

## **Равновесное состояние кристаллической решетки.**

### **Нормальные колебания решетки. Фононы**

Тепловые свойства твердых тел (теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и др.) определяются главным образом тепловыми колебаниями атомов (ионов) около положений равновесия. Вследствие сильного взаимодействия атомов между собой характер этих колебаний оказывается весьма сложным, и точное его описание представляет большие трудности. Поэтому прибегают к приближенным методам и различного рода упрощениям в решении этой задачи.

Вместо того, чтобы описывать индивидуальные колебания частиц, рассматривают их коллективное движение в кристалле, как в пространственно упорядоченной системе. Такое упрощение основывается на том, что вследствие действия мощных сил связи колебание, возникшее у одной частицы, немедленно передается соседним частицам, и в кристалле возбуждается коллективное движение в форме упругой волны, охватывающей все частицы кристалла.

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Такое коллективное движение называется *нормальным колебанием* решетки. Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы частиц кристалла, то есть  $3N$  ( $N$  – число частиц, образующих кристалл). На рисунке 1а показана одномерная модель твердого тела – линейная цепочка атомов, отстоящих на расстоянии  $a$  друг от друга и способных колебаться в направлении, перпендикулярном длине цепочки.

Такую цепочку можно трактовать как струну. Если концы цепочки закреплены, то основное колебание, отвечающее самой низкой частоте  $\omega_{min}$ , соответствует возникновению стоячей волны с узлами на концах (рисунок 1б, кривая 1). Следующему колебанию отвечает стоячая волна с узлами не только на концах, но и на середине цепочки (кривая 2). Третьему колебанию, или, как говорят, третьей гармонике, соответствует стоячая волна с двумя узлами, делящая цепочку на три равных части (кривая 3) и так далее.

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

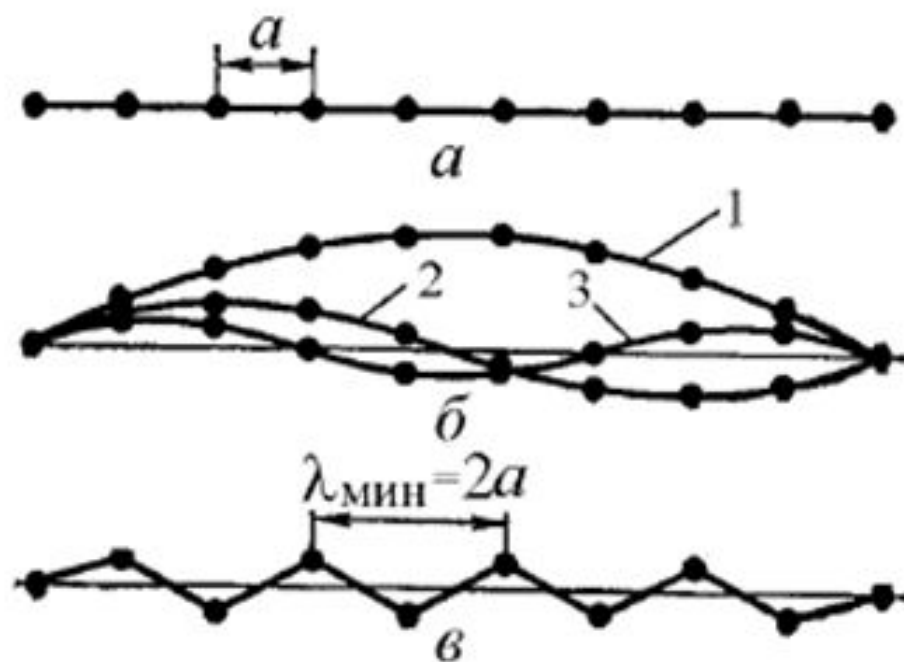


Рисунок 1. Колебания одномерной

цепочки однородных атомов:

$a$  – цепочка атомов;  $\bar{b}$  – стоячие волны;  $b$  – нормальное колебание с минимальной длиной волны

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Очевидно, что самая короткая длина волны, которая может образоваться в такой цепочке, равна удвоенному расстоянию между атомами цепочки (рисунок 1в):  $\lambda_{min} = 2a$ . Ей соответствует максимальная частота  $\omega_{max}$ , связанная с длиной волны  $\lambda_{min}$  соотношением:

$$\omega_{max} = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{min}} = \frac{\pi\nu_{зв}}{a} \quad (1)$$

где  $\nu_{зв}$  – скорость распространения волн (звука) в цепочке. Эта частота является константой материала и определяется межатомным расстоянием и скоростью распространения нормальных колебаний.

Если принять  $a = 3,6 \cdot 10^{-10}$  м (постоянная решетки меди) и  $\nu_{зв} = 3550$  м/с (скорость звука в меди), то  $\omega_{max} \approx 3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Это соответствует частоте колебаний атомов в твердом теле.

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Для характеристики волновых процессов удобно пользоваться волновым вектором  $k$ , по направлению совпадающим с направлением распространения колебаний и по модулю равным:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v_{зв}} \quad (2)$$

Фазовая скорость  $v_{зв}$ , входящая в (2), сама является функцией волнового вектора  $k$  и для линейной цепочки упруго связанных атомов выражается следующим соотношением:

$$v_{зв} = v_0 \frac{\sin(ka / 2)}{ka / 2} \quad (3)$$

где  $v_0$  – скорость распространения колебаний в упругой непрерывной струне, для которой  $a = 0$ .

