

1.1 Проводниковые материалы

Проводниковыми называют материалы, основным электрическим свойством которых является сильно выраженная электропроводность.

Основные положения классической электронной теории:

Хорошая электропроводность проводниковых материалов обусловлена большим количеством свободных (обобществленных) электронов, которые классическая физика рассматривает как электронный газ. В соответствии с этими представлениями свободные электроны находятся в состоянии хаотического теплового движения со средней скоростью \bar{u} , сталкиваясь с колеблющимися атомами кристаллической решетки. Среднее расстояние l , проходимое электроном между двумя столкновениями, называют *длиной свободного пробега*, средний промежуток времени между двумя столкновениями — *временем свободного пробега*. Время свободного пробега вычисляется по формуле:

$$\bar{\tau} = \frac{l}{\bar{u}}. \quad (1.1.1)$$

Средняя кинетическая энергия электронов, находящихся в непрерывном хаотическом движении, линейно зависит от температуры:

$$\frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (1.1.2)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Температуре $T = 300$ К соответствует $\bar{u} = 10^5$ м/с.

Распределение электронов по энергетическим состояниям, характеризуемое вероятностью $P(E)$, подчиняется статистике Максвелла — Больцмана и описывается экспоненциальной функцией

$$P(E) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1.1.3)$$

При этом считается, что в каждом энергетическом состоянии может находиться любое число электронов, а при температуре абсолютного нуля энергия всех свободных электронов равна нулю.

Если в проводнике существует электрическое поле, то под действием этого поля электроны приобретают ускорение пропорциональное

напряженности поля \mathcal{E} ; в результате чего возникает направленное движение электронов со средней скоростью:

$$\bar{v} = \frac{q\ell}{m\bar{u}} \mathcal{E}. \quad (1.1.4)$$

Такое направленное движение называют дрейфом электронов, оно накладывается на хаотическое движение электронов. Скорость дрейфа значительно меньше скорости теплового движения. Направленное движение электронов создает ток, плотность которого равна:

$$j = qn\bar{v} = \frac{q^2 n \ell}{m\bar{u}} \mathcal{E}, \quad (1.1.5)$$

где n — концентрация электронов.

Этот ток пропорционален напряженности поля, коэффициентом пропорциональности является удельная электрическая проводимость

$$\sigma = \frac{q^2 n \ell}{m\bar{u}}. \quad (1.1.6)$$

Классическая теория, давая в целом правильное представление о механизме электропроводности, не учитывает распределение электронов по энергетическим состояниям. Поэтому она не может объяснить ряд противоречий теории с опытными данными, в частности, классическая теория не в состоянии объяснить низкую теплоемкость электронного газа. Более полное представление о процессах, происходящих внутри вещества, дает современная квантовая физика.

Основные положения квантовой физики

Электропроводность создается свободными электронами, способными покинуть атомы. Такой способностью обладают только валентные электроны. Поэтому в дальнейшем речь пойдет только об электронах, находящихся на энергетических уровнях валентной зоны.

Квантовая физика исходит из того, что электроны могут находиться на строго определенных энергетических уровнях, энергетическая плотность которых вблизи границ энергетических зон изменяется по параболическому закону (рис. 1.1.1, а):

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n^*)^{3/2} E^{1/2}, \quad (1.1.7)$$

где m_n^* — эффективная масса электрона, учитывающая взаимодействие электрона с периодическим полем кристаллической решетки, то есть это масса свободного электрона, который под действием внешней силы смог бы приобрести такое же ускорение, как и электрон в кристалле под действием той же силы.

