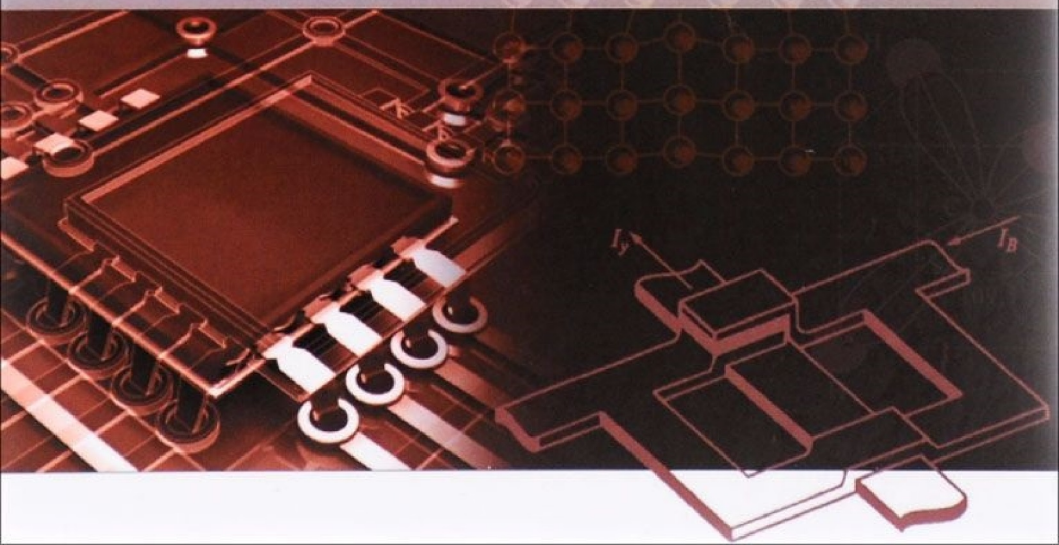
В. С. Сорокин, Б. Л. Антипов, Н. П. Лазарева

МАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

- ПРОВОДНИКИ
- ПОЛУПРОВОДНИКИ
- ДИЭЛЕКТРИКИ



В. С. СОРОКИН,
Б. Л. АНТИПОВ,
Н. П. ЛАЗАРЕВА

МАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ПРОВОДНИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ

Издание второе, исправленное

РЕКОМЕНДОВАНО
УМО вузов РФ по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по направлению «Электроника и наноэлектроника» и «Конструирование и технология электронных средств»

ЛАНЬ®
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2015

ББК 31.232я73
С 65

Сорокин В. С., Антипов Б. Л., Лазарева Н. П.

С 65 Материалы и элементы электронной техники. Проводники, полупроводники, диэлектрики: Учебник. — Т. 1. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 448 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2003-2

Рассмотрены физические процессы и явления, протекающие в проводниках, полупроводниках и диэлектриках. Выявлены основные закономерности изменения свойств в зависимости от состава веществ и внешних возмущающих факторов. Проведен анализ электрических и магнитных свойств материалов в тесной взаимосвязи с их внутренним строением и практическим применением в приборах и устройствах электронной техники. Значительное внимание уделено новым материалам электроники: высокотемпературным сверхпроводникам, полупроводниковым твердым растворам и сверхрешеткам на их основе, фуллеренам и углеродным нанотрубкам, аморфным полупроводниковым материалам и металлическим сплавам.

Для студентов вузов, обучающихся по направлениям «Электроника и наноэлектроника» и «Конструирование и технология электронных средств».

ББК 31.232я73

Рецензенты:
Ю. Е. КАЛИНИН — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики твердого тела Воронежского государственного технического университета;
С. А. НЕМОВ — доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной физики и оптики твердого тела Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2015
© Коллектив авторов, 2015
© Издательство «Лань», художественное оформление, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Само название дисциплины «Материалы и элементы электронной техники» обусловливает деление книги на две относительно самостоятельные части: материалы и элементы, при этом явный приоритет в распределении объема (10 из 15 глав) отдается материалам, поскольку последние являются ключевым звеном в цепи научно-технического прогресса, определяющим успех многих инженерных решений при создании сложнейшей электронной аппаратуры. Всегда создание новых материалов и открытие в них новых физических эффектов и явлений приводило к созданию новых приборов и устройств, в которых использовались эти явления.

С учетом общепринятой классификации материалов в первом томе учебника выделяются разделы, посвященные классам проводниковых, полупроводниковых и диэлектрических материалов. Им предшествует вводная глава, направленная в основном на изучение видов химической связи, особенностей строения различных материалов и энергетического спектра электронных состояний как в отдельных атомах, так и в веществах с регулярной кристаллической решеткой. Особое внимание к кристаллическим веществам обусловлено их определяющей ролью на современном этапе развития электроники.

Принятая в учебнике последовательность изучения различных классов материалов, по мнению авторов, позволяет лучше выстроить систему логических связей, введение и обоснование новых понятий, терминов и определений. Знакомство с каждым новым классом материалов начинается с раскрытия физической сущности процессов и явлений, происходящих в веществах под действием внешнего поля, а затем на базе сформированного физического фундамента проводится анализ характерных свойств материалов и рассматриваются наиболее важные области их практического применения в приборах и устройствах электронной техники. Без предварительного изложения физики явлений невозможно научить будущего инженера адекватно оценивать свойства материалов и правильно применять их в конкретных условиях эксплуатации.

Во втором томе учебника рассматриваются активные диэлектрики, магнитные материалы и элементы электронной техники:

резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности, а также соединительные и коммутационные элементы. Необходимо отметить, что в учебной литературе по электронике перечисленным пассивным элементам уделено неоправданно малое внимание. Издание предлагаемого учебника позволит в большей степени заполнить существующую нишу.

В учебнике большое внимание уделено рассмотрению контактных свойств металлов, оптических свойств полупроводников, явлений пробоя в различных диэлектриках, анализу свойств кремния, соединений $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, изовалентных твердых растворов на их основе. В большом объеме представлены сведения по стеклам, керамике, активным диэлектрикам и магнитотвердым материалам. В отдельный подраздел выделены оптически активные среды. С учетом достижений последних лет в учебник включены разделы, посвященные материалам высокотемпературной сверхпроводимости, фуллеренам, аморфным металлическим сплавам, гидрогенизированному аморфному кремнию, полупроводниковым сверхрешеткам и др.

Авторский коллектив приносит искреннюю благодарность проф. Г. Ф. Глинскому за ценные советы и консультации по некоторым вопросам физики твердого тела.

ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН

A — молярная (атомная) масса; массовое число элементов; обменный интеграл

a — период кристаллической решетки; расстояние между атомами; ускорение; поляризационная константа; ширина канавки

a_0 — боровский радиус

B — магнитная индукция

C — емкость; молярная теплоемкость

$C_{ном}$ — номинальная емкость конденсатора

C_V — константа Верде

c — скорость света в вакууме; удельная объемная теплоемкость

$c_{уд}$ — удельная емкость конденсатора

D — электрическая индукция; коэффициент диффузии

d — плотность; пьезомодуль; ширина; диаметр

E — напряженность электрического поля

$E_{кр}$ — критическая напряженность электрического поля

$E_{пр}$ — электрическая прочность материала

E_c — коэрцитивная сила в сегнетоэлектриках

e — заряд электрона; мгновенное значение ЭДС

$e_т$ — ЭДС теплового шума

F — сила; функция распределения частиц; вероятность события; вероятность безотказной работы

F_L — сила Лоренца

f — частота

G — коэффициент энергетической чувствительности термистора

g — скорость генерации носителей заряда

g_o — скорость оптической генерации носителей заряда

H — напряженность магнитного поля

$H_{св}$ — критическая напряженность магнитного поля для сверхпроводников

H_c — коэрцитивная сила в магнитных материалах

h — постоянная Планка; толщина

I — сила тока; интенсивность света

$I_{св}$ — критическая сила тока для сверхпроводников

$I_{ут}$ — ток утечки

$I_ф$ — плотность потока фотонов; фототок

i — мгновенное значение тока

J — плотность тока

J_m — намагниченность вещества

K — константа магнитной анизотропии; координационное число
$K_р$ — коэффициент реверсивной нелинейности
$K_{эф}$ — коэффициент эффективной нелинейности
K_B — коэффициент магнитной чувствительности магниторезистора
k — постоянная Больцмана; волновое число
$k_{упр}$ — коэффициент упругой связи
k_m — магнитная восприимчивость
L — индуктивность; длина; орбитальный момент количества движения
$L_{ном}$ — номинальная индуктивность катушки
L_D — диффузионная длина носителей заряда
L_0 — число Лоренца
l — длина; расстояние; азимутальное квантовое число
$\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега электронов
M — магнитный момент
m — масса; магнитное квантовое число
m_n — эффективная масса электрона
m_p — эффективная масса дырки
m_0 — масса свободного электрона
N — число частиц; концентрация примесей; эффективная плотность состояний; число витков
N_0 — число Авогадро
n — концентрация электронов; показатель преломления; главное квантовое число; степень полимеризации; коэффициент трансформации
n_0 — равновесная концентрация электронов
n_i — собственная концентрация носителей заряда
P — поляризованность; концентрация примесей; мощность; импульс (количество движения)
$P_а$ — активная мощность
$P_д$ — диэлектрические потери
$P_г$ — потери на гистерезис
$P_{в.т}$ — потери на вихревые токи
$P_{ном}$ — номинальная мощность элемента
$P_р$ — реактивная мощность
$P_{сп}$ — спонтанная поляризованность
P_s — поляризованность насыщения
p — концентрация дырок; электрический (дипольный) момент; давление; пироэлектрический коэффициент
p_0 — равновесная концентрация дырок
$p_{уд}$ — удельная мощность рассеяния (удельные потери)
Q — электрический заряд; добротность
q — элементарный электрический заряд; уровень качества
$q_{уд}$ — удельный заряд конденсатора
R — активное сопротивление; универсальная газовая постоянная; коэффициент отражения
$R_{из}$ — сопротивление изоляции
$R_к$ — контактное сопротивление
$R_{ном}$ — номинальное сопротивление резистора
$R_с$ — критическая скорость охлаждения
R_S — поверхностное сопротивление

$R_{\square}$ — сопротивление квадрата поверхности
r — активное сопротивление; скорость рекомбинации; радиус; расстояние; электрооптические коэффициенты
S — площадь; сечение рассеяния носителей заряда
s — спиновое квантовое число
T — температура
$T_{К}$ — температура Кюри
$T_{кр}$ — температура кристаллизации
$T_{пл}$ — температура плавления
$T_{с}$ — температура стеклования
$T_{св}$ — критическая температура перехода в состояние сверхпроводимости
t — время; шаг спирали
U — разность потенциалов; электрическое напряжение
$U_{ном}$ — номинальное напряжение элемента
$U_{пр}$ — напряжение пробоя
$U_{\lambda/2}$ — полуволновое напряжение
u — скорость теплового движения частиц; мгновенное значение напряжения
V — объем
v — скорость дрейфа; скорость движения электрона по орбите; скорость движения доменных границ
$v_{зв}$ — скорость движения звуковой волны
w — число витков
x — мольная (атомная) доля компонента
x_C — емкостное сопротивление элемента
x_L — индуктивное сопротивление элемента
Z — полное сопротивление (импеданс) цепи (элемента); относительный заряд ядра
α — показатель оптического поглощения; температурный коэффициент; коэффициент удельной термоЭДС; поляризуемость атомов (молекул); температурный коэффициент потерь
$\alpha_{и}$ — коэффициент ударной ионизации
β — коэффициент импульса; коэффициент нелинейности вольт-амперной характеристики
γ — удельная проводимость
Δ — глубина проникновения электромагнитного поля в материал
Δa — амплитуда тепловых колебаний атомов
ΔH_{-} — ширина линии ферромагнитного резонанса
Δn — избыточная концентрация электронов
Δp — избыточная концентрация дырок
$\Delta\gamma$ — фотопроводимость
$\Delta Э$ — ширина запрещенной зоны
$\Delta Э_{а}$ — энергия ионизации акцепторов
$\Delta Э_{в}$ — разрыв валентной зоны
$\Delta Э_{д}$ — энергия ионизации доноров
$\Delta Э_{с}$ — разрыв зоны проводимости
$2\Delta Э_{св}$ — энергетическая щель в сверхпроводниках
δ — угол диэлектрических потерь; толщина; относительная деформация
δ_{m} — угол магнитных потерь

ε — относительная диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon_р$ — реверсивная диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon_{эф}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость
ε_0 — электрическая постоянная
$\tilde{\varepsilon}$ — комплексная диэлектрическая проницаемость
ε'' — коэффициент диэлектрических потерь
η — квантовый выход; коэффициент выпуклости кривой размагничивания; коэффициент полезного действия, КПД
θ — объемная доля; характеристическая температура
$\theta_Д$ — температура Дебая
θ_F — угол фарадеевского вращения
θ_p — парамагнитная точка Кюри
Λ — длина звуковой волны
λ — длина волны; интенсивность отказов
$\lambda_т$ — удельная теплопроводность
λ_s — константа магнитострикции
μ — относительная магнитная проницаемость; подвижность носителей заряда
$\mu_Б$ — магнетон Бора
$\mu_{нач}$ — начальная магнитная проницаемость
$\mu_{рев}$ — реверсивная магнитная проницаемость
μ_n — подвижность электронов
μ_p — подвижность дырок
μ_0 — магнитная постоянная
$\tilde{\mu}$ — комплексная магнитная проницаемость
μ'' — вязкая магнитная проницаемость
ν — частота
Π — периметр
ρ — удельное сопротивление
ρ_S — удельное поверхностное сопротивление
ρ_V — удельное объемное сопротивление
σ — механическое напряжение; коэффициент теплопередачи; электропроводность
τ — время релаксации; время жизни неравновесных носителей заряда; характеристическое время
τ_n — время жизни электронов
τ_p — время жизни дырок
τ_0 — время свободного пробега электронов
Φ — магнитный поток; работа выхода электронов
Φ_0 — квант магнитного потока (флюксоид)
φ — потенциал; угол сдвига фаз; угловое перемещение контакта
ψ — магнитооптическая добротность; угол фазового запаздывания
χ — диэлектрическая восприимчивость; электронное сродство; электроотрицательность
ω — угловая частота
Э — энергия
$Э_к$ — энергия магнитной кристаллографической анизотропии
$Э_d$ — удельная энергия в зазоре магнита
$Э_F$ — энергия (уровень) Ферми

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития общества характеризуется все более возрастающим проникновением электроники во все сферы жизни и деятельности человека. Достижения в области электроники в значительной мере способствуют успешному решению сложнейших научно-технических проблем, повышению эффективности научных исследований, созданию новых видов машин и оборудования. Только благодаря качественным преобразованиям электронных средств стало возможным решение проблемы глобальной информатизации человеческого бытия, т.е. массовое производство компьютеров, повсеместное использование информационных технологий и управляющих систем, а также сетей на их основе.

Важной составляющей информатизации стали телекоммуникации, т.е. технические средства для локальной, региональной или всемирной передачи информации. Наряду с давно существующими радиосвязью и телевидением появились компьютерные системы активного массового обмена информацией. Среди таких систем наибольшую известность и признание получила всемирная сеть Интернет.

Дискретный (цифровой) принцип представления информации, принятый в информационных технологиях, широко внедряется в бытовую электронику (цифровые телевизоры, видеокамеры, фотоаппараты и т.п.), обеспечивающую многие жизненные потребности человека. Радикально изменилась промышленная и транспортная электроника, появились автономные системы навигации, а также системы управления подвижными объектами и технологическими процессами. Стремительно развиваются научное и медицинское приборостроение, техника военного и космического назначений.

Основными проблемами в развитии всех направлений электроники продолжают оставаться дальнейшая миниатюризация изделий, повышение их быстродействия, уменьшение энергопотребления, повышение качества и надежности электронного оборудования, снижение стоимости. Все эти проблемы наиболее эффективно решаются в рамках микроэлектроники, которая за последние 40 лет прошла путь от простейших гибридных до моно-

литных ультрабольших интегральных схем, содержащих до 10^9 элементов. Здесь важно отметить, что микроминиатюризация не является целью микроэлектроники, а в действительности представляет собой единственную возможность создания сложной эффективно действующей электронной аппаратуры, содержащей большое число элементов.

Характерной особенностью технологии изготовления интегральных схем (ИС) является использование определенной последовательности групповых методов, разрешающая способность которых обусловливает предельные возможности интеграции элементов в схеме. Сложность и прецизионность таких процессов диктует исключение участия человека во всех важнейших стадиях проектирования и производства изделий, где он может стать источником случайных ошибок и вносимых загрязнений. В настоящее время на повестке дня стоит вопрос о создании электронных систем искусственного интеллекта и ЭВМ высокого уровня сложности, предназначенных для решения глобальных задач: прогнозирования погоды, предсказания земных катаклизмов, экологического мониторинга, рационального использования ресурсов планеты, расчета космических систем и др. Использование таких систем означает переход от обработки больших массивов информации к производству и восприятию новых знаний.

Среди стремительно развивающихся направлений электроники следует особо выделить оптоэлектронику. Последняя объединяет широкий класс функциональных электронных устройств, у которых в тракте передачи сигналов имеется оптическое звено. Оптическая связь характеризуется высокой информационной емкостью, помехозащищенностью, однонаправленностью, а также высокой избирательностью. Благодаря этому с помощью оптического канала связи можно концентрированно и с малыми потерями передавать электромагнитную энергию на большие расстояния в заданную область пространства. Использование оптического звена обеспечивает полную гальваническую развязку управляющих цепей от исполнительных при сохранении сильной функциональной связи между ними. Новый этап в развитии оптоэлектроники связан с освоением технологических приемов формирования полупроводниковых сверхрешеток и гетероструктур с квантово-размерными эффектами.

Развитие электроники оказало значительное влияние на состояние энергетики. В настоящее время кремниевые приборы силовой электроники находят массовое применение в энергоемких металлургических и химических производствах, на транспорте, в системах электропривода и энергопитания, а также при передаче электроэнергии на большие расстояния. С каждым годом расширяется номенклатура таких приборов. К мощным диодам и тиристорам добавилась широкая гамма мощных транзисторов и разно-

образных силовых интегральных схем. Оценки специалистов показывают, что оптимальное насыщение энергетики средствами полупроводниковой силовой электроники позволит сэкономить не менее 10 % всей производимой в мире электроэнергии.

Материальным воплощением любой идеи электроники являются изделия и устройства электронной техники. Любой такой прибор или устройство состоит из элементов, т. е. отдельных деталей, выполняющих определенные функции по отношению к электрическому сигналу или энергии. В аппаратуре отдельные элементы конструктивно и электрически объединены друг с другом в единый узел в соответствии с принципиальной электрической схемой, на которой каждый тип элемента имеет условное схемное изображение.

Различают пассивные и активные элементы электронной техники. *Пассивные элементы* служат для перераспределения токов, напряжений и энергии между отдельными участками электрических цепей. К ним относятся разного рода резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности, а также соединительные и коммутационные элементы.

