

Министерство образования Российской Федерации  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ»

Факультет электроники  
Кафедра микроэлектроники

# Материалы и элементы электронной техники Ч.І

доц. Лазарева Н.П.

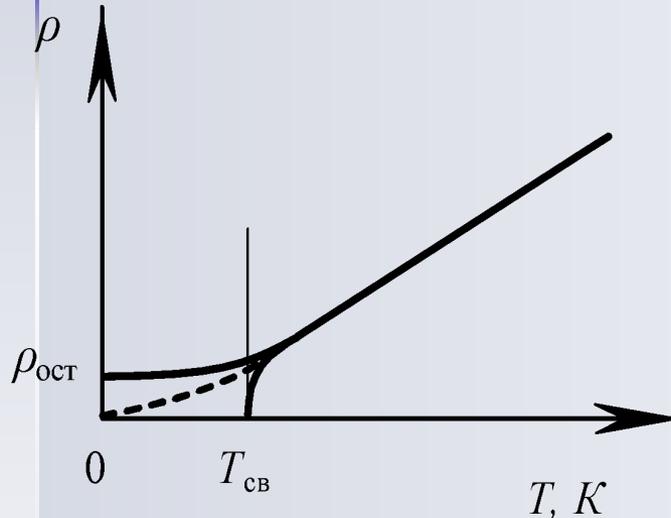
## Основные свойства и применение проводниковых материалов

тема: 10

### Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Сверхпроводящие металлы и сплавы



### **Явление сверхпроводимости.**

У многих металлов и сплавов при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления постоянному электрическому току.

Явление получило название сверхпроводимости, температура  $T_{CB}$ , при которой происходит переход в *сверхпроводящее состояние* - *критической температурой* перехода.

Впервые сверхпроводимость была обнаружена в 1911 году голландским физиком Хейке Камерлинг-Оннесом (Kamerlingh Onnes) у ртути Hg ( $T_{CB} = 4,2$  К).



# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Явление сверхпроводимости.

Удельное сопротивление материалов в сверхпроводящем состоянии в  $10^{17}$  раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре и составляет около  $10^{-25}$  Ом·м

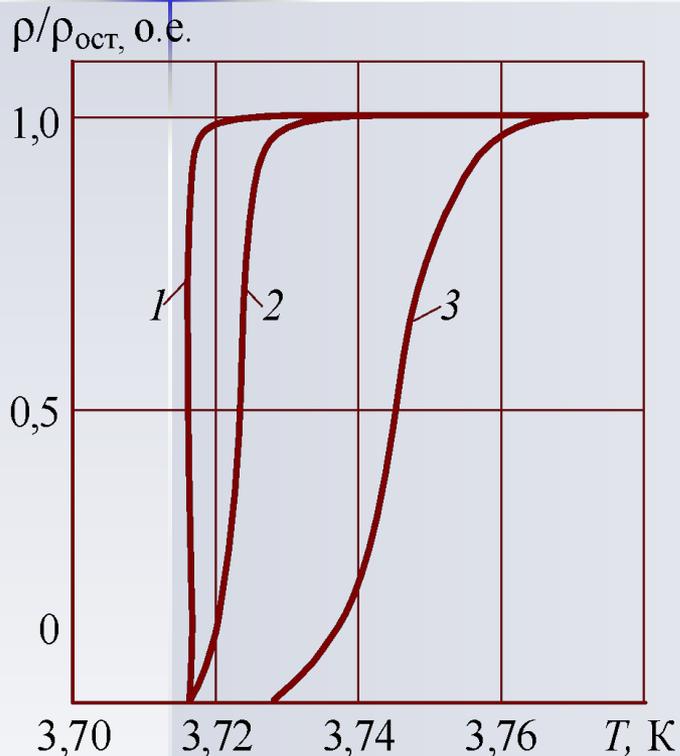
При  $R = 0$  разность потенциалов на любом отрезке сверхпроводника равна нулю. **Это означает, что электрическое поле внутри сверхпроводящего материала отсутствует.**

Электроны, создающие ток, в этом случае движутся с постоянной скоростью, не рассеиваясь на тепловых колебаниях атомов решетки и ее неоднородностях.

Чтобы создать сверхпроводящий ток, нужно **затратить лишь начальную энергию, ускоряя электроны до определенной скорости дрейфа.**

Если к сверхпроводнику прикладывается переменное электрическое поле, в течение каждого периода создаваемый ток изменяет свое направление. Следовательно, в сверхпроводнике должно существовать электрическое поле, которое периодически замедляет электроны и ускоряет их в противоположном направлении. Так как на это расходуется энергия от внешнего источника питания, **электрическое сопротивление на переменном напряжении в сверхпроводящем состоянии не равно нулю.** Однако затраты энергии на частотах меньше  $10^{10}$  Гц практически ничтожны.

# Сверхпроводящие металлы и сплавы



Переход вещества в сверхпроводящее состояние при его охлаждении происходит в очень узком интервале температур (сотые доли градуса).

Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решетки, границами зерен, пластической деформацией и т. п. , не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое.

Резкое изменение сопротивления металла не сопровождается какими-либо изменениями в его кристаллической решетке.