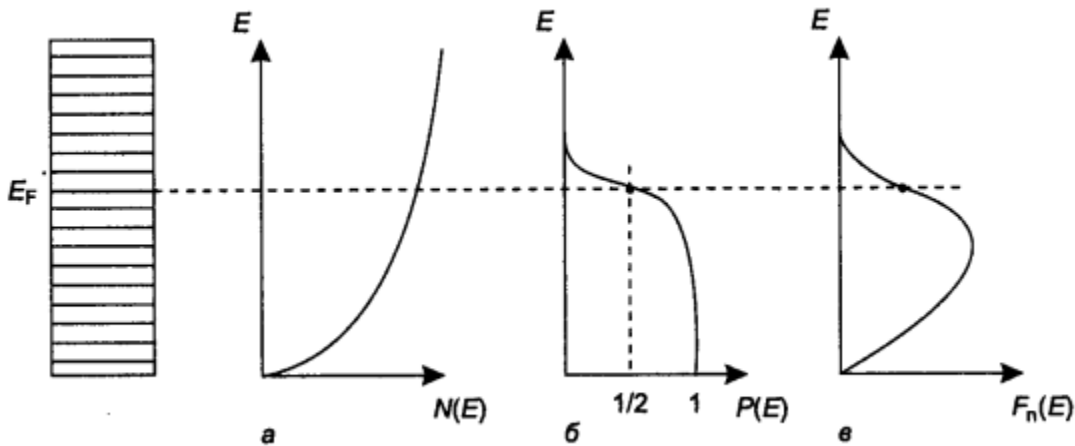


Рис.1.1.1

В соответствии с принципом Паули на каждом энергетическом уровне могут находиться два электрона с противоположными спинами. Если концентрация свободных электронов равна n , то при температуре абсолютного нуля они займут $n/2$ самых низких энергетических уровней. Наиболее высокий из занятых уровней называется уровнем Ферми и обозначается E_F . При нагреве кристалла электронам сообщается тепловая энергия порядка kT , вследствие чего некоторые электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, переходят на более высокие энергетические уровни. Избыток энергии, получаемый электронами при нагреве проводника, очень незначителен по сравнению с энергией Ферми, при комнатной температуре он равен 0,026 эВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Поэтому средняя энергия свободных электронов сохраняется практически неизменной, а незначительное изменение средней энергии означает малую теплоемкость электронного газа.

В квантовой теории вероятность заполнения энергетических уровней электронами определяется функцией Ферми—Дирака (рис 1.1.1, б):

$$p(E) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{kT} + 1}. \quad (1.1.8)$$

Из (1.1.8) следует, что уровень Ферми представляет собой энергетический уровень, вероятность заполнения которого равна 1/2.

Распределение электронов по энергиям (рис 1.1.1, в) определяется энергетической плотностью разрешенных уровней и вероятностью их заполнения:

$$F_n(E) = N(E)p(E). \quad (1.1.9)$$

Концентрация электронов может быть найдена путем интегрирования по всем заполненным состояниям:

$$n = \int_0^{E_F} N(E)p(E)dE = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} E^{3/2}. \quad (1.1.10)$$

Если считать, что атомы в металле ионизированы однократно, то концентрация свободных электронов будет равна концентрации атомов, которая рассчитывается по формуле

$$n = \frac{d}{A} N_0. \quad (1.1.11)$$

где d — плотность материала;

A — атомная масса;

A_0 — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

Следовательно, уровень Ферми, отсчитанный от дна валентной зоны, может быть найден из уравнения (1.1.10):

$$E_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{n^{2/3} h^2}{2m_n^*}. \quad (1.1.12)$$

Величина энергии Ферми для различных металлов лежит в пределах от 3 до 15 эВ.

Если в проводнике создать электрическое поле с напряженностью \mathcal{E} , то электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, переходят на более

высокие энергетические уровни, приобретая добавочную скорость направленного движения:

$$v_F = \frac{qE}{m_n^*} \tau_F = \frac{qE \bar{l}}{m_n^* u_F}, \quad (1.1.13)$$

Где τ_F — время свободного пробега;

u_F — тепловая скорость быстрых электронов, обладающих энергией, близкой к энергии E_F .

Электроны, находящиеся на глубинных уровнях, вероятность заполнения которых равна 1, непосредственно реагировать на внешнее поле не могут, так как все ближайшие энергетические уровни заняты. Однако несмотря на это они участвуют в процессе электропроводности, перемещаясь на более высокие энергетические уровни по мере их освобождения. Поле начинает влиять на эти электроны тогда, когда они оказываются вблизи уровня Ферми. Таким образом, под действием поля в движение приходит весь «коллектив» электронов. Скорость движения этого «коллектива» определяется скоростью движения электронов, находящихся вблизи уровня Ферми. С учетом этого обстоятельства выражение для плотности тока принимает вид:

$$j = qn v_F = \frac{q^2 n l}{m_n^* u_F} \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E}, \quad (1.1.14)$$

где $\frac{q^2 n l}{m_n^* u_F} = \sigma$ — удельная электрическая проводимость.

