

Электропроводность твёрдых тел

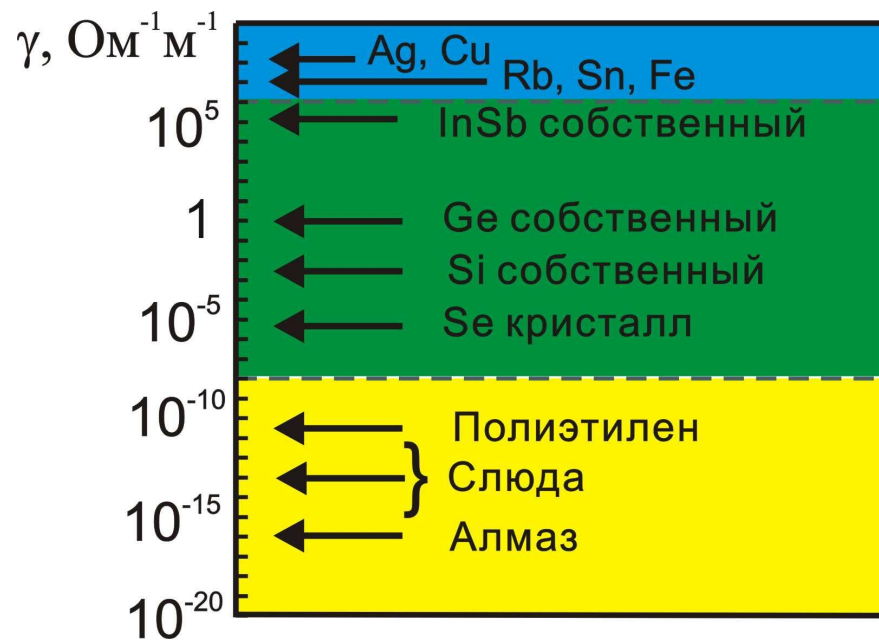
08/15/2023

А.В. Шишкин,
АЭТУ НГТУ

1

1. Классификация твердых тел по электропроводности

- $R = \rho(l / S); \gamma = 1 / \rho$.
- По электропроводности γ все твердые тела можно разделить на три большие группы:
металлы $10^6 \div 10^8 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$,
полупроводники $10^{-8} \div 10^6 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$,
диэлектрики $< 10^{-8} \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$.



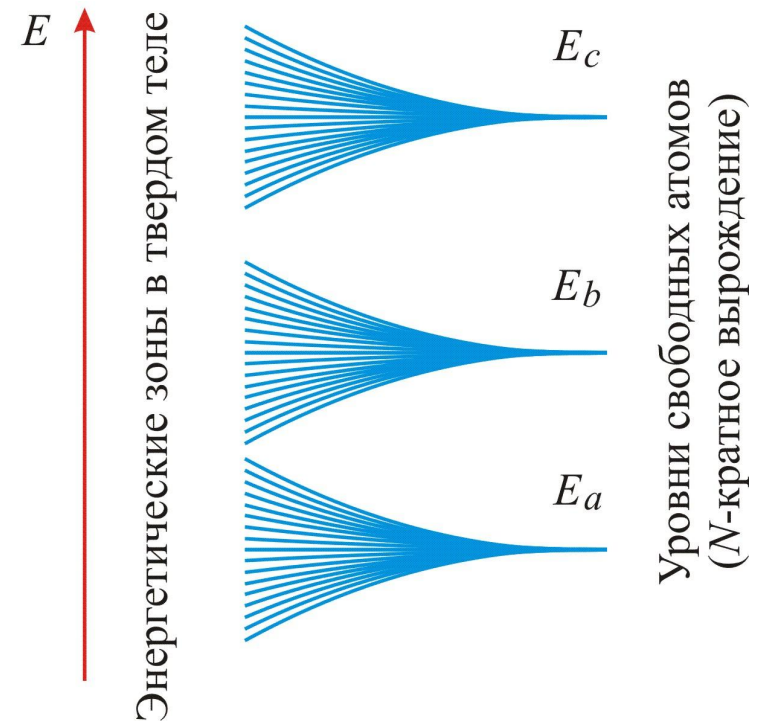
- Огромное влияние на величину электропроводности оказывают примеси и дефекты в материале. Удельная электропроводность полупроводника CdS в зависимости от содержания примесей и дефектов может иметь значение, лежащее в интервале $10^{-10} \div 10^5 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$.