Активные элементы предназначены, прежде всего, для преобразования электрических сигналов или энергии. В качестве активных элементов применяются различные электронные лампы, кинескопы, умножители тока, фотоэлементы, полупроводниковые диоды, транзисторы, оптоэлектронные приборы, пьезоэлементы, ячейки сегнетоэлектрической и магнитной памяти, сверхпроводящие криотроны, пироэлектрические преобразователи, электреты, жидкокристаллические индикаторы, сенсорные элементы и др.

Многие элементы твердотельной электроники могут быть изготовлены как в *дискретном*, так и в *интегральном* исполнении. Дискретные элементы фактически можно рассматривать как компоненты электронной аппаратуры. Наиболее распространенными из таких компонентов являются интегральные микросхемы, относящиеся к изделиям микроэлектроники. Например, пленочные ИС содержат, как правило, только пассивные элементы и представляют собой чаще всего пленочные *RC*-электрические цепи, используемые в качестве фильтров и резистивных делителей напряжения.

В монолитных полупроводниковых ИС все активные и пассивные элементы формируют в тонком (5... 10 мкм) приповерхностном слое полупроводниковой пластины. Наиболее часто в качестве активных элементов в таких ИС используются планарные биполярные транзисторы и униполярные транзисторы со структурой металл — диэлектрик — полупроводник (МДП).

Электрические и эксплуатационные параметры элементов электронной техники и аппаратуры в целом во многом определяются

свойствами материалов, из которых они изготовлены. Главная особенность материалов, используемых в электронике, заключается в том, что их электрические свойства очень чувствительны к природе химической связи, к атомной и электронной структурам, наличию примесей и структурных дефектов, однородности их распределения вплоть до очень локальных объемов. Роль материалов в электронике велика, как ни в какой другой области техники. Не случайно, что именно материалы часто используются в качестве классификационного признака при определении многих важных направлений электроники. В этой связи можно назвать полупроводниковую электронику, диэлектрическую электронику, магнитоэлектронику, сверхпроводящую электронику, пьезотехнику и др.

Изучение физической природы свойств материалов, поиск принципиальных путей управления этими свойствами, а также оптимизация состава и структуры материалов в целях достижения наилучшего сочетания свойств составляют научную сущность любого материаловедения, в том числе и электронного.

Глава 1
ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Материалы, используемые в электронной технике (МЭТ), можно подразделить на функциональные и конструкционные. Под *функциональными* МЭТ следует понимать материалы, которые обеспечивают реализацию определенных функций в элементах электронной аппаратуры. При использовании таких материалов в приборах и устройствах электроники, в первую очередь, принимаются во внимание их электрические свойства. В качестве примеров функциональных МЭТ можно назвать резистивные, конденсаторные и электроизоляционные материалы, высокопроводящие и сверхпроводящие вещества, материалы для хранения и записи информации, материалы с нелинейными электрическими свойствами, материалы для активных элементов полупроводниковой электроники, таких как диоды, транзисторы, лазеры, фотодетекторы и др.

Конструкционными называются материалы, предназначенные для изготовления корпусов и деталей различных приборов и устройств электронной техники. Как правило, эти материалы выполняют вспомогательные функции, причем корпуса приборов и детали конструкций характеризуются большим разнообразием форм и размеров. К ним предъявляются прежде всего жесткие эксплуатационные, технологические и экономические требования.

По реакции на внешнее электрическое поле функциональные МЭТ принято подразделять на проводники, полупроводники и диэлектрики. Объективным критерием, по которому определяют принадлежность материала к той или иной группе, является *удельное электрическое сопротивление* ρ в нормальных условиях эксплуатации. Формально к проводникам относятся материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а к диэлектрикам — материалы, у которых $\rho > 10^{8}$ Ом·м. При этом важно иметь в виду, что удельное сопротивление хороших проводников электрического тока может составлять всего лишь 10^{-8} Ом·м, а у лучших диэлектриков оно превосходит значения 10^{16} Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в очень широких пределах — от 10^{-5} до 10^{8} Ом·м.

На практике многие материалы часто подвергаются одновременному воздействию как электрического, так и магнитного полей. По поведению в магнитном поле функциональные МЭТ классифицируются на слабомагнитные и сильномагнитные вещества (рис. 1.1). Последние иногда называют магнетиками. Подавляющее большинство функциональных материалов электроники относится к слабомагнитным веществам. Среди магнетиков также можно выделить вещества, хорошо проводящие электрический ток, наряду с материалами, совсем непроводящими. В зависимости от удельной проводимости различным оказывается частотный диапазон использования магнетиков.

Хорошими проводниками электрического тока являются металлы. Из 105 химических элементов лишь 24 являются неметаллами, причем 12 элементов могут проявлять полупроводниковые свойства. Но кроме элементарных веществ существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций, проявляющих свойства проводников, полупроводников или диэлектриков. Резкую границу между значениями удельного сопротивления материалов, относящимся к различным классификационным группам, провести достаточно сложно. Указанные ранее критерии в значительной мере условны. Одни и те же вещества в разных ситуациях могут проявлять различные электрические свойства. Например, проводимость полупроводников сильно зависит от содержания примесей, типа и концентрации структурных дефектов. Поэтому чи-

Рис. 1.1. Классификация материалов электронной техники

стые кристаллы алмаза являются прекрасными диэлектриками с весьма высоким удельным сопротивлением. Но при введении в такие кристаллы определенных примесей они приобретают полупроводниковые свойства.

Многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников. Качественное различие между материалами состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков — возбужденным.

Развитие радиотехники потребовало создания диэлектриков, в которых специфические высокочастотные свойства сочетаются с необходимыми теплофизическими и физико-механическими характеристиками, а также с высоким удельным сопротивлением. Такие материалы получили название высокочастотных диэлектриков. Кроме того, в зависимости от функций, выполняемых диэлектриками в электронной аппаратуре, они подразделяются на активные и пассивные материалы. С помощью активных диэлектриков осуществляется преобразование различных сигналов и управление параметрами электрических цепей. К пассивным относятся электроизоляционные и конденсаторные материалы.

Круг конструкционных материалов, применяемых в электронике, также достаточно широк. Эти материалы можно классифицировать по разным признакам. В частности, их принято подразделять на конструкционные материалы общего назначения (универсальные) и конструкционные материалы со специальными свойствами (специализированные). На рис. 1.1 приведена одна из возможных классификаций конструкционных МЭТ по составу и особенностям технологического цикла.

Основные эксплуатационные требования к конструкционным материалам сводятся к достижению высокой конструкционной прочности изготовляемых деталей и узлов, а также обеспечению устойчивого иммунитета к воздействию внешней среды. Под конструкционной прочностью понимают комплекс механических свойств, гарантирующих надежную и длительную эксплуатацию материала в заданных условиях.

1.2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Имеются многочисленные и убедительные доказательства, что атомы любого вещества состоят из положительно заряженного ядра и окружающих его электронов. В свою очередь, ядро состоит из протонов и нейтронов. Нейтроны являются нейтральными частицами, поэтому заряд ядра определяется числом содержащихся в нем протонов. Масса электрона в 1 836 раз меньше массы протона

и нейтрона. Это означает, что практически вся масса атома сосредоточена в ядре. Вместе с тем размер ядра очень мал и сопоставим с размером электрона. Если ядро представить в виде шарика, то его радиус, м, можно довольно точно оценить по формуле

$$r = 1{,}3 \cdot 10^{-15} A^{1/3},$$

где A — массовое число элемента, т. е. суммарное число нуклонов в ядре.

Электроны заполняют оболочки атома, компенсируя положительный заряд протонов. Атом в целом является нейтральным образованием. Число электронов и протонов в атоме определяется порядковым номером химического элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

В простейшей планетарной модели атома, предложенной Э. Резерфордом, электроны вращаются по круговым орбитам относительно ядра (рис. 1.2, *а*). Условию сохранения радиуса r орбиты отвечает равновесие между центробежной силой, отбрасывающей электрон от ядра, и силой кулоновского притяжения:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}, \qquad (1.1)$$

где m — масса электрона; v — скорость движения электрона по орбите; Z — атомный номер; e — заряд электрона; Ze — заряд ядра; ε_0 — электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Полная энергия электрона Э в атоме складывается из кинетической энергии движения по орбите $Э_к$ и потенциальной энергии $Э_п$, обусловленной полем протонов:

$$Э = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (1.2)$$

Характерная особенность потенциальной кривой $Э_п(r)$ заключается в сильном увеличении ее крутизны по мере уменьшения r. Совместное решение формул (1.1) и (1.2) позволяет показать, что при движении электрона в поле центральных сил полная и кинетическая энергии одинаковы по величине, но противоположны по знаку, причем каждая из них равна половине потенциальной энергии.

Основной недостаток планетарной модели Резерфорда заключается в ее противоречивости. С ее помощью не удалось объяснить стабильность атомной структуры. Согласно законам классической электродинамики периодическое движение электрона с центростремительным ускорением должно сопровождаться излучением электромагнитных волн, причем частота этого

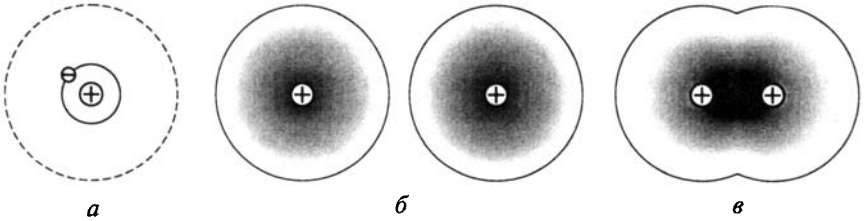


Рис. 1.2. Структура атома и молекулы водорода:

а — простейшая планетарная модель атома водорода (пунктиром показана разрешенная орбита электрона в возбужденном состоянии); *б*, *в* — квантово-механическая модель электронной структуры двух уединенных атомов водорода и молекулы водорода соответственно

монохроматического излучения должна соответствовать частоте вращения. Результатом излучения должно быть уменьшение энергии электрона и превращение круговой траектории движения в спираль. Конечным итогом такого процесса является падение электрона на ядро.

Чтобы устранить противоречия планетарной модели, Н. Бор постулировал квантовые условия для движения электронов в атоме. В соответствии с постулатом Бора стабильны только такие круговые орбиты, для которых момент количества движения оказывается кратным постоянной Планка:

$$mvr = n\hbar,$$

где n — главное квантовое число, $n = 1, 2, 3, \ldots$; $\hbar = h/(2\pi)$ — постоянная Планка; $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Исходя из этого условия, легко определить те энергетические уровни и радиусы стационарных орбит, которые может иметь электрон в атоме:

$$Э = \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2}; \; r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi mZe^2}n^2. \qquad (1.3)$$

Из формулы (1.3) следует, что энергия электронов в атомах должна быть квантованной, т. е. электроны могут занимать лишь вполне определенные энергетические уровни, находясь на которых они не излучают и не поглощают энергии. Все процессы излучения и поглощения энергии атомом связаны с переходами электронов с одного разрешенного уровня на другой, с одной стационарной орбиты на другую. Дискретный характер энергетических состояний электронов в атомах подтверждается многочисленными экспериментами по изучению спектров излучения и поглощения света различными газами, находящимися в атомарном состоянии.

Вследствие ступенчатых переходов электронов с уровня на уровень оптические спектры уединенных атомов оказываются линейчатыми, т. е. представляют собой набор узких спектральных линий. Фактически каждый такой спектр является «паспортом» атомов, с помощью которого можно отличить один химический элемент от другого. На этом принципе основано определение состава веществ методом эмиссионной оптической спектроскопии.

На рис. 1.3 в качестве примера приведена схема энергетических уровней атома водорода. Положение уровней на энергетической шкале дополнено их спектроскопическими обозначениями. Заселенность третьего энергетического уровня соответствует возбужденному состоянию атома. Возвращение электрона в основное состояние может произойти либо одним скачком, либо путем последовательных переходов с задержкой на промежуточных уровнях (оба случая показаны на рис. 1.3). При переходах излучаются фотоны с энергией, определяемой разностью в положении соответствующих уровней.

По мере возрастания главного квантового числа n увеличивается плотность расположения уровней на энергетической шкале. Соответственно уменьшается дискретность энергии и поведение электрона приближается к классическому. Значение $n = \infty$ определяет границу между сплошными и дискретными состояниями. Переход электрона в область состояний со сплошным энергетическим спектром означает его отрыв от атома с некоторой кинетической энергией, т. е. ионизацию атома. Энергия ионизации определяется глубиной залегания основного состояния относительно сплошного спектра. Как видно из рис. 1.3, для атома водорода $Э_1 = -13{,}6$ эВ. Этому состоянию соответствует радиус электронной орбиты $a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-10}$ м, который в физике принято называть *боровским радиусом.*

Открытие волновых свойств у элементарных частиц и создание квантовой механики повлекли за собой изменение представлений о движении электронов. При квантово-механическом описании

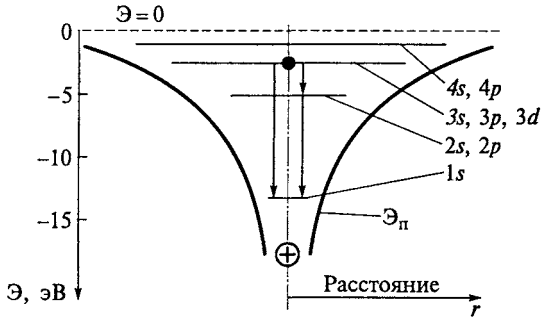


Рис. 1.3. Энергетические уровни атома водорода

поведения электрона в атоме оперируют с отрицательным зарядом, диффузно распределенным в пространстве, т.е. «размазанным» вокруг ядра, как показано на рис. 1.2, *б*. Понятие орбиты заменяется в квантовой механике волновой функцией стационарного состояния. Квадрат модуля волновой функции определяет усредненную по времени вероятность обнаружения частицы в различных точках пространства. Исходя из волновой природы микрочастиц можно непосредственно придти к выводу о дискретности энергетического спектра электронов в атомах без каких-либо дополнительных постулатов и условий. В частности, решение уравнения Шредингера для движения электрона в центральном поле приводит к тем же собственным значениям энергии электронов в атоме водорода, какие были получены на основе постулатов Бора (см. формулу (1.3)). Учитывая волновые свойства частиц при оценке стабильности электронных состояний в атомах, постулат Бора можно переформулировать следующим образом: *в атоме разрешенными являются лишь те электронные орбиты, на длине которых укладывается целое число длин волн де Бройля* ($\lambda = h/(mv)$).

Заселение электронных состояний в атомах начинается с самых низких энергетических уровней, затем заполняются более высокие, а верхние уровни остаются свободными и соответствуют возбужденному состоянию атома. В квантовой теории атома каждое электронное состояние описывается набором четырех квантовых чисел. Как уже отмечалось, главное квантовое число n определяет энергию электрона. Совокупность электронов, обладающих одинаковым значением главного квантового числа, называют электронной оболочкой. Состояниям с квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ присвоены буквенные обозначения K, L, M, N, O, P, Q. В свою очередь, оболочки подразделяются на подоболочки, отличающиеся значением азимутального квантового числа l. Последнее определяет орбитальный (вращательный) момент количества движения электрона в соответствии с формулой

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Квантовое число l может принимать одно из следующих значений:

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ (n-1).$$

В атомной физике применяются заимствованные из спектроскопии буквенные обозначения квантовых состояний с различными l:

l	0	1	2	3	4	5
Состояние	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

В спектроскопических обозначениях электронных состояний в атоме первая цифра всегда указывает главное квантовое число.

Поскольку азимутальное число l всегда меньше n, возможна следующая последовательность состояний электронов:

$$1s,\ 2s,\ 2p,\ 3s,\ 3p,\ 3d,\ 4s,\ 4p,\ 4d,\ 4f \text{ и т.д.}$$

Если атом находится в магнитном поле, направление которого совпадает с осью Z, то проекция момента количества движения на эту ось L_Z тоже принимает дискретные значения, характеризуемые магнитным квантовым числом m:

$$L_Z = \hbar m.$$

Поскольку проекция не может быть больше величины самого момента L, должно выполняться условие $|m| \le l$, т.е. магнитное квантовое число может принимать значения 0, ±1, ±2, ±3, ... $\pm l$.

Наряду с азимутальным вращением электрон вращается вокруг собственной оси. Представление электрона в виде волчка безусловно является огрубленным, но оно позволяет наиболее доступным способом интерпретировать смысл четвертого квантового числа. Собственный момент количества движения электрона L_S и его проекция L_{SZ} на заданное направление Z также оказываются квантованными величинами. Проекция спина может принимать значения, отличающиеся друг от друга на величину постоянной Планка:

$$L_{SZ} = \hbar s,$$

где s — спиновое квантовое число, $s = \pm 1/2$.

Число электронов z в каждой полностью заполненной оболочке определяется выражением

$$z = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2.$$

Для полностью заполненной оболочки характерно равенство суммарного орбитального и суммарного спинового моментов.

Поведение частиц с полуцелым спиновым квантовым числом, какими являются электроны, подчиняется *принципу Паули* (правило запрета). Согласно этому принципу в атоме (или в какой-либо другой квантовой системе) не может быть даже двух электронов, обладающих одинаковой совокупностью четырех квантовых чисел. Иными словами, в одном энергетическом состоянии может находиться только один электрон. В общем случае на энергетическом уровне могут находиться два электрона, но эти электроны будут различаться направлением проекции спинового момента. Принцип Паули дает объяснение периодической повторяемости свойств атомов, относящихся к различным химическим элементам.

Химические свойства атомов определяются в первую очередь числом электронов внешней оболочки и энергией их связи с ато-

мом. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называются *валентными.*

1.3. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Если при уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, то между атомами возникает сила притяжения. Устойчивая структура образуется в том случае, когда силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. При этом силы притяжения препятствуют удалению частиц друг от друга, а силы отталкивания противодействуют их слиянию. Притяжение между частицами сопровождается уменьшением потенциальной энергии притяжения системы $Э_{пр}$. При малых расстояниях преобладают силы отталкивания между одноименными зарядами соседних атомов. Силы отталкивания, обусловленные взаимодействием ядер, играют основную роль при сближении легких атомов, ядра которых сравнительно слабо экранированы электронными оболочками. Во всех других случаях преобладает отталкивание электронов соседних атомов, причем природа этого отталкивания связана не столько с кулоновским взаимодействием, сколько с принципом запрета Паули. Действительно, перекрытие электронных облаков двух близко расположенных атомов приведет к тому, что число электронов в каждой из взаимодействующих оболочек превысит допустимую квоту, определяемую принципом Паули. Поэтому такой процесс может происходить в том случае, если избыточные электроны займут свободные состояния с более высокой энергией. В результате увеличивается полная энергия системы, что эквивалентно появлению сил отталкивания.

За нулевой уровень отсчета потенциальной энергии принимают уединенное состояние атомов, когда они бесконечно удалены друг от друга. В этом случае при сближении атомов потенциальная энергия отталкивания $Э_{от}$ оказывается положительной. На рис. 1.4 показан характер изменения потенциальной энергии при сближении двух взаимодействующих атомов. Возрастание энергии отталкивания при уменьшении расстояния между атомами приближенно можно описать степенной функцией следующего вида:

$$Э_{от} = b / r^m,$$

где b — некоторая константа; $6 < m < 12$.