Изменение удельного сопротивления олова вблизи температуры перехода в состоянии сверхпроводимости:

1 — монокристалл; 2 — поликристалл; 3 — поликристалл с примесями



# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Физическая природа сверхпроводимости

Теория сверхпроводимости, объясняющая опытные данные, была предложена американскими учеными Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером (теория БКШ) в 1957 г.

Явление сверхпроводимости возникает в том случае, когда электроны в металле притягиваются друг к другу и образуют так называемые **куперовские пары**, которые при движении в кристалле не рассеиваются на дефектах структуры, т.е. благодаря спариванию электронов исключаются факторы, ограничивающие их длину свободного пробега.

Притяжение между электронами возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет кулоновское отталкивание одинаково заряженных частиц.

В образовании куперовских пар определяющую роль играет взаимодействие электронов с кристаллической решеткой.

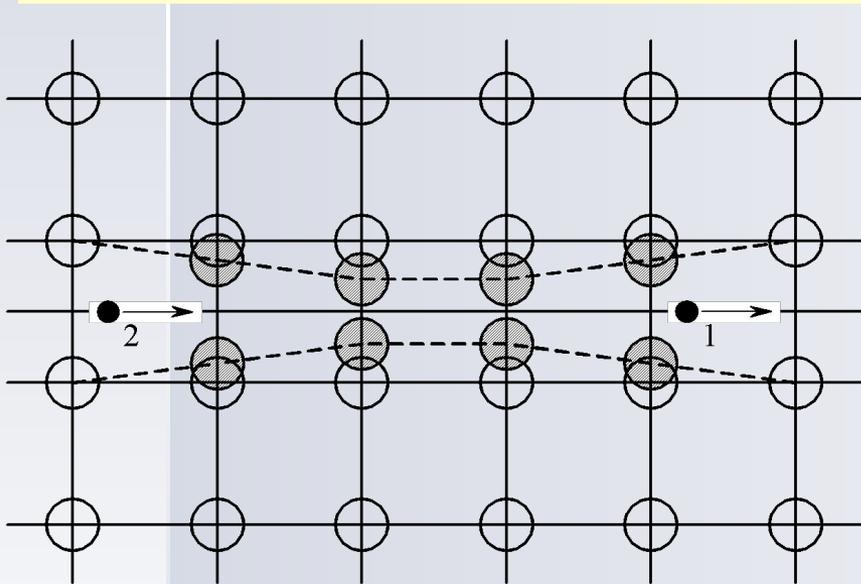


# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Физическая природа сверхпроводимости

Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, **поляризует кристаллическую решетку**, т.е. электростатическими силами притягивает к себе ближайšie ионы.



Простейшая схема образования электронных пар в сверхпроводящем металле

Благодаря смещению ионов из положений равновесия в «кильваторе» движения электрона локально возрастает объемная плотность положительного заряда.

К этой области может притягиваться другой электрон. В результате косвенным образом, за счет взаимодействия с решеткой между электронами 1 и 2 возникает эффективное притяжение, которое превосходит силы кулоновского отталкивания. Второй электрон становится партнером первого, движение этих частиц уже нельзя рассматривать независимым друг от друга – образуется куперовская пара.

# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Физическая природа сверхпроводимости

