

## ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОВОДНИКАХ И ИХ СВОЙСТВА

### 2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОВОДНИКАХ

Проводниками электрического тока могут быть твердые тела, жидкости, а при соответствующих условиях и газы. *Твердыми проводниками* являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода. К *жидким проводникам* относят расплавленные металлы и электролиты. Как правило, температура плавления металлов высока, за исключением ртути, у которой она составляет  $-39^{\circ}\text{C}$ . Температуру плавления, близкую к нормальной температуре ( $29,8^{\circ}\text{C}$ ), имеет галлий. Другие металлы являются жидкими проводниками лишь при повышенных или высоких температурах. Механизм прохождения тока по металлам в твердом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют проводниками с электронной электропроводностью или *проводниками первого рода*.

Электролитами, или *проводниками второго рода*, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие проводники связано с переносом вместе с электрическими зарядами частей молекул (ионов), в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза.

Все *газы и пары*, в том числе и пары металлов, при низких напряженностях электрического поля не являются проводниками. Однако, если напряженность поля выше некоторого критического значения, газ может стать проводником, обладающим электронной и ионной электропроводностями. Сильно ионизированный газ при равенстве числа электронов и положительных ионов в единице объема представляет собой особую равновесную проводящую среду, называемую *плазмой*.

### 2.2. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

#### 2.2.1. Экспериментальные законы и электронная теория

В основе классической электронной теории металлов, развитой Друдом и Лоренцем, лежит представление об *электронном газе*, состоящем из свободных электронов. Электронному газу приписывают свойства идеального газа, т. е. движение электронов подчиняется законам классической статистики. Если считать, что атомы в металле ионизированы однократно, то концентрация свободных электронов равна концентрации атомов и может быть рассчитана по формуле:

$$N = d N_o / A, \quad (2.1)$$

где  $d$  – плотность материала;  $A$  – атомная масса;  $N_o$  – число Авогадро.

В соответствии с атомно-кинетической теорией идеальных газов средняя кинетическая энергия электронов, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения, линейно возрастает с температурой:

$$m_0 \bar{u}^2 / 2 = (3/2) kT, \quad (2.2)$$

где  $\bar{u}$  – средняя скорость теплового движения;  $k$  – постоянная Больцмана.

Приложение внешнего напряжения приводит к увеличению электронов в направлении действующих сил поля, т. е. электроны получают некоторую добавочную скорость направленного движения, благодаря чему и возникает электрический ток. Плотность тока в проводнике определяется выражением

$$J = env, \quad (2.3)$$

где  $v$  – средняя скорость направленного движения носителей заряда (скорость дрейфа).

В промежутках между столкновениями с узлами решетки электроны при воздействии электрического поля движутся с ускорением

$$a = eE / m_0. \quad (2.4)$$

Максимальная скорость дрейфа, приобретаемая электроном к концу свободного пробега,

$$v_{max} = a \tau_o, \quad (2.5)$$

где  $\tau_o$  – время свободного пробега.

После столкновения для большинства электронов скорость направленного движения падает до нуля, кинетическая энергия передается атомам решетки. Учитывая, что среднее значение скорости дрейфа за время свободного пробега равно половине максимального значения, и поскольку  $\bar{u} \gg v$ , то при расчете времени свободного пробега добавку скорости можно не учитывать:

$$\tau_o = l / \bar{u}, \quad (2.6)$$

где  $l$  – средняя длина свободного пробега электронов.

Подстановка полученных соотношений в формулу для плотности тока приводит к следующему результату:

$$J = e^2 n l E / 2 m_0 \bar{u} = \sigma E, \quad (2.7)$$

т. е. плотность тока пропорциональна напряженности электрического поля, а это есть аналитическое выражение закона Ома.

Вывод формулы (2.7) нельзя считать строгим, так как принималось во внимание движение лишь одного

электрона, а выводы распространялись на все свободные электроны. Более правильным было бы рассмотреть действие электрического поля на всю совокупность свободных электронов, у которых суммарный импульс изменяется как под действием поля, так и под действием соударений с узлами кристаллической решетки. Такой анализ приводит к тому, что средняя дрейфовая скорость электронов оказывается вдвое больше. С учетом этой поправки выражение для удельной проводимости принимает следующий вид:

$$\sigma = e^2 n l / m_0 \bar{v}. \quad (2.8)$$

### 2.2.2. Квантовая статистика электронов в металле

Основные недостатки классической теории исходят не столько из представлений о существовании в металлах свободных электронов, сколько от применения к ним законов классической статистики (статистики Максвелла – Больцмана), согласно которой распределение электронов по энергетическим состояниям описывается экспоненциальной функцией. При этом в каждом энергетическом состоянии может находиться любое число электронов. Квантовая статистика базируется на *принципе Паули*, согласно которому в каждом энергетическом состоянии может находиться только один электрон. С классической точки зрения энергия всех электронов при температуре абсолютного нуля должна равняться нулю. А по принципу Паули даже при абсолютном нуле число электронов на каждом уровне не может превышать двух. И если общее число свободных электронов в кристалле равно  $n$ , то при 0 К они займут  $n/2$  наиболее низких энергетических уровня.