2. Температурная зависимость электропроводности

- Различие между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками – с другой, достаточно четко проявляется в ходе температурных зависимостей электропроводности. В некотором интервале температур **температурная зависимость электропроводности диэлектриков и полупроводников** может быть описана выражением вида $\gamma = \gamma_0 \exp(-E_a/k_B T)$, $E_a/k_B T \gg 1$, где γ_0 – константа; E_a – энергия активации переноса заряда; т. е. γ возрастает по экспоненциальному закону с ростом температуры. **В металлах**, наоборот, удельная электропроводность уменьшается с ростом температуры: $\rho = \rho_0 [1 + \alpha_T (T - 273)]$.
- При температурах, близких к 0 К, электропроводность многих металлов перестает изменяться и стремится к конечному значению, а у некоторых металлов возникает **сверхпроводящее состояние**. У диэлектриков и полупроводников электропроводность при $T \rightarrow 0$ обращается в нуль.

3. Заполнение энергетических зон электронами

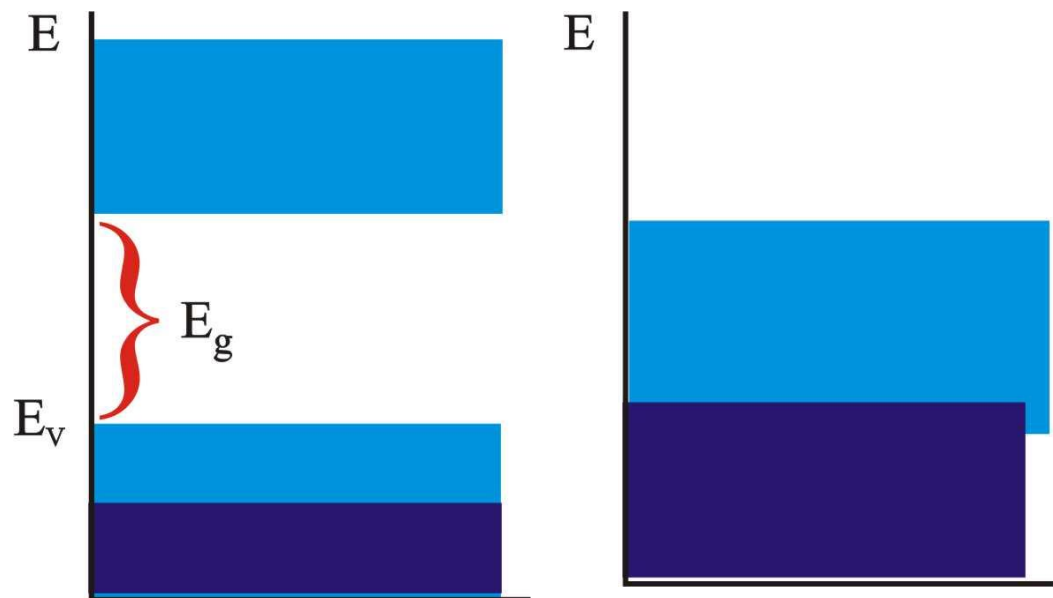
- При сближении и взаимодействии N атомов энергетические уровни электронов изменяются. Эти изменения тем больше, чем дальше от ядра находится электрон. Наибольшие изменения касаются энергии валентных электронов: происходит расщепление каждого энергетического уровня валентного электрона на N уровней.
- Энергетические зоны могут перекрываться.
- В кристалле есть зоны *разрешенных* и зоны *запрещенных* энергий электрона.
- С увеличением энергии запрещенные зоны сужаются, а разрешенные расширяются.



- Схема расщепления энергетических уровней в энергетические зоны при сближении атомов

3.1. Металлы

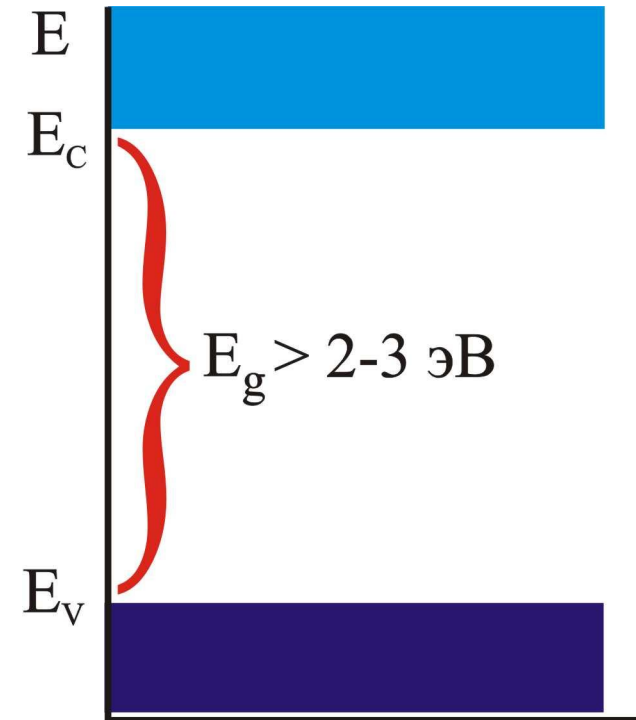
- В соответствии с принципом Паули при ограниченном числе электронов, заполненными окажутся лишь несколько наиболее низких энергетических зон. Все остальные зоны будут пусты (*свободные зоны*).