Учтем, что:

$$E_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{n^{2/3} h^2}{2m_n^*} = \frac{m_n^* u_F^2}{2}.$$

Найдем отсюда $m_n^* u_F^2$ и, подставив найденное значение в (1.1.14), получим

$$\sigma = \frac{q^2 n^{2/3} l}{h} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/3}. \quad (1.1.15)$$

Концентрация свободных электронов в чистых металлах различается незначительно. Поэтому удельная электрическая проводимость металлов

определяется средней длиной свободного пробега электронов, которая зависит от структуры атомов и типа кристаллической решетки.

Температурная зависимость электропроводности

В чистых металлах с идеальной кристаллической решеткой единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, являются тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки, амплитуда которых возрастает с ростом температуры. Интенсивность столкновений электронов с атомами, то есть их рассеяние, прямо пропорциональна поперечному сечению сферического объема, занимаемого колеблющимся атомом, и концентрации атомов. Следовательно, длина свободного пробега будет равна:

$$l = \frac{1}{\pi(\Delta a)^2 n}. \quad (1.1.16)$$

Потенциальная энергия атома, отклонившегося на величину Δa от узла кристаллической решетки, определяется соотношением:

$$E_{\text{упр}} = \frac{1}{2} k_{\text{упр}} (\Delta a)^2.$$

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

Поскольку средняя энергия колеблющегося атома равна kT , то

$$\frac{1}{2} k_{\text{упр}} (\Delta a)^2 = kT. \quad (1.1.17)$$

Решая (1.1.17) относительно $(\Delta a)^2$ и подставляя полученный результат в (1.1.16), определяем среднюю длину свободного пробега электрона:

$$l = \frac{k_{\text{упр}}}{2\pi n kT}. \quad (1.1.18)$$

Следовательно, удельная электрическая проводимость с ростом температуры уменьшается, а удельное электрическое сопротивление $\rho = 1/\sigma$ возрастает. Влияние температуры на сопротивление проводника оценивают температурным коэффициентом удельного сопротивления:

$$\alpha_{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}.$$

Если в металлов имеются примеси, то помимо рассеяния на основных атомах возникает рассеяния электронов на примесных атомах, в результате чего уменьшается длина свободного пробега, определяемая соотношением:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_T} + \frac{1}{l_n}.$$

Здесь l_T , и l_n , характеризуют рассеяние на тепловых колебаниях основных атомов и примесей соответственно.

Этим объясняется то, что чистые металлы имеют более низкое удельное сопротивление по сравнению со сплавами.

Зависимость электропроводности от частоты

На высоких частотах плотность тока изменяется по сечению проводника. Она максимальна на поверхности и убывает по мере проникновения вглубь проводника. Это явление называется *поверхностным эффектом*.

Неравномерное распределение тока объясняется действием магнитного поля тока, протекающего по проводнику. Магнитный поток, сцепленный с проводом, пропорционален току:

$$\Phi = Li.$$

где L — индуктивность проводника.

Если ток изменяется по синусоидальному закону $i = I_m \sin(\omega t)$, то изменение магнитного потока вызывает появление ЭДС самоиндукции:

$$e_L = -L \frac{di}{dt} = -\omega L I_m \cos(\omega t).$$

Эта ЭДС имеет направление, противоположное току в проводе, и тормозит его изменение в соответствии с законом Ленца.

При прохождении переменного тока переменное магнитное поле возникает как вокруг проводника, так и внутри него. При этом потокосцепление максимально для внутренних слоев и минимально для внешних слоев. Поэтому ЭДС самоиндукции оказывается максимальной в

центре проводника и уменьшается в направлении к поверхности, Соответственно, и плотность тока наиболее значительно ослабляется в центральной части проводника и в меньшей степени — у поверхности, иначе говоря, происходит вытеснение тока к поверхности проводника. Оно тем сильнее, чем выше частота.

Распределение плотности тока по сечению проводника подчиняется экспоненциальному закону:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{z}{\Delta}\right),$$

где j_0 — плотность тока на поверхности;

z — расстояние, измеряемое от поверхности;

Δ — глубина проникновения тока.

