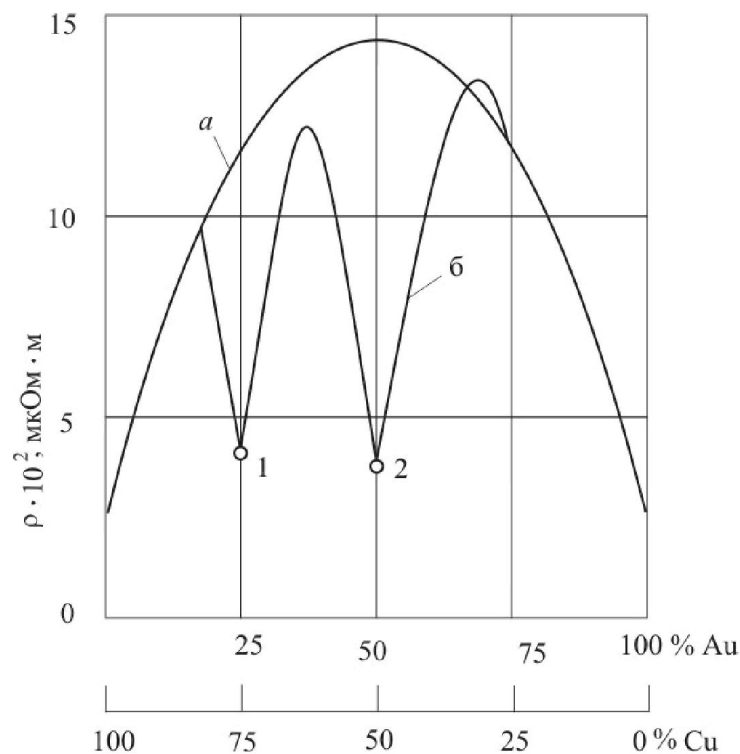
де ρ_T - опір, обумовлений розсіюванням електронів на теплових коливаннях решітки, Ом · м; ρ_z - додатковий (залишковий) опір, Ом · м, пов'язаний з розсіюванням електронів на неоднорідностях структури сплаву.

Специфіка твердих розчинів полягає в тому, що $\rho_{спл}$, на відміну від ρ_z чистих металів, може у багато разів перевищувати теплову складову.

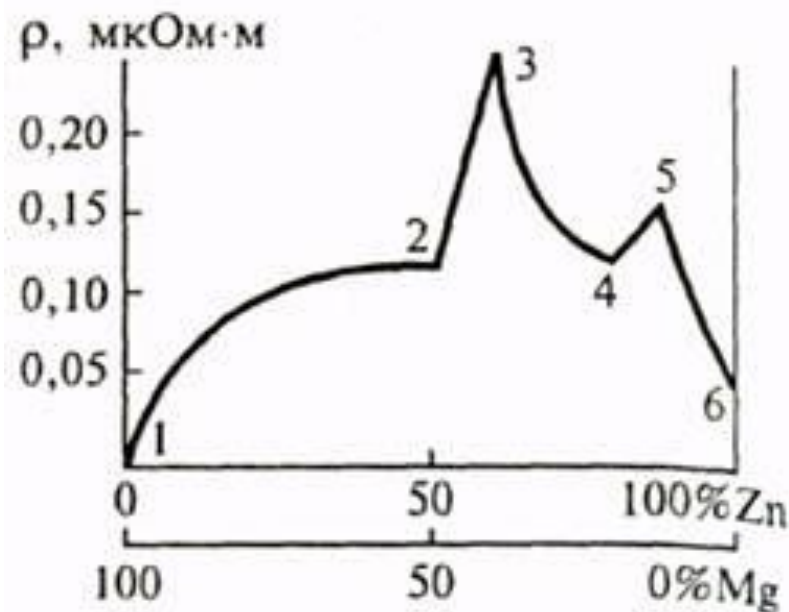
Для багатьох двохкомпонентних сплавів $\rho_{спл}$ параболічно залежить від складу (закон Нордгейма):

$$\rho_{спл} = C x_A \cdot x_B = C x_A (1 - x_A) \quad 14$$

де C - константа, що залежить від природи сплаву, Ом · м; x_A і x_B - атомні частки компонентів у сплаві.