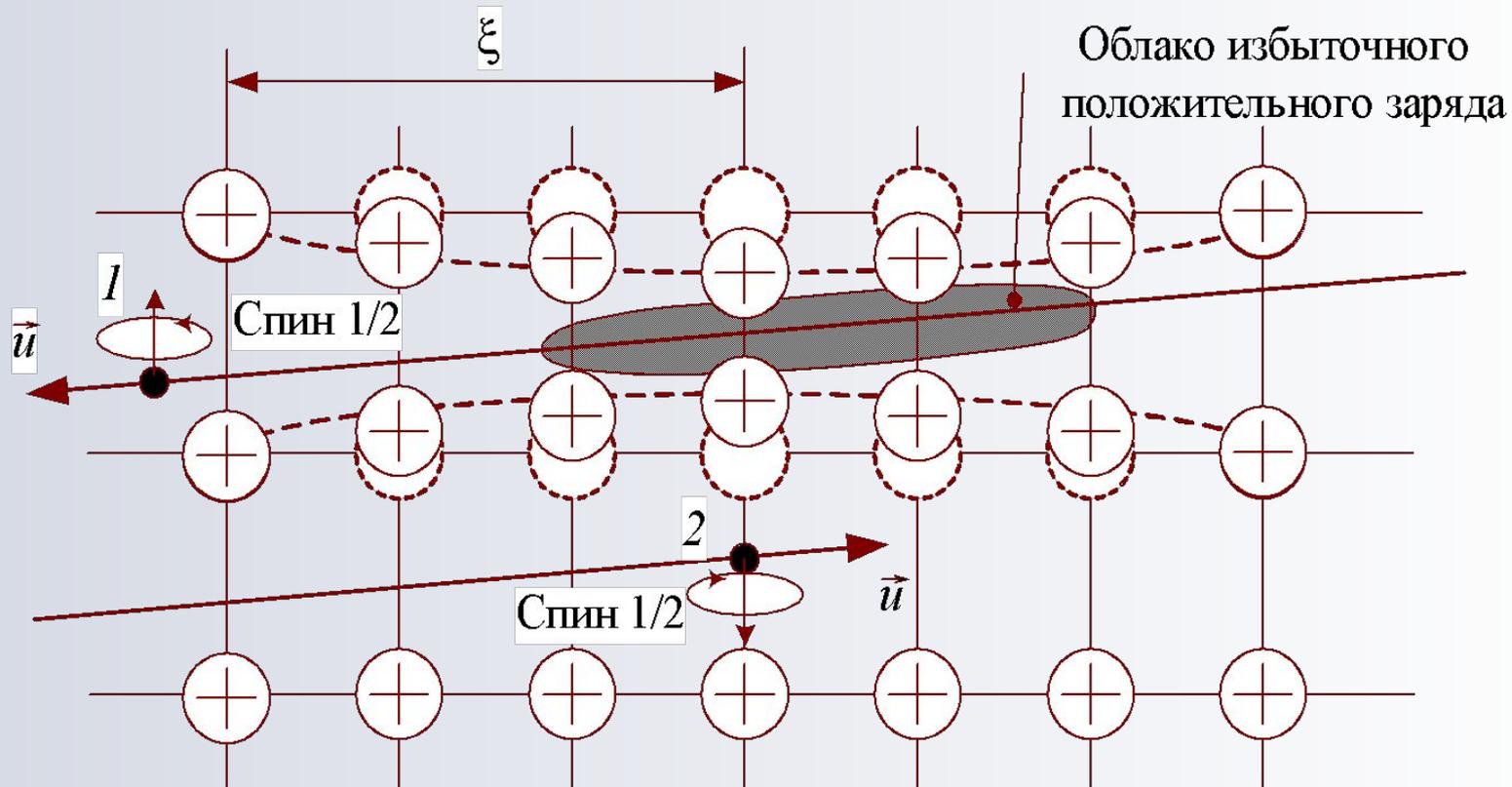


Схема образования электронных пар в сверхпроводящем металле

# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Физическая природа сверхпроводимости

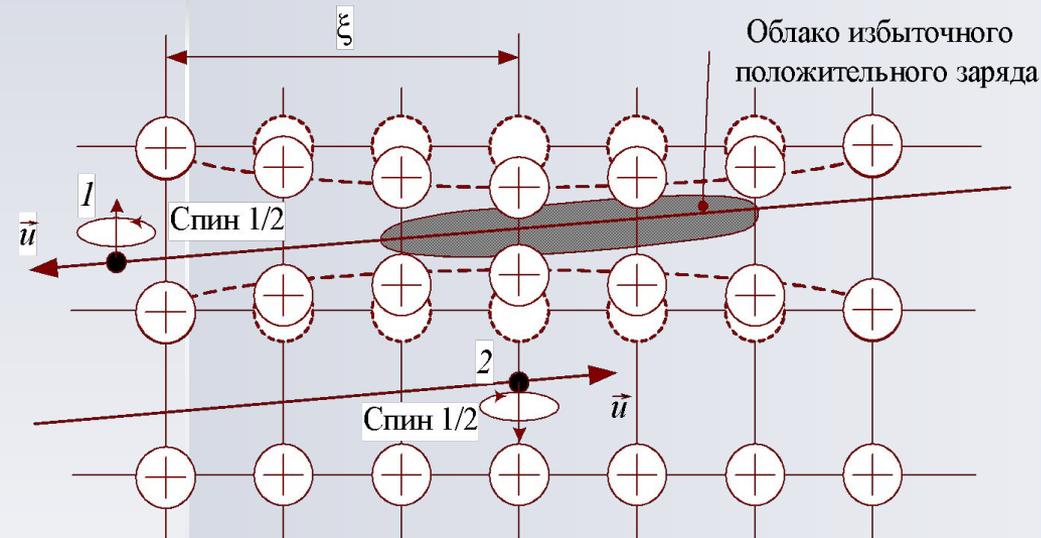


Схема образования электронных пар  
в сверхпроводящем металле

Связываться в пары могут лишь те электроны, которые способны изменять свою энергию. Это электроны, расположенные вблизи уровня Ферми. В куперовские пары объединяются электроны, имеющие противоположно направленные импульсы.

Энергия пары оказывается меньше, если взаимодействующие электроны обладают антипараллельными спинами. Т.е. куперовская пара характеризуется не только нулевым суммарным импульсом, но и нулевым спином.

Расстояние  $\xi$ , на котором взаимодействуют два электрона, называют длиной когерентности. Фактически параметр  $\xi$  определяет размер электронной пары.



# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Физическая природа сверхпроводимости

Поскольку силы притяжения невелики, спаренные электроны слабо локализованы в пространстве.

Эффективный диаметр куперовской пары имеет порядок  $10^{-7}$  м, т.е. охватывает сотни или даже тысячи межатомных расстояний. Поэтому такие парные образования нельзя рассматривать как некие пространственно разделенные «квазимолекулы».

Куперовские пары перекрывают друг друга, непрерывно распадаются, прожив очень короткое время ( $\sim 10^{-13}$  с), и создаются вновь.

Происходит постоянная смена партнеров, но при этом поддерживается некоторая равновесная концентрация куперовских пар, которая зависит от температуры.

