Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 5

ФИЗИКА

Действительный член АН УССР Б. Г. ЛАЗАРЕВ и О. Н. ОВЧАРЕНКО

О ВЛИЯНИИ ДЫРОК (ВАКАНСИЙ) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛА

В современной теории твердого тела возможность перемещения атомов в кристаллической решетке обусловливается, главным образом, наличием так называемых дырок или вакансий, т. е. узлов решетки, не занятых атомами. Такое представление было введено еще для объяснения электропроводности ионных кристаллов ([1]) и затем развито и распространено на металлы в работах Я. И. Френкеля ([2, 3]) и других авторов ([4, 5]). Несмотря на сравнительно давно существующую теорию, прямых опытов по обнаружению дырок в решетке чистых металлов почти нет.

Как известно ([2, 3]), концентрация дырок в решетке определяется температурой металла T и теплотой образования дырок Q и описывается выражением

$$C = \frac{N}{N_a} = e^{-Q/RT},$$

в котором N—число дырок, N_a — число атомов и R — универсальная газовая постоянная.

Образовавшиеся в решетке дырки перемещаются, диффундируют, при этом коэффициент их диффузии D также дается теорией

$$D = D_0 e^{-\Delta Q/RT};$$

здесь ΔQ — так называемая энергия активации перемещения дырок.

Эти выражения показывают, что при достаточно высокой температуре в решетке металла может быть образовано значительное число дырок (по Я. И. Френкелю до ~ 1 ат. % при температуре, близкой к температуре плавления) и при надлежащей скорости охлаждения металла (до температуры, при которой коэффициент диффузии дырок мал) сохранено в ней.

Застрявшие в решетке дырки в механизме электропроводности металла будут вести себя как примесь, т. е. приведут к появлению добавочного сопротивления, пропорционального концентрации дырок. Существуют теоретические оценки этой добавки удельного сопротивления для таких металлов, как медь, серебро, золото, дающие величины от $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ ом·см ([6]) до $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ ом·см на 1 ат. % дырок ([7]).

Таким образом, если измерять добавочное сопротивление ΔR образца, быстро охлажденного от температуры T, при которой он выдерживался время, достаточное для образования в нем равновесной концентрации дырок, то будет измеряться величина, пропорциональная этой концентрации, т. е.

$$\Delta R \sim C = e^{-Q/RT} \text{ или } \ln \Delta R = \text{const} - \frac{Q}{RT}.$$

По углу наклона прямой, получаемой из этой зависимости, может быть получено значение Q и далее значение N/N_a. Ниже приво-

дятся некоторые результаты измерений этого добавочного сопротивления.

Измерения проведены на золоте и платине, взятых в виде проволок диаметром 0,1 мм (золото) и 0,1 и 0,05 мм (платина). Металлы были достаточно чисты для этих измерений и тщательно предварительно отожжены — у золота отношение сопротивления при 4,2 °К к сопротивлению при комнатной температуре составляло $R_{4,2^\circ}/R_{\text{комн}} = 6{,}23 \cdot 10^{-3}$, у платины это отношение было $1{,}79 \cdot 10^{-3}$. Нагрев образцов производился электрическим током в атмосфере воздуха, закалка осуществлялась выключением тока; как будет видно далее, такой скорости закалки достаточно при температурах нагрева золота до ~ 1000 °К и платины до ~ 1300 °К. Сопротивление измерялось при комнатной температуре, при температуре жидкого водорода и при температуре жидкого гелия.

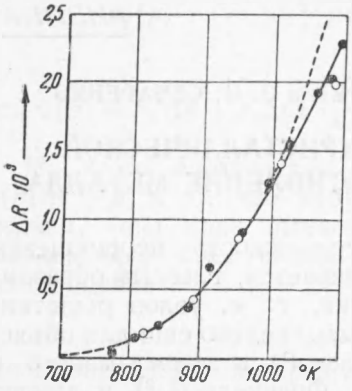


Рис. 1. Золото. ΔR — увеличение остаточного сопротивления ($R_{4,2^\circ}/R_{\text{комн}}$) с ростом температуры нагрева, перед закалкой. Различные обозначения точек соответствуют разным сериям измерений

Золото. На рис. 1, 2 и 3 приведены результаты, полученные на одной и той же проволоке с сопротивлением при комнатной температуре 0,198 ома.