1



2

Рисунок 14 (1) - Залежність питомого опору від складу сплавів **CuAu** 1 - сплав **Cu₃Au**; 2 - сплав **CuAu**; а - неупорядковані сплави (після загартування); б - впорядковані сплави (після відпалу) Рисунок 2(2) Залежність питомого опору магній-цинкового сплаву від процентного вмісту компонентів

- З (14) видно, що в **бінарних твердих розчинах А–В залишковий опір збільшується як при додаванні атомів В до металу А, так і при додаванні атомів А до металу В**, причому ця зміна характеризується симетричною кривою (рис. 14). Закон Нордгейма (14) **досить точно описує зміну питомого опору безперервних твердих розчинів у тому випадку, якщо при зміні складу не спостерігається фазових переходів і жоден з їхніх компонентів не належить до числа перехідних або рідкоземельних елементів.**
- При утворенні стійких хімічних сполук (інтерметалідів) на кривих залежностей ρ спостерігаються злами (рисунок 14(2)), відповідні сполукам: 2 - $MgZn$, 3 - Mg_2Zn_3 , 4 - $MgZn_4$, 5 - $MgZn_6$, Точки 1 і 6 на діаграмі відповідають опорам чистих магнію і цинку
- У тому випадку, коли компоненти бінарної системи не мають взаємної розчинності у твердому стані, структура застиглого після кристалізації сплаву є сумішшю двох фаз. Питомий опір таких гетерофазних сплавів у першому наближенні лінійно змінюється зі зміною складу, тобто зростає пропорційно вмісту металу з більшим значенням ρ .
- **З Опір провідників на високих частотах**
- На високих частотах спостерігається **нерівномірний розподіл електричного струму по перетину провідників**; густина струму максимальна на поверхні й зменшується в міру проникнення вглиб провідника (**скін-ефект**).
- **Нерівномірний розподіл струму пояснюється дією магнітного поля того ж провідника.** Зчеплений із дротом магнітний потік пропорційний струму:
- $\Phi = L \cdot i$, де L - індуктивність провідника, Гн (*Генри*(H)); i — електричний струм, А.
- **Зміна магнітного потоку ви** $E_l = -L \frac{di}{dt}$ **електрорушійної сили (е.р.с.)**
самоіндукції

- Якщо струм змінюється за синусоїдальним законом, то індукована е.р.с. залежить від частоти:

$$i = I_m \sin \omega t ; E_l = -\omega L I_m \cos \omega t . \quad 16$$

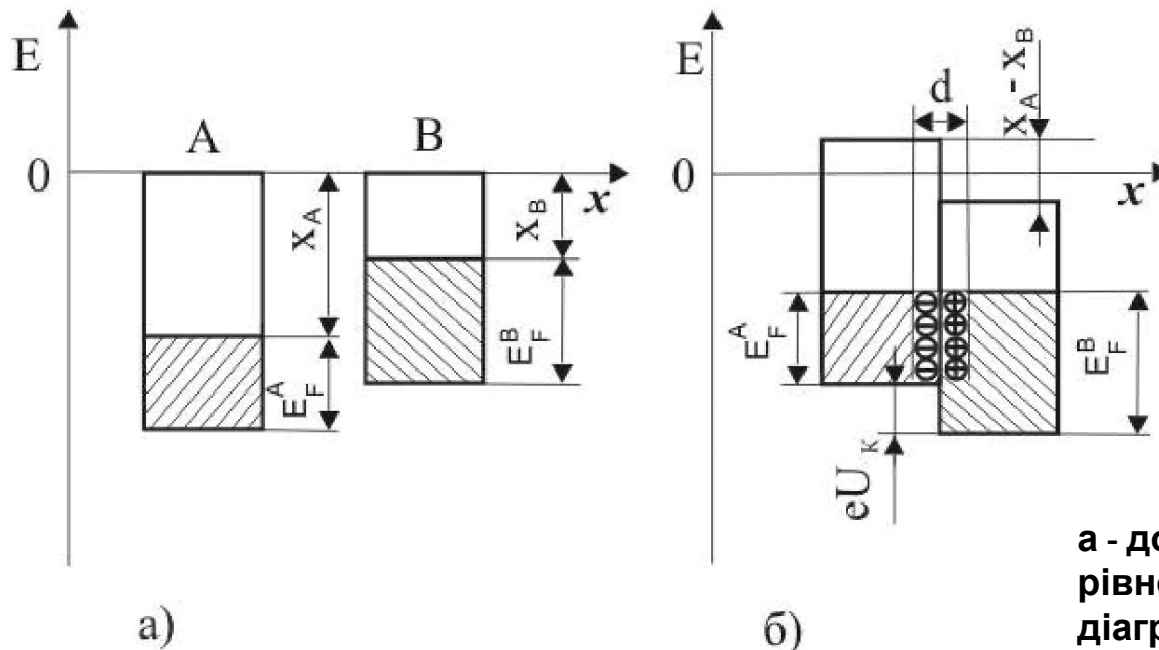
- **Е.р.с. самоіндукції має напрямок, протилежний струму в дроті й гальмує його зміну відповідно до закону Ленца.**
- **За глибину проникнення поля Δ приймають відстань, на якій амплітуда напруженості поля, а, отже, і густини струму, зменшується в e разів стосовно свого значення на поверхні провідника.** Зв'язок глибини проникнення поля з фізичними характеристиками речов

