

Факторы влияющие на электропроводность

Вопросы:

1. Остаточное электросопротивление. Определение предельной растворимости примесей.
2. Температурная зависимость сопротивления. Температура Дебая.

1. ОСТАТОЧНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПРИМЕСЕЙ

При достаточно низких температурах основным механизмом, вызывающим электросопротивление является рассеяние электронов на примесях и дефектах кристаллической структуры. Такое (низкотемпературное) электросопротивление называется – остаточным электросопротивлением.

Величина остаточного сопротивления зависит от концентрации примесей, что легче всего показать оценив длину пробега электронов. Удобство описания процессов рассеяния на языке длины (а не времени) свободного пробега является причиной того, что большое внимание уделяется правильной связи между временем и длиной пробега электронов. Чем мы занимались на прошлой лекции.

Оценим длину свободного пробега при рассеянии на примесях. Пусть эффективное сечение рассеяния на отдельной примеси S_{eff} . Величина его порядка 10^{-16} см². Фактически, сечение рассеяния – это "эффективный" геометрический размер примеси, рассматриваемой как "твердый", непроницаемый шарик, размер которого сравним с расстоянием между атомами в кристаллической решетке. При перемещении на 1см электрон столкнется со всеми примесями центры которых расположены в объеме 1см \cdot S_{eff} . Если концентрация примесей c_i , то число таких примесей $N_i = c_i S_{eff}$. Поэтому, длина свободного

пробега – длина которую электрон пройдет без столкновения, будет

$$l_i = \frac{1cm}{N_i} = \frac{1}{c_i S_{eff}}$$

Таким образом, длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации рассеивающих центров. Мы этим соотношением будем неоднократно пользоваться в настоящей лекции.

Основными факторами, определяющими величину остаточного электросопротивления, являются следующие:

1. Тип примеси и ее расположение;
2. Концентрация примесей.
3. Однородность распределения примесей.

Первый фактор учитывает насколько атом примеси отличается от атома основного вещества (матрицы) – такое отличие (а также то, что примесь обычно расположена вне узла кристаллической решетки) и является источником рассеяния, приводящего к возникновению сопротивления.

Второй фактор учитывает насколько часто электроны испытывают столкновения с примесями.

Третий фактор показывает, что только те примеси, которые равномерно распределены по объему являются эффективными рассеивателями. Или другими словами, только те примеси, которые образуют твердые растворы, являются эффективными рассеивателями. Нерастворимые же примеси, которые выпадают в виде макроскопических скоплений не столь эффективны в качестве рассеивателей. Поскольку, при протекании тока, электроны будут избегать области с повышенным содержанием примесей – токовые пути будут пролегать по области более чистого металла. Поэтому нерастворимые примеси не видны в электросопротивлении.

Можно сказать, что области с различной проводимостью (твердый раствор и область макроскопления примесей) как-бы включены параллельно, поэтому электрон выбирает путь наименьшего сопротивления.

Основываясь на этих особенностях,

возможно использовать электрические измерения для определения чистоты металлов и для изучения растворимости одних металлов в других. То есть, можно использовать электрические измерения для построения диаграмм состояния.

Для этого рассмотрим более подробно остаточное электросопротивление.

1. Принято характеризовать остаточное электросопротивление $\Delta\rho$ следующей величиной

$$\Delta\rho = c \left(\frac{\Delta\rho}{c} \right),$$

где $\Delta\rho$ – изменение удельного электросопротивления сплава, c – концентрация рассматриваемой примеси (твердый раствор), $\left(\frac{\Delta\rho}{c} \right)$ – коэффициент пропорциональности, характеризующий данную пару матрица-примесь. Обычно он измеряется в следующих единицах: мкОм·см/ат.%.
Величина $\left(\frac{\Delta\rho}{c} \right)$ показывает насколько изменяется удельное сопротивление металла при растворении в нем одного процента примеси.

2. Величина $\left(\frac{\Delta\rho}{c} \right)$ зависит от разности валентностей матрицы и примеси. Существует эмпирическое правило Линде, согласно которому величины коэффициентов $\left(\frac{\Delta\rho}{c} \right)$ для одной и той же матрицы и для примесей расположенных в пределах одного периода могут быть записаны в следующем виде

$$\left(\frac{\Delta\rho}{c} \right) = a(\Delta Z - \alpha)^2 + \lambda,$$

где ΔZ – разность валентности примеси и матрицы, a , α , λ – эмпирические коэффициенты, зависящие как от рода матрицы, так и от номера периода где находятся примеси. Коэффициент α характеризует искажение решетки матрицы при растворении в ней атомов примеси. Если примеси находятся в одном периоде с матрицей, то коэффициент $\lambda = 0$.