- Наполовину заполненной валентной зоне при $T = 0$ К соответствуют наполовину заполненные s-орбитали атомов, например, в Na (рис. слева).
- Внешние s-электроны полностью заполняют валентную зону, которая перекрывается со следующей, образованной p-орбиталями этого же уровня, например, в Mg (рис. справа).

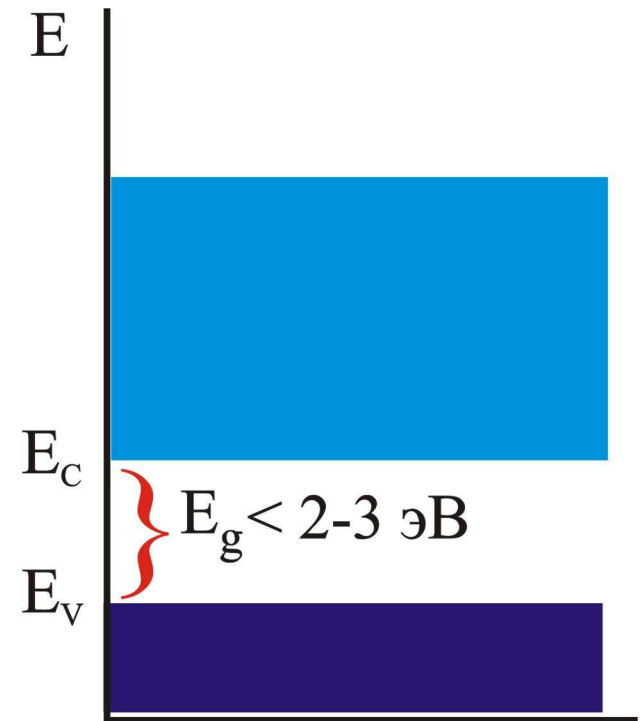
3.2. Диэлектрики

- Валентная зона заполнена полностью и отделена от следующей за ней свободной зоны широкой ($E_g > 2\div 3$ эВ) запрещенной зоной – *энергетической щелью*. Внешнее электрическое поле не создает электрического тока, так как электроны заполненной зоны не могут перейти в свободную. Такие вещества являются *диэлектриками*.



3.3. Полупроводники

- Если валентная зона полностью заполнена и ширина запрещенной зоны $E_g \ll 2\div 3$ эВ, то такие вещества называются **полупроводниками**. В полупроводниках за счет тепловой энергии $k_B T$ заметное число электронов оказывается переброшенным в свободную зону (**зону проводимости**). При наложении внешнего электрического поля возникает электрический ток, который много слабее, чем в металлах, из-за низкой концентрации носителей заряда. При очень низких температурах любой полупроводник становится диэлектриком.



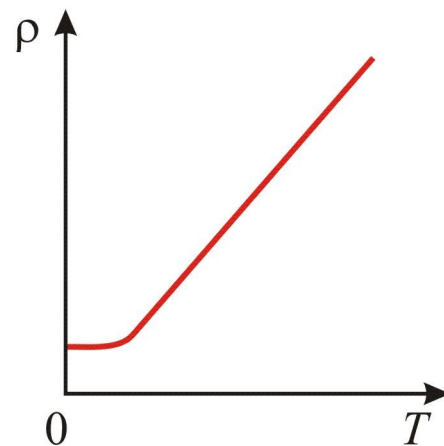
- Между металлами и диэлектриками существует качественное различие, а между диэлектриками и полупроводниками – лишь количественное.