$$\Delta = \sqrt{\rho / (\pi f \mu_0 \mu)} , \quad (17) \quad \text{разом}$$

- $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ магнітна стала, Гн/м; μ - відносна магнітна проникність матеріалу
- У випадку сильно вираженого поверхневого ефекту $\Delta \ll d$ і коефіцієнт збільшення опору провідника з круглим перетином $KR = R_{\sim} / R_0 = d / (4\Delta)$.
- **При надвисоких частотах густина струму у всіх частинах перетину, за винятком невеликого поверхневого шару, практично дорівнює нулю.**
- У радіотехніці для плоских провідників використовують спеціальну характеристику - опір квадрата поверхні RS , що визначається (в Ом) виразом $RS = \rho / \Delta$, який показує, що активний опір RS плоского провідника нескінченної товщини у випадку поверхневого ефекту дорівнює опору плоского провідника товщиною Δ для постійного струму.

- У міру віддалення від поверхні змінюється не тільки амплітуда поля, але й фаза електромагнітних коливань, тобто усередині провідного середовища коливання запізнюються по фазі стосовно коливань на поверхні.
- **4 Опір тонких металевих плівок**
- Металеві плівки широко використовуються в мікроелектроніці для елементних з'єднань, контактних площадок, обкладинок конденсаторів, магнітних і резистивних елементів інтегральних схем. Електричні властивості тонких плівок металів і сплавів можуть значно відрізнятися від властивостей об'ємних зразків вихідних провідникових матеріалів.
- Однією із причин зміни властивостей матеріалу в плівковому стані є те, що залежно від умов конденсації структура плівок може змінюватися від гранично неупорядкованого дрібнодисперсного стану (аморфний конденсат) до структури досить досконалого монокристалічного шару (епітаксійні плівки).
- Інша причина пов'язана із проявом розмірних ефектів, тобто зі зростаючим впливом поверхневих процесів у порівнянні з об'ємними, тобто тоді, *коли товщина плівки або будь-якого нанорозмірного об'єкта виявляється порівняною із середньою довжиною вільного пробігу електронів.*

- 5 Контактні явища і терморушійна сила
- При контакті двох різних металів між ними виникає контактна різниця потенціалів. Це явище відкрив італійський фізик А. Вольта в 1797 р.
Відповідно до квантової теорії, основною причиною появи різниці потенціалів на контакті є різна енергія Фермі металів, що з'єднуються.
- Нехай в ізольованому стані електронний газ у металах **A** і **B** характеризується енергіями Фермі E_{AF} і E_{BF} , **відлічуваними від дна зони провідності** (рис. 3, а).
- Термодинамічні роботи виходу електронів дорівнюють відповідно χ_A , χ_B . Енергія електронів, що перебувають на рівні Фермі, у різних металах різна. Тому при контактуванні матеріалів виникає більш інтенсивний перехід
... -- область, де ця енергія



а - до контакту; б - контакт у стані рівноваги Рисунок 3. - Енергетична діаграма контакту двох металів

- У результаті такого процесу метал **В** заряджається позитивно, а метал **А** - негативно; між ними виникає різниця потенціалів, що перешкоджає подальшому переходу носіїв заряду. Рівновага наступить тоді, коли робота електрона по подоланню сил виниклого поля буде дорівнювати різниці енергій електронів, що переходять через контакт (дивись рис. 3,б):

$$eU_k = E_F^B = E_F^A. \quad 18$$

- Контактне поле забезпечує рівність потоків електронів з одного металу в іншій у стані рівноваги, яка встановлюється дуже швидко $\sim 10^{-16}$ с.
- В умовах сталої рівноваги рівень Фермі в обох металах повинен бути однаковий: енергетичні рівні в металі, що зарядився негативно, здіймуться, а в металі, що зарядився позитивно, опустяться. *Подвійний електричний шар* d , що існує в області контакту (рис. 3,б), є дуже тонким (порядку періоду кристалічної решітки) і не впливає на проходження електричного струму через контакт. Контактна різниця потенціалів між двома металами може становити від десятих часток до декількох вольтів.
- Термоелемент, складений із двох різних провідників, що утворюють замкнутий ланцюг, називають термопарою (рис. 4).