Результирующая функция $Э(r)$, определяемая суммой обеих составляющих потенциальной энергии, проявляет отчетливый минимум при $r = r_0$, который соответствует устойчивой атомной конфигурации. Глубина этого минимума $Э_0$ характеризует энер-

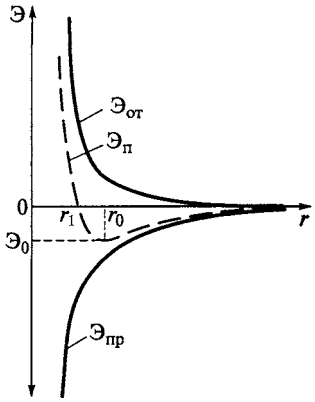


Рис. 1.4. Зависимость энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между ними:

$Э_{пр}$ — потенциальная энергия притяжения; $Э_{от}$ — потенциальная энергия отталкивания; $Э_{п}$ — полная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов, $Э_{п} = Э_{пр} + Э_{от}$

гию связи взаимодействующих атомов. В точке $r = r_1$ равнодействующая всех сил равна нулю.

Энергия и тип химической связи зависят от строения валентных оболочек, полноты заселенности их валентными электронами. В общем случае валентными могут быть электроны не только внешней, но и предшествующей оболочки. Вместе с тем электроны внутренних полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и в образовании химических связей не участвуют.

В элементарных веществах различают три основных вида химической связи: ковалентную (гомеополярную), металлическую и молекулярную (связь Ван-дер-Ваальса). В химических соединениях и растворах (жидких и твердых) часто реализуется ионная (гетерополярная) связь.

Ковалентная связь. Эта связь образуется путем спаривания валентных электронов соседних атомов при перекрытии электронных оболочек. Обобществленные электроны заполняют внешнюю электронную оболочку каждого из взаимодействующих атомов с образованием устойчивой электронной конфигурации, которая подобна электронной структуре атомов инертных газов. Поэтому число связей, образуемых каждым атомом, определяется дефицитом электронов во внешней оболочке, необходимых для ее полного заселения. Наиболее ярким примером ковалентной связи является объединение в молекулу двух атомов водорода. Схема такой молекулы показана на рис. 1.2, *в*.

Следует отметить, что перекрытие электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбиталей, а сопровождается существенным перераспределением плотности электронного заряда и соответствующим изменением энергии системы. В частности, при обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда

в межъядерном пространстве и приводит к появлению сил притяжения.

В основе ковалентной связи лежит обменное электронное взаимодействие, которое имеет чисто квантовую природу. Чем больше степень перекрытия электронных оболочек, тем больше энергия обменного взаимодействия, тем сильнее химическая связь. Характер обменного взаимодействия существенно зависит от направления спинов электронов, участвующих в образовании связи между атомами. Устойчивое состояние системы реализуется лишь при антипараллельной ориентации спинов спариваемых электронов.

Ковалентная связь возникает не только между одинаковыми атомами, но и между атомами различных элементов. Молекулы с ковалентными связями подразделяются на полярные и неполярные, которые по-разному ведут себя в электрическом поле. В общем случае следует отличать полярность молекулы в целом от полярности содержащихся в ней связей. Для двухатомных молекул эти понятия совпадают, причем при взаимодействии двух атомов различной природы ковалентные связи практически всегда полярны. В этом случае максимум плотности электронного заряда смещается в сторону более металлоидного атома.

Неполярные молекулы обладают центром симметрии, и благодаря симметричному распределению зарядов у них отсутствует электрический момент при отсутствии внешнего поля. При этом неполярная молекула может быть построена исключительно с помощью полярных связей. В полярных молекулах, называемых диполями, центры противоположных по знаку зарядов находятся на некотором расстоянии l друг от друга. Это расстояние называют плечом диполя. Важнейшей характеристикой полярной молекулы является дипольный (электрический) момент, под которым понимают произведение заряда на плечо:

$$p = ql.$$

В типичных случаях дипольный момент молекул имеет значение $10^{-30}...2 \cdot 10^{-29}$ Кл · м.

Если в образовании ковалентной связи участвуют только электроны в *s*-состоянии, то все направления связи оказываются равноценными вследствие сферической симметрии электронных облаков. Однако ситуация изменяется, когда связи образуются с помощью электронов *p*- или *d*-состояний. В этом случае распределение электронной плотности имеет вид вытянутых орбиталей гантелевидной формы, т.е. сильно зависит от направления. Ярко выраженную направленность приобретают и ковалентные связи. Они реализуются в тех направлениях, которые обеспечивают наибольшее перекрытие электронных облаков.

Направленность ковалентных связей характеризуется валентными углами, при этом речь идет о средних углах между связями,

так как атомы в молекуле находятся в непрерывном движении, совершая примерно 10^{13} колебаний в секунду. Поэтому в каждый момент времени истинный угол может быть различным, например у молекул воды средний валентный угол равен 104,5°.

Для молекул с тетраэдрической симметрией характерным является угол связи 109,5°. Ярким примером такой структуры может служить молекула метана CH_4, в которой атом углерода образует четыре ковалентные связи с водородным окружением (рис. 1.5). Вместе с тем в исходном состоянии атом углерода имеет лишь два неспаренных электрона во внешней *p*-оболочке (рис. 1.6, *а*). Однако следует учитывать, что при образовании молекулы атомы могут возбуждать друг друга и производить «распаривание» некоторых электронов. В частности, в рассматриваемом случае при образовании молекулы CH_4 один из электронов атома углерода вследствие возбуждения переходит из 2*s*-состояния в свободную 2*p*-ячейку, как показано на рис. 1.6, *б*. В результате такого перехода в атоме углерода возникает четыре электрона с нескомпенсированными спинами, которые способны участвовать в образовании четырех sp^3-гибридных ковалентных связей.

Гибридизация валентных электронов углеродного атома сопровождается искажением их электронных облаков. Вместо конфигураций, свойственных *s*- и *p*-состояниям, облака каждого электрона при sp^3-гибридизации приобретают резко асимметричную форму, вытянутую в одну сторону от ядра атома и одинаковую для всех четырех электронов (см. рис. 1.5). Аналогичная картина наблюдается в кристаллических веществах с тетраэдрической координацией атомов. К их числу относятся алмаз, кремний, германий и карбид кремния SiC. Структура алмаза показана на рис. 1.7, из которого видно, каким образом каждый атом образует четыре связи со своими ближайшими соседями. Ковалентная связь характерна для многих органических полимеров, основу которых составляют цепочки из атомов углерода.

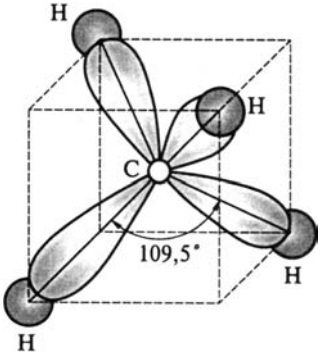


Рис. 1.5. Молекула метана с тетраэдрической координацией ковалентных связей (указан средний угол между направленными связями)

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью, что подтверждается высокой твердостью и высокой температурой плавления таких веществ, как алмаз и карбид кремния. Внутримолекулярные связи в органических молекулах также достаточно прочны, а низкие температуры плавления и низ-

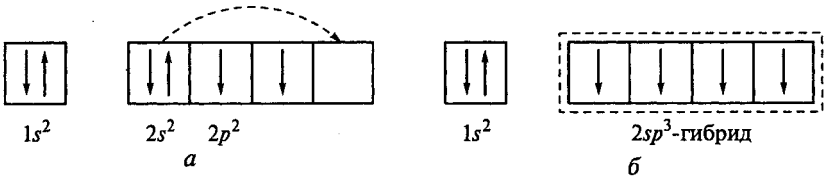


Рис. 1.6. Распределение электронов по энергетическим состояниям в атомах углерода:

а — уединенный атом в основном состоянии; *б* — гибридные орбитали в структурах с тетраэдрической координацией

кая механическая прочность органических полимеров являются следствием межмолекулярных сил, которые не являются ковалентными.

Ионная связь. Эта связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи наиболее характерен для ионных кристаллов. В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов различного сорта. Правильнее рассматривать весь монокристалл ионного соединения как одну гигантскую молекулу, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних ионов.

Способность атомов захватывать или отдавать электрон при образовании химических связей характеризуется их *электроотрицательностью*. За приближенную меру электроотрицательности атома χ принимают полусумму энергии ионизации $Э_и$ и энергии сродства к электрону $Э_с$, т.е.

$$\chi = (Э_и + Э_с)/2.$$

При этом энергией сродства к электрону называют то количество энергии, которое выделяется в случае присоединения электрона к нейтральному атому. Наименьшей электроотрицательностью характеризуются атомы щелочных металлов, которые легко отдают электрон (малая $Э_и$) и в то же время имеют малое электронное сродство. Наоборот, наибольшей χ обладают атомы галогенов, которые легко принимают электрон для завершения внешней оболочки. Чем больше разность электроотри-

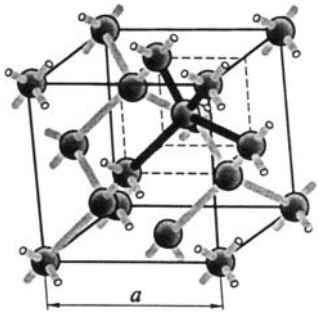


Рис. 1.7. Структура алмаза

цательностей атомов, участвующих в образовании химической связи, тем больше степень ионности соединения.

В результате передачи и присоединения электронов каждый из взаимодействующих ионов создает оболочку с устойчивой электронной конфигурацией, которая соответствует структуре оболочки атома инертного газа, ближайшего по расположению в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них характеризуется сферической симметрией. Поэтому катионы и анионы тоже можно рассматривать как правильные сферы разных размеров, причем катионы, отдающие электроны, как правило, обладают меньшими размерами и располагаются в междоузлиях, образованных при плотной упаковке более крупных шаров — анионов. Сферическая симметрия электростатического поля обусловливает отсутствие направленности ионной связи.

Число ближайших соседей, окружающих данный ион в кристаллической решетке, называют *координационным числом К*. В случае кулоновского взаимодействия каждый катион стремится окружить себя максимальным числом анионов, т. е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом. В этом проявляется ненасыщенность ионной связи и ее принципиальное отличие от ковалентной. Структура ионных кристаллов, а следовательно, и значения координационных чисел зависят от соотношения размеров катиона $r_к$ и аниона $r_а$. Условию устойчивости структуры соответствует такое соотношение радиусов частиц $r_к/r_а$, при котором каждый ион соприкасается с ионами противоположного знака. Координационное число K возрастает с увеличением размера катиона, т. е. по мере приближения соотношения $r_к/r_а$ к единице. Для кристаллических структур с определенным значением K существуют пределы устойчивости, определяемые геометрическим фактором. Предельным является такое соотношение ионных радиусов, при котором соприкасаются между собой не только разноименные ионы, но и ионы с одинаковым зарядом. Далее указаны допустимые диапазоны изменения отношения $r_к/r_а$ для ионных кристаллов с различным координационным числом:

K	4	6	8	12
$r_к/r_а$	0,225...0,414	0,414...0,732	0,732...1,0	1,0

При одинаковых размерах ионов координационное число может достигать 12, как это имеет место у металлов, кристаллизующихся в структурах плотной кубической или гексагональной упаковки.

Металлическая связь. Эта связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов (рис. 1.8). Притяже-

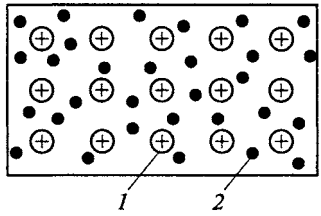


Рис. 1.8. Схема внутреннего строения металлов:
1 — атомные остовы; *2* — свободные электроны

ние между положительными атомными остовами и электронами обусловливает целостность металла.

Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку в основе этих связей лежит обобществление внешних валентных электронов. Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла и обобществленные электроны не локализуются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя электронное облако. Последнее оказывает «цементирующее» действие на кристалл, объединяя в единую систему всю совокупность одноименно заряженных ионов.

Под влиянием двух противоположных сил: «стягивающего» действия коллективизированных электронов и сил отталкивания между ионами — последние фиксируются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму потенциальной энергии системы.

Металлические связи являются ненасыщенными и ненаправленными. Отсутствие направленности связей экспериментально подтверждается равномерным распределением заряда валентных электронов по объему металлических кристаллов. Об отсутствии насыщения связей в металле свидетельствует тот факт, что число связей у каждого атома существенно превышает число валентных электронов. Кроме того, атомы металлов обладают способностью образовывать твердые растворы большой концентрации с элементами самой различной валентности.

В системах с ненасыщенными связями проявляется тенденция к формированию структур с максимально высокими координационными числами. Действительно, большинство чистых металлов имеют структуру, соответствующую наиболее плотной шаровой упаковке кубического или гексагонального типа ($K = 12$), либо ближайшую к ним по плотности структуру объемно-центрированного куба ($K = 8$).

Из-за больших межатомных расстояний металлическая связь характеризуется меньшей энергией в сравнении с ковалентной и ионной связями. Не имея локализованных связей, металлические кристаллы не разрушаются при изменении положений атомов, т.е. им свойственна пластичность (ковкость) при деформациях.

Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокой электро- и теплопроводностью.

Молекулярная связь (связь Ван-дер-Ваальса). Эта связь наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Существование межмолекулярного притяжения в этом случае объясняется согласованным движением валентных электронов в соседних молекулах, благодаря которому возникает упорядоченная система мгновенных электрических моментов (диполей). Взаимодействие между ними способствует понижению потенциальной энергии молекул. В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее взаимного отталкивания электронных оболочек этих молекул (рис. 1.9, *а*). Подобное притяжение между флуктуирующими диполями получило название *дисперсионного взаимодействия.*

Если молекулы обладают постоянным электрическим моментом, т.е. являются диполями от природы, то между ними возникает электростатическое взаимодействие, стремящееся расположить молекулы в строгом порядке (рис. 1.9, *б*), которому соответствует минимум потенциальной энергии системы. Такой тип взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называют *ориентационным.*

Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной среди всех видов связей. Она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, ее энергия примерно на два порядка меньше энергии ионной и ковалентной связей (табл. 1.1). В подавляющем большинстве случаев на молекулярную связь накладываются другие, более сильные виды взаимодействия частиц.

В явном виде связь Ван-дер-Ваальса обнаруживается в молекулярных кристаллах, образуемых молекулами с насыщенными связями. Примерами таких веществ могут служить кристаллы предельных углеводородов (CH_4, C_2H_6, $C_{19}H_{40}$ и т.п.). Молекулярная

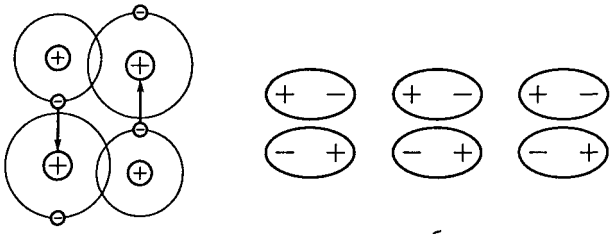


Рис. 1.9. Схема образования молекулярной связи:
а — дисперсное взаимодействие; *б* — ориентационное взаимодействие

Таблица 1.1

Характеристика химических связей в различных кристаллических веществах

Тип химической связи	Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
				кДж/моль	эВ/атом	
Ковалентная (гомеополярная)	Алмаз	Кубическая	1,544	711	7,38	4 300
	Кремний	Тип алмаза	2,352	445,6	4,64	1 687
	Карбид кремния	Гексагональная	1,888	1 184	12,33	4 320
	Германий	Тип алмаза	2,450	371,5	3,87	1 209
Ионная (гетерополярная)	NaCl	Кубическая	2,820	758,6	7,90	1 074
	KCl	То же	3,147	693,7	7,22	1 044
	AgBr	»	2,88	518,5	5,4	697
	BaF_2	Флюорит	2,69	1 628,6	17,3	1 563
Металлическая	Алюминий	Г.ц.к.	2,863	320,7	3,34	933
	Железо	О.ц.к.	2,482	411,9	4,29	1 813
	Медь	Г.ц.к.	2,556	337,1	3,5	1 356
	Натрий	О.ц.к.	3,716	108,8	1,13	371
	Серебро	Г.ц.к.	2,89	285,1	2,96	1 234

Окончание табл. 1.1

Тип химической связи	Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
				кДж/моль	эВ/атом	
Молекулярная (связь Ван-дер-Ваальса)	Неон	Г.ц.к.	3,13	1,88	0,02	24
	Аргон	То же	3,76	7,74	0,08	84
	Ксенон	»	4,35	16,0	0,166	161
	Хлор	Тетрагональная	4,34	28,9	0,3	171
	Метан	Г.ц.к.	—	10,8	0,11	90

Примечание. Г.ц.к. — гранецентрированная кубическая; о.ц.к. — объемно-центрированная кубическая.

связь легко разрушается тепловым движением частиц. Поэтому молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина состава $C_{19}H_{40}$ температура плавления $T_{пл} = 50\ ^\circ C$).

При дисперсионном взаимодействии отсутствуют какие-либо ограничения на направления связей. Для молекулярных кристаллов с таким видом связей характерны плотноупакованные структуры с максимально возможным числом ближайших соседей ($z = 12$) вокруг каждой структурной единицы (атома или молекулы). Наиболее яркими примерами веществ, в которых дисперсионное взаимодействие оказывается определяющим, являются кристаллы инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe и др.). Для атомов с целиком заполненными электронными оболочками исключается сама возможность существования других механизмов связи.

1.4. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Большинство материалов, применяемых в электронике, в нормальных условиях находятся в твердом агрегатном состоянии. Твердые тела подразделяют на кристаллические и аморфные, существенно различающиеся по внутреннему строению и свойствам. Многие вещества в зависимости от условий их получения могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Кристаллические вещества, как правило, более управляемы и предсказуемы по физическим свойствам.

Все основные успехи твердотельной электроники и микроэлектроники связаны с применением различных кристаллических материалов и, прежде всего, полупроводниковых монокристаллов, освоение которых привело к качественному преобразованию элементной базы электронной техники.

Кристаллы. Анизотропия и симметрия физических свойств являются наиболее характерными особенностями кристаллов, обусловленными симметрией их внутреннего строения. При описании внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием *кристаллической решетки.*

Последняя представляет собой регулярную пространственную сетку, узлам которой соответствуют атомы, ионы или молекулы, образующие кристалл. В периодической решетке всегда можно выделить элементарную ячейку, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего материала.