Кривая рис. 1 показывает увеличение остаточного сопротивления ($R_{4,2^\circ}/R_{\text{комн}}$) по мере возрастания температуры, от которой производилось закаливание дырок. Явление закалки дырок хорошо выражено: например, при закалке от температуры 800 °С сопротивление при 4,2 °К возрастает на 35%.

На рис. 2 те же результаты представлены в координатах $\ln\Delta R - 1/T$. Зависимость этих величин в широком интервале прямолинейна, заметное отклонение от прямой начинается при температурах нагрева выше ~ 750 °С и происходит, вероятно, из-за достаточно большой скорости закалки, вследствие чего при температурах выше 750 °С все большее количество дырок успевает уйти из металла во время охлаждения. Прямолинейность зависимости на рис. 2 означает экспоненциальность роста ΔR с температурой нагрева и удовлетворяет зависимости типа $e^{-Q/RT}$.

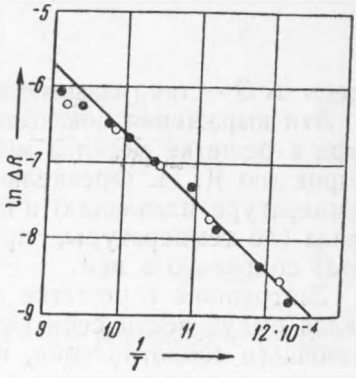


Рис. 2. Золото. Зависимость $\ln \Delta R$ от $1/T$

Кривые рис. 3 изображают кинетику ухода дырок из золота со временем при отжиге при четырех температурах: 78, 124, 152 и 194 °С. Эти кривые — экспоненты, подтверждающие диффузионный механизм ухода из проволоки дырок (здесь не приведены эти же данные в координатах $\ln (\Delta R/R_0)$ от t, дающие хорошую прямолинейную зависимость). Уже эти результаты позволяют делать некоторые выводы. Кажется убедительным доводом в пользу реальности проявления дырок, а не деформаций, возникающих в металле при закалке, вид зависимости от температуры нагрева. Термические напряжения давали бы эффекты, пропорциональные разности температур нагрева и закалки, чего здесь нет.

Кривые рис. 1 и 2 дают возможность определить величину теплоты образования дырок в решетке золота, равную $Q = 18{,}2 \cdot 10^3$ кал/моль (0,7 эв). Это значение приводит к возможной оценке концентрации дырок в золоте; например, для интервала температур опыта, т. е. от 700 до 1050 °К, эта величина изменяется от $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 2 \cdot 10^{-4}$, т. е. в 100 раз. При температуре, близкой к температуре плавления золота, концентрация дырок, рассчитанная по полученному Q, станет равной $\sim 1 \cdot 10^{-3} = 0{,}1$ ат. %. Интересно отметить, что уже получаемые при таких температурах нагрева концентрации дырок вызывают значительное увеличение электрического сопротивления. В самом деле, как указано выше, при закалке с 800 °С сопротивление при 4,2 °К возрастает на 35 %. Измеренное увеличение сопротивления и оценка соответствующей ему концентрации дырок позволяют подсчитать, что на 1 ат. % дырок удельное сопротивление золота увеличивается на $\Delta\rho = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ ом·см. Можно заметить, что это влияние близко к тому, какое оказывает примесь посторонних атомов металлов, наименее влияющих на сопротивление золота. Например, примесь 1 ат. % серебра дает $\Delta\rho = 6{,}8 \cdot 10^{-7}$ ом·см, меди $\Delta\rho = 4{,}8 \cdot 10^{-7}$ ом·см ([8]). Полученное увеличение удельного сопротивления очень близко также к значению, даваемому расчетом ([6]).

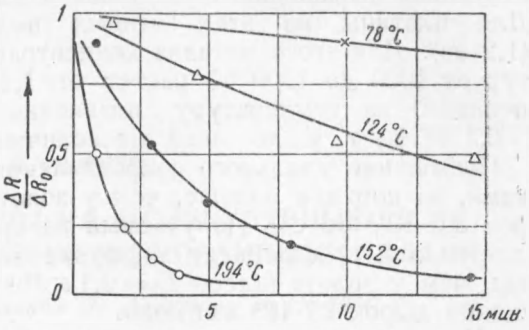


Рис. 3. Золото. Изотермы уменьшения «закаленного» (ΔR_0) сопротивления со временем