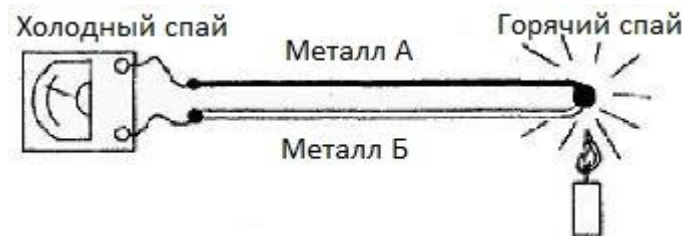
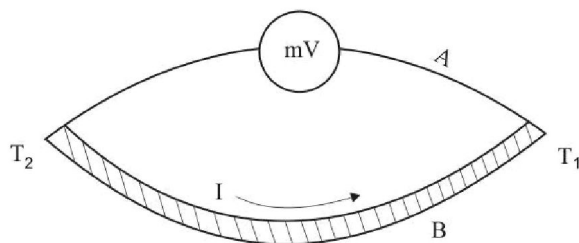


Рисунок 4 - Схема пристрою термопары

- **При різній температурі контактів у замкнутому ланцюзі виникає струм, називаний термоелектричним (ефекту Зеебека).** Якщо ланцюг розірвати в довільному місці, то на кінцях розімкнутого ланцюга з'явиться різниця потенціалів, називана **термоелектрорушійною** силою (термо-е.р.с.). У відносно невеликому температурному інтервалі термо-е.р.с. пропорційна різниці температур контактів (спаїв).
- При достатньо великій різниці температур двох спаїв термо-е.р.с.

$$U_t = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_T dT, \quad 19$$

- де αT - відносна питома (диференційна) термо-е.р.с, В · К⁻¹.
- **Значення αT залежить від природи контактуючих провідників і температури.** В загальному випадку αT є складною функцією температури й термо-е.р.с. можна представити у вигляді $U(T_2, T_1) = f(T_2) - f(T_1)$.
- **Термо-е.р.с. у контурі складається із трьох складових.** **Перша** з них обумовлена температурною залежністю контактної різниці потенціалів. У металах зі збільшенням температури рівень Фермі, хоча й слабо, але зміщується вниз по енергетичній шкалі. Наслідком зсуву рівня Фермі і є виникнення контактної складової термо-е.р.с. **Друга** складова термо-е.р.с. обумовлена дифузією носіїв заряду від гарячих спаїв до холодного. Електрони, зосереджені на гарячому кінці, мають трохи більшу кінетичну енергію й більшу швидкість руху у порівнянні з носіями холодного кінця. Тому вони в більшій кількості дифундують у напрямку температурного градієнта, ніж у зворотному. Дифузійний потік, несучи негативний заряд з гарячого кінця в холодний, створює між ними різницю потенціалів. **Третя** складова термо-е.р.с. виникає в контурі внаслідок захоплення електронів квантами теплової енергії (фононами). Їхній потік також поширюється до холодного кінця.

- Питома термо-е.р.с. для металів αT становить декілька мкВ/К. Істотно більші значення питомої термо-е.р.с. можна одержати при використанні металевих сплавів, які мають складну зонну структуру.
- Металеві термопари широко використовуються для точного виміру температури, при цьому необхідно стабілізувати температуру одного зі спаїв.
- В реальних електричних ланцюгах повністю виключити перепади температури практично неможливо. Тому в них можуть виникати **паразитні термо-е.р.с.** Для зменшення їхнього впливу в ланцюгах електровимірювальних приладів варто підбирати контактуючі матеріали з малими значеннями αT .
- **Різниця потенціалів на кінцях послідовного ланцюга з різнорідних провідників визначається розходженням у роботах виходу електронів із крайніх провідників і не ісла і складу проміжних ланок:**

$$E_k = \frac{A_1 - A_n}{el}, \quad 20$$

- де A_1, A_n - робота виходу електронів з першого й останнього матеріалів, еВ; l - довжина зазору між матеріалами, м.
- **В провіднику, виготовленому з одного металу, при наявності градієнта температури на кінцях його також виникає різниця потенціалів.** Її значення, віднесене до одиничної різниці температур на кінцях провідника, називають **абсолютною питомою термо-е.р.с.** **В термопарному контурі відносна питома термо-е.р.с. - це різниця абсолютних питомих термо-е.р.с. контактуючих провідників:**

$$\alpha_T = \alpha_T^A - \alpha_T^B, \quad (21)$$

де α_T^A, α_T^B абсолютні питомі термо-е.р.с. контактуючих металів А і В.