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

На рисунке 2 показана зависимость частоты нормальных колебаний, возникающих в линейной цепочке однородных атомов, от волнового вектора. При возрастании  $k$  от 0 до  $\pi/a$  частота нормальных колебаний увеличивается и при  $k = \pi/a$ , то есть при  $\lambda = 2a$ , достигает максимального значения, равного  $\omega_{max} = \pi v_{зв} / a$ . Подобного рода кривые, выражающие зависимость частоты колебаний от волнового вектора (длины волны), называются *дисперсионными кривыми*.

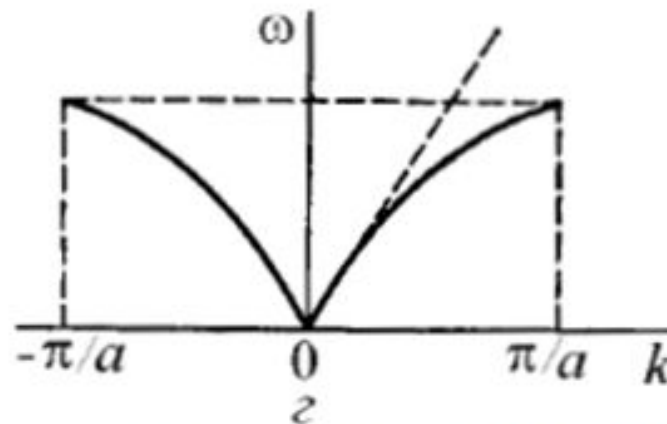


Рисунок 2. Колебания одномерной цепочки однородных атомов: дисперсионная кривая

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Рассмотрим теперь цепочку, состоящую из атомов двух сортов (тяжелых и легких с массами  $M$  и  $m$ ), правильно чередующихся друг за другом (рисунок 3а). В такой цепочке возможно появление двух типов нормальных колебаний, показанных на рисунке 3б и 3в. Колебания на рисунке 3б ничем не отличаются от колебаний однородной цепочки: соседние атомы колеблются практически в одной фазе и  $\omega_{ак} = 0$  при  $k = 0$ . Такие колебания называются *акустическими*, так как они включают весь спектр звуковых колебаний цепочки. Они играют основную роль в определении тепловых свойств кристаллов – теплоемкости, теплопроводности, термического расширения и так далее.

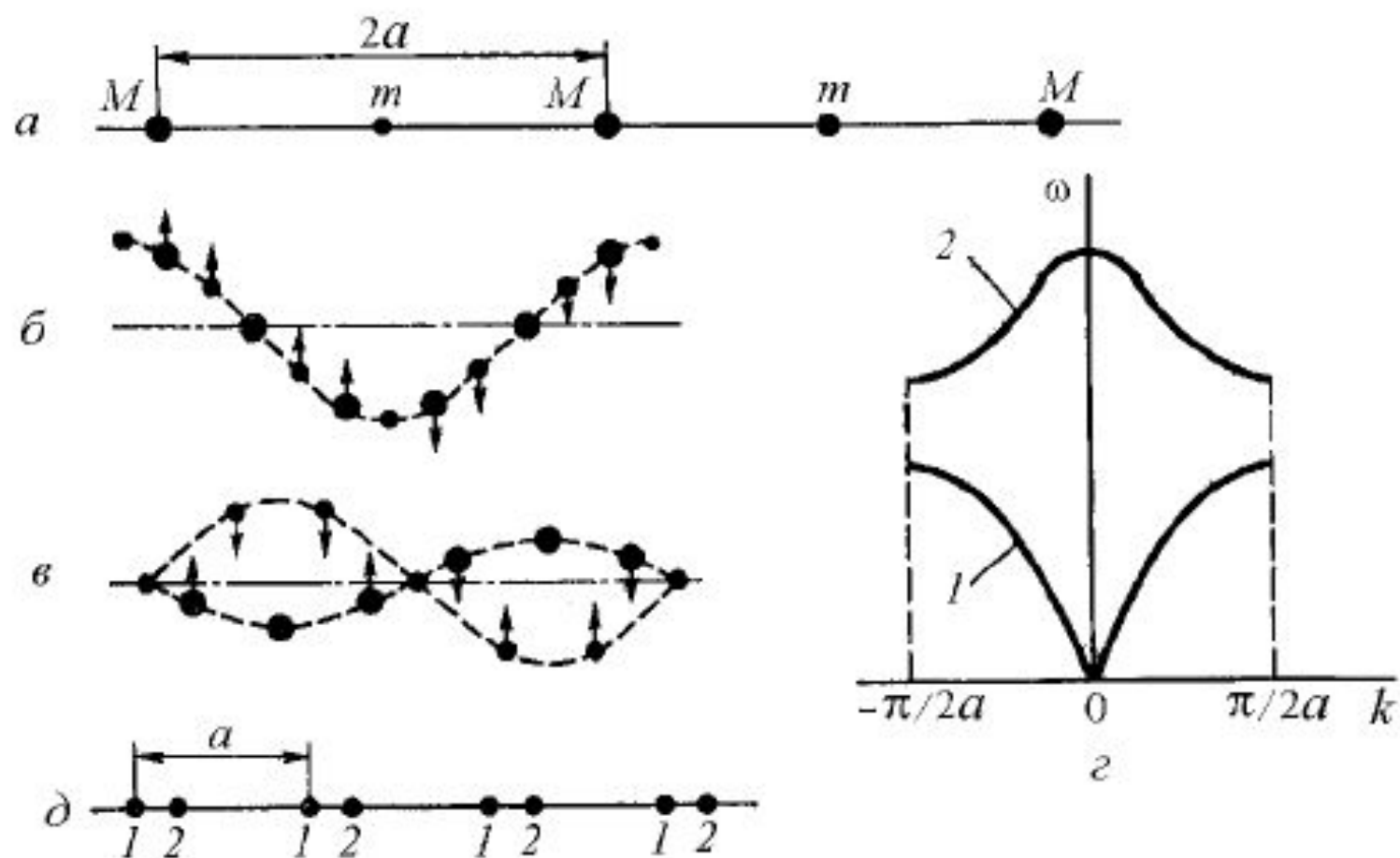


Рисунок 3. Акустические и оптические колебания одномерной цепочки атомов:  
 а – цепочка разнородных атомов; б – акустические колебания;  
 в – оптические колебания; г – сложная цепочка однородных атомов;  
 д – дисперсионная кривая



## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

В случае нормальных колебаний, показанных на рисунке 3в, соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Эти колебания можно рассматривать как колебания друг относительно друга двух подрешеток из однородных атомов, встроенных одна в другую. Их называют *оптическими колебаниями*, так как они играют основную роль в процессах взаимодействия света с кристаллом.