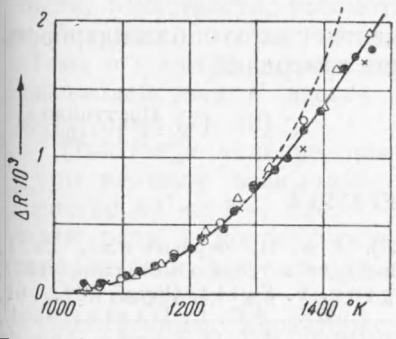


Рис. 4. Платина. ΔR — увеличение остаточного сопротивления ($R_{4{,}2°}/R_{комн}$) с ростом температуры нагрева перед закалкой. Различные обозначения точек соответствуют разным сериям измерений

Рассмотрение кривых рис. 3 позволяет сделать вывод о большой величине коэффициента диффузии дырок в золоте. Действительно, заметное уменьшение добавки сопротивления у закаленного образца наблюдается даже при отжиге при 78 °С — при этой температуре «закаленное» сопротивление уменьшается приблизительно в 2 раза за час, отжиг при 194 °С почти полностью удаляет дырки за несколько минут. Из хода кривых рис. 3 можно, пользуясь решением диффузионной задачи для цилиндра ([9]), получить выражение для коэффициента диффузии дырок в золоте:

$$D = 2{,}4 \cdot 10^{-2}\, e^{-12 \cdot 10^3/RT}\ \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$$

со сравнительно очень малым значением энергии активации движения дырок $12 \cdot 10^3$ кал/моль ($\sim 0{,}5$ эв).

С полученными в настоящей работе результатами удовлетворительно согласуются имеющиеся пока единственные (и весьма приблизительные) данные измерений такого рода на золоте ([10]).

Платина. Измерения, подобные проведенным на золоте, проделаны на платине. Здесь также наблюдается значительный эффект закалки дырок. Как видно из кривой рис. 4, явление протекает у платины подобно тому, как это было у золота. При повышении температуры нагрева до 1500 °К остаточное сопротивление закаленной проволоки

увеличивается в 2 раза. Как и в случае золота, здесь кривая нарастания эффекта—экспонента до температур, при которых еще достаточна скорость охлаждения проволоки. Экспоненциальная кривая, соответствующая выражению $e^{-Q/RT}$, как и для золота, проведена пунктиром. Для платины из этих данных получается $Q = 27{,}2 \cdot 10^3$ кал/моль (1,2 эв). Для этого металла концентрация дырок в интервале температур от 1000 до 1300 °К растет от $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ до $2{,}7 \cdot 10^{-5}$. При экстраполяции на температуру плавления концентрация возрастает до ~0,1 ат.%, т. е. до такой же величины, как и у золота.

Повышение удельного сопротивления у платины, вызываемое дырками, на порядок больше, чем у золота, и составляет на 1 ат. % дырок $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ ом·см. Получаемый из кривых, подобных кривым рис. 3 для золота, коэффициент диффузии дырок у платины значительно меньше, чем у золота (здесь $D = 0{,}1\, e^{-25 \cdot 10^3/RT}$); энергия активации перемещения дырок $25 \cdot 10^3$ кал/моль.

Как у золота, так и у платины полученные значения теплот образования дырок значительно меньше (почти в 4 раза) теплоты испарения этих элементов. Особенно мало полученное в этих измерениях значение энергии активации перемещения дырок. Возможно, это обстоятельство связано с соединением одиночных дырок в пары, обладающие меньшим значением как энергии образования, так и энергии активации перемещения ([11]).

Авторы пользуются случаем принести свою благодарность А. И. Судовцову за помощь в налаживании измерений.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
1 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Ф. Иоффе, Ann. de Phys., **72**, 481 (1923). [2] Я. И. Френкель, Zs. f. Phys., **35**, 652 (1926). [3] Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1947; Статистическая физика, 1947. [4] H. B. Huntington, F. Seitz, Phys. Rev., **61**, 315 (1942). [5] H. B. Huntington, ibid., **61**, 325 (1942). [6] D. L. Dexter, ibid., **87**, 768 (1952). [7] P. Jongenburger, ibid., **90**, 710 (1953). [8] J. O. Linde, Ann. de Phys., **15**, 219 (1932). [9] Г. Г. Гринберг, ЖЭТФ, **1**, 245 (1931). [10] J. W. Kauffman, J. S. Koehler, Phys. Rev., **88**, 149 (1952). [11] J. H. Bartlett, G. J. Diens, ibid., **89**, 848 (1953).