В квантовой теории вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми:

$$F(\mathcal{E}) = [1 + \exp(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F / kT)]^{-1}, \quad (2.9)$$

где  $\mathcal{E}$  – энергия уровня, вероятность заполнения которого определяется;  $\mathcal{E}_F$  – энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична. Величина  $\mathcal{E}_F$  определяет максимальное значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. Эту энергию называют *энергией Ферми*. Энергия Ферми не зависит от объема кристалла, а определяется только концентрацией свободных электронов, что непосредственно вытекает из принципа Паули. Поскольку концентрация свободных электронов в металле весьма велика, энергия Ферми также высока и составляет 3 – 15 эВ.

При нагревании кристалла ему сообщают тепловую энергию порядка  $kT$ . За счет этого некоторые электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, начинают заполнять состояния с более высокой энергией: график функции распределения становится несколько пологим (рисунок 2.1). Однако избыток энергии, получаемой электронами за счет теплового движения, очень незначителен по сравнению с  $\mathcal{E}_F$ . Поэтому характер распределения электронов изменяется незначительно. Средняя энергия электронов практически остается без изменения. Незначительное изменение средней энергии при изменении температуры означает малую теплоемкость электронного газа, значение которой по статистике Ферми – Дирака при обычных температурах в 50 – 70 раз меньше значения, определенному по классической теории. В этом заключается разрешение противоречия между малой теплоемкостью и высокой проводимостью электронного газа в металлах.

Из формулы 2.9 видно, что при любой температуре для уровня с энергией  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$  вероятность заполнения электронами равна 0,5. Все уровни, расположенные ниже уровня Ферми, с вероятностью больше 0,5 заполнены электронами. Наоборот, все уровни, лежащие выше уровня Ферми, с вероятностью более 0,5 свободны от электронов. Распределение электронов по энергиям определяется не только вероятностью заполнения уровней, но и плотностью квантовых состояний в зоне:

$$dn(\mathcal{E}) = N(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (2.10)$$

где  $dn$  – число электронов, приходящихся на энергетический интервал от  $\mathcal{E}$  до  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ ;  $N(\mathcal{E})$  – плотность разрешенных состояний в зоне, т. е. число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единице объема.

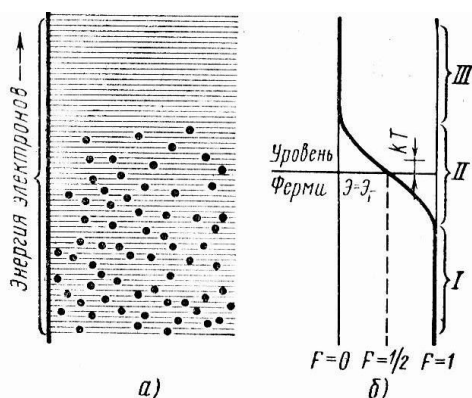


Рисунок 2.1 – Распределение электронов в частично заполненной зоне (а) и функция вероятности

заполнения электронами уровней (б): *I* – уровни, почти заполненные; *II* – интервал размывания; *III* – уровни, почти полностью свободные.

Общую концентрацию электронов в металле можно найти путем интегрирования по всем заполненным состояниям. При температуре 5 К это приводит к следующему результату:

$$n = \int N(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = (8\pi/3)(2m_n/h^2)^{3/2} \mathcal{E}_F^{3/2}. \quad (2.11)$$

Системы микрочастиц, поведение которых описывается статистикой Ферми – Дирака, называют *вырожденными*. В состоянии вырождения средняя энергия электронного газа практически не зависит от температуры. Электронный газ в металле остается вырожденным до пор, пока любой из электронов не сможет обменяться энергией с кристаллической решеткой, а это, в свою очередь, возможно, если средняя энергия тепловых колебаний близка к энергии Ферми. Для металлов температура снятия вырождения составляет  $10^4$  К, т.е. превышает не только температуру плавления, но и температуру испарения металлов.

### 2.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ

Известно, что элементарные частицы (в том числе и электроны) обладают свойством корпускулярно-волнового дуализма. Поэтому движение свободных электронов в металле можно рассматривать как распространение плоских электронных волн, длина которых определяется соотношением де Бройля. Такая плоская электронная волна в строго периодическом потенциальном поле распространяется без рассеяния энергии (без затухания), т. е. идеальная, не содержащая искажений кристаллическая решетка твердого тела, не оказывает рассеивающего влияния на поток электронов. Это означает, что в идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю. Подтверждением данного положения является тот факт, что сопротивление чистых металлов стремится к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю. Свойство электрона свободно перемещаться в идеальной кристаллической решетке не имеет аналога в классической механике. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются различного вида нарушения ее правильного строения. Установлено, что эффективное рассеяние волн происходит, если размер дефектов превышает четверть длины волны. В металлах энергия электронов проводимости составляет 3 – 15 эВ. Этой энергии соответствует длина волны 3 – 7 Å. Поэтому любые микронеоднородности структуры препятствуют распространению электронных волн, вызывают рост удельного сопротивления материала.