Дисперсионные кривые для акустических (кривая 1) и оптических (кривая 2) нормальных колебаний цепочки, состоящей из двух сортов атомов, приведены на рисунке 3г. В то время как для акустических колебаний частота растет с ростом волнового вектора и достигает максимального значения при  $k_{max} = \pi/(2a)$ , для оптических колебаний  $\omega_{max}$  имеет место при  $k = 0$ . С ростом волнового числа частота этих колебаний уменьшается и становится минимальной при  $k_{max} = \pi/(2a)$ .

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Оптические колебания возникают не только в цепочке, состоящей из разнородных атомов, но и в цепочке, которая состоит из двух и более простых цепочек, составленных из одинаковых атомов и вставленных друг в друга, как показано на рисунке 3д. Схема возбуждения акустических и оптических колебаний в двухатомной линейной цепочке приведена на рисунке 4.

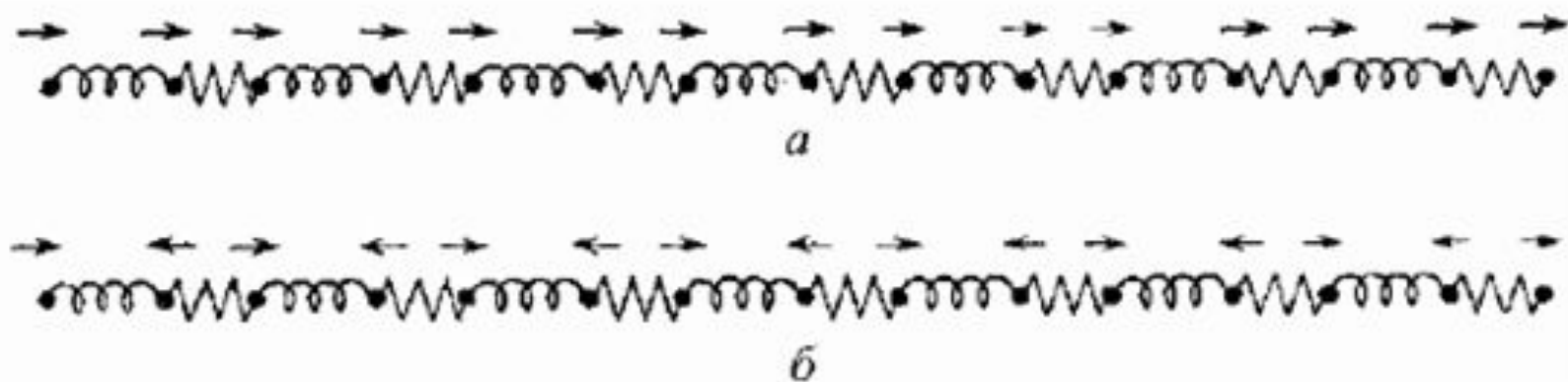


Рисунок 4. Длинноволновые акустическая (а) и оптическая (б) моды в двухатомной линейной цепочке

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Элементарная ячейка содержит два атома, соединенных пружинкой, которая изображена ломаной линией. В обоих случаях характер движения во всех элементарных ячейках одинаков, однако в *акустической моде* атомы совершают софазное движение, а в *оптической моде* их движения находятся в противофазе. *Мода – вид колебаний.*

Оптические колебания возникают в результате колебаний одной подрешетки относительно другой и характерны для кристаллических тел со сложной кристаллической решеткой. Каждое нормальное колебание несет с собой энергию и импульс. В теории колебаний доказывается, что *энергия нормального колебания решетки равна энергии осциллятора, имеющего массу, равную массе колеблющихся атомов, и колеблющегося с частотой, равной частоте нормального колебания. Такие осцилляторы называются нормальными.*

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Полная энергия кристалла, состоящего из  $N$  атомов, совершающих связанные колебания, равна энергии  $3N$  независимых нормальных линейных гармонических осцилляторов. В этом смысле система из  $N$  связанно колеблющихся атомов эквивалентна набору из  $3N$  нормальных осцилляторов, и задача определения средней энергии такой системы сводится к более простой задаче определения средней энергии нормальных осцилляторов.

Следует подчеркнуть, что нормальные осцилляторы не имеют ничего общего с реальными атомами, кроме одинаковой массы. Каждый осциллятор представляет одно из нормальных колебаний решетки, в котором участвуют все атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой  $\nu$ .

*Энергия квантового осциллятора* определяется следующим соотношением:

$$E_n = (n + 1/2)h\nu \quad (4)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  – квантовое число.

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, соответствует переходу возбуждаемого нормального колебания с данного энергетического уровня на близлежащий соседний уровень и равна  $\varepsilon_{\phi} = h\nu$ .

Эту порцию, или квант энергии, тепловых колебаний решетки называют **фононом**. Тогда поле упругих волн заполняющих кристалл можно трактовать как газ, образованный квантами нормальных колебаний решетки – фононами, обладающими энергией и импульсом  $\varepsilon_{\phi} = h\nu$ ,

$$p_{\phi} = h\nu / v_{зв}$$

где  $v_{зв}$  – скорость звука.