В анизотропной кристаллической среде удобно ориентироваться с помощью трехмерной системы координат, выбираемой в соответствии с симметрией кристалла. В общем случае это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Направления кристаллографических осей координат соответствуют направлениям ребер элементарной ячейки, а масштабные отрезки по осям — длинам этих ребер. Решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла по трем направлениям, называется *трансляционной решеткой.*

Применяемые в электронике кристаллические материалы могут существовать как в форме крупных монокристаллов или достаточно тонких монокристаллических слоев, нанесенных на подложку, так и в виде поликристаллических веществ, представляющих собой совокупность большого числа сросшихся друг с другом сравнительно мелких кристаллических зерен (кристаллитов). При этом под *монокристаллом* понимают однородное твердое тело периодического строения без явных макродефектов структуры, вызывающих нарушение дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул. В случае *поликристалла* в пределах каждого зерна также сохраняется упорядоченность структуры, однако регулярное расположение частиц нарушается на границах раздела, при переходе от одного зерна к другому. Фактически граница между зернами представляет собой переходной слой толщиной 1 ... 5 нм. Вследствие хаотической ориентации зерен в поликристаллических веществах отсутствует анизотропия физических свойств. Вместе с тем с помощью специальных методов обработки (прокатка, протяжка, воздействие внешних полей и др.) могут быть получены текстурованные материалы с ориентированным расположением кристаллитов.

При описании анизотропных свойств монокристаллов и при структурном анализе возникает необходимость индицировать кристаллографические плоскости и направления. Наиболее часто для этой цели используется система индексов Миллера.

Индексы Миллера. Использование этих индексов позволяет реализовать универсальный подход при индицировании плоскостей любых кристаллических многогранников и структур независимо от их симметрии. Выберем систему координат, оси которой совпадают с направлением ребер элементарной ячейки. Пусть масштабные единицы на осях соответствуют длине периодов трансляции a, b и c, т. е. длине ребер ячейки. Положение любой плоскости в пространстве определяется тремя точками. В выбранной системе координат удобно в качестве трех опорных узлов взять точки пересечения заданной плоскости с осями X, Y, Z (рис. 1.10). Обозначим отрезки OA, OB и OC (выраженные в единицах периодов трансляции) через H, K и L, а обратные им величины — через H_0, K_0 и L_0. Наименьшие целые числа с теми же соотношениями, что и между H_0, K_0, L_0, принято обозначать символами h, k, l. Их и называют *индексами Миллера.* Поскольку по всем осям периоды трансляции приняты за единицу, атомные плоскости определяются совокупностью целых чисел. Если значения H, K, L равны,

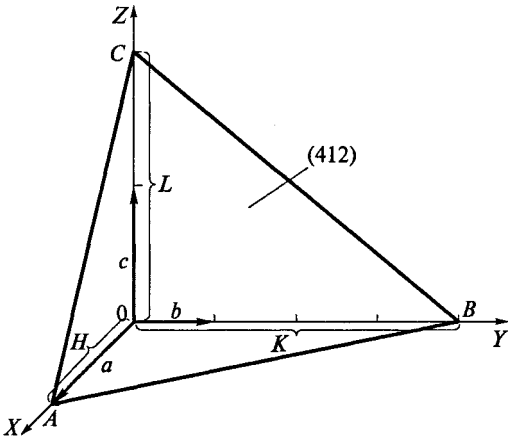


Рис. 1.10. Определение индексов Миллера

например, числам 1, 4 и 2 соответственно, то обратные им величины H_0, K_0, L_0 составят 1, 1/4 и 1/2. Таким образом, индексы Миллера для данной кристаллографической плоскости следует представлять в виде (412).

В случае когда индицируемая плоскость параллельна какой-либо из координатных осей, индекс, соответствующий этой оси, обращается в нуль. Так, в кубических кристаллах плоскость (011) параллельна оси *X*, а плоскость (100) одновременно параллельна осям *Y* и *Z*. При отрицательных координатах узловых точек *A*, *B* или *C* отвечающие им индексы Миллера также становятся отрицательными, однако знак «минус» ставят не впереди индекса, а над ним. Например, грани куба (100) и $(\bar{1}00)$ ориентированы параллельно друг другу, но расположены по разные стороны относительно плоскости *YZ*.

Для описания кристаллографических направлений применяются индексы в виде набора наименьших целых чисел, относящихся между собой как проекции вектора, параллельного данному направлению. В отличие от обозначений плоскостей индексы направлений заключаются в квадратные скобки. В кубических кристаллах направления и плоскости с одинаковыми индексами взаимноперпендикулярны друг другу. Например, положительное направление оси *X* индицируют как [100], оно является нормалью к плоскости (100). Положительное направление оси *Y* обозначают символом [010], отрицательное направление оси *Z* — $[00\bar{1}]$, диагональ куба — [111] и т.д. Примеры индицирования кристаллографических плоскостей и направлений в кубической решетке сгруппированы на рис. 1.11. В кристаллах более низкой симметрии ортогональность плоскостей и направлений с одинаковыми индексами, как правило, не соблюдается.

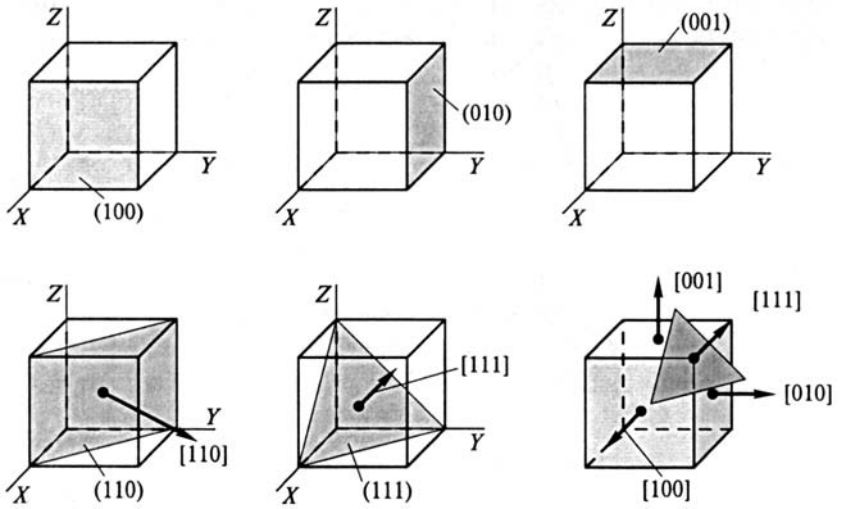


Рис. 1.11. Примеры индицирования кристаллографических плоскостей и направлений в кубической решетке с помощью индексов Миллера

Некоторые плоскости, различающиеся по индексам Миллера, оказываются эквивалентными в кристаллографическом и физическом смыслах в соответствии с симметрией кристалла. Например, в кубических решетках эквивалентными являются грани (100), (010), (001), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0) и (00$\bar{1}$). Семейство эквивалентных плоскостей принято обозначать символом, заключенным в фигурные скобки, например {100} или {111}. Последнее семейство включает в себя восемь плоскостей, образующих при пересечении правильный октаэдр. Плоскости с большими индексами Миллера характеризуются меньшей плотностью заселения атомами (ретикулярной плотностью) и меньшими межплоскостными расстояниями.

Дефекты в строении твердых тел. Кристаллы с идеально правильным строением в природе не существуют. В реальных структурах всегда наблюдаются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц. Такие отклонения принято называть дефектами структуры.

Идеальная периодичность структуры кристалла нарушается прежде всего тепловыми колебаниями атомов. Последние принято рассматривать как систему взаимно связанных вибраторов со спектром колебаний от акустических до инфракрасных частот. Амплитуда колебаний частиц тем больше, чем сильнее разогрет кристалл. При температурах, близких к точке плавления, амплитуды колебаний могут достигать 10... 12 % от межатомных расстояний.

По аналогии с фотоном квант энергии тепловых колебаний кристаллической решетки называют *фононом*. В отличие от фотонов, электронов и протонов фононы относятся к категории квазичастиц, т.е. они не могут существовать сами по себе, например в вакууме, а обязательно требуют наличия материальной среды, носителями движения в которой они являются. С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие физические явления в твердых телах: термическое расширение, теплопроводность, электропроводность, температурные изменения теплоемкости и упругих свойств кристаллов, особенности оптического поглощения, рекомбинационного излучения и др.

Если фононы трактовать как динамические, т.е. изменяющиеся во времени нарушения периодичности кристаллической решетки, то все прочие нерегулярности структуры можно отнести к разряду статических дефектов. В зависимости от масштабов нерегулярности статические дефекты подразделяются на точечные и протяженные. К *точечным дефектам* относятся вакансии, т.е. незанятые узлы решетки, атомы в междоузельных позициях и примесные атомы (рис. 1.12). Вакансии могут возникать при переходе атомов из узлов решетки либо на поверхность кристалла, либо в междоузельное пространство. Комбинацию вакансия — междоузельный атом называют дефектом по Френкелю. Вакансии, образуемые при участии поверхности кристалла, называют дефектами по Шоттки. Точечные дефекты, не связанные с наличием примесей, называют собственными. Равновесная концентрация собственных точечных дефектов возрастает при нагревании, так как с повышением температуры увеличивается вероятность теплового освобождения атомов из узлов решетки.

Примеси могут либо замещать атомы основы в узлах кристаллической решетки, либо внедряться в междоузлия. При замещении важную роль играют близость размеров взаимозамещаемых атомов и степень соответствия их электронных оболочек. Современные методы очистки позволяют получать материалы с содержанием примеси на уровне 10^{-9} %, что соответствует концентрации примесных атомов 10^{17} м$^{-3}$. Чтобы образно представить себе степень чистоты такого вещества, отметим, что она эквивалентна загрязнению 4 тыс. т пшеницы одним зерном ячменя.

В кристаллической решетке химических соединений типа *AB* выделяют еще один вид локального разупорядочения — антиструктурные дефекты («антисайты»). В этом случае некоторое число атомов *A* занимают позиции атомов *B*, или наоборот. Поведение таких дефектов эквивалентно поведению примесей, поскольку собственный атом решетки оказывается в «чужом» узле.

Несмотря на то что относительная концентрация точечных дефектов в реальных кристаллах, как правило, невелика, их влияние на физические свойства материалов оказывается весьма су-

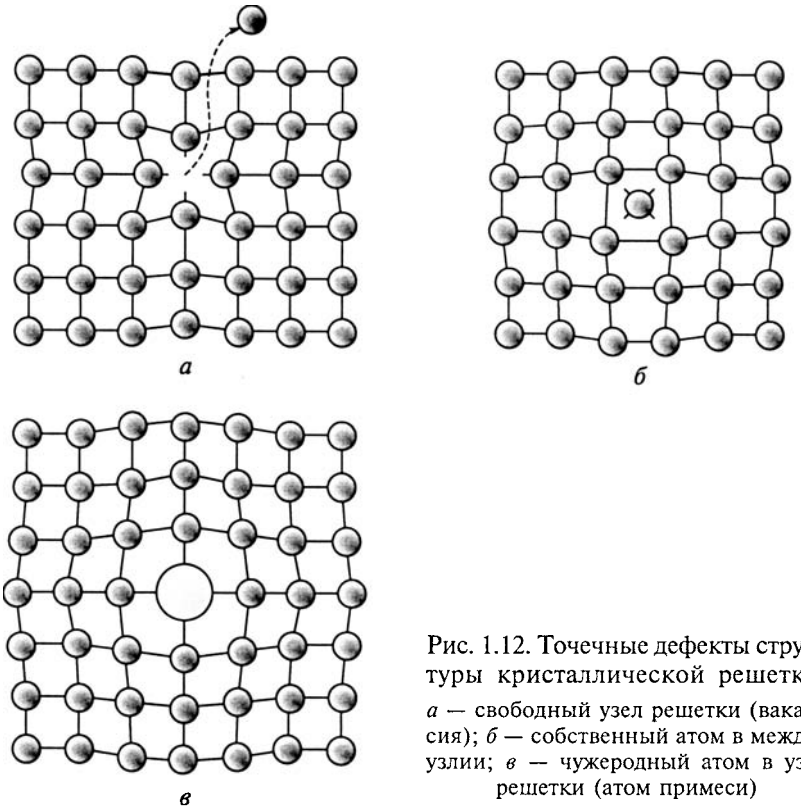


Рис. 1.12. Точечные дефекты структуры кристаллической решетки: *а* — свободный узел решетки (вакансия); *б* — собственный атом в междоузлии; *в* — чужеродный атом в узле решетки (атом примеси)

щественным. Например, содержание некоторых примесей в количестве тысячных долей атомного процента может вызвать изменение удельного сопротивления полупроводниковых кристаллов в $10^5 ... 10^6$ раз. Железо, тщательно очищенное от примесей, становится химически инертным веществом и не подвергается коррозии даже в условиях тропической влажности. Ряд металлов, таких как вольфрам, молибден, хром, титан и другие, после глубокой очистки приобретают высокую пластичность, благодаря чему металлы можно раскатывать в тонкую фольгу даже при комнатной температуре.

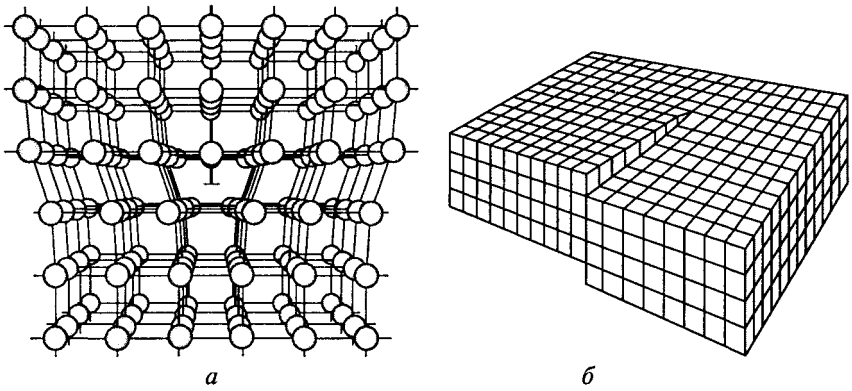
К *протяженным дефектам* структуры относятся дислокации, границы зерен, трещины, поры, микровключения другой фазы. Под дислокациями понимают особый вид линейных несовершенств в кристаллической решетке, нарушающих правильное чередование атомных плоскостей. Слово «дислокация» в переводе на русский язык означает «смещение». Такие протяженные дефекты возникают в кристалле в результате деформации сдвига. Различают краевые и винтовые дислокации, показанные на рис. 1.13. Для *кра-*

евой дислокации характерно наличие «лишней» полуплоскости, называемой экстраплоскостью. Край этой полуплоскости является осью дислокации. Вблизи оси наблюдаются наибольшие упругие искажения кристаллической решетки. Ось краевой дислокации всегда перпендикулярна направлению сдвига.

В случае *винтовой дислокации* кристалл состоит из атомных плоскостей, закрученных вокруг единой оси, и напоминает винтовую лестницу. При этом шаг винтовой спирали равен межплоскостному расстоянию, а ось дислокации параллельна направлению сдвига. Винтовые дислокации играют важную роль в процессе роста кристаллов, определяя один из механизмов зарождения кристаллизации.

Краевые дислокации оказывают сильное влияние на механические свойства кристаллов. Оценки показывают, что в реальных кристаллах критические скалывающие напряжения, определяющие прочность материала к деформациям сдвига, обычно на три-четыре порядка ниже расчетной прочности идеальных кристаллов. Такое снижение прочности объясняется движением дислокаций по плоскостям скольжения. Скольжение осуществляется путем переключения химических связей между соседними атомами под действием относительно слабой внешней нагрузки.

Для увеличения прочности кристаллов используются два пути. Первый из них связан с получением бездефектных кристаллов. С помощью специальных технологических методов удается выращивать бездислокационные кристаллы различных веществ в форме «усов» диаметром до 0,1 мкм и длиной до 10 мм. При отсутствии дислокаций в нитевидных кристаллах становится невозможным их разрушение за счет пластического сдвига. Разработаны высокопро-



а *б*

Рис. 1.13. Протяженные дефекты структуры кристаллической решетки:

а — перспективное изображение расположения атомов вблизи краевой дислокации в кубической решетке; *б* — модель винтовой дислокации

чные композиционные материалы, состоящие из матрицы, наполненной нитевидными кристаллами.

Второй путь упрочнения реализуется путем генерации различных дефектов, затрудняющих скольжение дислокаций. Для этой цели используют введение примесей, закалку образцов, сильную пластическую деформацию в холодном состоянии (наклеп). Особенно сильное тормозящее действие на дислокации оказывают границы блоков и микровключения побочных фаз. Таким способом удается повысить предел прочности различных металлов и сплавов в 6—8 раз. Наоборот, глубокая очистка кристаллов от примесей и стабилизация их равновесной структуры с типичной плотностью дислокаций $10^5 \ldots 10^6$ см$^{-2}$ приводят к существенному увеличению подвижности этих дефектов, сопровождающемуся резким возрастанием пластичности материалов. Именно такая закономерность была отслежена в отношении вольфрама, молибдена, титана и ряда других металлов, о чем упоминалось ранее.

Границы между зернами способствуют ускоренной диффузии собственных и примесных атомов в твердом теле. В полупроводниковых поликристаллических веществах межзеренные границы, как правило, играют роль потенциальных барьеров, ограничивающих движение носителей заряда. Поэтому они сильно влияют на удельное сопротивление поликристаллических полупроводников. В случае металлов электрические свойства слабо зависят от поверхностных дефектов, однако при этом могут существенно изменяться механические свойства материалов. В частности, при уменьшении размеров кристаллитов наблюдаются увеличение предела текучести и возрастание вязкости металлов, благодаря чему уменьшается опасность их хрупкого разрушения под действием предельных нагрузок.

Полиморфизм. Некоторые твердые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такое свойство материалов называется полиморфизмом, а отвечающие им кристаллические структуры называются полиморфными формами или аллотропными модификациями вещества. Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, принято обозначать буквой α; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначаются соответственно буквами β, γ и т. д.

Полиморфизм широко распространен среди технических материалов и имеет важное значение для их обработки и эксплуатации. Классическим примером полиморфизма является низкотемпературное превращение белого олова (β-Sn) в серое (α-Sn), известное в технике как «оловянная чума».

Практический интерес представляет полиморфизм углерода — существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Од-

нако при повышении давления устойчивость алмаза растет, а графита падает, и при достаточно высоких давлениях алмаз становится более устойчивым. Если при этом повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. На этом принципе основано получение искусственных алмазов. В нашей стране их промышленное производство началось в 1961 г. Синтез проводится под давлением порядка 10^{10} Па при температуре на уровне 2 000 °С. Получаемые таким образом искусственные алмазы имеют более высокую прочность и твердость, чем природные кристаллы.

Стекла и другие аморфные тела. Не все твердые тела имеют кристаллическую структуру, хотя кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что свободная энергия при упорядоченном расположении атомов меньше, чем в случае их нерегулярного расположения, а любая система стремится перейти в состояние с минимальной свободной энергией. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно в процессе отверждения. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды. Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют аморфными. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения. Наглядным примером аморфных веществ могут служить стекла и многие пластики. В стеклах при отсутствии периодичности в строении можно наблюдать определенный *ближний порядок*, т.е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома.