В чистых металлах совершенной структуры единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, является тепловое колебание атомов в узлах кристаллической решетки. С ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов и связанные с ними флуктуации периодического поля решетки. А это, в свою очередь, усиливает рассеяние электронов и вызывает возрастание удельного сопротивления. Чтобы качественно установить характер температурной зависимости удельного сопротивления, воспользуемся следующей моделью. Интенсивность рассеяния прямо пропорциональна поперечному сечению сферического объема, который занимает колеблющийся атом, площадь поперечного сечения пропорциональна квадрату амплитуды тепловых колебаний  $\Delta\alpha$ . Поэтому длина свободного пробега электронов

$$l_T = [\pi (\Delta\alpha)^2 N]^{-1}, \quad (2.12)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема материала.

Потенциальная энергия атома, отклоненного на  $\Delta\alpha$  от узла решетки, определяется выражением

$$\mathcal{E}_{\text{упр}} = (1/2) k_{\text{упр}} (\Delta\alpha)^2, \quad (2.18)$$

где  $k_{\text{упр}}$  – коэффициент упругой связи, которая стремится вернуть атом в положение равновесия.

Согласно классической статистике средняя энергия одномерного гармонического осциллятора (колеблющегося атома) равна  $kT$ . На этом основании запишем:

$$(1/2) k_{\text{упр}} (\Delta\alpha)^2 = kT. \quad (2.14)$$

Длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна температуре:

$$l_T = k_{\text{упр}} / (2\pi N kT). \quad (2.15)$$

Данное отношение не выполняется при низких температурах. Поскольку, с понижением температуры могут уменьшаться не только амплитуды тепловых колебаний атомов, но и частоты колебаний. Поэтому в области низких температур рассеяние электронов тепловыми колебаниями узлов решетки становится неэффективным. Взаимодействие электрона с колеблющимся атомом лишь незначительно изменяет импульс электрона.

В теории колебаний атомов решетки температуру оценивают относительно некоторой температуры, которую называют температурой Дебая ( $\theta_D$ ). Температура Дебая определяет максимальную частоту тепловых колебаний, которые могут возбуждаться в кристалле:

$$\theta_D = hv / k. \quad (2.16)$$

Эта температура зависит от сил связи между узлами кристаллической решетки и является параметром твердого тела.

Можно прийти к выводу о том, что при  $T > \theta_D$  удельное сопротивление металлов изменяется линейно с температурой:

$$\rho_m = 1/\sigma = (2\pi m_n k u_F) T / (e^2 k_{уп}) = B T. \quad (2.17)$$

Типичная кривая изменения удельного сопротивления металлического проводника в зависимости от температуры представлена на рисунке 2.2. В узкой области температур  $I$ , составляющей несколько градусов Кельвина, у ряда металлов наблюдается состояние сверхпроводимости. Далее на рисунке виден скачок удельного сопротивления при температуре  $T_{св}$ . У чистых металлов совершенной структуры при стремлении температуры к 0 К удельное сопротивление также стремится к 0 (пунктирная кривая), а длина свободного пробега устремляется в бесконечность. В пределах переходной области  $II$  наблюдается быстрый рост удельного сопротивления до  $T = \theta_D$ .

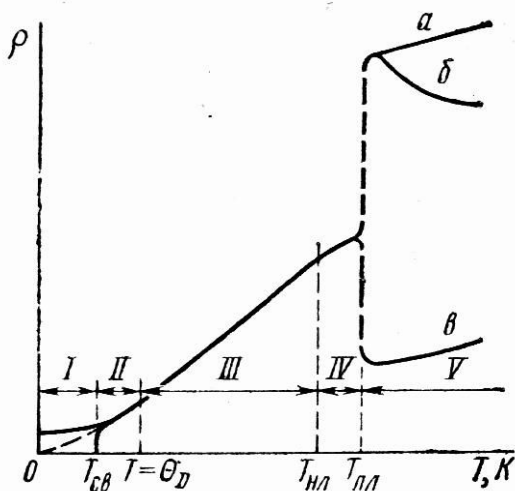


Рисунок 2.2 – Зависимость удельного сопротивления металлического проводника от температуры в широком диапазоне температур: а, б, в – варианты изменения удельного сопротивления расплавленных металлов.

Линейный участок (область III) у большинства металлов простирается до температур, близких к точке плавления. Исключение из этого правила составляют ферромагнитные металлы, в которых имеет место дополнительное рассеяние электронов на нарушениях спинового порядка. Вблизи точки плавления, т. е. в области IV, начало которой отмечено на рисунке 2.2 температурой  $T_{нл}$ , и в обычных металлах может наблюдаться некоторое отступление от линейной зависимости.