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

С этой точки зрения нагретый кристалл можно уподобить объему пространства, заполненному фононным газом. Фононы описываются той же функцией *распределения Бозе–Эйнштейна*, что и фотоны:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\phi} / kT)} - 1} = \frac{1}{e^{(h\nu / kT)} - 1} \quad (5)$$

В зависимости от степени возбуждения нормального колебания оно может «испускать» то или иное число одинаковых фононов. Так, если нормальное колебание возбуждено до 3-го уровня, то его энергия  $E_3 = (3 + 1/2)h\nu$ . Это означает, что данное колебание «породило» три одинаковых фонона с энергией  $\varepsilon_{\phi} = h\nu$  каждый.

## Равновесное состояние кристаллической решетки.

### Нормальные колебания решетки. Фононы

Согласно определению, функция распределения  $f(E)$  выражает среднее число фононов, обладающих энергией  $\varepsilon_{\phi} = h\nu$ . Поэтому среднюю энергию  $\overline{E_{н.к.}}$  возбужденного нормального колебания, обладающего частотой  $\nu$ , можно определить как:

$$\overline{E_{н.к.}} = h\nu \cdot f(E) = \frac{h\nu}{e^{(h\nu / kT)} - 1} \quad (6)$$

## Электропроводность металлов

При приложении к проводнику электрического поля  $E$  в нем возникает электрический ток, плотность которого согласно закону Ома пропорциональна  $E$ :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  называется *удельной электропроводностью (проводимостью)*. Она определяется природой объекта и не зависит от его формы и размеров. Часто удобнее пользоваться не удельной электропроводностью, а удельным электросопротивлением  $\rho$ , который является величиной, обратной удельной электропроводности ( $\rho = 1/\sigma$ ). Как известно,  $\rho$  может быть получено измерением электросопротивления  $R$  на образце длиной  $l$  и сечением  $S$  ( $R = \rho l/S$ ).



## Электропроводность металлов

Удельное электросопротивление измеряется в Ом·м. У металлов при температурах близких к комнатной  $\rho \approx (10^{-8} \div 10^{-7})$  Ом·м или (1÷10) мкОм·см. Самым лучшим проводником является медь с удельным сопротивлением при комнатной температуре 1,55 мкОм·см.

Рассмотрим теорию электропроводности *на основе приближения свободных электронов*, то есть без учета движения электронов в периодически изменяющемся поле кристаллической решетки.

Возникновение тока в проводнике свидетельствует о том, что под действием поля электроны приобретают направленное движение. Такое направленное движение называют *дрейфом* электронов, а среднюю скорость этого движения – скоростью дрейфа. Скорость дрейфа электронов определяется характером и частотой столкновений электронов с центрами рассеяния, которыми могут быть области искажения кристаллической решетки, ее тепловые колебания (фононы) и другое.

## Электропроводность металлов

Вероятность столкновения в единицу времени обратно пропорциональна **времени релаксации электронов  $\tau$** , которое представляет собой время установления стационарной скорости дрейфа при включении или выключении электрического поля в проводнике. Строго за время релаксации принимают время, за которое скорость направленного движения электронов изменяется в  $e$  раз. Для чистых металлов

$\tau \approx 10^{-14}$  с. В большинстве случаев при рассеянии электронов на высокоэффективных центрах рассеяния (например, на высокочастотных фононах) за время релаксации можно принимать среднее время между столкновениями.

## Электропроводность металлов

Вычислим скорость дрейфа электронов и плотность их тока, считая, что за время релаксации электрон полностью теряет свою скорость и затем под действием электрического поля набирает ее вновь:

$$v_D = \frac{eE}{m_e} \tau \quad (2)$$

$$j = \frac{ne^2 E}{m_e} \tau \quad (3)$$

где  $n$  – концентрация носителей заряда,  $e$  – заряд электрона,  $m_e$  – масса электрона,  $E$  – напряженность электрического поля,  $\tau$  – время релаксации электронов.

## Электропроводность металлов

Тогда электропроводность металлов можно рассчитать по формуле:

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (4)$$

Таким образом, в рамках приближения свободных электронов электропроводность определяется только временем релаксации  $\tau$ .

Первая попытка объяснить высокую электропроводность металлов была предпринята Друде, который предложил рассматривать электроны как свободные частицы, испытывающие мгновенные столкновения с ионами кристаллической решетки, а в промежутке между столкновениями не взаимодействующие ни с ионами, ни с электронами. В результате одного акта столкновения электрон полностью теряет свою скорость и затем набирает ее вновь.

## Электропроводность металлов

Тогда можно считать, что

$$\tau = \frac{l}{v_D} \quad (5)$$

где  $l$  – средняя длина свободного пробега электрона.

С учетом этого получим следующее выражение для электропроводности:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{m_e v_D} \quad (6)$$

## Электропроводность металлов

В модели Друде предполагается, что электроны подчиняются классической статистике Максвелла–Больцмана. В этом случае при тепловом равновесии есть средняя квадратичная скорость, которая в соответствии с законами классической статистики равна:

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}} \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Тогда электропроводность:

$$\sigma = \rho^{-1} = \frac{ne^2 l}{\sqrt{3kTm}} \quad (8)$$

Рассчитанные по этим формулам величины для металлов при температуре 77 К составляют:

$$\tau \approx (1 - 20) 10^{-14} \text{ с} \quad v_{\text{ср. кв.}} \approx 10^7 \text{ см/с} \quad l \approx (0,1 - 1) \text{ нм.}$$

## Электропроводность металлов

Заметим, что длина свободного пробега электронов  $l$  имеет величину порядка межатомного расстояния.