Глубина проникновения тока, выраженная в миллиметрах, равна расстоянию, на котором плотность тока уменьшается в $e = 2,72$ раз по отношению к своему значению на поверхности проводника. Она пропорциональна удельному сопротивлению ρ [Ом-м] и обратно пропорциональна частоте f [МГц]:

$$\Delta \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\rho}{f}}.$$

В случае сильно выраженного поверхностного эффекта, когда ток протекает по тонкому поверхностному слою, толщина которого много меньше диаметра провода d , экспоненциальное распределение тока может быть заменено однородным распределением с постоянной плотностью тока в пределах тонкого слоя толщиной Δ , на основании чего можно ввести понятие эквивалентной площади сечения проводника, занятой током:

$$S_3 = d\pi\Delta.$$

Поскольку площадь сечения, через которое протекает ток, уменьшилась, то сопротивление провода переменному току $R_{пр}$ стало больше, чем его сопротивление постоянному току R_0 что учитывают коэффициентом увеличения сопротивления:

$$K_R = \frac{R_{\text{пр}}}{R_0} = \frac{S_0}{S_3} = \frac{\pi d^2/4}{\pi d \Delta} = \frac{d}{4\Delta}.$$

Полученная формула справедлива при $\Delta \ll d$.

Электропроводность тонких пленок

Электрические свойства тонких пленок отличаются от свойств объемных проводников. Это объясняется изменением структуры проводящих пленок и, соответственно, механизма перемещения электрических зарядов, создающих электрический ток. На рис. 1.1.2 показаны три области, соответствующие трем различным механизмам протекания тока. При напылении пленки сначала образуются отдельные разрозненные островки (область 1), переход электронов происходит через узкие диэлектрические зазоры, что обусловлено термоэлектронной эмиссией и туннельным эффектом. В этой области удельное сопротивление очень велико, а температурный коэффициент отрицателен, так как с ростом температуры облегчается переход электронов от островка к островку.

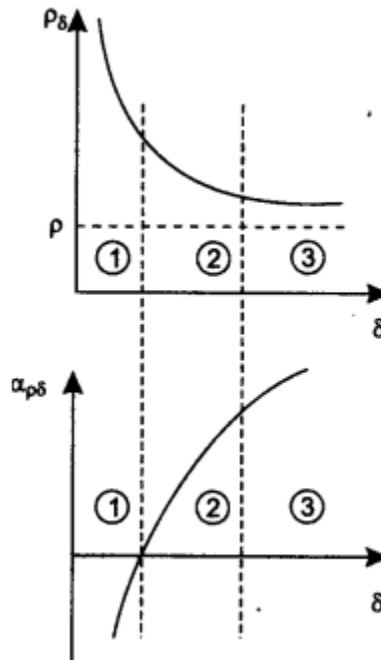


Рис.1.1.2

По мере напыления пленки происходит образование проводящих цепочек между отдельными островками и начинает работать обычный механизм электропроводности, удельное сопротивление пленки

уменьшается, а температурный коэффициент становится положительным (область 2), При дальнейшем напылении островки исчезают и образуется сплошная пленка толщиной около 0,1 мкм (область 3). На этом участке удельное сопротивление выше, чем удельное сопротивление монолитного проводника, что объясняется размерным эффектом, суть которого состоит в сокращении длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от поверхности пленки. Полагая, что процессы рассеяния электронов в объеме и на поверхности независимы, можно для длины свободного пробега l_S электронов в пленке записать:

$$\frac{1}{l_S} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l_s}.$$

Здесь l и l_s — длины свободного пробега электронов при рассеянии в объеме и на поверхности.

Приблизительно полагая длину свободного пробега при рассеянии на поверхности l_s равной толщине пленки δ , получим:

$$\rho_\delta = \frac{m_n^* u_F}{n q^2 l_\delta} = \rho \left(1 + \frac{l}{\delta} \right) \quad (1.1.19)$$

Здесь ρ — удельное электрическое сопротивление монолитного проводника.

Сопротивление пленки определяется по формуле:

$$R = \frac{l}{S} \rho_\delta,$$

где l длина проводящей пленки; S площадь поперечного сечения пленки.