Важнейшими факторами, способствующими стеклообразованию, являются наличие сравнительно прочных связей между молекулами или ионами вещества в жидком состоянии и низкая симметрия кристалла и самих частиц, образующих кристалл. Чем более симметрично расположены частицы в кристаллической фазе, тем большее число способов относительного расположения этих частиц в отверждающейся жидкости отвечает их расположению в кристалле. Кроме того, влияет и симметрия самих частиц. В металлах, например, ионы обладают шаровой симметрией, поэтому фактор ориентации частиц при фазовом переходе совсем не играет роли. Кристаллизация металлов со структурами плотнейших упаковок протекает очень легко и перевод их в стеклообразное состояние практически невозможен. В отличие от металлов оксиды кремния и бора образуют низкосимметричные кристаллы, поэтому в расплавах число равноценных относительных положений ионов, отвечающих структуре кристалла, сравнительно мало. Соответственно кинетика кристаллизации оказывается замедлен-

ной, и вероятность образования стекла при охлаждении расплава существенно возрастает.

Стеклообразное состояние можно рассматривать как состояние сильно переохлажденной жидкости, т.е. жидкости с очень высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Однако такое состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому при отжиге может происходить «расстекловывание» материала, т.е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние.

1.5. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Зонная теория является основой современных представлений о механизмах различных физических явлений, происходящих в твердых кристаллических веществах при воздействии на них электромагнитного поля. *Зонная теория* твердого тела — это теория валентных электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки.

Электроны в периодическом поле. В квантовой механике движение микрочастиц в поле потенциальных сил описывается с помощью *уравнения Шредингера*. Потенциальная энергия электрона $U(r)$, движущегося в идеальной кристаллической решетке, рассматривается как периодическая функция, которая обладает трансляционной симметрией. Существует два подхода при решении задачи о движении электрона в периодическом потенциальном поле. Эти подходы различаются выбором нулевого приближения.

В одном из них, называемом *приближением слабой связи*, в качестве нулевого приближения выбирают волновые функции, описывающие состояния свободного электрона. При этом потенциальная энергия решетки $U(r)$ рассматривается как возмущающий фактор. Моделью слабой связи можно описать поведение электронов, энергия которых превышает высоту потенциальных барьеров, разделяющих соседние атомы. Такой энергией могут обладать, например, валентные электроны, включая электроны проводимости в металлах.

Решение уравнения Шредингера для волновых функций слабосвязанных электронов, движущихся в среде со строгой трансляционной симметрией, показывает, что возмущения, вносимые в поведение системы периодическим потенциалом кристаллической решетки, приводят к существенной трансформации спектра стационарных электронных состояний. Это выражается в превращении сплошного энергетического спектра, характерного для свободных электронов, в совокупность чередующихся разрешенных и запрещенных полос энергии. Последние принято

называть энергетическими зонами. Значения энергии, принадлежащие запрещенным зонам, не могут быть реализованы в твердом теле. Влияние периодического потенциала решетки зависит как от высоты потенциальных барьеров, так и от энергии электронов. При увеличении энергии электронов разрешенные полосы энергии расширяются, а запрещенные полосы, наоборот, сужаются. В пределе при уменьшении степени связи электронов их энергетический спектр становится непрерывным. Усиление потенциального поля решетки приводит к увеличению высоты запрещенных зон. Физической причиной появления разрывов энергии в спектре электронных состояний является интерференция электронных волн, подобная интерференции рентгеновских лучей в кристаллах.

Качественно к такому же выводу о зонном характере энергетического спектра твердого тела можно прийти исходя из совершенно другой, более наглядной модели. В этой модели, называемой *приближением сильной связи*, за волновую функцию нулевого приближения выбирают функцию, соответствующую состоянию электронов в изолированных, т.е. невзаимодействующих атомах, из которых построена кристаллическая решетка. Возмущающим фактором является взаимодействие соседних атомов при их сближении. С помощью такой модели удается правильно описать поведение электронов, энергия которых меньше высоты потенциальных барьеров между атомами.

Пока атомы удалены друг от друга, они обладают дискретными энергетическими спектрами, которые, естественно, будут тождественны, если в систему входят атомы одной природы. При сближении атомов до расстояний порядка 10^{-10} м (что соответствует межатомным расстояниям в кристалле) происходит перекрытие волновых функций валентных электронов (электронных оболочек), благодаря чему валентные электроны получают возможность переходить от одного атома к другому без изменения энергии, т.е. по механизму квантово-механического туннелирования. В квантовой механике доказывается, что при конечной глубине и ширине потенциальной ямы существует конечная (т.е. отличная от нуля) вероятность обнаружения электрона в области барьера, окружающего потенциальную яму. Чем меньше расстояния между атомами и чем меньше глубина залегания энергетического уровня, характеризующего состояние электрона, тем больше туннельная прозрачность барьеров, разделяющих соседние атомы.

Энергетические зоны. В изолированном атоме электрон пребывает на стационарном уровне $Э_n$ сколь угодно долго. При туннельном «просачивании» электронов от одного атома к другому происходит расщепление дискретного энергетического уровня в полосу разрешенных значений энергий шириной $\Delta Э_N$ (рис. 1.14), ко-

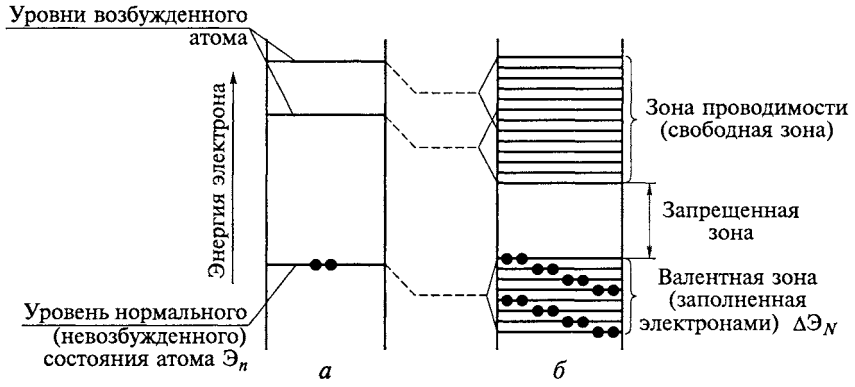


Рис. 1.14. Схема расположения энергетических уровней:
а — уединенного атома; *б* — неметаллического твердого тела

торая связана с временем пребывания электрона τ вблизи данного узла решетки соотношением неопределенности

$$\Delta Э_N \tau \approx \hbar.$$

Чем легче туннелируют электроны сквозь барьер, тем шире полоса разрешенных энергий. Таким образом, вероятность туннельных переходов электронов и степень расщепления дискретных уровней в энергетические зоны оказываются тесно связанными между собой, поскольку определяются одним и тем же фактором — степенью перекрытия волновых функций электронов соседних атомов.

В приближении сильной связи каждую разрешенную зону следует считать сформированной из дискретных уровней изолированных атомов. Электроны внутренних атомных оболочек, как правило, не играют активной роли в электрических, оптических и магнитных явлениях, происходящих в твердых телах. Энергия связи таких электронов с ядром обычно составляет десятки электрон-вольт. Это много больше энергии взаимодействия электронов с периодическим полем решетки и с внешними полями. Поскольку внутренние оболочки сильно локализованы вокруг ядра, степень их взаимного перекрытия оказывается слабой, электронный обмен между соседними атомами сильно заторможен. Следствием рассмотренных причин является весьма незначительное «размытие» уровней внутренних электронных оболочек при объединении атомов в твердое тело.

Расщеплению в зону подвержены не только уровни стационарных орбит, занятые электронами в нормальных условиях, но и уровни, соответствующие возбужденным состояниям атомов. Ширина образующихся энергетических зон не зависит от разме-

ров твердого тела и числа атомов, заключенных в нем. Однако она возрастает с увеличением энергии электронного уровня. Это особенно отражается на уровнях возбужденных состояний, расщепление которых бывает столь значительным, что сопровождается перекрытием зон, т.е. разделяющие их зазоры запрещенных значений энергии обращаются в нуль.

При малых межатомных расстояниях, которые реализуются в кристаллической решетке, электронные оболочки взаимодействуют не только со «своим», но и с соседними атомными остовами. В частности, притяжение электронов одного атома ядром соседнего понижает высоту потенциального барьера, разделяющего электроны в уединенных атомах. Кроме того, такое кулоновское притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, т.е. вызывает смещение всех электронных уровней, как показано на рис. 1.14. Отмеченное обстоятельство свидетельствует о том, что объединение атомов в кристалл энергетически выгодно.

Каждая разрешенная зона состоит из множества энергетических уровней, определяемого числом атомов, составляющих твердое тело, т.е. каждый атом имеет свое «представительство» в каждой энергетической зоне. Отсюда следует, что в кристалле конечных размеров расстояние между уровнями обратно пропорционально числу атомов, т.е. зависит от размеров твердого тела. В кристалле объемом в 1 $см^3$ содержится $10^{22}...10^{23}$ атомов. Экспериментальные данные показывают, что энергетическая протяженность зоны валентных электронов не превышает единиц электрон-вольт. Таким образом, энергетический зазор между уровнями в зоне составляет величину порядка $10^{-22}...10^{-23}$ эВ, т.е. разрешенные зоны характеризуются квазинепрерывным спектром. Достаточно ничтожно малого энергетического воздействия, чтобы вызвать переход электронов с одного уровня на другой, если там имеются свободные состояния. Самый нижний и самый верхний энергетические уровни в полосе разрешенных значений принято называть соответственно *дном* и *потолком* энергетической зоны.

В результате можно сделать вывод о том, что приближение сильной связи, как и модель слабосвязанных электронов, качественно приводит к одному и тому же результату, а именно: к появлению разрешенных и запрещенных зон в энергетическом спектре электронов в кристалле.

Распределение электронов. В соответствии с принципом Паули на каждом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, причем с противоположным направлением спинового магнитного момента. Поэтому число электронных состояний в зоне оказывается конечным и равным числу соответствующих атомных состояний. Конечным оказывается и число электронов, заполняющих данную энергетическую зону, что играет важную роль в формировании энергетического спектра кристалла.

Подобно энергетическим уровням в изолированных атомах энергетические зоны могут быть полностью заполненными, частично заполненными и свободными. Внутренние оболочки в изолированных атомах заполнены, поэтому соответствующие им зоны также оказываются заполненными.

Самую верхнюю из заполненных зон называют *валентной зоной.* Эта зона соответствует энергетическим уровням электронов внешней оболочки в изолированных атомах. Ближайшую к ней свободную, незаполненную или частично заполненную электронами зону называют *зоной проводимости.* Взаимное положение этих двух зон определяет большинство процессов, происходящих в твердом теле.

Выводы зонной теории. Характер энергетического спектра у металлических проводников, полупроводников и диэлектриков существенно различен. В металлических проводниках валентная зона заполнена не полностью или перекрывается с зоной проводимости. В полупроводниках и диэлектриках зона проводимости и валентная зона разделены некоторым энергетическим зазором, называемым *запрещенной зоной.* Формально к полупроводникам относятся вещества, у которых ширина запрещенной зоны менее 3 эВ. Вещества с более широкой запрещенной зоной относятся к диэлектрикам. У реальных диэлектриков ширина запрещенной зоны может достигать 10 эВ. Различия в положении энергетических зон у диэлектриков, полупроводников и металлических проводников показаны на рис. 1.15.

Согласно зонной теории электроны валентной зоны имеют практически одинаковую свободу движения во всех твердых телах независимо от того, являются ли они металлами или диэлектриками. Движение осуществляется путем туннельного перехода электронов от атома к атому. Для объяснения различий в электриче-

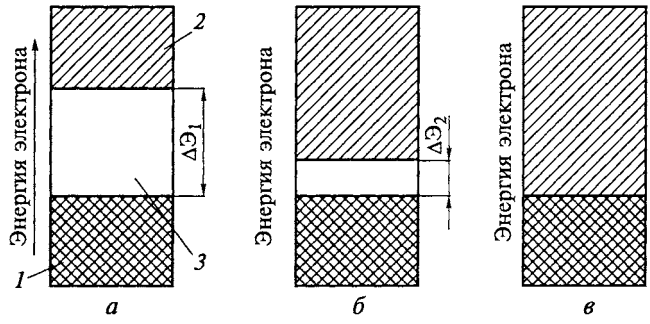


Рис. 1.15. Положение энергетических зон у диэлектриков (*а*), полупроводников (*б*) и металлических проводников (*в*):

1 — валентная зона; *2* — зона проводимости; *3* — запрещенная зона; $\Delta Э_1$ — ширина запрещенной зоны диэлектрика; $\Delta Э_2$ — ширина запрещенной зоны полупроводника

ских свойствах материалов надо принять во внимание различную реакцию на внешнее электрическое поле заполненной и незаполненной зон. Внешнее электрическое поле стремится нарушить симметрию в распределении электронов по скоростям, ускоряя электроны, движущиеся в направлении действующих электрических сил, и замедляя частицы с противоположно направленным импульсом. Однако подобные ускорение и замедление связаны с изменением энергии электронов, что должно сопровождаться переходом их в новые квантовые состояния. Очевидно, такие переходы могут осуществляться лишь в том случае, если в энергетической зоне имеются свободные уровни. В типичных случаях добавочная энергия, приобретаемая электронами на длине свободного пробега под действием электрического поля, составляет $10^{-8}...10^{-4}$ эВ, т.е. намного превосходит расстояние между подуровнями в зоне.

В металлах, где зона не полностью укомплектована электронами, даже слабое поле способно сообщить электронам достаточный импульс, чтобы вызвать их переход на близлежащие свободные уровни. По этой причине металлы являются хорошими проводниками электрического тока.

В полупроводниках и диэлектриках при температуре около 0 K все электроны находятся в валентной зоне, а зона проводимости абсолютно свободна. Электроны полностью заполненной зоны не могут принимать участия в создании электрического тока. Для появления электропроводности необходимо часть электронов перевести из валентной зоны в зону проводимости. Энергии электрического поля недостаточно для осуществления такого перехода, требуется более сильное энергетическое воздействие, например нагревание твердого тела.

Средняя кинетическая энергия тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке приблизительно равна $(3/2)kT$. При комнатной температуре эта величина составляет около 0,04 эВ, что в общем случае много меньше ширины запрещенной зоны $\Delta Э$. Однако следует иметь в виду, что тепловая энергия неравномерно распределяется между частицами. В каждый момент времени имеется небольшое число атомов, у которых амплитуда и энергия тепловых колебаний значительно превышают среднее значение. В процессе тепловых колебаний атомы взаимодействуют не только друг с другом, но и с электронами, передавая им часть тепловой энергии. Именно в результате таких тепловых флуктуаций некоторые из электронов могут перейти из валентной зоны в зону проводимости. Очевидно, чем выше температура и чем меньше запрещенная зона, тем выше интенсивность межзонных переходов. У диэлектриков запрещенная зона может быть настолько велика, что электронная электропроводность не играет определяющей роли.

Эффективная масса носителей заряда. Электроны, находящиеся в зоне проводимости, нельзя считать абсолютно свободными,

поскольку они взаимодействуют с периодическим потенциальным полем кристаллической решетки. При математическом описании поведения электронов в зоне проводимости пользуются понятием эффективной массы m_n. Эффективная масса не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств электрона. Однако, вводя понятие эффективной массы, можно движение реального электрона в кристалле с массой m_0 рассматривать как движение абсолютно свободного электрона. Иными словами, эффективная масса учитывает в неявном виде влияние периодического потенциала решетки на характер движения электрона под действием внешних сил. С ее помощью удается простейшим образом описать процессы переноса заряда и энергии в твердом теле. Значение m_n может во много раз отличаться от массы свободного электрона m_0. Существует ряд экспериментальных методов определения эффективной массы, среди которых наибольшей надежностью отличается метод циклотронного резонанса.

Эффективная масса m_n зависит от степени перекрытия атомных волновых функций. Она сильно возрастает по мере увеличения глубины потенциальной ямы. Чем меньше перекрытие электронных оболочек, тем слабее взаимодействие между соседними атомами, тем труднее ускоряются электроны внешним полем, т. е. увеличивается их эффективная масса.

Эффективная масса электронов зависит также от положения энергетических уровней в зоне. Как правило, она максимальна для состояний, близких к середине разрешенных интервалов энергии. Вблизи потолка энергетических зон и, в частности, вблизи потолка валентной зоны, эффективная масса электронов принимает отрицательное значение. Если $m_n < 0$, то ускорение электрона проводимости направлено против действующих на него сил. Но это обстоятельство не свидетельствует о нарушении закона Ньютона, поскольку в уравнениях движения учитывают только внешние силы, действующие на электрон, и не принимают во внимание силы, действующие со стороны периодического поля кристалла.

Электроны валентной зоны могут участвовать в процессе электропроводности лишь при наличии энергетических вакансий в ней. Такие вакансии возникают при каждом акте перехода электронов в зону проводимости. В случае не полностью заполненной валентной зоны ее реакция на внешнее электрическое поле будет выражаться в направленных эстафетных переходах электронов с одного уровня на другой внутри квазинепрерывного спектра. При математическом описании этого процесса сложное коллективное поведение валентных электронов с отрицательной эффективной массой удобно представлять эквивалентным потоком положительно заряженных частиц с положительной эффективной массой. Такие квазичастицы принято называть *дырками*.

Число дырок равно числу вакансий в распределении плотности состояний для электронов валентной зоны. Поэтому часто в целях упрощения представлений о механизмах электропроводности полупроводников свободные электронные состояния вблизи потолка валентной зоны отождествляют с дырками. Однако при более глубоком рассмотрении явлений под дырками следует понимать квазичастицы, динамические свойства которых тождественны динамическим свойствам совокупности электронов с отрицательной эффективной массой. Вместе с тем следует иметь в виду, что аналогию между электронами и дырками, как носителями заряда в твердом теле, можно распространять до определенных пределов. Дело в том, что *электроны*, как элементарные частицы с отрицательным зарядом, могут существовать сами по себе, например, в вакууме, а представления о дырках лишаются всякого смысла, если отсутствуют электроны, движущиеся в периодическом поле кристаллической решетки.

Таблица 1.2

Значения приведенной эффективной массы носителей заряда для ряда металлов и полупроводников

Металл	m_n/m_0	Полупроводник	m_n/m_0	m_p/m_0
Li	1,40	Si	1,06	0,56
Na	0,98	Ge	0,55	0,39
K	0,94	AlP	1,40	0,70
Cs	0,83	GaP	0,82	0,60
Rb	0,87	InP	0,50	0,64
Ag	0,992	AlAs	0,78	0,80
Au	0,994	GaAs	0,067	0,48
Cu	1,012	InAs	0,023	0,43
Al	1,6	AlSb	0,39	0,98
Fe	12	GaSb	0,042	0,44
Co	14	InSb	0,0145	0,43
Ni	28	ZnSe	0,16	0,65

Примечание. Для полупроводников приведены данные по эффективной массе плотности состояний.