3. Построение экспериментальной зависимости $\Delta\rho(c)$ позволяет определить

ту предельную концентрацию c_{max} до которой данная примесь растворяется в данной матрице. Величина c_{max} зависит от температуры. Поэтому сплав (с различными концентрациями) приготавливают и гомогенизируют (выдерживают некоторое время с целью достичь равномерное распределение примесей по объему сплава) при некоторой фиксированной температуре T , а затем закалывают путем быстрого охлаждения. Проводят измерения зависимости остаточного удельного сопротивления от концентрации и по излому на экспериментально полученной кривой определяют предельную растворимость как функцию от температуры приготовления сплава.

Этот метод позволяет определить растворимость примеси при концентрации вплоть до $10^{-2} - 10^{-4}$ ат.%. Некоторые данные приведены в нижеследующей таблице.

М-П	$\left(\frac{\Delta\rho}{c} \right)$, мкОм·см/ат.%	c_{max} , ат.% (T, °C)
Zn-Li	0.71	4 (400)
Cd-Ca	0.03	2 (310)
Pb-Sr	5.25	0.4 (310)

Таблица IV: Таблица

Для сравнения приведем значения удельного электросопротивления чистых металлов-матриц при комнатной (300 K) и при гелиевой (4.2 K) температурах (для свинца, который является сверхпроводником при гелиевой температуре – температура сверхпроводящего перехода для свинца 7.2 K – низкотемпературное сопротивление приведено при водородной (20 K) температуре).

4. Рассмотреть фазовую диаграмму с частичной растворимостью Sn-Pb.

Следует сказать, что величина остаточного сопротивления изменяется, если матрицу и примесь поменять местами (как, впрочем, изменяется и предельная растворимость).

	300 K	4.2 K
Zn	5.92	8.9×10^{-4}
Cd	7.3	2.9×10^{-4}
Pb	21	1.4×10^{-3} (20 K)

Таблица V: Удельное электросопротивление в единицах $m\Omega \cdot \text{cm/at.}\%$ для чистого металла при различных температурах

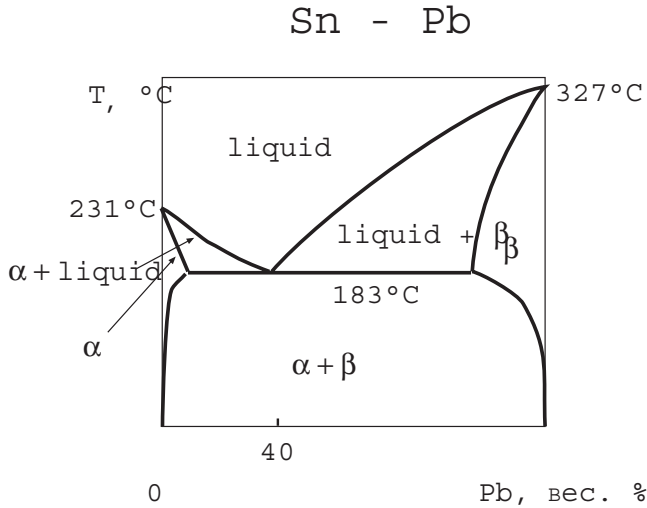


Рисунок 9: Фазовая диаграмма эвтектического типа для металлов, обладающих ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Сплав Sn – Pb.

Так, например:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{c}\right) [\text{Sn} - \text{Pb}] = 0.65 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm/at.}\%,$$

$$\left(\frac{\Delta\rho}{c}\right) [\text{Pb} - \text{Sn}] = 0.25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm/at.}\%.$$

5. Для фазовой диаграммы с полной растворимостью, например Ag-Au ($T_m[\text{Au}] = 1063^\circ\text{C}$, $T_m[\text{Ag}] = 960.8^\circ\text{C}$), величина изменения остаточного сопротивления при растворении 1 ат. % примеси слабо изменяется при изменении местами матрицы и примеси:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{c}\right) [\text{Au} - \text{Ag}] = 0.32 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm/at.}\%,$$

$$\left(\frac{\Delta\rho}{c}\right) [\text{Ag} - \text{Au}] = 0.37 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm/at.}\%,$$