## 2.4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Как отмечалось, причинами рассеяния электронных волн в металле являются не только тепловые колебания узлов решетки, но и статические дефекты структуры, которые также нарушают периодичность потенциального поля кристалла. Рассеяние на статических дефектах структуры не зависит от температуры. Поэтому по мере приближения температуры к абсолютному нулю сопротивление реальных металлов стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением (рисунок 2.2). Отсюда вытекает *правило Маттиссена*: полное сопротивление металла есть сумма сопротивления, обусловленного рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки, и остаточного сопротивления, обусловленного рассеянием электронов на статических дефектах структуры:

$$\rho = \rho_T + \rho_{ост} \quad (2.18)$$

Исключение из этого правила составляют сверхпроводящие металлы, в которых сопротивление исчезает ниже некоторой критической температуры.

Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит *рассеяние на примесях*, которые всегда присутствуют в реальном проводнике либо в виде загрязнения, либо в виде легирующего (т. е. преднамеренно вводимого) элемента. Следует заметить, что любая примесная добавка приводит к повышению  $\rho$ , даже если она обладает повышенной проводимостью по сравнению с основным металлом. Так, введение в медный проводник 0,01 ат. доли примеси серебра вызывает увеличение удельного сопротивления меди на 0,002 мкОм·м.

Экспериментально установлено, что при малом содержании примесей удельное сопротивление возрастает пропорционально концентрации примесных атомов. Этой закономерности может быть дано

следующее объяснение. Примесное рассеяние ограничивает длину свободного пробега электронов, которая в реальном проводнике определяется соотношением:

$$1/l = (1/l_T) + (1/l_n), \quad (2.19)$$

где  $l_T$  и  $l_n$  характеризуют рассеяние на тепловых колебаниях и на примесях, соответственно.

Рассматривая примесный атом в виде сферы с некоторым поперечным сечением рассеяния  $S_n$ , для длины свободного пробега  $l_n$ , ограниченной рассеянием только на примесях, запишем

$$(1/l_n) \approx N_n S_n, \quad (2.20)$$

где  $N_n$  – число примесных атомов в единице объема.

Учитывая вклад обоих механизмов рассеяния, для полного удельного сопротивления проводника имеем

$$\rho = (m_n u_F) / (e^2 n l) = \rho_T + (m_n u_F S_n N_n) / (e^2 n). \quad (2.21)$$

Иллюстрацией правила Маттиссена является рисунок 2.3, из которого видно, что температурные зависимости удельного сопротивления чистой меди и ее сплавов с малым количеством (приблизительно до 4 ат.%) индия, сурьмы, олова, мышьяка взаимно параллельны; для сплавов с переходными металлами наблюдаются некоторые отклонения от этого правила. Одна из причин отклонений от правила Маттиссена связана с влиянием примесей на упругие свойства металла, что сопровождается изменением колебательного спектра кристаллической решетки.

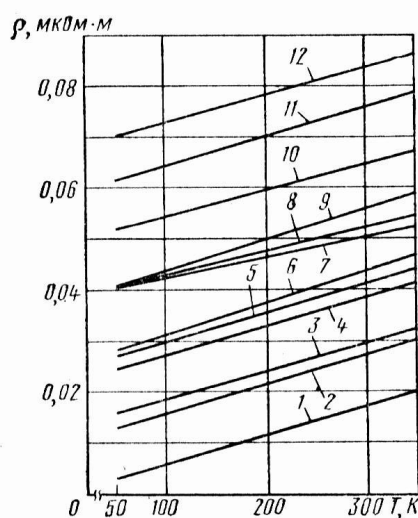


Рисунок 2.3 – Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов меди: 1 – чистая Cu; 2 – Cu – 1,03 ат.% In; 3 – Cu – 1,12 ат.% Ni; 4 – Cu – 0,40 % Sb; 5 – Cu – 0,89 ат.% Sn; 6 – Cu – 2,16 ат.% Ni; 7 – Cu – 1,20 ат.% Mn; 8 – Cu – 0,61 ат.% Fe; 9 – Cu – 3,32 ат.% Ni; 10 – Cu – 0,87 ат.% Fe; 11 – Cu – 1,13 ат.% Sb; 12 – Cu – 1,01 ат.% As.

Разные примеси по-разному влияют на остаточное сопротивление металлических проводников. Эффективность примесного рассеяния определяется возмущающим потенциалом в решетке, значение которого тем выше, чем сильнее различаются валентности примесных атомов и металла-основы.

Помимо примесей некоторый вклад в остаточное сопротивление вносят собственные дефекты структуры – вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зерен. Концентрация точечных дефектов экспоненциально возрастает с температурой и может достигать высоких значений вблизи точки плавления. Кроме того, вакансии и междоузельные атомы легко возникают в материале при его облучении частицами высокой энергии.

Большое влияние на  $\rho$  металлов и сплавов оказывают искажения, вызываемые напряженным состоянием. Однако степень этого влияния определяется характером напряжений. При всестороннем сжатии у большинства металлов  $\rho$  уменьшается, что объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний решетки. При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются. Это сопровождается усилением рассеяния электронов и возрастанием  $\rho$ . Пластическая деформация и наклеп всегда повышают  $\rho$  металлов и сплавов.