Дырки с минимальной энергией располагаются у потолка валентной зоны и увеличивают свою энергию, перемещаясь в глубину валентной зоны. Иными словами, для дырок и электронов отсчет энергии идет в противоположных направлениях. Поскольку энергетическая протяженность зоны проводимости больше ширины валентной зоны, эффективная масса дырок m_p у большинства полупроводников больше эффективной массы электронов m_n. В качестве примера в табл. 1.2 приведены сведения об эффективных массах носителей заряда ряда металлов и полупроводников.

Атомы металлов переходной группы содержат незаполненные внутренние электронные оболочки, поэтому соответствующие им энергетические зоны также не заполнены. Однако степень перекрытия внутренних оболочек относительно невелика, в связи с чем эффективные массы электронов для этих металлов оказываются очень большими.

Упрощенная диаграмма, изображенная на рис. 1.14, не учитывает то обстоятельство, что состояния внутри энергетической зоны распределяются неравномерно. Из зонной теории следует, что плотность состояний $N(Э)$ должна быть наибольшей в окрестности середины энергетической зоны. При этом под плотностью состояний понимают их число в единице объема в расчете на единичный интервал энергии. Вблизи нижнего края каждой зоны плотность состояний возрастает с увеличением энергии по корневой зависимости в соответствии с выражением

$$N(Э) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_n)^{3/2}Э^{1/2}. \qquad (1.4)$$

По аналогичной формуле можно рассчитать плотность состояний для дырок валентной зоны $N^*(Э)$, если m_n заменить на m_p, а энергию отсчитывать от верхнего края в глубь валентной зоны.

Таким образом, зонная теория связывает электропроводность твердых тел с наличием частично заполненных электронами энергетических зон. Электроны в целиком заполненной зоне могут обмениваться состояниями, но этот обмен не приводит к переносу заряда, так как электроны неразличимы. В диэлектриках каждая зона либо полностью заполнена, либо абсолютно пуста. Электропроводность в почти пустой зоне осуществляется электронами с определенной эффективной массой, учитывающей влияние периодического потенциала решетки. Проводящие свойства почти заполненной зоны определяются движением дырок, каждая из которых характеризуется положительным зарядом и положительной эффективной массой. Электрический ток в полупроводниках в общем случае имеет электронную и дырочную компоненты.

Различие между электропроводимостями металлов и неметаллов возрастает по мере охлаждения материалов. Наоборот, различие в электрических свойствах двух классов неметаллов — полупроводников и диэлектриков — постепенно сглаживается по мере стремления температуры к абсолютному нулю. Вообще разделение твердых тел на полупроводники и диэлектрики носит в значительной мере условный характер. По мере того, как в качестве полупроводников начинают использовать материалы со все более широкой запрещенной зоной, деление веществ на полупроводники и диэлектрики постепенно утрачивает свой изначальный смысл.

Контрольные вопросы

1. Каким образом классифицируются материалы электронной техники по электрическим и магнитным свойствам? Приведите примеры конструкционных МЭТ общего назначения.
2. Какие эксперименты подтверждают дискретный характер энергетического спектра электронов в изолированных атомах?
3. В каком соотношении находятся между собой кинетическая и потенциальная энергии электрона, движущегося в поле центральных сил?
4. Какие системы частиц подчиняются принципу Паули?
5. Какие факторы определяют силы отталкивания при сближении атомов?
6. Каков механизм притяжения атомов в случае ковалентной связи? Чем обусловлена направленность ковалентных связей?
7. Почему ионная связь оказывается ненасыщенной?
8. Какая взаимосвязь существует между координационным числом решетки ионного кристалла и соотношением размеров аниона и катиона?
9. Какая координация ионов характерна для кристаллических решеток металлов и почему?
10. Объясните механизм дисперсионного взаимодействия при объединении атомов в молекулу.
11. Как влияют дислокации на критические напряжения сдвига в кристаллах? Назовите способы повышения механической прочности кристаллов.
12. Чем отличается полиморфизм от изоморфизма? Приведите примеры полиморфных и изоморфных веществ.
13. Назовите основные отличия в строении и свойствах кристаллических и аморфных материалов.
14. Какие вещества и почему легко переходят в стеклообразное состояние?
15. Каким образом происходит обобществление валентных электронов в кристалле?
16. Почему при образовании твердого тела энергетические уровни атомов расщепляются в энергетические зоны?

17. От чего зависят ширина разрешенной зоны и число уровней в ней? Как зависит ширина запрещенной зоны от степени связи электрона с ядром?

18. Чем отличаются энергетические диаграммы полупроводников и металлов?

19. Объясните физический смысл понятия «эффективная масса электрона». Какие электроны в кристалле характеризуются отрицательной эффективной массой?

20. Объясните на основе представлений зонной теории, почему диэлектрики не проводят электрический ток.

Глава 2

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ В ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОВОДНИКАХ

Проводниками электрического тока могут служить твердые тела, жидкости, а при соответствующих условиях и газы.

Твердыми проводниками являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода.

К металлам относятся пластичные вещества с характерным для них блеском, которые хорошо проводят электрический ток и теплоту. Среди материалов электронной техники металлы занимают одно из важнейших мест.

К *жидким проводникам* относятся расплавленные металлы и различные электролиты. Как правило, температура плавления металлов высока, за исключением ртути, у которой она составляет –39 °С. Поэтому при нормальной температуре в качестве жидкого металлического проводника может быть применена только ртуть. Температуру плавления, близкую к нормальной (29,8 °С), имеет еще и галлий. Другие металлы являются жидкими проводниками лишь при повышенных или высоких температурах.

Механизм прохождения электрического тока по металлам в твердом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют *проводниками с электронной электропроводностью*, или проводниками первого рода.

Электролитами, или проводниками второго рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие проводники связано с переносом вместе с электрическими зарядами частей молекул (ионов), в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза.

Все *газы* и *пары́*, в том числе и пары металлов, при низких напряженностях электрического поля не являются проводниками. Однако если напряженность поля выше некоторого критического значения, обеспечивающего начало ударной ионизации и фотоионизации, то газ может стать проводником, обладающим электронной и ионной электропроводностями. Сильно ионизированный газ при равенстве числа электронов и положительных ионов в единице объема представляет собой особую равновесную проводящую среду, называемую *плазмой*.

2.2. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Экспериментальные законы и электронная теория. В основе классической электронной теории металлов, развитой П. Друде и Х. А. Лоренцом, лежит представление об *электронном газе*, состоящем из свободных (коллективизированных) электронов. Электронному газу приписываются свойства идеального газа, т. е. движение электронов подчиняется законам классической статистики. Если считать, что атомы в металле ионизированы однократно, то концентрация свободных электронов будет равна концентрации атомов и может быть рассчитана по формуле

$$n = \frac{d}{A} N_0,$$

где d — плотность материала; A — атомная масса; N_0 — число Авогадро.

В соответствии с атомно-кинетической теорией идеальных газов средняя кинетическая энергия электронов, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения, линейно возрастает с температурой:

$$\frac{m_0 \bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \tag{2.1}$$

где $\bar{u}$ — средняя скорость теплового движения; k — постоянная Больцмана. Температуре 300 К соответствует средняя скорость порядка 10^5 м/с.

Приложение внешнего напряжения приводит к увлечению электронов в направлении действующих сил поля, т. е. электроны получают некоторую добавочную скорость направленного движения, благодаря чему и возникает электрический ток. Плотность тока в проводнике определяется выражением

$$J = en\bar{v}, \tag{2.2}$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость направленного движения носителей заряда (скорость дрейфа).

В медном проводнике плотности тока 10^6 А/м^2 соответствует скорость дрейфа электронов порядка 10^{-4} м/с, т. е. можно считать, что в реальных условиях выполняется неравенство $v \ll \bar{u}$.

В промежутках между столкновениями с узлами решетки электроны при действии электрического поля движутся с ускорением

$$a = eE / m_0.$$

Максимальная скорость дрейфа, приобретаемая электроном к концу свободного пробега,

$$v_{\max} = a\tau_0,$$

где τ_0 — время свободного пробега.

После столкновения для большинства электронов скорость направленного движения падает до нуля, т.е. накопленная кинетическая энергия передается атомам решетки. Поэтому среднее значение скорости дрейфа за время свободного пробега равно половине максимального:

$$\bar{v} = \frac{eE}{2m_0}\tau_0.$$

Поскольку $\bar{v} \ll \bar{u}$, то при расчете времени свободного пробега добавку скорости $\bar{v}$ можно не учитывать:

$$\tau_0 = \bar{l} / \bar{u},$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега электронов.

Подстановка полученных соотношений в формулу (2.2) для плотности тока приводит к следующему результату:

$$J = \frac{e^2 n\bar{l}}{2m_0\bar{u}} E = \gamma E, \tag{2.3}$$

т.е. плотность тока пропорциональна напряженности электрического поля, а это есть аналитическое выражение закона Ома.

Вывод формулы (2.3) нельзя считать абсолютно строгим, так как принималось во внимание движение лишь одного электрона, а выводы распространялись на все свободные электроны. Более правильным было бы рассмотреть действие электрического поля на всю совокупность свободных электронов, у которых суммарный импульс изменяется как под действием поля, так и под действием соударений с узлами кристаллической решетки. Такой анализ приводит к тому, что средняя дрейфовая скорость электронов оказывается вдвое больше, чем определено ранее. С учетом этой поправки выражение для удельной проводимости принимает следующий вид:

$$\gamma = \frac{e^2 n\bar{l}}{m_0\bar{u}}. \tag{2.4}$$

Представления о свободных электронах позволяют легко прийти к экспериментальному закону Видемана—Франца, устанавливающему связь между электропроводностью и теплопроводностью металла. Электроны в металле переносят не только электрический заряд, но и выравнивают в нем температуру, обеспечивая

высокую теплопроводность. Благодаря высокой концентрации свободных электронов электронная составляющая теплопроводности преобладает над другими механизмами переноса теплоты. Тогда в соответствии с атомно-кинетической теорией идеального газа удельная теплопроводность может быть записана в виде

$$\lambda_т = \frac{1}{2} kn\bar{u}\bar{l}. \qquad (2.5)$$

Поделив выражение (2.5) на удельную проводимость, найденную из формулы (2.4), с учетом формулы (2.1) получим

$$\frac{\lambda_т}{\gamma} = 3k^2e^{-2}T = L_0T,$$

т.е. отношение удельной теплопроводности к удельной проводимости металла при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от природы проводника. Отсюда, в частности, следует, что хорошие проводники электрического тока являются и хорошими проводниками теплоты. Константа $L_0 = 3k^2e^{-2}$ получила название числа Лоренца. Более строгий анализ, основанный на квантовой статистике электронов, дает несколько иное выражение для числа Лоренца, хотя численное значение его существенно не изменяется:

$$L_0 = \frac{\lambda_т}{\gamma T} = \frac{\pi^2}{3}(k/e)^2 = 2{,}45 \cdot 10^{-8}\,\text{В}^2\text{К}^{-2}.$$

Экспериментальные значения числа Лоренца при комнатной температуре для подавляющего большинства металлов хорошо согласуются с теоретическим значением.

Однако кроме удачно разрешенных вопросов с точки зрения классической электронной теории металлов появились и противоречия с опытными данными. В частности, классическая теория не смогла объяснить низкую теплоемкость электронного газа. Молярная теплоемкость кристаллической решетки любого твердого тела, которое можно рассматривать как систему гармонически колеблющихся осцилляторов, составляет $3R$ (R — универсальная газовая постоянная). Этот результат известен в физике под названием закона Дюлонга—Пти, который выполняется для твердых тел при высокой температуре.

В металлах в процессе поглощения энергии должны принимать участие не только колеблющиеся атомы, но и свободные электроны. С этой точки зрения теплоемкость металла должна быть существенно больше, чем теплоемкость диэлектриков, которые не содержат свободных электронов. Принимая, что число свободных электронов в металле равно числу атомов, и учитывая, что электроны как частицы идеального газа имеют среднюю тепловую

энергию $(3/2)kT$, для молярной теплоемкости металлов C получим

$$C = C_{\text{реш}} + C_e = 3R + \frac{3}{2}kN_0 = \frac{9}{2}R,$$

где $C_{\text{реш}}$ — теплоемкость кристаллической решетки; C_e — теплоемкость электронного газа.

Однако в действительности теплоемкость металлов при высоких температурах мало отличается от теплоемкости кристаллических диэлектриков. Это свидетельствует о том, что электронный газ практически не поглощает теплоты при нагревании металлического проводника, что противоречит представлениям классической электронной теории. Отмеченное противоречие является главным, но не единственным возражением против классической теории. Имеются экспериментальные доказательства, что средняя длина свободного пробега электронов в металлах высокой проводимости составляет в нормальных условиях $10^2 ... 10^3$ Å, а при низких температурах — существенно больше. При сопоставлении этого значения с межатомными расстояниями в решетке, составляющими единицы ангстрем, приходится признать, что электроны движутся без столкновений на расстоянии порядка сотен периодов решетки.

Перечисленные трудности удалось преодолеть с помощью квантовой теории металлов, основы которой были разработаны советским ученым Я. И. Френкелем и немецким физиком А. Зоммерфельдом.

Квантовая статистика электронов в металле. Основные недостатки классической теории исходят не столько из представлений о существовании в металлах свободных электронов, сколько от применения к ним законов классической статистики (статистики Максвелла — Больцмана), согласно которой распределение электронов по энергетическим состояниям описывается экспоненциальной функцией вида

$$F(\text{Э}) = A\exp\left(-\frac{\text{Э}}{kT}\right). \qquad (2.6)$$

При этом в каждом энергетическом состоянии может находиться любое число электронов. Квантовая статистика базируется на *принципе Паули*, согласно которому в каждом энергетическом состоянии может находиться только один электрон. Отсюда сразу вытекает различие классического и квантового распределений электронов по энергиям. С классической точки зрения энергия всех электронов при температуре абсолютного нуля должна равняться нулю. А по принципу Паули даже при абсолютном нуле число электронов на каждом уровне не может превышать двух. И если

общее число свободных электронов в кристалле равно n, то при 0 К они займут $n/2$ наиболее низких энергетических уровней.

В квантовой теории вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми:

$$F(\text{Э}) = \left[1 + \exp\left(-\frac{\text{Э}_F - \text{Э}}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad (2.7)$$

где Э — энергия уровня, вероятность заполнения которого определяется.

При $T = 0$ К функция Ферми обладает следующими свойствами: $F(\text{Э}) = 1$, если $\text{Э} \le \text{Э}_F$, и $F(\text{Э}) = 0$, если $\text{Э} > \text{Э}_F$ (Э_F — энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична).

Таким образом, величина Э_F определяет максимальное значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. Эту характеристическую энергию называют энергией Ферми или *уровнем Ферми.* Соответствующий ей потенциал $\varphi_F = \text{Э}_F/e$ называют *электрохимическим потенциалом.* Следует отметить, что энергия Э_F не зависит от объема кристалла, а определяется только концентрацией свободных электронов, что непосредственно вытекает из принципа Паули. Поскольку концентрация свободных электронов в металле весьма велика, энергия Ферми также оказывается высокой и в типичных случаях составляет от 3 до 10 эВ (табл. 2.1).

При нагревании кристалла ему сообщается тепловая энергия порядка kT. За счет этого возбуждения некоторые электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, начинают заполнять состояния с более высокой энергией: график функции распределения становится несколько пологим (рис. 2.1). Однако избыток энергии, получаемой электронами за счет теплового движения, очень незначителен по сравнению с Э_F и составляет всего несколько сотых долей электронвольта. Поэтому характер распределения электронов по энергиям также изменяется очень незначительно: сред-

Таблица 2.1

Низкотемпературные значения энергии Ферми и концентрации свободных электронов для ряда металлов

Металл	Na	Cs	Cu	Ag	Au	Be	Mg	Zn	Al	In	Pb	Sn
Э_F, эВ	3,23	1,58	7,0	5,48	5,51	14,14	7,13	9,39	11,63	8,6	9,37	10,03
$n \cdot 10^{-28}$, $м^{-3}$	2,65	0,91	8,45	5,85	5,90	24,2	8,60	13,1	18,06	11,5	13,2	14,5

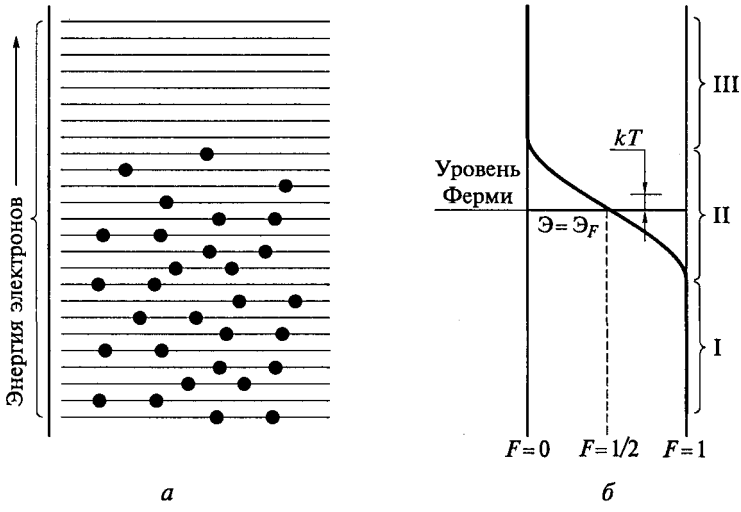


Рис. 2.1. Распределение электронов в частично заполненной зоне (*а*) и функция вероятности заполнения электронами энергетических уровней (*б*):
I — уровни, почти заполненные; II — интервал размывания; III — уровни, почти полностью свободные

няя энергия электронов практически остается без изменения. А незначительное изменение средней энергии от температуры означает малую теплоемкость электронного газа, значение которой по статистике Ферми—Дирака при обычных температурах получается в 50—70 раз меньше, чем по классической теории. В этом заключено разрешение противоречия между малой теплоемкостью и высокой проводимостью электронного газа в металлах.

Из формулы (2.7) легко установить, что при любой температуре для уровня с энергией Э = Э$_F$ вероятность заполнения его электронами равна 0,5. Все уровни, расположенные ниже уровня Ферми, с вероятностью более 0,5 заполнены электронами. Наоборот, все уровни, лежащие выше уровня Ферми, с вероятностью более 0,5 свободны от электронов.

Распределение электронов по энергиям определяется не только вероятностью заполнения уровней, но и плотностью квантовых состояний в зоне:

$$\mathrm{d}n(Э) = N(Э)F(Э)\mathrm{d}Э,$$

где dn — число электронов, приходящихся на энергетический интервал от Э до Э + d Э; N(Э) — плотность разрешенных состояний в зоне, т.е. число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единице объема.

С учетом формулы (1.4) распределение электронов по энергиям в металле можно представить параболической зависимостью,

изображенной на рис. 2.2. Электроны, расположенные в глубине от уровня Ферми, не могут обмениваться энергией с кристаллической решеткой, так как для них все ближайшие энергетические состояния заняты.