Согласно модели Друде электрическое сопротивление должно изменяться с температурой по параболическому закону  $\rho \sim \sqrt{T}$ , однако опыт дает значительно более сильную зависимость величины электросопротивления от температуры.

Дальнейшим развитием теории электропроводности металлов в рамках модели свободных электронов явилось применение к электронному газу *квантовой статистики Ферми–Дирака (теория Зоммерфельда)*.

## Электропроводность металлов

Из квантовой теории свободных электронов следует, что электронный газ в металле является *вырожденным*, и все квантовые состояния, расположенные ниже энергии Ферми, заняты электронами. Поэтому *внешнее поле может воздействовать лишь на электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, переводя их на более высокие свободные уровни.*

Физический смысл *уровня Ферми*: вероятность обнаружения частицы на уровне Ферми составляет  $1/2$  при любых температурах, кроме  $T = 0$ .

Это означает, что в вырожденном газе в формировании электропроводности (так же как и электронной теплоемкости и теплопроводности) могут участвовать не все свободные электроны, а лишь те из них, которые располагаются непосредственно вблизи уровня Ферми. Поэтому в качестве времени релаксации в выражениях (2) и (3) следует брать время пробега электронов, обладающих энергией, практически равной *энергии Ферми – максимальной энергии фермиона в основном состоянии при абсолютном нуле температур.*



## Электропроводность металлов

Средняя скорость электронов, участвующих в переносе заряда, равна так называемой *скорости Ферми*  $v_F$ , определяемой из энергии Ферми  $E_F$ :

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}} \quad (9)$$

Для определения времени релаксации  $\tau_F$  необходимо знать расстояние, которое проходит электрон в направлении дрейфа до полной потери скорости. В теории Друде полагалось, что после столкновения электрона с ионом решетки электрон полностью теряет свою скорость. Часто, однако, для полного уничтожения скорости в данном направлении требуется не одно, а в среднем  $\nu$  столкновений с рассеивающими центрами (например, при взаимодействии с низкочастотными фононами). Средний путь, который пройдет электрон за  $\nu$  столкновений, равен уже не средней длине свободного пробега  $l$ , а *средней транспортной длине свободного пробега*  $L = \nu l$ .

## Электропроводность металлов

С учетом вышесказанного квантовая теория свободных электронов приводит к выражению для электропроводности, во многом подобному тому, что и классическое приближение (6):

$$\sigma = \frac{ne^2 L_F}{m_e v_F} = \frac{ne^2 v l_F}{m_e v_F} \quad (10)$$

где  $l_F$  – длина свободного пробега электронов, обладающих энергией Ферми.

Заметим, что основное отличие выражений для электропроводности в рамках классической и квантовой моделей свободных электронов заключается в принципиально разных подходах к определению длины свободного пробега и средней скорости электронов, участвующих в переносе заряда.

## Электропроводность

Рассмотрение электропроводности в приближении свободных электронов дало возможность качественно объяснить электропроводность материалов, в которых имеются свободные электроны. Однако причина появления таких электронов в одних и их отсутствие в других материалах оставалась не выясненной. Введение квантовых понятий в теорию свободных электронов лишь показало, что электропроводность связана с переносом не всех, а лишь фермиевских электронов. Таким образом, вопрос о том, почему одни материалы являются проводниками, другие – диэлектриками, а третьи – полупроводниками, оставался открытым.

## Электропроводность

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть электропроводность с точки зрения квантово-механических представлений о *движении электронов в периодическом поле кристалла*, то есть с применением понятия *энергетических зон*. Кроме того, электроны необходимо характеризовать некоторой *эффективной массой*, которая вблизи границы зоны может сильно отличаться от массы  $m$ . Тогда выражение для электропроводности примет вид:

$$\sigma = \frac{ne^2 L_F}{m_{\text{эф.}} v_F} = \frac{ne^2 v l_F}{m_{\text{эф.}} v_F} \quad (11)$$

## Электропроводность

Эффективная масса – величина, имеющая размерность массы и характеризующая динамические свойства квазичастиц в физике твёрдого тела, которая появляется при движении частицы в периодическом потенциале кристалла. Можно показать, что электроны и дырки в кристалле реагируют на электрическое поле так, как если бы они свободно двигались в вакууме, но с некой эффективной массой, которую обычно определяют в единицах массы электрона  $m_e$  ( $9,11 \times 10^{-31}$  кг). Эффективная масса электрона в кристалле, вообще говоря, отлична от массы электрона в вакууме.

## Электропроводность

При сильном взаимодействии электронов с кристаллической решеткой эффективная масса велика. В переходных металлах  $d$ -электроны сильнее связаны с решеткой по сравнению с  $s$ -электронами, то есть имеют большую эффективную массу. Именно поэтому у переходных металлов наблюдается относительно низкая электропроводность.

В некоторых кристаллах суммарный импульс всех электронов равен нулю в отсутствие электрического поля и не может изменяться при наложении внешнего поля, поскольку все разрешенные энергетические состояния заняты и нет свободных состояний, в которые могли бы перейти возбужденные электроны. Поэтому электроны не могут быть возбуждены, вследствие чего электрический ток не будет протекать. Электропроводность в таких кристаллах будет отсутствовать. В этом случае кристалл будет изолятором.

## Электропроводность

То, каким образом, с точки зрения зонной теории, материал становится проводником, изолятором и полупроводником, наглядно видно из графиков зависимости плотности состояний электронов  $N(E)$  от энергии  $E$  (рисунок 1). В случае *проводника* разрешенная зона или заполнена не полностью, или происходит перекрытие зон (рисунок 1а, 1б). Для *диэлектриков* и *полупроводников* в нижней зоне все разрешенные состояния полностью заполнены электронами, в то время как верхняя зона полностью свободна. Между этими зонами имеется разрыв в энергии  $\Delta E$  (рисунок 1в), называемый *шириной запрещенной зоны*.