Термическая закалка приводит к повышению  $\rho$ , что связано с искажениями решетки, появлением внутренних напряжений. При рекристаллизации путем термической обработки (отжига)  $\rho$  может быть снижено до первоначального значения, поскольку происходит устранение дефектов и снятие внутренних напряжений.

## 2.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Рассмотрим металлические сплавы, имеющие структуру *неупорядоченного твердого раствора*. При образовании твердого раствора сохраняется кристаллическая решетка металла-основы, изменяется лишь ее

период. Многие металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры, смешиваются в любых пропорциях, т. е. образуется непрерывный ряд твердых растворов. Вместе с тем существуют металлические системы, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворимы в твердой фазе.

Полное сопротивление сплава:

$$\rho_{\text{спл}} = \rho_T + \rho_{\text{ост}} \quad (2.22)$$

где  $\rho_T$  – сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки;  $\rho_{\text{ост}}$  – остаточное сопротивление, связанное с рассеянием электронов на неоднородностях структуры сплава. Специфика твердых растворов состоит в том, что  $\rho_{\text{ост}}$  может во много раз превышать тепловую составляющую. Для многих двухкомпонентных сплавов зависимость  $\rho_{\text{ост}}$  в зависимости от состава имеет вид:

$$\rho_{\text{ост}} = C x_A x_B = C x_B (1 - x_B), \quad (2.23)$$

где  $C$  – постоянная, зависящая от природы сплава;  $x_A$  и  $x_B$  – атомные доли компонентов в сплаве. Соотношение (2.23) получило название *закона Нордгейма*. Из него следует, что в бинарных твердых растворах  $A - B$  остаточное сопротивление увеличивается как при добавлении атомов  $B$  к металлу  $A$ , так и при добавлении атомов  $A$  к металлу  $B$ . В непрерывном ряду твердых растворов  $\rho$  тем больше, чем дальше по своему составу сплав отстоит от чистых компонентов.  $\rho_{\text{ост}}$  достигает своего максимального значения при равном содержании каждого компонента.

Закон Нордгейма описывает изменение удельного сопротивления непрерывных твердых растворов в том случае, если при изменении состава не наблюдается фазовых переходов и ни один из их компонентов не принадлежит к числу переходных или редкоземельных элементов (рисунок 2.4). Примером подобных систем могут служить сплавы  $\text{Au} - \text{Ag}$ ,  $\text{Cu} - \text{Ag}$ ,  $\text{Cu} - \text{Au}$ ,  $\text{W} - \text{Mo}$  и др.

Иначе ведут себя твердые растворы, компонентами которых являются металлы переходной группы (рисунок 2.5). В этом случае при высоких концентрациях компонентов наблюдается высокое значение  $\rho_{\text{ост}}$ , что связано с переходом части валентных электронов на внутренние незаполненные оболочки атомов переходных металлов.

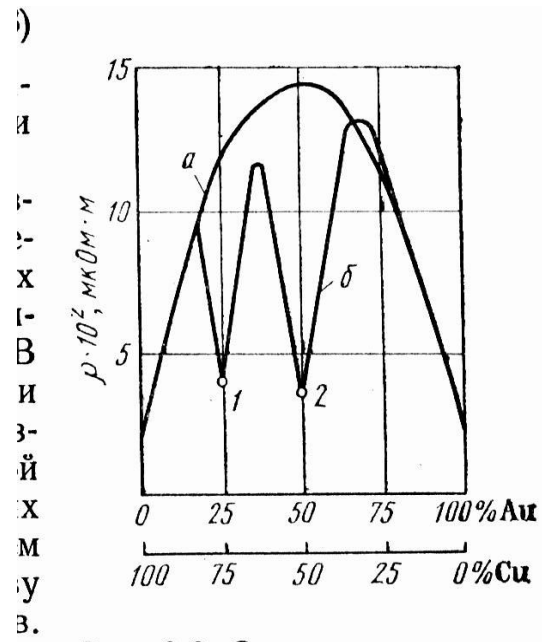


Рис. 2.4. Зависимость удельного сопротивления от состава сплавов  $\text{Au} - \text{Cu}$ .

Рисунок 2.4 – Зависимость удельного сопротивления от состава сплавов  $\text{Au} - \text{Cu}$ :  $a$  – для неупорядоченных сплавов (после закалки);  $b$  – для упорядоченных сплавов (после отжига);  $1$  – соответствует сплаву  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ;  $2$  –  $\text{CuAu}$ .

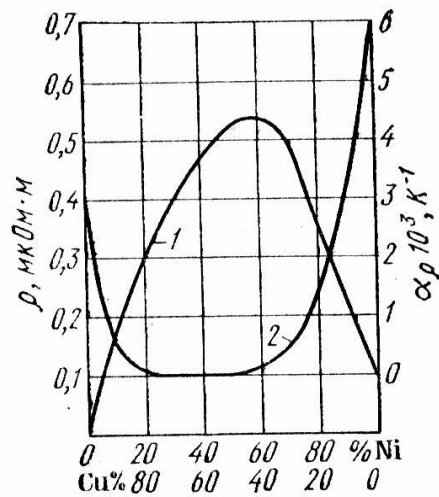


Рисунок 2.5 – Зависимость удельного сопротивления (1) и температурного коэффициента удельного сопротивления (2) медноникелевых сплавов от процентного содержания компонентов.