Общую концентрацию электронов в металле можно найти путем интегрирования по всем заполненным состояниям. При температуре 0 К это приводит к следующему результату:

$$n = \int_0^{Э_F} N(Э)F(Э)dЭ = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m_n}{h^2}\right)^{3/2} Э_F^{3/2}. \qquad (2.8)$$

Системы микрочастиц, поведение которых описывается статистикой Ферми—Дирака, называются *вырожденными*. В состоянии вырождения средняя энергия электронного газа практически не зависит от температуры.

Вследствие вырождения в процессе электропроводности могут принимать участие не все свободные электроны, а только небольшая часть их, имеющая энергию, близкую к энергии Ферми. Только эти электроны способны изменять свои состояния под действием поля. Электрический ток, возникающий в металле под влиянием разности потенциалов, отражает изменения в распределении электронов по скоростям. В соответствии с квантовой статистикой это распределение является производным от распределения по энергиям (см. рис. 2.1) и симметрично в отсутствие внешнего поля. Проекция распределения по скоростям на выбранное направление показана сплошной линией на рис. 2.3. Под действием электрического поля происходит рассеяние электронов под большими углами в процессе их упругих столкновений с узлами решетки. В результате этого возникают избыток быстрых электронов, движущихся против поля, и дефицит быстрых электронов с противоположным направлением скорости. Такой переброс электронов из одного состояния в другое показан (см. рис. 2.3) на диаграмме распределения по скоростям стрелкой *1—1′*. Ускоряясь полем на длине свободного пробега, эти электроны приобретают добавочную скорость направленного движения:

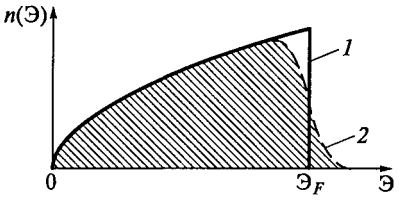


Рис. 2.2. Распределение электронов по энергиям в металле:
1 — T = 0 K; 2 — T ≠ 0 K

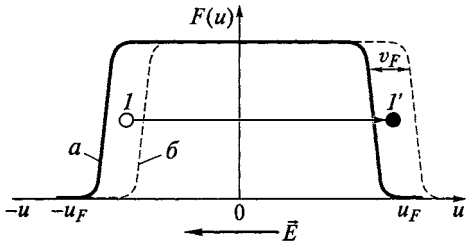


Рис. 2.3. Распределение электронов в металле по скоростям:
а — в отсутствие электрического поля; *б* — при воздействии поля

$$v_F = \frac{eE}{m_n}\tau_F = \frac{eE}{m_n}\frac{\bar{l}}{u_F}, \tag{2.9}$$

где τ_F — время свободного пробега; u_F — тепловая скорость быстрых электронов, обладающих энергией, близкой к энергии $Э_F$.

Основная масса электронов не изменяет своего энергетического состояния при наложении поля. Однако в целом вся картина распределения скоростей смещается против поля (так как электроны имеют отрицательный заряд) на значение скорости дрейфа v_F. Отдельные электроны неотличимы друг от друга. Поэтому, констатируя лишь конечный результат, можно считать, что под действием поля вся совокупность свободных электронов в металле (быстрых и медленных) с концентрацией n приобретает добавочную скорость направленного движения, равную v_F. С учетом этого обстоятельства выражения для плотности тока (2.2) и удельной проводимости (2.4) принимают вид:

$$J = env_F;$$
$$\gamma = \frac{e^2 n\bar{l}}{m_n u_F}. \tag{2.10}$$

Из формулы (2.8) находим

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

Выражая $m_n u_F$ через концентрацию электронов и подставляя полученный результат в формулу (2.10), получим

$$\gamma = \frac{e^2 n^{2/3}\bar{l}}{h}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3}. \tag{2.11}$$

При изменении температуры энергия Ферми $Э_F$ (а соответственно, и u_F) изменяется незначительно, что является спецификой вырожденного состояния электронного газа. Например, при нагревании серебра от 0 до 1 000 К энергия Ферми у него уменьшается лишь на 0,2 %. Столь малые изменения в таком широком температурном диапазоне можно не учитывать. Это дает основания утверждать, что формула (2.11) справедлива при любой температуре.

В некоторых металлах степень заполнения зоны проводимости электронами оказывается столь большой, что свободные состояния остаются лишь вблизи верхнего края зоны. Именно эти состояния, называемые дырками, и будут определять электрические свойства подобных металлов. При этом дырки, как квазичастицы, характеризуются положительным зарядом и положительной эффективной массой. Представления о дырочной электропроводности металлов позволяют объяснить ряд экспериментальных аномалий, связанных со знаком коэффициента Холла и полярностью термоЭДС. Примерами металлов с дырочной электропроводностью могут служить железо, магний, кадмий, хром, молибден, титан и др.

При повышении температуры происходит некоторое размытие распределения электронов по энергиям (см. рис. 2.2), однако их общее число сохраняется практически неизменным. Поэтому температурное изменение удельного сопротивления металлов обусловлено, главным образом, изменением средней длины свободного пробега электронов. Для объяснения этой зависимости надо принимать во внимание волновые свойства электронов.

2.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ

Из физики известно, что элементарные частицы (в том числе и электроны) обладают свойством корпускулярно-волнового дуализма. Поэтому движение свободных электронов в металле можно рассматривать как распространение плоских электронных волн, длина которых определяется соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 u} = \frac{h}{\sqrt{2 m_0 Э}}. \qquad (2.12)$$

Такая плоская электронная волна в строго периодическом потенциальном поле распространяется без рассеяния энергии (без затухания), т.е. идеальная, не содержащая искажений кристаллическая решетка твердого тела не оказывает рассеивающего вли-

яния на поток электронов. Это означает, что в идеальном кристалле длина свободного пробега электронов стремится к бесконечности, а сопротивление электрическому току приближается к нулю. Подтверждением данного положения является тот факт, что сопротивление чистых отожженных металлов стремится к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю. Свойство электрона свободно перемещаться в идеальной кристаллической решетке не имеет аналога в классической механике. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются различного вида нарушения ее правильного строения. Как отмечалось, дефекты структуры могут быть динамическими и статическими, атомными (точечными) и протяженными.

Теоретически доказано, что эффективное рассеяние волн происходит в том случае, когда размер рассеивающих центров (дефектов) превышает четверть длины волны. В металлах энергия электронов проводимости составляет 3...15 эВ. Этой энергии соответствует длина волны 3...7 Å (см. формулу (2.12)). Поэтому любые микронеоднородности структуры препятствуют распространению электронных волн, вызывают рост удельного сопротивления материала.

В чистых металлах совершенной структуры единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, является тепловое колебание атомов в узлах кристаллической решетки. Удельное сопротивление металла, обусловленное тепловым фактором, обозначим через $\rho_т$. Совершенно очевидно, что с ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов и связанные с ними флуктуации периодического поля решетки. А это, в свою очередь, усиливает рассеяние электронов и вызывает возрастание удельного сопротивления.

Чтобы качественно установить характер температурной зависимости удельного сопротивления, воспользуемся следующей упрощенной моделью. Будем полагать, что интенсивность рассеяния прямо пропорциональна поперечному сечению сферического объема, который занимает колеблющийся атом. Если поток электронов падает на плоскую поверхность площадью S_0, то вероятность F_0 рассеяния одного электрона одним колеблющимся центром будет определяться соотношением

$$F_0 = \pi(\Delta a)^2 / S_0,$$

где Δa — амплитуда тепловых колебаний атомов.

Продвижение потока на глубину L_0 сопровождается увеличением вероятности рассеяния электрона пропорционально числу атомов, заключенных в рассматриваемый объем:

$$F_L = F_0 N S_0 L_0,$$

где N — число атомов в единице объема материальной рассеивающей среды.

Учитывая, что средняя длина свободного пробега электронов $\bar{l}_т$ обратно пропорциональна вероятности их рассеяния на единице пути F_1, получим

$$\bar{l}_т = \frac{1}{F_1} = \frac{1}{F_0 N S_0} = \frac{1}{\pi(\Delta a)^2 N}. \qquad (2.13)$$

Потенциальная энергия атома, отклоненного на Δa от узла решетки, определяется выражением

$$Э_{упр} = \frac{1}{2} k_{упр} (\Delta a)^2,$$

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

Согласно классической статистике средняя энергия одномерного гармонического осциллятора (колеблющегося атома) равна kT.

На этом основании запишем следующее равенство:

$$\frac{1}{2} k_{упр} (\Delta a)^2 = kT. \qquad (2.14)$$

С помощью формул (2.13) и (2.14) легко доказать, что длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна температуре:

$$\bar{l}_T = \frac{k_{упр}}{2\pi N k T}. \qquad (2.15)$$

Необходимо отметить, что полученное отношение не выполняется при низких температурах. Дело в том, что с понижением температуры могут уменьшаться не только амплитуды тепловых колебаний атомов, но и частоты колебаний. Поэтому в области низких температур рассеяние электронов тепловыми колебаниями узлов решетки становится неэффективным. Взаимодействие электрона с колеблющимся атомом лишь незначительно изменяет импульс электрона. В теории колебаний атомов решетки температуру оценивают относительно некоторой характеристической температуры, которую называют температурой Дебая Θ_D.

Температура Дебая определяет максимальную частоту тепловых колебаний, которые могут возбуждаться в кристалле:

$$\Theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k}.$$

Эта температура зависит от сил связи между узлами кристаллической решетки и является важным параметром твердого тела.

После подстановки выражения (2.15) в выражении (2.10) можно прийти к выводу о том, что при $T > \Theta_D$ удельное сопротивление металлов изменяется линейно с температурой:

$$\rho_т = \frac{1}{\gamma} = \frac{2\pi m_n k u_F}{e^2 k_{упр}} T = BT, \qquad (2.16)$$

где $B = \dfrac{2\pi m_n k u_F}{e^2 k_{упр}}$.

Как показывает эксперимент, линейная аппроксимация температурной зависимости $\rho_т(T)$ справедлива и до температур, близких к $(2/3)\Theta_D$, где ошибка не превышает 10 %. Для большинства металлов характеристическая температура Дебая не превышает 400...450 К. Поэтому линейное приближение обычно справедливо при температурах от комнатной и выше. В низкотемпературной области ($T \ll \Theta_D$), где спад удельного сопротивления обусловлен постепенным исключением все новых и новых частот тепловых колебаний фононов, теория предсказывает степенную зависимость $\rho_т \sim T^5$. В физике это соотношение известно как закон Блоха—Грюнайзена. Температурный интервал, в котором наблюдается резкая степенна́я зависимость $\rho_т(T)$, обычно бывает довольно небольшим, причем экспериментальные значения показателя степени лежат в пределах от 4 до 6.

Типичная кривая изменения удельного сопротивления металлического проводника в зависимости от температуры представле-

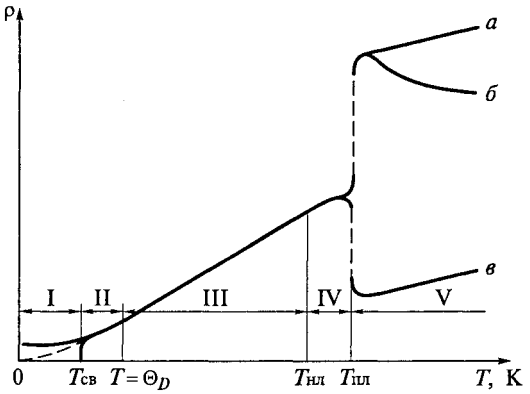


Рис. 2.4. Зависимость удельного сопротивления металлического проводника от температуры в широком диапазоне температур:

а, *б*, *в* — варианты изменения удельного сопротивления различных расплавленных металлов

на на рис. 2.4. В узкой области I, вблизи абсолютного нуля, у ряда металлов может наступить состояние сверхпроводимости (подробнее далее), и на рис. 2.4 виден скачок удельного сопротивления при температуре $T_{св}$. У чистых металлов совершенной структуры при стремлении температуры к 0 К удельное сопротивление также стремится к 0 (пунктирная кривая), а длина свободного пробега устремляется в бесконечность. Даже при обычных температурах длина свободного пробега электронов в металлах в сотни раз превышает расстояние между атомами (табл. 2.2).

В пределах переходной области II наблюдается быстрый рост удельного сопротивления $\rho \sim T^n$, где n может быть до 5, но постепенно убывает с ростом температуры и приближается к значениям, близким к единице при $T = \Theta_D$. Линейный участок (область III) в температурной зависимости $\rho(T)$ у большинства металлов достигает температур, близких к точке плавления. Исключение из этого правила составляют ферромагнитные металлы, в которых имеет место дополнительное рассеяние электронов на нарушениях спинового порядка. Вблизи точки плавления, т.е. в области IV, начало которой отмечено на рис. 2.4 температурой $T_{нл}$, и в обычных металлах может наблюдаться некоторое отступление от линейной зависимости.

При переходе из твердого состояния в жидкое у большинства металлов наблюдается увеличение удельного сопротивления приблизительно в 1,5—2 раза, хотя имеются и необычные случаи: у веществ со сложной кристаллической структурой, подобных висмуту и галлию, когда плавление сопровождается уменьшением ρ.

Эксперимент выявляет следующую закономерность: если плавление металла сопровождается увеличением объема, то удельное сопротивление скачкообразно возрастает; у металлов с уменьшением объема происходит понижение ρ. При плавлении не происходит существенного изменения ни в числе свободных электронов, ни в характере их взаимодействия с ионами. Решающее влияние на изменение ρ оказывают процессы разупорядочения, нарушения дальнего порядка в расположении атомов. Аномалии, наблюдаемые в поведении некоторых металлов (Ga, Bi), могут быть объяснены увеличением модуля сжимаемости при плавлении этих веществ, что должно сопровождаться уменьшением амплитуды тепловых колебаний атомов.

Таблица 2.2

Средняя длина свободного пробега электронов при 0 °С для ряда металлов

Металл	Li	Na	K	Ni	Cu	Ag	Au	Fe
$\overline{l} \cdot 10^{10}$, м	110	350	370	133	420	570	410	220

Относительное изменение удельного сопротивления при изменении температуры на один кельвин называют *температурным коэффициентом удельного сопротивления*:

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}. \qquad (2.17)$$

Положительный знак α_ρ соответствует случаю, когда удельное сопротивление в окрестности данной точки возрастает при повышении температуры. Величина α_ρ также является функцией температуры. В области линейной зависимости $\rho(T)$ справедливо выражение:

$$\rho = \rho_0\left[1 + \alpha_\rho (T - T_0)\right],$$

где ρ — удельное сопротивление при температуре T; ρ_0 и α_ρ — соответственно удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления, отнесенные к началу температурного диапазона, т.е. температуре T_0.

Из формул (2.16) и (2.17) следует, что значение α_ρ чистых металлов должно быть близким к $1/T$. Согласно экспериментальным данным большинство металлов имеют при комнатной температуре $\alpha_\rho \approx 0{,}004\ \text{K}^{-1}$. Несколько большим α_ρ характеризуются ферромагнитные металлы.

На практике при измерении α_ρ часто бывает полезной следующая формула:

$$\alpha_\rho = \alpha_R + \alpha_l,$$

где α_R — температурный коэффициент сопротивления данного проводника; α_l — температурный коэффициент линейного расширения материала. У чистых металлов $\alpha_\rho \gg \alpha_l$, поэтому у них $\alpha_\rho \approx \alpha_R$. Однако для термостабильных металлических сплавов такое приближение оказывается несправедливым.

2.4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ДРУГИХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Причинами рассеяния электронных волн в металле являются не только тепловые колебания узлов решетки, но и статические дефекты структуры, которые также нарушают периодичность потенциального поля кристалла. Рассеяние на статических дефектах структуры не зависит от температуры. Поэтому по мере приближения температуры к абсолютному нулю сопротивление реальных металлов стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением (см. рис. 2.4). Отсюда вытекает *правило Маттиссена* об аддитивности удельного сопротивления:

$$\rho = \rho_т + \rho_{ост},$$

где $\rho_т$ — удельное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки; $\rho_{ост}$ — удельное остаточное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на статических дефектах структуры.

Исключение из этого правила составляют сверхпроводящие металлы, в которых сопротивление исчезает ниже некоторой критической температуры.

Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит *рассеяние на примесях*, которые всегда присутствуют в реальном проводнике либо в виде загрязнения, либо в виде легирующего (преднамеренно вводимого) элемента. Следует заметить, что любая примесная добавка приводит к повышению ρ, даже если она обладает повышенной электропроводностью по сравнению с основным металлом. Так, введение в медный проводник 0,01 ат. доли примеси серебра вызывает увеличение удельного сопротивления меди на 0,002 мкОм · м.

Экспериментально установлено, что при малом содержании примесей удельное сопротивление возрастает пропорционально концентрации примесных атомов. Этой опытной закономерности может быть дано следующее объяснение. Примесное рассеяние ограничивает длину свободного пробега электронов, которая в реальном проводнике определяется соотношением

$$\frac{1}{\overline{l}} = \frac{1}{\overline{l}_т} + \frac{1}{\overline{l}_п}, \qquad (2.18)$$

где $\overline{l}_т$ и $\overline{l}_п$ — рассеяние на тепловых колебаниях и на примесях соответственно.

Рассматривая примесный атом в виде сферы с некоторым поперечным сечением рассеяния $S_п$, для длины свободного пробега $\overline{l}_п$, ограниченной рассеянием только на примесях, по аналогии с формулой (2.13) запишем

$$\frac{1}{\overline{l}_п} \approx N_п S_п,$$

где $N_п$ — число примесных атомов в единице объема.

Учитывая оба вида рассеяния, для удельного сопротивления проводника получим

$$\rho = \frac{m_n u_F}{e^2 n \overline{l}} = \rho_т + \frac{m_n u_F}{e^2 n} S_п N_п. \qquad (2.19)$$

Иллюстрацией правила Маттиссена является рис. 2.5, из которого видно, что температурные зависимости удельного сопротив-

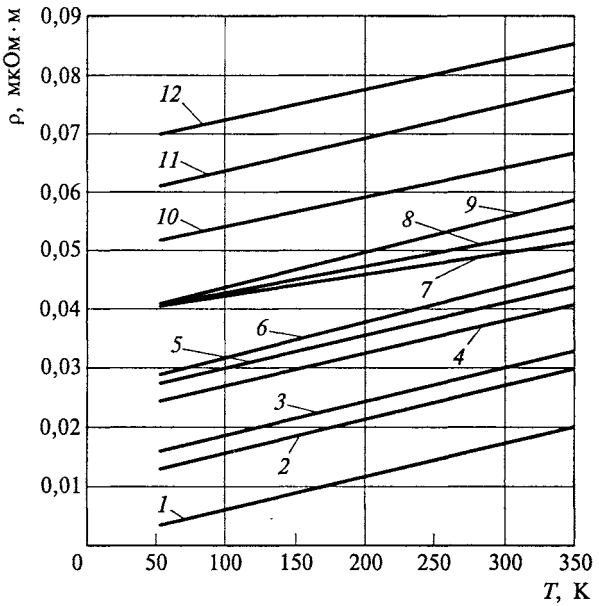


Рис. 2.5. Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов меди типа твердых растворов, иллюстрирующие правило Маттиссена:

1 — чистая Cu; *2* — Cu—In (1,03 ат. %); *3* — Cu—Ni (1,12 ат. %); *4* — Cu—Sb (0,40 ат. %); *5* — Cu—Sn (0,89 ат. %); *6* — Cu—Ni (2,16 ат. %); *7* — Cu—Mn (1,20 ат. %); *8* — Cu—Fe (0,61 ат. %); *9* — Cu—Ni (3,32 ат. %); *10* — Cu—Fe (0,87 ат. %); *11* — Cu—Sb (1,13 ат. %); *12* — Cu—As (1,01 ат. %)

ления чистой меди и ее сплавов с малым количеством (приблизительно до 4 ат. %) индия, сурьмы, олова, мышьяка взаимно параллельны; для сплавов с переходными металлами наблюдаются некоторые отклонения от этого правила. Одна из причин отклонений от правила Маттиссена может быть связана с влиянием примесей на упругие свойства металла, что сопровождается изменением колебательного спектра кристаллической решетки. Различные примеси по-разному влияют на остаточное сопротивление металлических проводников. Эффективность примесного рассеяния определяется возмущающим потенциалом в решетке, значение которого тем выше, чем сильнее различаются валентности примесных атомов и металла-растворителя (основы).