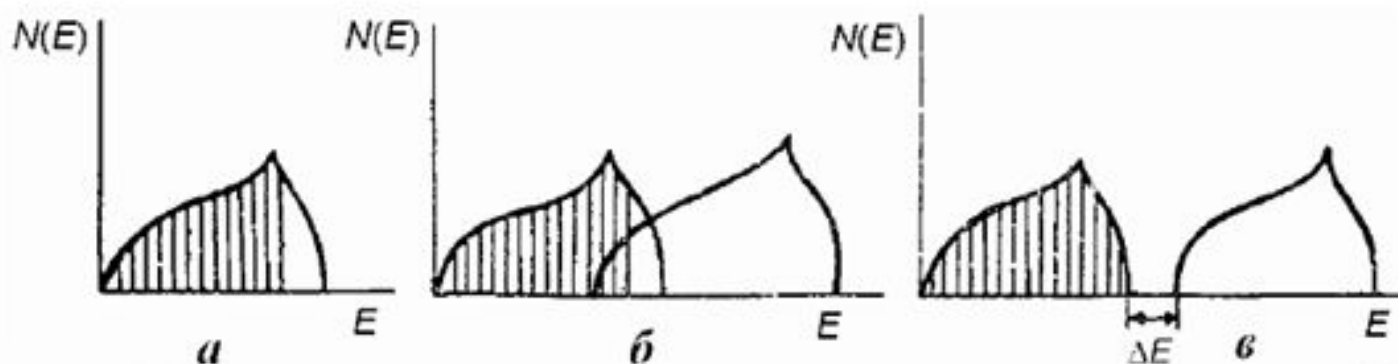


Рисунок 1. Заполнение зон электронами: частично укомплектованная зона (а); перекрытие зон (б); разрыв между зонами (в)

## Электропроводность

Полупроводник – это твердое тело, в котором при  $T = 0 \text{ K}$  наивысшая занимаемая энергетическая, так называемая *валентная зона* полностью заполнена, а в следующей – *зоне проводимости* – совершенно не содержится электронов. Самый низкий уровень энергии в зоне проводимости отделен от самого высокого энергетического уровня валентной зоны только небольшой полосой запрещенных энергетических уровней (*энергетической щелью*). Электроны валентной зоны в полупроводнике не очень сильно связаны со своими атомами и могут легко возбуждаться термическими, электромагнитными и другими подобными воздействиями и переходить в зону проводимости. При этом в валентной зоне остаются носители положительного заряда, называемые *дырками*.



## Электропроводность

Таким образом, полупроводниковые свойства связаны с присутствием некоторого количества электронов в зоне проводимости и наличием дырок в валентной зоне. Электроны и дырки возникают как при термическом возбуждении (при  $T > \Delta E/k$ ), так и при введении в кристаллическую решетку подходящих примесных атомов. Соответствующие процессы называют *собственным и примесным возбуждением*, а материалы, в которых они происходят, *собственными и примесными полупроводниками*.

## Электропроводность

Существование у собственных полупроводников узкой энергетической щели объясняет наблюдаемое возрастание проводимости с температурой. Это происходит из-за того, что число носителей заряда как положительного, так и отрицательного, возрастает с повышением температуры. Оценка числа возбужденных электронов, которое равно количеству дырок, приводит к следующему выражению:

$$n_i = 5 \cdot 10^{15} T^{3/2} \exp(-\Delta E / 2kT) \quad (12)$$

где  $n_i$  – число возбужденных электронов,  $\Delta E$  – ширина энергетической щели,  $T$  – температура. Аналогичным образом изменяется и электропроводность примесных полупроводников.

## Электропроводность

*Различие между полупроводниками и диэлектриками* является скорее количественным, чем качественным. И полупроводники, и диэлектрики имеют одинаковый характер заполнения зон, одинаковый характер изменения концентрации носителей с температурой (12), только к диэлектрикам относят такие вещества, у которых в силу больших значений  $\Delta E$  электропроводность могла бы достигнуть заметных значений лишь при температурах, превышающих температуру их испарения. Вещества с шириной энергетической щели  $\Delta E > 3 \text{ эВ}$  условно относят к диэлектрикам.

Одним из лучших диэлектриков является алмаз ширина запрещенной зоны которого  $\Delta E = 6 \text{ эВ}$ . Для сравнения высокочистые кремний и германий с собственной проводимостью имеют  $\Delta E = 1,11$  и  $0,66 \text{ эВ}$  соответственно.

## Электропроводность

Количество носителей тока любого знака можно повысить добавлением в полупроводник определенных примесей. Если введенными носителями являются электроны, то о полупроводнике говорят, что он принадлежит к *n*-типу (это *донорная проводимость*). При условии, что введенные носители – дырки, полупроводник принадлежит к *p*-типу (*акцепторная проводимость*). Например, для превращения германия из собственного полупроводника в примесный при 20 °С достаточно, чтобы концентрация примесей была больше одного атома на  $10^9$  атомов основного вещества.

## Зависимость электропроводности металлов от температуры

Удельная электропроводность металлов и сплавов зависит от температуры. Как правило, электропроводность уменьшается с повышением температуры. Для описания температурной зависимости электропроводности необходимо рассмотреть *механизмы рассеяния электронов* при протекании тока в проводнике:

- рассеяние электронов на локальных неподвижных (статических) центрах (дефектах кристаллической решетки, атомах примеси и т.п.);
- рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки – фононами.