4. Электропроводность в металлах

- $i = env_d$, где e – заряд электрона; n – концентрация электронов; v_d – дрейфовая скорость электрона.
- **Дрейфовая скорость** пропорциональна напряженности электрического поля E , где коэффициент пропорциональности μ называется **подвижностью**: $v_d = \mu E$.
- **Закон Ома** может быть записан как $i = \gamma E$, $\gamma = en\mu$.
- Уровень, который отделяет полностью заполненные уровни от полностью незаполненных, называется **уровнем Ферми (энергией Ферми) E_F** . С физической точки зрения уровень Ферми – это электрохимический потенциал носителя электрического заряда, в данном случае электрона. **Электрохимический потенциал** равен сумме электрического и химического потенциалов.
- В металлах уровень Ферми расположен в разрешенной зоне. В этом случае концентрация электронов n практически не зависит от температуры и температурная зависимость γ определяется температурной зависимостью μ .

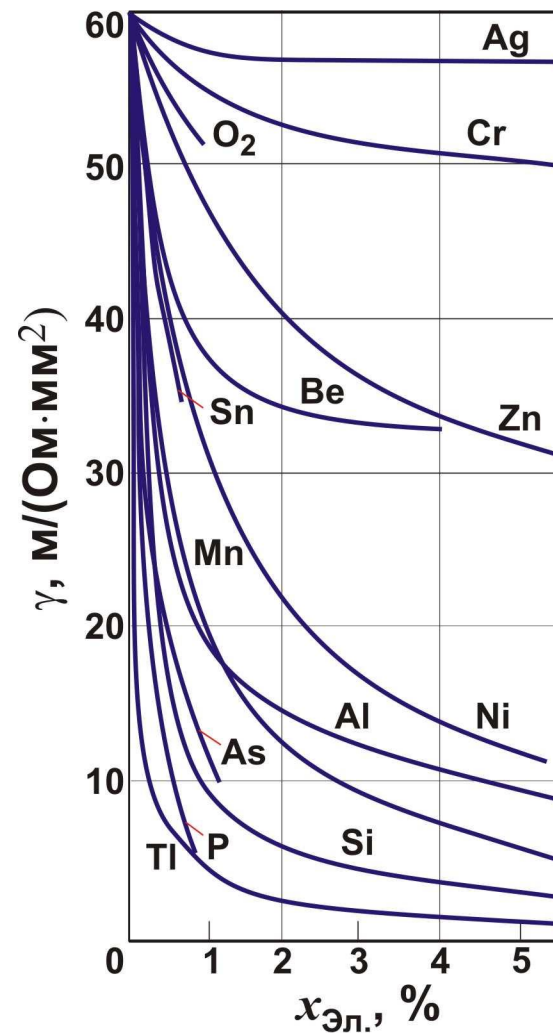
4.1. Влияние температуры

- Электроны в твердом теле движутся не беспрепятственно, они рассеиваются. Рассеивание будет происходить в том случае, если расстояние между рассеивающими центрами по величине соизмеримо с длиной волны электронов. **Электроны рассеиваются на тепловых колебаниях и дефектах кристаллической решетки.**
- Коллективные колебания атомов в кристалле представляют собой звуковые волны, а соответствующие им возбуждения – кванты звука, или **фононы**.
- При стремлении температуры к абсолютному нулю в идеальном кристалле число фононов будет стремиться к нулю и удельное электросопротивление также будет стремиться к нулю.
- **При низких температурах** подвижность определяется рассеянием электронов на дефектах, в основном на точечных (в первую очередь на атомах примеси), так как длина волны электрона в металле $\sim 10^{-10}$ м = 0,1 нм.
- **При высоких температурах** доминирует рассеяние электронов на фононах.
 $\langle n_{\text{ph}} \rangle \sim T \Rightarrow \mu \sim 1/T \Rightarrow \rho \sim T$.