Объясняя природу сверхпроводимости в металлах, теория БКШ, к сожалению, не может ответить на вопрос, почему не все металлы являются сверхпроводниками, не может предсказать сверхпроводящие свойства того или иного материала, его критическую температуру перехода в состояние сверхпроводимости.

Верхняя оценка критической температуры для металлов по теории БКШ дает величину около 25 К, что согласуется с экспериментальными значениями  $T_{\text{св}}$  у лучших сверхпроводящих сплавов.



# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Магнитные свойства сверхпроводников

Внешнее магнитное поле не проникает в толщу образца, затухая в тончайшем слое. Силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник. Это явление, получившее название эффекта Мейсснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, который полностью компенсирует внешнее поле в толще образца. Глубина, на которую проникает магнитное поле, обычно составляет  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  м. Таким образом, сверхпроводники по магнитным свойствам являются *идеальными диамагнетиками* с магнитной проницаемостью  $\mu = 0$ .

Как всякие диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. При этом эффект выталкивания выражен столь сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля. Аналогичным образом можно заставить висеть постоянный магнит над кольцом из сверхпроводящего материала, в котором циркулируют индуцированные магнитом незатухающие токи.



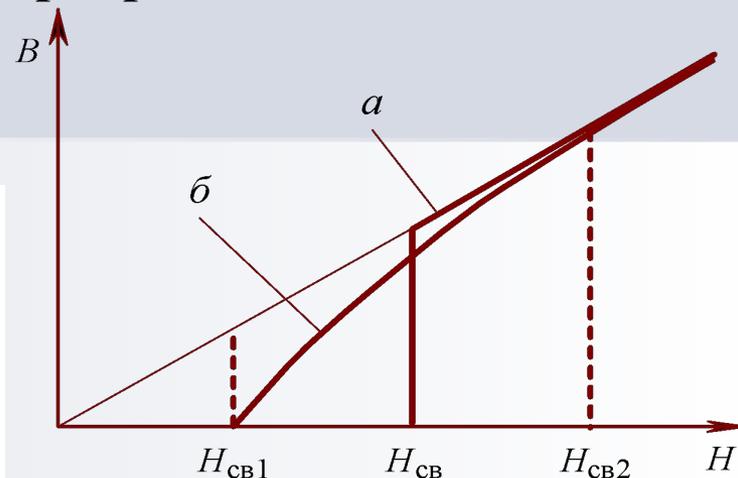
# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Магнитные свойства сверхпроводников

Зависимость изменения магнитной индукции  $B$  внутри сверхпроводника от напряженности внешнего магнитного поля  $H$ :

$a$  — сверхпроводник I рода;

$b$  — сверхпроводник II рода



Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряженность магнитного поля превысит некоторое критическое значение  $H_{св}$ . По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной электропроводности под действием магнитного поля различают **сверхпроводники I и II рода**. У **сверхпроводников I рода** этот переход происходит скачкообразно, как только напряженность поля достигнет критического значения. Кривая намагничивания таких материалов показана на рисунке. **Сверхпроводники II рода** переходят из одного состояния в другое постепенно; для них различают нижнюю  $H_{св1}$  и верхнюю  $H_{св2}$  критические напряженности поля. В интервале между ними материал находится в промежуточном гетерогенном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы. Соотношение между их объемами зависит от  $H$ . Магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода. Материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности поля.



# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Магнитные свойства сверхпроводников

Критическая напряженность магнитного поля зависит от температуры. При  $T = T_{св}$  она обращается в нуль, но монотонно возрастает при стремлении температуры к 0 К.

Для сверхпроводников I рода температурная зависимость  $H_{св}$  в хорошем приближении описывается выражением

$$H_{св}(T) = H_{св}(0) [1 - (T / T_{св})^2]$$

где  $H_{св}(0)$  — напряженность критического поля при температуре абсолютного нуля.

Критическая напряженность магнитного поля для сверхпроводников I рода составляет приблизительно  $10^5$  А/м, а у сверхпроводников II рода значение верхней критической напряженности может превышать  $10^7$  А/м.

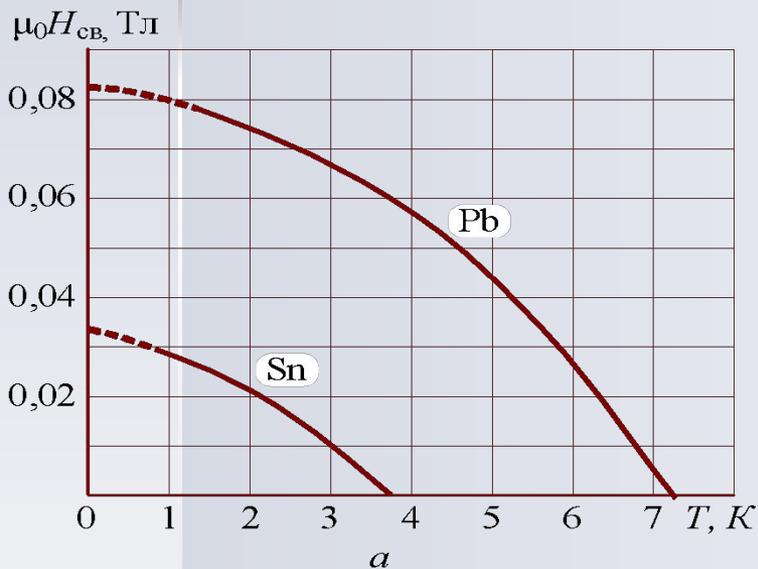
Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если он превышает некоторое критическое значение  $I_{св}$ .