В меру независимости этих процессов эффективная частота соударений равна сумме частот соударений первого и второго процессов, то есть

$$1/\tau_{эфф} = 1/\tau_{деф} + 1/\tau_{фон} \quad (13)$$

## Зависимость электропроводности металлов от температуры

Это приводит к *правилу Матиссена*, согласно которому полное удельное электросопротивление рассчитывается как

$$\rho_{\text{полн}} = \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{ид}}(T) \quad (14)$$

где  $\rho_{\text{ост}}$  – не зависящее от температуры  $T$  остаточное удельное электросопротивление, связанное с чистотой и технологией получения образца металла и тем меньше, чем совершеннее образец;  $\rho_{\text{ид}}(T)$  – удельное электросопротивление идеальной решетки металла, обусловленное рассеянием на фононах и поэтому сильно зависящее от температуры. Отношение  $R_{\text{полн}}/R_{\text{ост}} = \rho_{\text{полн}}/\rho_{\text{ост}}$  является характеристикой совершенства и чистоты металла и часто используется в технических и исследовательских целях.

## Электропроводность металлов

При высоких температурах сопротивление чистых металлов увеличивается прямо пропорционально температуре:

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha(t - t_0)) \quad (15)$$

где  $\alpha$  – температурный коэффициент электрического сопротивления.

Для всех чистых металлов, за исключением переходных,  $\alpha \approx 0,004$ . Переходные металлы, и особенно ферромагнетики, имеют более высокое значение  $\alpha$  (порядка 0,01). В таблице 1 приводятся данные по электрическим свойствам и характеристическим температурам Дебая (основное значение имеет рассеяние электронов на фононах) ряда чистых металлов.

Таблица 1

Удельное электросопротивление  $\rho$ , температурный коэффициент  $\alpha$  при 0 °С и характеристическая температура  $\theta_D$  ряда металлов

Свойство	Металл						
	Al	Be	W	Fe	Cu	Mo	Ti
$\rho$ , мкОм·см	2,50	3,2	4,89	8,6	1,55	5,03	42
$\alpha$ , $10^{-5} \text{K}^{-1}$	460	900	510	651	433	473	546
$\theta_D$ , К	433	1481	383	477	347	423	420

## Сверхпроводимость

Впервые явление сверхпроводимости было открыто Камерлинг-Онессом при исследовании электросопротивления ртути при низких температурах. Было обнаружено, что при температуре  $T = 4,15$  К электросопротивление образца скачкообразно уменьшилось до нуля. Температура, при которой исчезает электросопротивление, получила название *температуры перехода в сверхпроводящее состояние*, или *критической температуры  $T_k$* .

Свыше 40 металлических элементов периодической системы при различных условиях способны переходить в сверхпроводящее состояние. Среди чистых элементов минимальной  $T_k$  обладает вольфрам ( $T_k = 0,001$  К); рекордное значение критической температуры 9,2 К принадлежит ниобию. Переход к бинарным сплавам позволил увеличить  $T_k$  сначала до 18 К в соединении  $Nb_3Sn$ , а затем до 23,3 К в соединении  $Nb_3Ge$ .



## Сверхпроводимость

В 1986 г. Беднорц и Мюллер сделали первое сообщение о возможной *высокотемпературной сверхпроводимости* (ВТСП) в оксидной системе BaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CuO, в которой критическая температура сверхпроводящего перехода составляла 30–35 К. В настоящее время известны высокотемпературные оксидные сверхпроводники с  $T_k > 100$  К. Таким образом, был перейден технически важный порог температура кипения жидкого гелия 4,2 К.

Было обнаружено, что в сверхпроводниках любого состава при каждой заданной температуре ниже  $T_k$  сверхпроводимость разрушается при определенном значении магнитного поля  $H_k$ , которое получило название *критического поля*, и *критической плотности тока*  $j_k$  через образец.

## Сверхпроводимость

Максимальное значение критического поля  $B_k = \mu_0 H_k = 60$  Тл для низкотемпературных сверхпроводников было достигнуто для соединения  $PbMo_6S_8$ . Еще более высокие значения критического поля наблюдаются у керамических высокотемпературных сверхпроводников. Самые высокие значения плотности критического тока  $j_k$  при  $T \sim 0$  К до  $10^{11}$  А/м<sup>2</sup> были достигнуты на соединениях со структурой типа  $Nb_3Sn$ .

Величина критического поля возрастает при понижении температуры, так что на диаграмме  $H_k - T$  (рисунок 1) значения критических полей описываются кривой, ограничивающей на этой диаграмме область существования сверхпроводящего состояния. Кривая  $H_k - T$  для различных сверхпроводников представляет собой параболу:

$$H_k(T) = H_k(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) \quad (1)$$

## Сверхпроводимость

Такой простой характер зависимости  $H_k(T)$  принципиально упрощает методику определения больших значений критического поля при температурах, близких к 0 К. Для этого достаточно экспериментально определить зависимость  $T_k(H)$  в слабых полях и провести экстраполяцию значений критического поля на нужную температуру.



Рисунок 1. Зависимость критического магнитного поля  $H_k$  от температуры

## Сверхпроводимость

Мейсснером и Оксенфельдом было установлено, что при охлаждении сверхпроводника в магнитном поле и переходе его в сверхпроводящее состояние наблюдается выталкивание магнитного поля из образца. Сверхпроводник ведет себя как *идеальный диамагнетик*, внутри которого магнитная индукция  $B = 0$ . *Идеальный диамагнетизм, также как и отсутствие электросопротивления у металла в сверхпроводящем состоянии является фундаментальным свойством явления сверхпроводимости.*

## Сверхпроводимость

Но внешнее магнитное поле все же проникает в образец на характерную величину  $\lambda \sim 10^{-8}$  м, получившую название *глубины проникновения магнитного поля* в сверхпроводник. В этом поверхностном слое циркулируют незатухающие электрические токи, создающие магнитный момент, компенсирующий внешнее магнитное поле.