Температурная зависимость  $\rho$  сплавов имеет сложный характер. Это объясняют тем, что по сравнению с чистыми металлами сплавы нельзя рассматривать как классические металлы, т. е. изменение их проводимости обусловлено не только изменением длины свободного пробега электронов, но и частичным возрастанием концентрации носителей заряда при повышении температуры. Сплав, у которого уменьшение длины свободного пробега с увеличением температуры компенсируется возрастанием концентрации носителей заряда, имеет нулевой температурный коэффициент удельного сопротивления.

Некоторые сплавы имеют тенденцию образовывать *упорядоченные структуры*, если при их изготовлении выдержаны определенные пропорции в составе. Причина упорядочения заключается в сильном химическом взаимодействии разнородных атомов по сравнению с атомами одного сорта. Упорядочение структуры происходит ниже некоторой температуры  $T_{кр}$ , называемой критической температурой или температурой Курнакова. Например, сплав, содержащий 50 ат.% Cu и 50 ат.% Zn, обладает объемно-центрированной кубической структурой. При  $T > 360^\circ\text{C}$  атомы меди и цинка распределены по узлам решетки случайным образом. Ниже этой температуры сплав упорядочивается таким образом, что атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка – в центре кубических ячеек.

Подобные экспериментальные факты являются подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твердых тел является не столкновение свободных электронов с атомами решетки, а рассеяние их на дефектах структуры. При упорядочении твердого раствора восстанавливается периодичность электростатического поля атомного остова решетки, благодаря чему увеличивается длина свободного пробега электронов и практически полностью исчезает сопротивление, обусловленное рассеянием на микронеоднородностях сплава.

Если компоненты бинарной системы не обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии, структура застывшего после кристаллизации сплава представляет собой *смесь двух фаз*. Удельное сопротивление таких гетерофазных сплавов в первом приближении линейно изменяется с изменением состава, т. е. возрастает пропорционально содержанию металла с большим значением  $\rho$ . Однако возможны заметные отклонения, вызванные размерами частиц, их формой, распределением в материале.

## 2.6. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

### 2.6.1. Температурная зависимость

Металлические пленки широко используют в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов отличаются от свойств объемных образцов исходных проводниковых материалов. Одной из причин такого различия является структура тонких пленок, которая может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки). Другая причина связана с проявлением размерных эффектов, т. е. с возрастающей ролью поверхностных процессов по сравнению с объемными процессами. В частности, размерный эффект возникает в том случае, когда толщина пленки соизмерима со средней длиной свободного пробега электронов. В этих условиях допущение о независимости  $\rho$  материала от геометрических размеров образца несправедливо.

На рисунке 2.6 приведены типичные зависимости  $\rho$  сопротивления и температурного коэффициента  $\rho$  от толщины пленки.

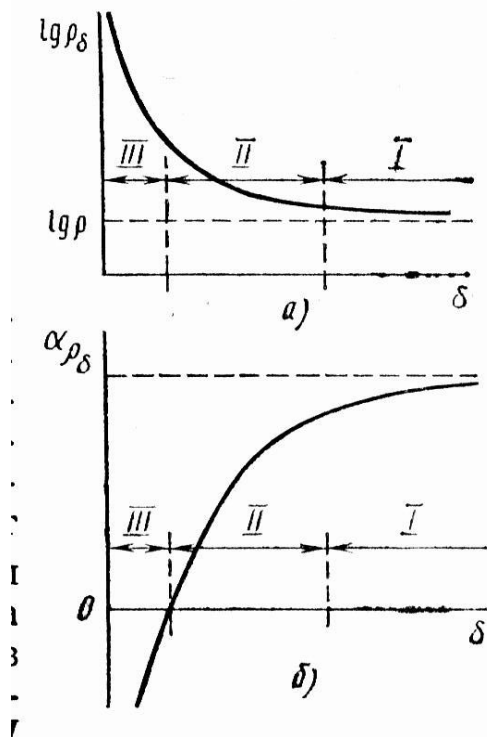


Рисунок 2.6 – Зависимости удельного сопротивления (а) и температурного коэффициента удельного сопротивления (б) тонкой металлической пленки от ее толщины.

Пунктиром показаны значения для объемного образца проводника. Область I соответствует толщине около 0,1 мкм и выше. В этой области  $\rho$  близко к сопротивлению массивного образца. Область II охватывает диапазон изменения от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$  мкм. На этом участке  $\rho$  пленки больше сопротивления массивного образца, а температурный коэффициент  $\rho$  приближается к нулю. Область III, соответствующая толщине порядка  $10^{-3}$  мкм, характеризуется высоким  $\rho$  и отрицательным температурным коэффициентом  $\rho$ .