$$I_{св} = 2\pi r H_{св}(T).$$



# Классификация проводниковых материалов

## Сверхпроводящие металлы и сплавы



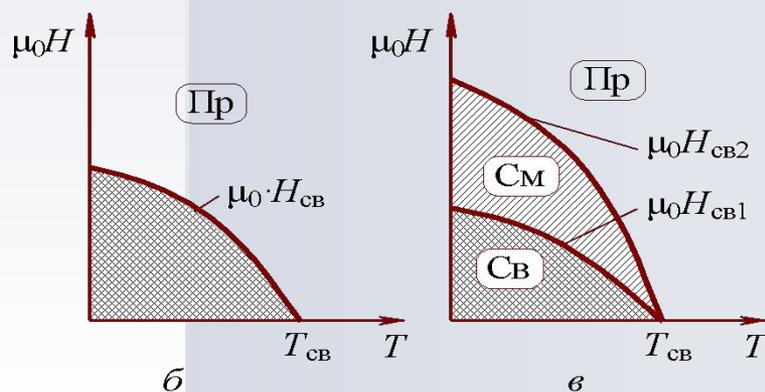
Температурные зависимости критической напряженности поля для свинца и белого олова (а);

качественные фазовые диаграммы для сверхпроводников I (б) и II (в) рода:

Св — сверхпроводящее состояние;

См — смешанное состояние;

Пр — проводящее нормальное состояние





# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Магнитные свойства сверхпроводников

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если он превышает некоторое критическое значение  $I_{\text{св}}$ .

Для сверхпроводников I рода предельная сила тока ограничивается достижением на поверхности образца критической напряженности магнитного поля (правило Ф.Сильсби).

В случае длинной прямо- линейной проволоки круглого сечения радиуса  $r$  предельный ток определяется формулой

$$I_{\text{св}} = 2\pi r H_{\text{св}}(T).$$

В состоянии сверхпроводимости ток локализуется в тонком поверхностном слое толщиной  $\Delta$ . Для свинца толщина токового слоя (глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник) составляет всего лишь 40 нм.

Критическую плотность тока для сверхпроводников I рода:

$$J = I_{\text{св}} / (2\pi r H_{\text{св}}) = H_{\text{св}} / \Delta \approx 10^{12} \text{ А/м}^2.$$

В сверхпроводниках II рода критический ток зависит от структуры сверхпроводника и у одного и того же материала может меняться на несколько порядков (правило Сильсби не выполняется).

# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Сверхпроводящие материалы.

Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками I рода с критическими температурами перехода ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удастся.

Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях: кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др.

Из всех элементарных веществ наивысшей температурой перехода к сверхпроводимости обладает **ниобий Nb** ( $T_{св} = 9,2$  К).

Сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками в нормальных условиях (золото, медь, серебро, платина).

Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решеткой. Поэтому и не происходит их переход в сверхпроводящее состояние.

У одновалентных щелочных и благородных металлов не было обнаружено каких-либо признаков сверхпроводимости даже при температурах ниже 0,1 К.

# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Сверхпроводящие материалы.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее количество наименований известных в настоящее время сверхпроводников составляет около 2000. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия. Некоторые из них позволяют использовать для достижения сверхпроводящего состояния вместо жидкого гелия более дешевый хладагент — жидкий водород.

Все интерметаллические соединения и сплавы относятся к сверхпроводникам II рода. Однако деление веществ по их сверхпроводящим свойствам на два вида не является абсолютным.

Любой сверхпроводник I рода можно превратить в сверхпроводник II рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова  $H_{св} = 3,7$  К, но если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастет до 9 К, а критическая напряженность магнитного поля увеличится в 70 раз.

# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Сверхпроводящие материалы.

### Основные свойства сверхпроводящих сплавов



Материал	$T_{св}, K$	$\mu_0 H_{св1}(0), Tл$	$\mu_0 H_{св2}(0), Tл$	$J_{доп}(0) \cdot 10^{-9}, A/m^2$	Отличительные особенности
$V_3Ga$	14,8	0,60	21,0	1,6	Удовлетворительные механические свойства
$V_3Si$	17,0	0,62	23,4	2,0	То же
$Nb_3Sn$	18,3	0,54	24,5	2,4	Высокая плотность тока, технологичность
$Nb_3Ga$	20,3	-	34,0	-	Высокая температура перехода, технологичность
$Nb_3Ge$	21 – 24,3	-	37,0	1,0	Наиболее высокая температура перехода

# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Материалы высокотемпературной сверхпроводимости

Высокотемпературными сверхпроводниками называют материалы, у которых критическая температура перехода в состояние сверхпроводимости  $T_{св}$  превышает температуру кипения жидкого азота (77 К).