поэтому во всем диапазоне изменения концентраций можно записать остаточное сопротивление в следующем (приближенном) виде:

$$\rho = \left(\frac{\Delta\rho}{c}\right) c(1 - c).$$

Более точное выражение имеет следующий вид (здесь c - концентрация первого компонента во втором, а индекс обозначает который из компонентов является примесью):

$$\rho = \left(\frac{\Delta\rho}{c}\right)_1 c - \frac{\left(\frac{\Delta\rho}{c}\right)_1 + \left(\frac{\Delta\rho}{c}\right)_2 c^2}{2}.$$

II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ. ТЕМПЕРАТУРА ДЕБАЯ

Зависимость удельной электропроводности (удельного электросопротивления) от температуры в основном обусловлено рассеянием электронов проводимости на тепловых колебаниях атомов кристаллической решетки. Такие колебания различных атомов не независимы друг от друга, а взаимосвязаны, поскольку атомы взаимодействуют с окружающими их соседями. Поэтому тепловые колебания можно представить как распространяющиеся по решетке колебания. Такие колебания рассматривают в качестве особых частиц - фононов, имеющих линейный закон дисперсии

$$\omega = sk,$$

где ω - частота фонона, s - скорость звука в металле ($s \sim 10^5 \text{ см/сек}$), $k = 1/\lambda$ - волновой вектор (обратная длина волны). Минимальная длина волны порядка межатомного расстояния (10^{-10} см), поэтому максимальная частота $\omega_{max} \sim 10^{15} \text{ сек}^{-1}$.

При высоких температурах этот вклад превышает вклад рассеяния на примесях. Однако, нельзя сказать, что оба механизма рассеяния не независимы друг от друга. Так, в предельно чистых металлах рассеяние на фононах приводит к удельному

электросопротивлению растущему как пятая степень температуры

$$\rho \sim T^5,$$

в то время как в сплавах удельное электросопротивление растет только как третья степень температуры

$$\rho_{al} \sim T^3.$$

В любом случае такой сильный рост сопротивления при повышении температуры происходит до тех пор пока не все колебательные степени свободы в кристалле возбуждены, то есть до температуры Дебая Θ_D . При более высоких температурах удельный коэффициент электросопротивления растет только как первая степень температуры

$$\rho \sim T, \quad T > \Theta_D.$$

Температура Дебая Θ_D – это условная характеристика, величина которой равна максимальной частоте колебаний атомов в решетке

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_{max}.$$

Полезность этой величины состоит в том, что она определяет характерные интервалы температур: (i) $T > \Theta_D$ – при таких температурах возбуждены все возможные колебания кристаллической решетки; (ii) $T < \Theta_D$ – возбуждены только некоторые (низкоэнергетичные) колебания решетки. В таблице приведены значения температур Дебая для некоторых металлов:

Чтобы понять порядок величины температуры Дебая давайте рассмотрим простую механическую модель. Согласно этой модели заменим силы, действующие на атом в узле кристаллической решетки, на пружинки. Тогда колебания атома вокруг положения равновесия будут простые гармонические колебания. Записывая упругую силу как

$$f = -kx,$$

и, используя второй закон Ньютона, получим уравнение движения атома в следующем виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx,$$

Металл	$\Theta_D, \text{ }^\circ \text{K}$
Hg	75
Pb	95
Na	160
Au	170
Sn	200
Cu	315
Fe	360
Al	375
Be	1200
Полупроводник	$\Theta_D, \text{ }^\circ \text{K}$
Ge	250-400
Si	650
Диэлектрики	$\Theta_D, \text{ }^\circ \text{K}$
H	100
NaCl	280
Алмаз	1850

Таблица VI: Таблица

где m – масса атома. Решение имеет следующий вид

$$x = A \cos(\omega t), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Массу атома m возьмем из таблиц, а коэффициент упругости k выразим через модуль Юнга E и расстояние между атомами a (поскольку эти же самые межатомные взаимодействия определяют и механические свойства кристаллов) следующим образом:

$$f = -kx = -ES \frac{x}{a},$$

где x – удлинение, $S = a^2$ – площадь сечения образца, приходящаяся на один (рассматриваемый) атом. Окончательно, получим

$$\omega = \sqrt{\frac{Ea}{m}}$$

Рассмотрим, например, медь: $E = 11.2 \times 10^{10} \text{ Н/м}^2$; $m = 1.1 \times 10^{-25} \text{ кг}$; $a = 3.6 \times 10^{-10} \text{ м}$. Получим

$$\omega \sim 2 \times 10^{12} \frac{1}{\text{с}}.$$

Эта частота соответствует следующей температуре Дебая

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega \Rightarrow \Theta_D \approx 15K,$$

что, хотя и отличается от значения $\Theta_D[Cu] = 315K$ приведенного в таблице, однако может рассматриваться как хорошее приближение, учитывая то, что использовалась сильно упрощенная модель. Кроме того, эта формула правильно передает зависимость (обратно пропорциональную) температуры Дебая от массы атома: чем тяжелее атом, тем меньше температура Дебая. Из металлов только Na выпадает из указанной закономерности, но это связано со свойствами межатомного взаимодействия.