- **Зі співвідношення (16) випливає, що якщо відомо абсолютне значення питомої термо-е.р.с. одного матеріалу, який прийнято як еталон, то для будь-якого іншого матеріалу цей параметр легко визначити за допомогою вимірів щодо цього еталона. Як еталон найчастіше використовують свинець, у якого термоелектричні властивості виражені дуже слабо. При низьких температурах найкращими еталонами є надпровідники, оскільки в них абсолютна питома термо-е.р.с. завжди дорівнює нулю. Знак термо-е.р.с. вважається негативним, якщо гарячий кінець провідника заряджається позитивно, що характерно для більшості металів. У загальному випадку абсолютна термо-е.р.с. сильно залежить від температури й навіть може змінювати знак у процесі нагрівання.**
- **6 Надпровідність**
- ***У багатьох металів і сплавів при температурах, близьких до абсолютного нуля, спостерігається різке зменшення питомого опору. Це явище називають надпровідністю, а температуру T_{np} переходу в надпровідний стан, називають критичною температурою переходу.*** Питомий опір матеріалів у надпровідному стані за експериментальними даними $\sim 10\text{-}25 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, що в 10^{17} разів менше опору міді при кімнатній температурі.
- **За квантовою теорією, надпровідність є наслідком притягання електронів один до одного та зв'язування в пари, називані куперовськими. *Такі спарені електрони не розсіюються на дефектах структури.***
- При $T = 0\text{К}$ всі електрони, розташовані поблизу рівня Фермі, зв'язані в пари. При температурі $T = T_{np}$ відбувається повний розрив всіх пар, надпровідність зникає.
- **Електрони надпровідності не обмінюються енергією з решіткою. Тому при температурі нижче критичної теплопровідність металів**

- Зовнішнє магнітне поле проникає в товщу зразка на глибину менше за $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м, загасаючи в найтоншому його шарі, тому що в поверхневому шарі надпровідника у магнітному полі виникає круговий незатухаючий струм, що повністю компенсує зовнішнє поле в товщі зразка. Тобто надпровідники за магнітними властивостями є ідеальними діамагнетиками з магнітною проникністю $\mu < 1$ і виштовхуються з магнітного поля. Стан надпровідності може бути зруйнований, якщо напруженість магнітного поля перевищить деяке критичне значення **H_{нп}**. За характером переходу з надпровідного стану в стан звичайної електропровідності під дією магнітного поля розрізняють надпровідники I і II роду. У надпровідників I роду цей перехід відбувається стрибкоподібно, як тільки напруженість поля досягне критичного значення. Надпровідники II роду переходять із одного стану в інший поступово

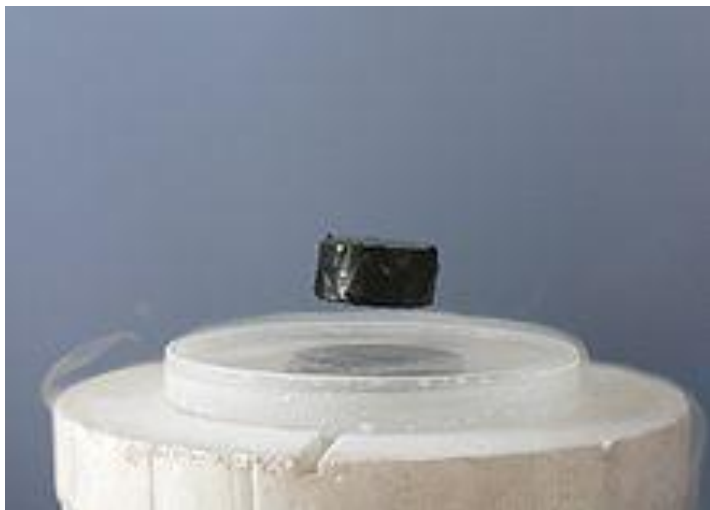


Рисунок 5 A magnet levitating above a high-temperature superconductor, cooled with liquid nitrogen. Persistent electric current flows on the surface of the superconductor, acting to exclude the magnetic field of the magnet (Faraday's law of induction). This current effectively forms an electromagnet that repels the magnet.