Большая группа таких материалов была открыта в 1987 г. Толчком к крупномасштабным исследованиям высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) послужило сообщение швейцарских физиков Й.Г. Беднорца и К.А. Мюллера о существовании сверхпроводящего состояния в оксидной керамике на основе системы La-Ba-Cu-O при температурах ниже 35 К.

В течение короткого периода времени в научных лабораториях целого ряда стран было синтезировано более двух десятков материалов, у которых критическая температура  $T_{св}$  превышала 90 К, при этом сверхпроводящие свойства обнаруживались не только в керамических образцах, но также в тонких пленках и в объемных монокристаллах.

В таблице указан состав ВТСП- соединений, относящихся к различным химическим системам и обладающих наиболее высокими критическими параметрами.



# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Материалы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП)

Критические температуры  $T_{CB}$  для ряда оксидных сверхпроводящих материалов

Соединение	$T_{CB}$ , К
Y Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	98
Sm Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	94
Gd Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	95
Er Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	94
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	110
Tl <sub>2</sub> Ca Ba <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6+δ</sub>	100
Tl <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	125
Tl Ca <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-δ</sub>	105
Hg Ba <sub>2</sub> Cu O <sub>4+δ</sub>	94
Hg Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	135

Все указанные в таблице материалы имеют сложную структуру с орторомбической или тетрагональной симметрией, их свойства сильно зависят от содержания кислорода. Общими элементами структуры этих оксидных соединений являются купратные слои CuO<sub>2</sub>, которые играют важную роль в возникновении ВТСП. Они присутствуют во всех сверхпроводящих купратах и определяют их критические параметры. Эта особенность подтверждается, в частности, ростом  $T_{CB}$  по мере увеличения числа слоев CuO<sub>2</sub> в соединениях ВТСП, содержащих ртуть, таллий или висмут.

# Сверхпроводящие металлы и сплавы

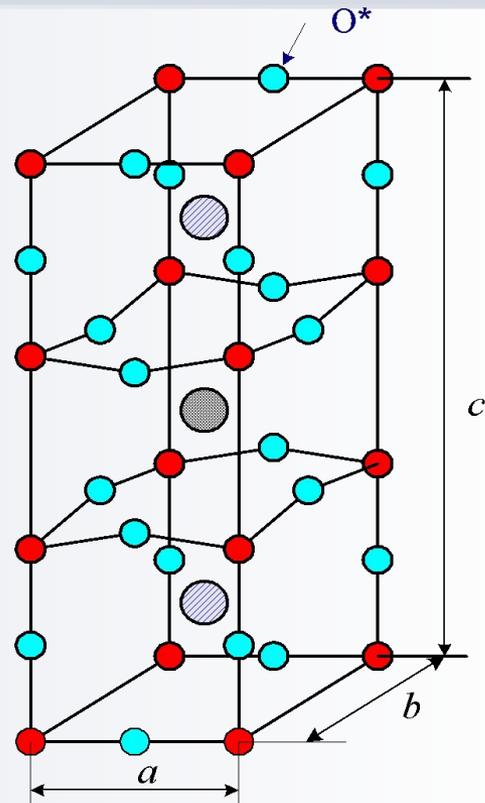


## Материалы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП)

Одним из самых перспективных материалов ВТСП является иттрий-бариевый купрат –  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , для которого технология получения отработана достаточно хорошо.

Элементарная ячейка иттрий-бариевого купрата представляется последовательной комбинацией вдоль оси  $c$  трех искаженных ячеек типа перовскита ( $ABO_3$ ), из которых средняя центрирована атомами иттрия, а две крайние – атомами бария. Купратные слои  $CuO_2$ , параллельные базисной плоскости  $ab$ , чередуются с цепочками  $CuO$ , ориентированными вдоль ребер  $b$  элементарной ячейки.

Слоистое строение оксида  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  приводит к сильной анизотропии его электрических свойств – проводимость вдоль оси  $c$  оказывается намного меньше, чем в перпендикулярном направлении.



● - Cu; ● - O; ● - Ba; ● - Y;

Элементарная ячейка  
кристаллической оксидной  
фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

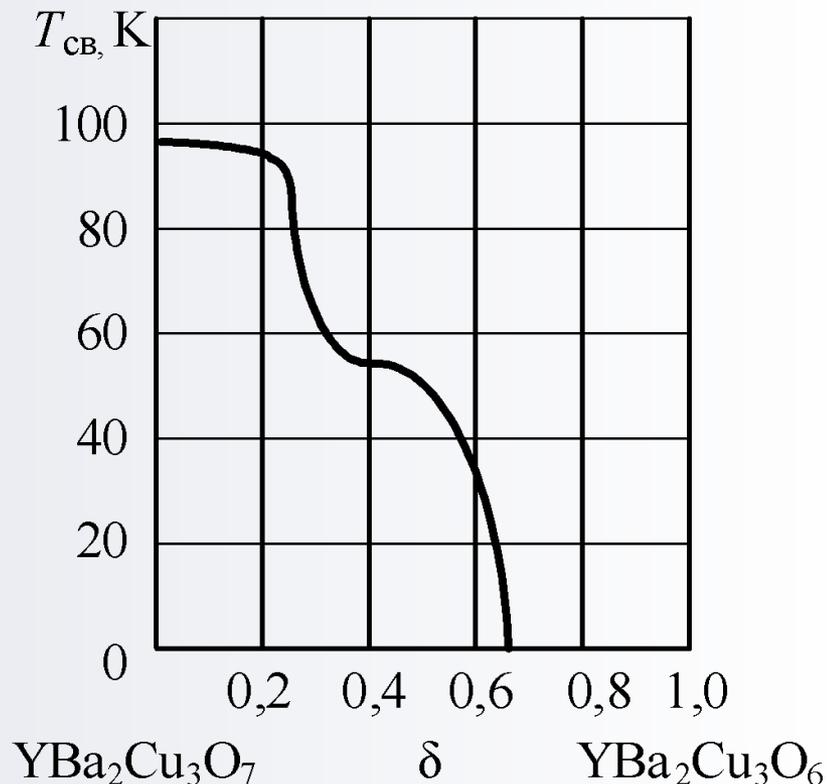
# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Материалы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП)