Число (концентрация) фононов при данной температуре T определяется функцией распределения Бозе-Эйнштейна

$$n(\omega) \equiv N_{BE}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}.$$

А. Высокие температуры: $T \gg \Theta_D$

При высоких температурах, когда все частоты $\omega \leq \omega_{max}$ возбуждены, число фононов линейно возрастает с увеличением температуры

$$n(\omega) \approx T \frac{k_B}{\hbar \omega}, \quad k_B T \gg \hbar \omega.$$

Поэтому, длина пробега $l(T)$ электрона (обратно пропорциональная концентрации фононов) уменьшается при увеличении температуры

$$l(T) \sim \frac{1}{T}.$$

Поэтому при температурах выше температуры Дебая удельное электросопротивление растет линейно с температурой

$$\rho = \frac{m_e v_F}{ne^2 l(T)} \sim T.$$

Последовательный квантовомеханический расчет дает следующее значение для

среднего времени пробега при рассеянии на фононах

$$\tau \sim \frac{\hbar}{k_B T},$$

при этом коэффициент удельного электросопротивления равен

$$\rho = \frac{m_e k_B T}{ne^2 \hbar} \approx 10^{-16} \frac{k_B T}{\mu_F} c e k.$$

В. Низкие температуры: $T \ll \Theta_D$

При температурах ниже температуры Дебая, скорость роста электросопротивления с температурой выше, поскольку концентрация фононов быстрее возрастает при увеличении температуры. Это происходит за счет того, что дополнительно к увеличению числа фононов с фиксированной энергией (частотой), увеличивается также количество возбужденных фононных частот. В этом случае время свободного пробега довольно велико и равно

$$\tau \sim \frac{\hbar}{k_B T} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4.$$

При этом удельное электросопротивление чистого металла равно

$$\rho(T \ll \Theta_D) \approx 10^{-16} T^5 \frac{k_B}{\mu_F \Theta_D^4} c.$$

Это закон Блоха (1929г).

Если основное рассеяние осуществляется на примесях

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_{e-ph}(T), \quad \rho_{e-ph} \ll \rho_i,$$

то электрон-фононная длина пробега определяется следующей формулой (формула Блоха-Грюнайсена)

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} = 2\pi \int_0^\infty G_{tr}(\omega) \Psi \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) d\omega,$$

где $G_{tr}(\omega)$ - транспортная функция электрон-фононного взаимодействия, которая, в

основном, пропорциональна плотности фоновых состояний; $\Psi(x) = \frac{x}{2 \sinh^2(x/2)}$ - функция, учитывающая тепловое возбуждение фононов. При малых частотах $G_{tr} \sim \omega^2$. Следовательно, при $T \ll \Theta_D$, получаем

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{k_B T^3}{\hbar \Theta_D^2} \sim T^3.$$

Что, в свою очередь, дает

$$\rho_{e-ph}(T) \sim T^3, \quad T \ll \Theta_D.$$

С. Сверхнизкие температуры: электрон-электронное рассеяние

При сверхнизких температурах в чистых металлах основным механизмом ответственным за возникновение электросопротивления выступает рассеяние электронов на электронах. Среднее время между столкновениями равно,

$$\tau \sim \frac{\hbar \mu_F}{k_B^2 T^2},$$

поэтому электросопротивление равно

$$\rho_{ee} = \frac{m_e k_B^2 T^2}{n e^2 \hbar \mu_F} \sim 10^{-16} \left(\frac{k_B T}{\mu_F} \right)^2 \text{ сек}.$$

Удельное электросопротивление в 1 сек в обычных единицах равно:

$$\rho[1 \text{сек}] = 9 \times 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

Сравнивая электрон-фононное и электрон-электронное сопротивление, видим, что последнее является определяющим (в сверх чистых металлах) при следующих температурах

$$T \ll \Theta_D \left(\frac{k_B \Theta_D}{\mu_F} \right)^{1/3},$$

т.е., при температурах значительно ниже дебаевской температуры.