При переходе материала в сверхпроводящее состояние происходит скачок теплоемкости за счет электронного вклада, решеточный вклад при этом не меняется. Кристаллическая структура сверхпроводника при переходе в сверхпроводящее состояние не изменяется.

## Сверхпроводимость

Первой теорией, достаточно успешно описавшей свойства сверхпроводников, была теория Ф. Лондона и Г. Лондона, которая основывалась на *двухжидкостной модели* сверхпроводника. Считалось, что при  $T < T_k$  в сверхпроводнике имеются сверхпроводящие и нормальные электроны. При  $T \rightarrow 0$  К все электроны стремятся стать сверхпроводящими. Но эта теория не могла ответить на вопрос: что из себя представляют сверхпроводящие электроны?

*Микроскопический механизм сверхпроводимости* был предложен Бардиным, Купером и Шриффером (так называемая *теория БКШ*). Так как кристаллическая структура не изменяется при сверхпроводящем переходе, естественно связать сверхпроводимость с изменением свойств электронной системы в металлах. Но электроны в металлах образуют ферми-систему. А с точки зрения квантовой механики в системе частиц с нецелочисленными спинами не может существовать явления сверхтекучести или сверхпроводимости. Сверхпроводимость и сверхтекучесть (открытая в жидком гелии при  $T < 2,17$  К) могут существовать лишь в бозе-системах.

## Сверхпроводимость

Для того, чтобы объяснить сверхпроводимость, необходимо найти механизм, обеспечивающий достаточно сильное притяжение между электронами, приводящее к образованию связанных электронных пар, обладающих нулевым или целочисленным спином.

Исходным пунктом теории БКШ служит признание наличия в сверхпроводниках так называемых *куперовских связанных пар электронов*. Они состоят из электронов с противоположно направленными импульсами и спинами. Возникает вопрос: за счет чего две отрицательно заряженные частицы могут притягиваться друг к другу? При этом для того чтобы образовалось сверхпроводящее состояние, силы притяжения должны превышать силу кулоновского отталкивания между электронами.

## Сверхпроводимость

Наиболее вероятным механизмом, приводящим к притяжению электронов, является *взаимодействие пары электронов друг с другом с участием колебаний решетки* (фононов). При движении электрона в кристаллической решетке положительно заряженные ионы, рядом с которыми пролетает электрон, получают импульс силы в направлении электрона и начинают смещаться в этом направлении.

Так как скорость электрона составляет  $\sim 10^6$  см/с, а частота колебаний атомов решетки  $\sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, то за время смещения иона на максимальное расстояние под действием импульса, сообщенного иону электроном, электрон успевает сместиться на расстояние  $\sim 10^{-7}$  м. В результате за движущимся электроном образуется область избыточного положительного заряда, к которому при определенных условиях может притягиваться другой электрон. Если возникающие таким образом силы притяжения между двумя электронами превышают силы кулоновского отталкивания, то образуются связанные двухэлектронные состояния (куперовские пары).



## Сверхпроводимость

На языке квантовой механики это взаимодействие электронов в решетке можно характеризовать как процесс обмена взаимодействующих электронов с фононами. Согласно представлениям теории БКШ в сверхпроводящем состоянии происходит многократное рассеяние друг на друге электронов, образующих пару. Максимальное понижение энергии электронной системы при сверхпроводящем переходе происходит тогда, когда осуществляется наибольшее число разрешенных процессов рассеяния, то есть когда суммарный импульс пары электронов равен нулю и спины электронов в паре противоположны. Пара – это по существу новая частица, имеющая спин, равный нулю. И, таким образом, в отличие от частиц с полуцелым спином, подчиняющихся запрету Паули и описываемых статистикой Ферми–Дирака, куперовские пары подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Для них не существует запрета Паули.

## Сверхпроводимость

В соответствии со статистикой Бозе минимальной энергией такая система частиц обладает тогда, когда все они находятся в одном состоянии; причем, чем больше их оказывается в этом состоянии, тем труднее какой-либо из частиц выйти из данного состояния. Происходит так называемая бозе-конденсация. Таким образом, все электронные пары имеют одинаковые волновые функции и, следовательно, одинаковые фазы. Отсутствие сопротивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в кристалле можно описать как распространение одной суммарной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, потому что решетка сама участвует в образовании этой волны, то есть тепловые волны решетки – фононы – согласованы с электронной волной.

## Сверхпроводимость

Все сверхпроводники можно разделить на два класса. *Сверхпроводники I рода* – это сверхпроводящие чистые металлы за исключением ниобия и технеция. Они имеют небольшие критические поля и обладают идеальным диамагнетизмом.

*Сверхпроводниками II рода* являются в основном сплавы и соединения. Они характеризуются более высокими значениями критических полей, причем имеют два значения критического поля – нижнее  $H_{k1}$  и верхнее  $H_{k2}$ . В полях меньше  $H_{k1}$  сверхпроводники II рода являются идеальными диамагнетиками и полностью выталкивают из объема магнитное поле. В полях  $H_{k1} < H < H_{k2}$  магнитное поле частично проникает в объем сверхпроводника, сохраняя при этом нулевое сопротивление. Такое состояние называется *смешанным* и характеризуется наличием в объеме сверхпроводящих и нормальных областей. Теория сверхпроводников I рода и II рода получила название *ГЛАГ* (Гинзбург–Ландау–Абрикосов–Горьков по имени ее авторов).