Для объяснения данной зависимости следует 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 температурный коэффициент  $\rho$  пленок малой толщины. При увеличении количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость пленок растет, отрицательный температурный коэффициент  $\rho$  становится меньше по модулю, а затем меняет знак. Значение толщины пленки, при которой происходит смена знака температурного коэффициента  $\rho$ , зависит от рода металла, условий формирования пленки, концентрации примесей, состояния поверхности подложки и в реальных случаях составляет несколько нанометров.

В процессе конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем – сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке  $\rho$  больше, чем  $\rho$  исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов – вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков.

### 2.6.2. Размерный эффект

Увеличению  $\rho$  пленки способствует *размерный эффект*, т. е. сокращение длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от поверхности образца. Учитывая, что процессы рассеяния электронов в объеме и на поверхности статистически независимы, длина свободного пробега электронов в пленке:

$$(1/l_\delta) = (1/l) + (1/l_s), \quad (2.24)$$

где  $l$  и  $l_s$  – длины свободного пробега электронов при рассеянии в объеме и на поверхности.

Полагая, что в приближении  $l_s \approx \delta$ , имеем:



$$\rho_{\delta} = (m_n u_F) / (e^2 n l_{\delta}) = \rho [1 + (l/\delta)], \quad (2.25)$$

где  $\rho$  – удельное объемное сопротивление материала.

При комнатной температуре поверхностное рассеяние электронов оказывает значительное влияние на большую часть пленок из чистых металлов в том случае, если их толщина меньше 200 – 300 Å. Однако, при низких температурах, когда длина свободного пробега электронов в объеме материала существенно возрастает, влияние размерных эффектов проявляется при больших толщинах пленок.

Поскольку характер зарождения и роста пленок зависит от множества случайных факторов, на практике трудно получить точное совпадение значений  $\rho_{\delta}$  для пленок одинаковой толщины. Поэтому для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок используют параметр *сопротивление квадрата*  $R_{\square}$ , численно равное сопротивлению участка пленки, длина которого равна его ширине при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки:

$$R_{\square} = \rho_{\delta} / \delta \quad (2.26)$$

Подбором толщины пленки можно изменять  $R_{\square}$  независимо от удельного сопротивления. Вместе с тем, для определения  $R_{\square}$  не требуется измерение толщины пленки. Ввиду того, что  $R_{\square}$  не зависит от величины квадрата, сопротивление тонкопленочного резистора легко рассчитать по формуле:

$$R = R_{\square} (l_0 / d_0), \quad (2.27)$$

где  $l_0$  – длина резистора в направлении прохождения тока;  $d_0$  – ширина пленки.

Для изготовления тонкопленочных резисторов обычно требуются пленки с поверхностным сопротивлением 500 – 1000 Ом/квадрат. В качестве материала наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом.

## 2.7. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

При соприкосновении двух разных металлов между ними возникает контактная разность потенциалов. Это явление открыл итальянский физик А. Вольта в 1797 г. Согласно квантовой теории, основной причиной появления разности потенциалов на контакте является различная энергия Ферми у сопрягаемых металлов.

Пусть в изолированном состоянии электронный газ в металлах  $A$  и  $B$  характеризуется энергиями Ферми  $\mathcal{E}_F^A$  и  $\mathcal{E}_F^B$ , отсчитываемыми от начала зоны проводимости (рисунок 2.7, а). Термодинамические работы выхода электронов равны соответственно  $\chi_A$  и  $\chi_B$ . Кинетическая энергия электронов, находящихся на уровне Ферми, в различных металлах различна. Поэтому при контактировании материалов возникает переход электронов из области с большим значением энергии  $\mathcal{E}_F$  в область, где эта энергия меньше, т. е. из металла  $B$  в металл  $A$ . В результате такого процесса металл  $B$  заряжается положительно, а металл  $A$  – отрицательно; между ними возникает разность потенциалов, препятствующая дальнейшему переходу носителей заряда. Равновесие наступает тогда, когда работа электрона по преодолению сил возникшего поля равна разности энергий электронов, переходящих через контакт (рисунок 2.7, б). Таким образом, внутренняя контактная разность потенциалов определяется как разность энергий Ферми, отсчитываемых от начала зоны проводимости, для изолированных металлов  $A$  и  $B$ .

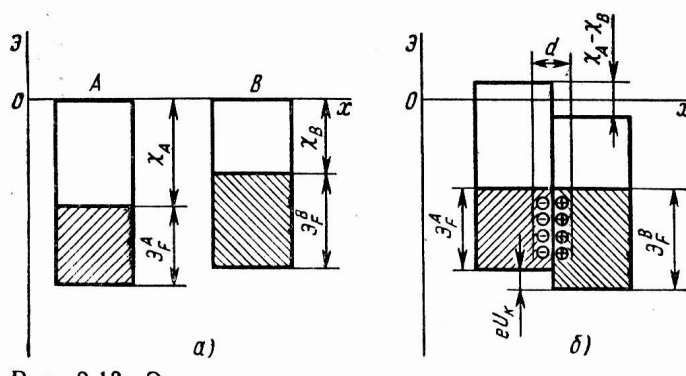


Рисунок 2.7 – Энергетическая диаграмма контакта двух металлов.