Отклонения от стехиометрического состава, характеризуемые параметром  $\delta$ , определяющим образом влияют на электрофизические свойства

По характеру исчезновения сверхпроводимости в магнитном поле материалы ВТСП относятся к сверхпроводникам II рода, причем в некоторых из них верхняя критическая напряженность магнитного поля достигает рекордно высоких значений (более  $10^7$  А/м)

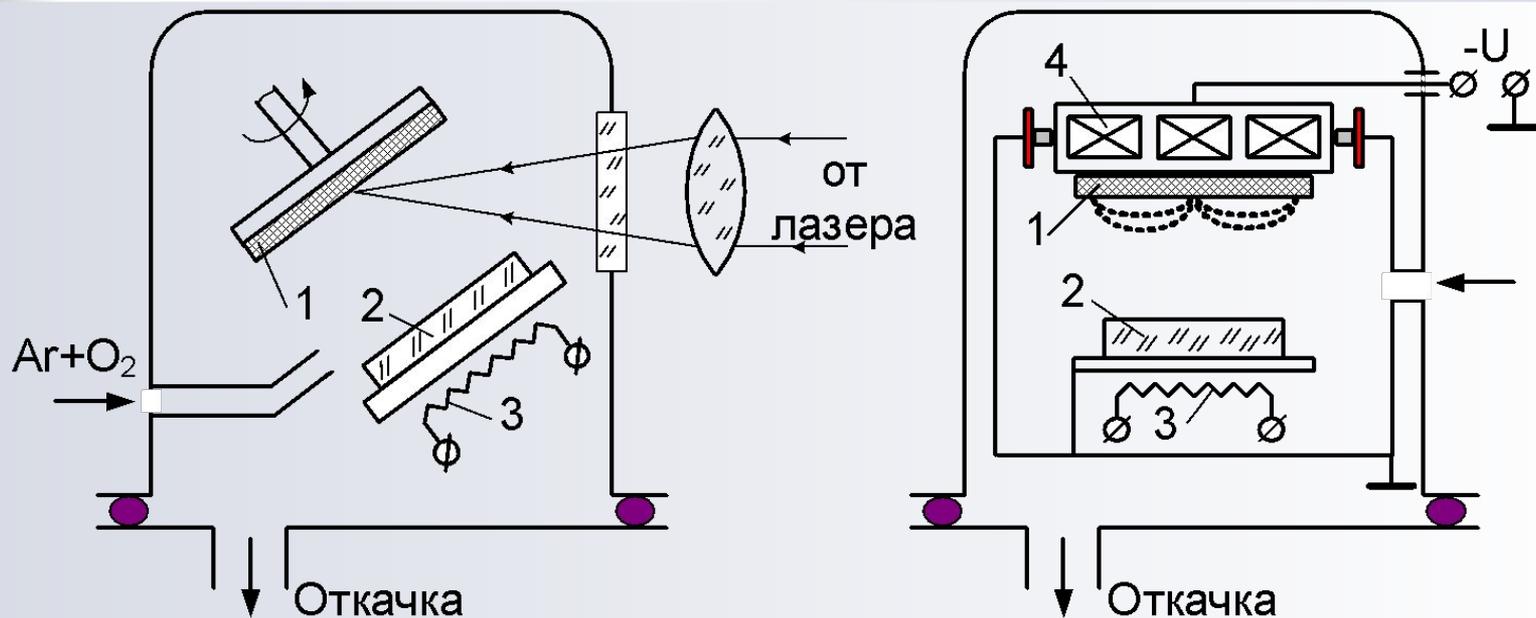


Зависимость критической температуры перехода в состояние сверхпроводимости от содержания кислорода в иттрий-бариевом купрате  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Материалы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП)



*а*

*б*

Схемы установок для получения пленок ВТСП:

*а* – метод лазерного распыления; *б* – метод магнетронного распыления;  
1 – керамическая мишень, 2 – подложка, 3 – нагреватель, 4 – магнитная система.

Подложками для осаждаемых пленок служат монокристаллы  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $LaAlO_3$ ; ионизация газа происходит в плазме тлеющего разряда, возбуждаемого при давлении в рабочем объеме  $1 \div 100$  Па.

# Сверхпроводящие металлы и сплавы



## Материалы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП)

Пример коммутационного элемента на ВТСП-пленках - ключ с лазерным управлением.