4.2. Влияние твердого раствора

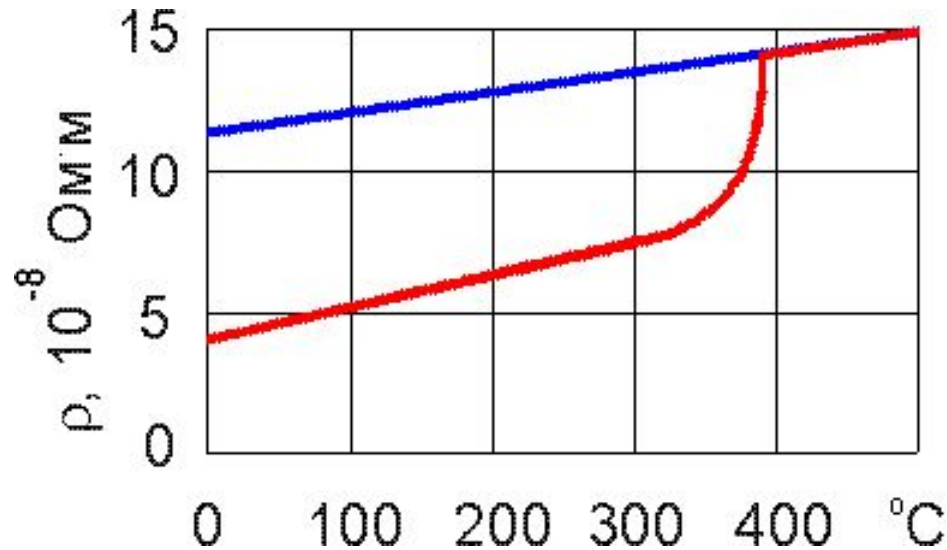
- Изменение удельного электросопротивления в результате легирования с образованием твердого раствора можно приблизительно выразить соотношением $\rho_x = \alpha_x x(1 - x)$, или для разбавленных растворов $\rho_x = \alpha_x x$, где x – молярная доля растворенного элемента; α_x – примесный коэффициент электросопротивления, который возрастает в случае большой разницы между размерами и валентностями атомов растворимого элемента и растворителя.
- Согласно *правилу Матиссена–Флеминга* электросопротивление слабоконцентрированного твердого раствора выразится следующим образом: $\rho = \rho_1 + \rho_x$, где ρ_1 – электросопротивление растворителя (матрицы).
- $d\rho / dT = \alpha_T \rho_0 + \alpha_{Tx} \rho_{x0}$.



Влияние примеси на γ_{Cu} .

4.3. Влияние упорядочения

- Упорядочение твердого раствора (образование сверхструктур) приводит к уменьшению ρ .



В упорядоченной структуре резко возрастает средняя длина свободного пробега электрона. Синяя кривая – сплав AuCu_3 после закалки (неупорядоченный); красная – сплав AuCu_3 после отжига (упорядоченный).

4.4. Влияние наклепа

- **Наклеп** – изменение структуры и свойств металлического материала в результате *пластической деформации*. В результате наклепа происходит искажение кристаллической решетки и возникают дефекты, которые приводят к дополнительному рассеянию электронов. Если дополнительное (остаточное) сопротивление наклепа обозначить как ρ_h , то выражение для ρ можно переписать так: $\rho = \rho_1 + \rho_x + \rho_h$.
- ρ_h не зависит от температуры, т.е. $d\rho / dT$ не зависит от степени деформации. Когда исчезает наклеп, например, при высоких температурах, то исчезает и слагаемое ρ_h .

4.5. Влияние термообработки

- **Увеличение размера зерна** приводит к уменьшению ρ , что связано с уменьшением площади межзеренных границ.
- **Закалка**, фиксируя высокотемпературное (обычно более дефектное) состояние, приводит к возрастанию электросопротивления. **Отжиг**, снимающий наклеп, и отжиг, увеличивающий зерно, должны приводить к уменьшению сопротивления и т.п.
- **Для ряда сплавов, характеризующихся внутрикристаллической неоднородностью твердого раствора, обнаруживается падение электросопротивления с ростом деформации (соответственно ρ возрастет при отжиге и отпуске). Это характерно, например, для медно-никелевых, железоникелевых и никель-хромовых сплавов**

4.6. Влияние химических соединений

- Сопротивление химического соединения выше, чем составляющих его элементов. Это связано с тем, что в результате химического взаимодействия (образование ковалентных или ионных связей) **уменьшается число свободных электронов** — носителей тока в металле. В результате химического взаимодействия металлическая проводимость вообще может исчезнуть.
- Влияние электронных соединений и фаз внедрения на электропроводность иногда схоже с влиянием химического соединения, т.е. приводит к уменьшению проводимости, но возможна и противоположная картина, когда проводимость возрастает.

4.7. Электросопротивление гетерогенных металлических сплавов

- Большое влияние оказывает в данном случае **размер зерна**, а следовательно, **дисперсность**, а также различия в структурах фаз. Однако если влиянием данных факторов пренебречь, то для отожженного нетекстурированного крупнозернистого сплава с небольшой разницей в проводимости компонентов характерна линейная зависимость электропроводности от объемной концентрации.
- Влияние размера зерна особенно существенно при такой дисперсности зерен, когда **размеры зерен** одной из фаз (например, включений) **соизмеримы с длиной волны электрона** ($\sim 0,1 \div 1$ нм). При этом происходит значительное рассеяние электронов, а следовательно, и резкое повышение сопротивления (примерно на $10 \div 15$ %).
- **Изменение взаимного расположения структурных составляющих в результате наклепа и последующего отжига может приводить к уменьшению электросопротивления.**