Учитывая, что $S = \delta\omega$, те ω — ширина пленки, получаем:

$$R = \rho_\delta \frac{l}{\delta\omega} = \frac{\rho_\delta}{\delta} \frac{l}{\omega} = \rho_S \frac{l}{\omega} \quad (1.1.20)$$

Здесь $\rho_S = \frac{\rho_\delta}{\delta}$ — удельное поверхностное сопротивление. Величина ρ ; равна сопротивлению пленки при условии $l = \omega$, то есть ρ_S представляет собой сопротивление пленки, имеющей форму квадрата.

Подбором толщины пленки можно изменять величину ρ ; независимо от удельного сопротивления материала.

В микроэлектронике в качестве соединительных пленок применяют пленки из чистого металла, чаще всего алюминия, а в качестве резистивных пленок — тугоплавкие металлы (вольфрам, тантал, рений, хром, молибден) и сплавы никеля с хромом.

Классификация проводниковых материалов

Все проводниковые материалы можно разделить на три основные группы:

- металл;
- сплавы металлов;
- неметаллические проводящие материалы.

Металлы подразделяют на четыре группы.

- Металлы с высокой удельной проводимостью. К ним относят медь и алюминий, у меди $\rho = 0,017$ мкОм·м, у алюминия $\rho = 0,028$ мкОм·м. Это наиболее широко применяемые в электронике металлы. Они применяются для изготовления радиомонтажных проводов и кабелей, а также в качестве тонких пленок в интегральных микросхемах,
- Благородные металлы. К ним относят золото, серебро, платину и палладий. Они обладают высокой химической стойкостью. Применяются в качестве контактных материалов и коррозиестойких покрытий.
- Тугоплавкие металлы. Эти металлы имеют температуру плавления, превышающую 1700 °С. К ним относят вольфрам, молибден, хром, рений и др.
- Металлы со средним значением температуры плавления. К ним относятся железо, никель и кобальт, обладающие температурой плавления около 1500 °С. Эти металлы имеют сильно выраженные магнитные свойства.

Сплавы металлов подразделяют на три группы

- Сплавы высокого сопротивления. К ним относят манганин (86 % Cu, 12 % Mn, 2% Ni), константан (60% Cr, 40 % Ni), хромоникелевые сплавы. Эти сплавы имеют удельное электрическое сопротивление более 0,4 мкОм·м. Они применяются для изготовления резисторов и электронагревательных элементов.

- Сверхпроводящие сплавы. Это сплавы, у которых при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления. Среди таких сплавов наилучшими параметрами обладают сплавы ниобия (Nb_3Sn , Nb_3Ga , Nb_3Ge).
- Припой. Это низкотемпературные сплавы, применяемые при пайке. Различают мягкие и твердые припои, Мягкие припои имеют температуру плавления ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$. В их состав входит от 10 (ПОС-10) до 90 % (ПОС-90) олова, остальное — свинец. Наиболее распространенными твердыми припоями, имеющими температуру плавления более $300\text{ }^\circ\text{C}$, являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр).

Неметаллические проводящие материалы подразделяют на три группы:

- Углеродистые материалы. Наиболее широкое применение среди этих материалов имеет графит — одна из разновидностей чистого углерода. К ценным свойствам графита относятся малое удельное сопротивление и хорошая теплопроводность; а также стойкость ко многим агрессивным химическим средам.
- Композиционные проводящие материалы. Они представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Наибольший интерес представляют контактолы и керметы. Контакттолами называют маловязкие или пастообразные композиции, применяемые в качестве токопроводящего клея или краски. Связующим веществом в них являются синтетические смолы, а токопроводящим наполнителем — мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Керметами называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим веществом. Они обладают высоким удельным поверхностным сопротивлением, поэтому применяются для изготовления тонкопленочных резисторов. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция $Cr-SiO_2$, тонкие пленки которой изготавливают путем напыления в вакууме на диэлектрическую подложку.
- Проводящие материалы на основе окислов. Подавляющее большинство чистых оксидов являются диэлектриками, однако при неполном окислении или при введении примесей проводимость оксидов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве

контактных и резистивных слоев. Практический интерес представляют тонкие пленки диоксида олова SnO_2 , и оксида индия In_2O_3 .