При подаче по волоконному световоду на активный элемент оптического излучения даже небольшой мощности ВТСП - пленка испытывает переход в резистивное состояние, т.е. ее сопротивление резко возрастает, что ограничивает величину протекающего тока.

Время срабатывания такого ключа находится в пределах  $10^{-8} \div 10^{-11}$  с. Он может быть использован для управления работой процессора.

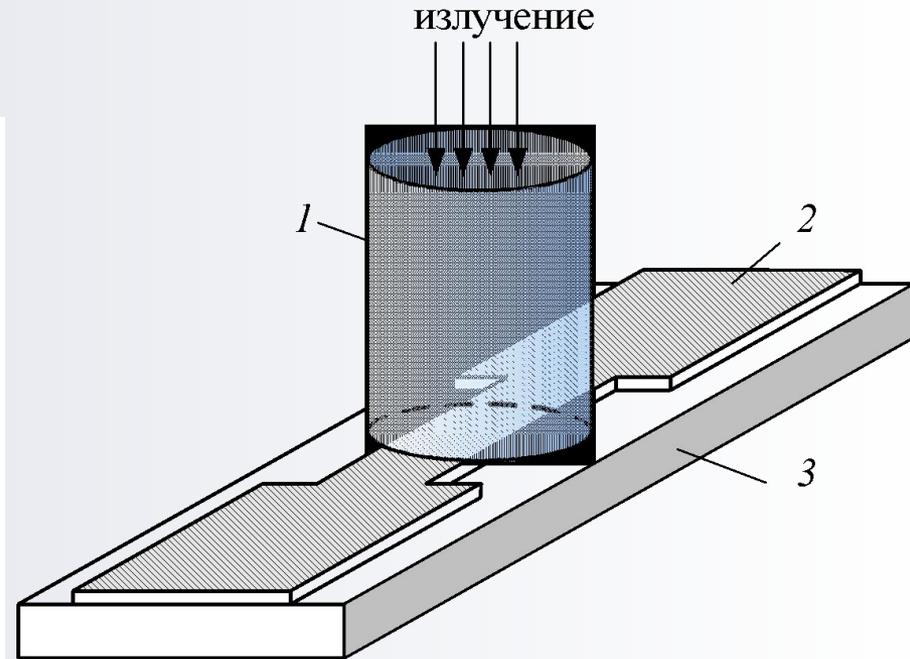


Схема пленочного СП ключа с лазерным управлением:  
1 – световод; 2 – пленка ВТСП;  
3 - подложка



# Сверхпроводящие металлы и сплавы

## Сверхпроводящие материалы.

На основе пленок ВТСП реализованы различные пассивные и активные элементы СВЧ электроники: линии задержки, резонаторы, фильтры, ограничители мощности, переключатели, фазовращатели, детекторы и смесители. В материалах ВТСП наблюдается джозефсоновское туннелирование носителей заряда через тонкий слой диэлектрика.

С помощью пленок ВТСП удается измерять магнитное поле человеческого сердца напряженностью всего лишь  $10^{-7}$  А/м, снимать электроэнцефалограммы. Измерение слабых изменений магнитного поля Земли используется в геофизических приборах при поиске нефтяных и минеральных месторождений.

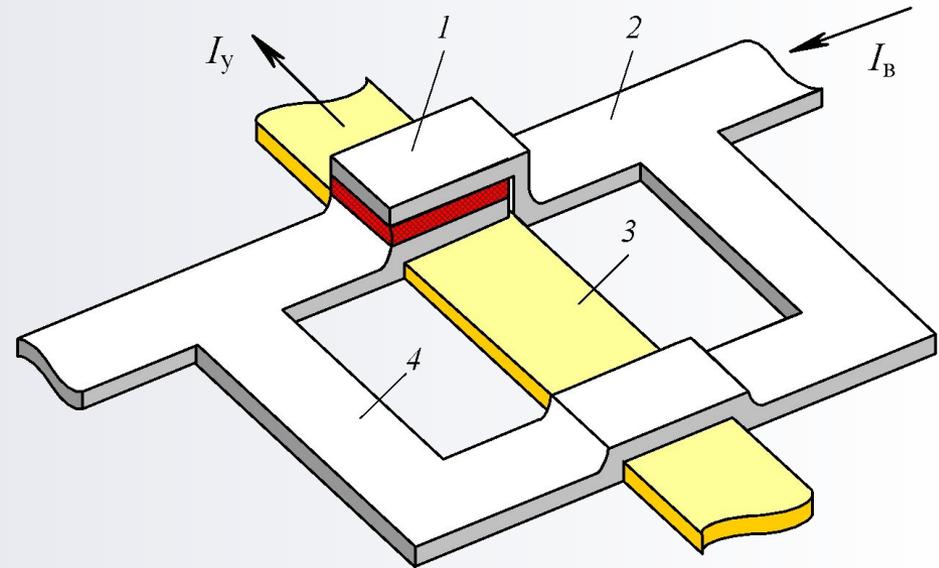


Схема пленочного криотрона с вентилем на основе туннельного контакта Джозефсона:

1 – контакт Джозефсона; 2 – вентильная шина; 3 – управляющий электрод; 4 – обводное сверхпроводящее кольцо