Наличие контактного поля обеспечивает равенство потоков электронов из одного металла в другой в состоянии равновесия. Так как скорости хаотического движения электронов весьма велики, равновесие устанавливается очень быстро, за время  $\sim 10^{-16}$  с. В условиях установившегося равновесия уровень Ферми в обоих металлах одинаков: энергетические уровни в металле, зарядившемся отрицательно, поднимутся, а в металле, зарядившемся положительно, опустятся. Двойной электрический слой, существующий в области контакта, очень тонок (порядка периода решетки) и не влияет на прохождение электрического тока через контакт.

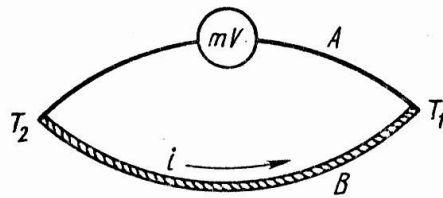


Рисунок 2.8 – Схема устройства термопары.

Термоэлемент, составленный из двух разных проводников, образующих замкнутую цепь, называют *термопарой* (рисунок 2.8). При разной температуре контактов в замкнутой цепи возникает ток, называемый термоэлектрическим. Если цепь разорвать в произвольном месте, то на концах разомкнутой цепи появится разность потенциалов, называемая термоэлектродвижущей силой. По имени первооткрывателя это явление получило название *эффекта Зеебека*. Как показывает эксперимент, в относительно небольшом температурном интервале термо-э.д.с. пропорциональна разности температур контактов (спраев):

$$U \approx \alpha_T (T_2 - T_1). \quad (2.28)$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha_T$  называют относительной дифференциальной или удельной термо-э.д.с. Термо-э.д.с. состоит из трех компонентов. Первая из них обусловлена температурной зависимостью контактной разности потенциалов. В металлах с увеличением температуры уровень Ферми, хотя и слабо, но смещается вниз по энергетической шкале. Поэтому на холодном конце проводника он располагается выше, чем на горячем. Вторая составляющая термо-э.д.с. обусловлена диффузией носителей заряда от горячего контакта к холодному. Средняя энергия электронов в металле, хотя и немного, но все же изменяется с температурой. Сосредоточенные на горячем конце электроны обладают большей кинетической энергией и большей скоростью движения по сравнению с носителями холодного конца. Они в большем количестве диффундируют в направлении температурного градиента, чем в обратном направлении. Унося отрицательный заряд из горячего конца в холодный, диффузионный поток создает между ними разность потенциалов. Третья составляющая термо-э.д.с. возникает в контуре благодаря квантам тепловой энергии (фононам). Этот поток также распространяется к холодному концу. Все составляющие термо-э.д.с. определяются небольшой концентрацией электронов, расположенных на энергетических уровнях, близких к уровню Ферми и отстоящих от него на величину порядка  $kT$ . Поэтому удельная термо-э.д.с. для металлов небольшая. Квантовая теория дает следующее выражение для удельной термо-э.д.с. одновалентных металлов:

$$\alpha_T \approx \pi^2 (k/e) (kT/\mathcal{E}_F) \quad (2.29)$$

При комнатной температуре отношение  $kT/\mathcal{E}_F$  имеет значение порядка  $10^{-3}$ . Поэтому  $\alpha_T$  составляет несколько мкВ/К. Большее значение удельной термо-э.д.с. можно получить при использовании металлических сплавов, имеющих сложную зонную структуру.

Металлические термопары используют для точного измерения температуры. В реальных условиях полностью исключить перепады температур практически невозможно. Поэтому в электрических цепях могут возникать паразитные термо-э.д.с. Для уменьшения их влияния подбирают контактирующие материалы с малыми значениями температурного коэффициента  $\rho(\alpha_T)$ .

Значение разности потенциалов, отнесенное к единичной разности температур на концах проводника, называют абсолютной удельной термо-э.д.с. В термопарном контуре относительная удельная термо-э.д.с. представляет собой разность абсолютных удельных термо-э.д.с. проводников:

$$\alpha_T = \alpha_T^A - \alpha_T^B, \quad (2.30)$$

где  $\alpha_T^A$  и  $\alpha_T^B$  – абсолютные удельные термо-э.д.с. контактирующих металлов A и B.

Из соотношения (2.30) следует, что если известно абсолютное значение удельной термо-э.д.с. одного материала, принятого в качестве эталона, то для любого другого материала этот параметр можно получить с помощью измерений относительно этого эталона. В качестве эталона часто используют свинец, у которого термоэлектрические свойства выражены очень слабо. При низких температурах наилучшими эталонами являются сверхпроводники, поскольку у них абсолютная удельная термо-э.д.с. всегда равна нулю.