Для одновалентных металлов изменение удельного остаточного сопротивления на 1 ат. % примеси («примесный» коэффициент сопротивления) подчиняется следующей закономерности:

$$\Delta\rho_{ост} = a + b(\Delta Z)^2, \qquad (2.20)$$

где a и b — константы, зависящие от природы металла и периода, который занимает в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева примесный атом; ΔZ — разность валентностей металла-растворителя и примесного атома.

Соотношение (2.20) известно в физике как правило Линде. Из него следует, что влияние металлоидных примесей на снижение проводимости сказывается сильнее, чем влияние примесей металлических элементов. Подтверждением этой закономерности могут служить экспериментальные данные, представленные на рис. 2.6.

Помимо примесей на удельное остаточное сопротивление влияют собственные дефекты структуры: вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зерен. Концентрация точечных дефектов экспоненциально возрастает с температурой и может достигать высоких значений вблизи точки плавления. Кроме того, вакансии и междоузельные атомы легко возникают в материале при его облучении частицами высокой энергии, например нейтронами из реактора или ионами из ускорителя. По измеренному значению сопротивления можно судить о степени радиационного повреждения решетки. Таким же образом можно проследить и за восстановлением (отжигом) облученного образца.

Изменение удельного остаточного сопротивления меди на 1 ат. % точечных дефектов составляет: в случае вакансий 0,010... 0,015 мкОм·м; в случае атомов внедрения 0,005...0,010 мкОм·м.

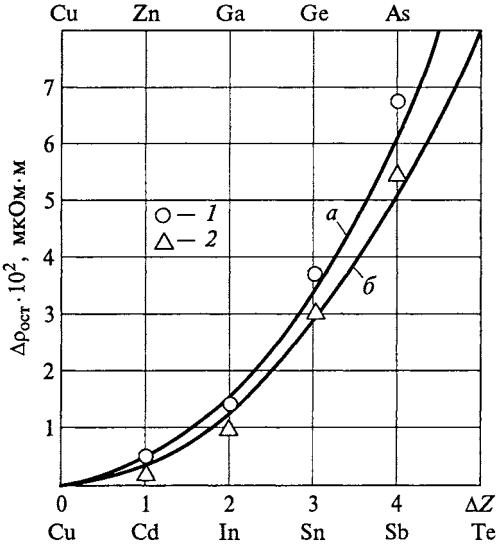


Рис. 2.6. Остаточное сопротивление меди на 1 ат. % концентрации примеси: *1* — верхний ряд элементов; *2* — нижний ряд элементов; *а* — $\Delta\rho_{ост} = 0{,}4(\Delta Z)^2$; *б* — $\Delta\rho_{ост} = 0{,}32(\Delta Z)^2$

Удельное остаточное сопротивление представляет собой весьма чувствительную характеристику химической чистоты и структурного совершенства металлов. На практике при работе с металлами особо высокой чистоты для оценки содержания примесей измеряют отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия:

$$\beta = \rho_{300}/\rho_{4,2}.$$

Чем чище металл, тем больше значение β. В наиболее чистых металлах, получаемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999 %), параметр β имеет значение порядка 10^5.

Большое влияние на удельное сопротивление металлов и сплавов оказывают искажения, вызываемые напряженным состоянием. Однако степень этого влияния определяется характером напряжений.

Например, при всестороннем сжатии у большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний атомов в решетке.

При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются. Это сопровождается усилением рассеяния электронов и возрастанием ρ. Влияние упругого растяжения или сжатия при условии пропускания тока вдоль действующей силы учитывается формулой

$$\rho = \rho_0 (1 \pm \varphi\sigma), \qquad (2.21)$$

где φ — коэффициент удельного сопротивления по давлению, $\varphi = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{d\sigma}$; σ — механическое напряжение в сечении образца.

Знак «+» в выражении (2.21) соответствует деформации при растяжении, а знак «–» — при сжатии. Обычно коэффициент φ составляет $(1...5)10^{-11}$ Па$^{-1}$.

Пластическая деформация и *наклеп* (упрочнение при деформировании) всегда повышают удельное сопротивление металлов и сплавов, что обусловлено повышением плотности дислокаций и других структурных дефектов. Однако это повышение даже при значительном наклепе чистых металлов составляет единицы процентов.

Термическая закалка приводит к повышению ρ, что связано с искажениями решетки, появлением внутренних напряжений. При рекристаллизации путем термической обработки (отжига) удельное сопротивление может быть снижено до первоначального значения, поскольку происходит «залечивание» дефектов и снятие внутренних напряжений.

2.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В технике широко применяются металлические сплавы, имеющие структуру *неупорядоченного твердого раствора.* При образовании твердого раствора сохраняется кристаллическая решетка металла-растворителя, изменяется лишь ее период. Многие металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры, смешиваются в любых пропорциях, т.е. образуют непрерывный ряд твердых растворов. Вместе с тем существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворимы в твердой фазе.

Статистическое распределение атомов разных сортов по узлам кристаллической решетки вызывает значительные флуктуации периодического потенциального поля кристалла, что, в свою очередь, приводит к сильному рассеянию электронов. Как и в случае металлов, полное сопротивление сплава $\rho_{спл}$ можно выразить в виде суммы двух слагаемых:

$$\rho_{спл} = \rho_т + \rho_{ост}, \qquad (2.22)$$

где $\rho_т$ — сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки; $\rho_{ост}$ — добавочное (остаточное) сопротивление, связанное с рассеянием электронов на неоднородностях структуры сплава.

Специфика твердых растворов состоит в том, что $\rho_{ост}$ может существенно (во много раз) превышать тепловую составляющую.

Для многих двухкомпонентных сплавов изменение $\rho_{ост}$ в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью вида

$$\rho_{ост} = Cx_A x_B = Cx_B(1 - x_B), \qquad (2.23)$$

где C — константа, зависящая от природы сплава; x_A и x_B — атомные доли компонентов в сплаве.

Соотношение (2.23) получило название *закона Нордгейма.* Из него следует, что в бинарных твердых растворах А — В остаточное сопротивление увеличивается как при добавлении атомов В к металлу А, так и при добавлении атомов А к металлу В, причем это изменение характеризуется симметричной кривой. В непрерывном ряду твердых растворов удельное сопротивление тем больше, чем дальше по своему составу сплав отстоит от чистых компонентов. Остаточное сопротивление достигает своего максимального значения при равном содержании компонентов ($x_A = x_B = 0{,}5$).

Закон Нордгейма довольно точно описывает изменение удельного сопротивления непрерывных твердых растворов в том слу-

чае, если при изменении состава не наблюдается фазовых переходов и ни один из компонентов не принадлежит к числу переходных или редкоземельных элементов. Примером подобных систем могут служить сплавы Au—Ag, Cu—Ag, Cu—Au, W—Mo и др.

Несколько иначе ведут себя твердые растворы, компонентами которых являются металлы переходной группы (рис. 2.7). В этом случае при высоких концентрациях компонентов наблюдается существенно бóльшая величина остаточного сопротивления, что связано с переходом части валентных электронов на внутренние незаполненные *d*-оболочки атомов переходных металлов. Кроме того, в подобных сплавах максимальное сопротивление ρ часто соответствует концентрациям, отличным от 50 %. Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его α_ρ. Это вытекает из того, что в твердых растворах $\rho_{ост}$, как правило, существенно превышает $\rho_т$ и не зависит от температуры. В соответствии с определением температурного коэффициента удельного сопротивления

$$\alpha_\rho^{спл} = \frac{1}{\rho_{спл}} \frac{d\rho_{спл}}{dT} = \frac{1}{\rho_{ост} + \rho_т} \frac{d\rho_т}{dT}. \qquad (2.24)$$

Учитывая, что α_ρ чистых металлов незначительно отличаются друг от друга, выражение (2.24) легко преобразовать к следующему виду:

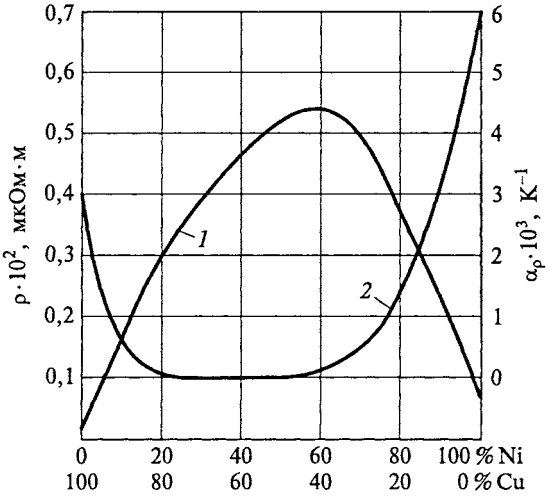


Рис. 2.7. Зависимость удельного сопротивления (*1*) и температурного коэффициента удельного сопротивления (*2*) медно-никелевых сплавов от содержания компонентов

$$\alpha_\rho^{\text{спл}} = \frac{1}{1+\dfrac{\rho_{\text{ост}}}{\rho_\text{т}}}\frac{1}{\rho_\text{т}}\frac{\mathrm{d}\rho_\text{т}}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\alpha_\rho^{\text{мет}}}{1+\dfrac{\rho_{\text{ост}}}{\rho_\text{т}}}. \qquad (2.25)$$

В концентрированных твердых растворах $\rho_{\text{ост}}$ обычно на порядок и более превышает $\rho_\text{т}$. Поэтому $\alpha_\rho^{\text{спл}}$ может быть значительно ниже α_ρ чистого металла. На этом основано получение термостабильных проводящих материалов. Во многих случаях температурная зависимость удельного сопротивления сплавов оказывается более сложной, чем та, которая вытекает из простой аддитивной закономерности (2.22). Температурный коэффициент удельного сопротивления сплавов может быть существенно меньше, чем предсказывает соотношение (2.25). Отмеченные аномалии отчетливо проявляются в медно-никелевых сплавах (см. рис. 2.7). В некоторых сплавах при определенных соотношениях компонентов наблюдается отрицательный α_ρ.

Такое изменение ρ и α_ρ от процентного содержания компонентов сплава, по-видимому, можно объяснить тем, что при более сложных составах и структурах по сравнению с чистыми металлами сплавы нельзя рассматривать как классические металлы, т.е. изменение проводимости их обусловливается не только изменением длины свободного пробега электронов, но в некоторых случаях и частичным возрастанием концентрации носителей заряда при повышении температуры. Сплав, у которого уменьшение длины свободного пробега с увеличением температуры компенсируется возрастанием концентрации носителей заряда, имеет нулевой температурный коэффициент удельного сопротивления.

В разбавленных растворах, когда один из компонентов (например, компонент В) характеризуется очень низкой концентрацией и его можно рассматривать как примесь, в формуле (2.23) без ущерба для точности можно положить $(1 - x_\text{B}) \approx 1$. Тогда приходим к линейной зависимости между остаточным сопротивлением и концентрацией примесных атомов в металле (см. подразд. 2.4):

$$\rho_{\text{ост}} = Cx_\text{B},$$

где константа C характеризует изменения остаточного сопротивления $\Delta\rho_{\text{ост}}$ на 1 ат. % примеси.

В том случае когда компоненты бинарной системы не обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии, структура застывшего после кристаллизации сплава представляет собой смесь двух фаз. Удельное сопротивление таких гетерофазных сплавов в первом приближении линейно изменяется с изменением состава, т.е. возрастает пропорционально содержанию металла с бóльшим значением ρ. Однако в силу значительной структурной чувстви-

тельности электрических свойств неоднородных материалов возможны заметные отклонения от простой аддитивности, вызванные размерами частиц, их формой, распределением в материале. Например, если одна из фаз образует непрерывно связанную матричную основу, в которую вкраплены несоприкасающиеся между собой частицы другой фазы, то удельную проводимость смеси следует рассчитывать по формуле

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \gamma_0 \left[\frac{\Theta_V}{(1-\Theta_V)/3 + \gamma_0/(\gamma_1 - \gamma_0)} \right],$$

где γ_0, γ_1 — проводимость матричной основы и включений второй фазы соответственно; Θ_V — объемная доля включений.

2.6. СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРОВОДНИКОВ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

На высоких частотах наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводников; плотность тока максимальна на поверхности и убывает по мере проникновения в глубь проводника. Это явление получило название *поверхностного эффекта* (*скин-эффекта*).

Неравномерное распределение тока объясняется действием магнитного поля того же проводника. Сцепленный с проводом магнитный поток пропорционален току:

$$\Phi = Li,$$

где L — индуктивность проводника.

Изменение магнитного потока вызывает появление ЭДС самоиндукции

$$e_L = -L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}.$$

Если ток изменяется по синусоидальному закону, то индуцируемая ЭДС пропорциональна частоте:

$$i = I_m \sin\omega t;\ e_L = -\omega L_m \cos\omega t.$$

ЭДС самоиндукции имеет направление, противоположное току в проводе, и тормозит его изменение в соответствии с законом Ленца. При прохождении переменного тока переменное магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри него, причем по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся в неодинаковых условиях. Действительно, потокосцепление максимально для внутренней центральной части и минимально для поверхностных слоев проводника. Поэтому ЭДС

самоиндукции максимальна в центре проводника и затухает в направлении к поверхности. Соответственно и плотность тока наиболее сильно ослабляется в центральных частях проводника и в меньшей степени у поверхности. С ростом частоты «вытеснение» тока к поверхности проводника проявляется сильнее, так как ЭДС самоиндукции пропорциональна частоте. Если радиус кривизны поверхности проводника велик по сравнению с глубиной, на которой сосредоточена основная часть тока, то его можно рассматривать как бесконечное полупространство, заполненное веществом.

Приняв для проводящего полупространства направление тока за ось X, нормаль к поверхности — за ось Z и считая, что распределение остается неизменным вдоль оси X, получим следующее уравнение распределения тока по сечению проводника:

$$J_X(Z) = J_0 \exp(-z/\Delta),$$

где J_0 — плотность тока на поверхности; Δ — глубина проникновения поля в проводник; z — текущая координата.

Плотность тока изменяется по тому же закону, что и напряженность электрического поля, так как $J = \gamma E$.

Глубина проникновения поля Δ численно равна расстоянию, на котором амплитуда напряженности поля, а следовательно, и плотности тока, уменьшаются в **e** раз по отношению к своему значению на поверхности проводника. По мере удаления от поверхности изменяется не только амплитуда поля, но и фаза электромагнитных колебаний на $-z/\Delta$, т.е. внутри проводящей среды колебания запаздывают по фазе по отношению к колебаниям на поверхности.

Резкость проявления поверхностного эффекта усиливается не только при увеличении частоты, но и при увеличении магнитной проницаемости μ и удельной проводимости γ материала. Это объясняется тем, что увеличение μ вызывает увеличение потока внутри провода, т.е. приводит к возрастанию индуктивности проводника L, а увеличение γ усиливает влияние ЭДС самоиндукции. Связь глубины проникновения поля с физическими характеристиками вещества определяется выражением

$$\Delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\gamma\mu_0\mu}} = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu_0 \mu}}, \qquad (2.26)$$

где μ_0 — магнитная постоянная, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; ω — угловая частота, $\omega = 2\pi f$.

В случае сильно выраженного поверхностного эффекта значение тока рассчитывается по формуле

$$I = \Pi \int_0^\infty J_0 \mathbf{e}^{-z/\Delta} dz = J_0 \Pi \Delta, \qquad (2.27)$$

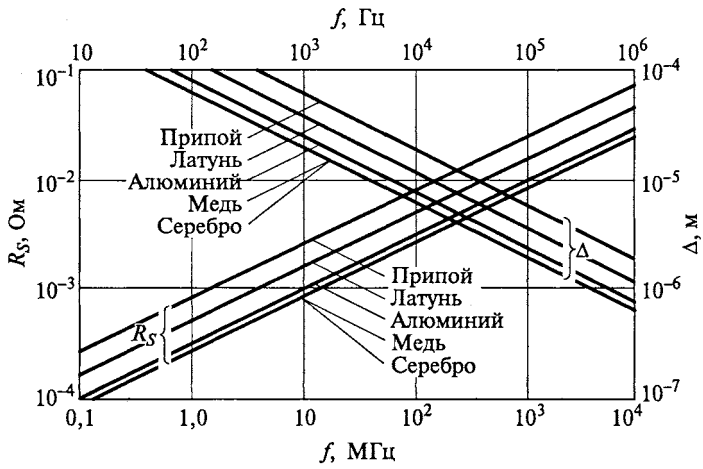


Рис. 2.8. Характеристики поверхностного эффекта для плоских проводников:

масштабная сетка выполняется для нижней шкалы частот; при использовании верхней шкалы частот необходимо отсчитываемые значения R_S разделить, а значения Δ умножить на 10^2

где П — периметр сечения проводника (для провода круглого сечения $\Pi = \pi d$).

При высоких частотах плотность тока во всех частях сечения, за исключением небольшого поверхностного слоя, практически равна нулю. Поэтому расширение пределов интегрирования в формуле (2.27) до ∞ не может существенно повлиять на результаты расчета. Формула (2.27) показывает, что экспоненциальное распределение плотности переменного тока по сечению реального проводника эквивалентно однородному распределению с плотностью J_0 в пределах тонкого слоя толщиной Δ. На основании этого введем понятие эквивалентной площади сечения проводника $S_э$, занятой током при воздействии высокочастотного поля:

$$S_э = \Pi\Delta = \pi d\Delta.$$

Поскольку центральная часть сечения проводника почти не используется, активное сопротивление провода $R_\sim$ при прохождении по нему переменного тока больше, чем его активное сопротивление при постоянном токе R_0. Коэффициент увеличения сопротивления k_R цилиндрического провода круглого сечения S_0 рассчитывают по формуле

$$k_R = \frac{R_\sim}{R_0} = \frac{S_0}{S_э} = \frac{\pi d^2/4}{\pi d\Delta} = \frac{d}{4\Delta}. \qquad (2.28)$$

Формула (2.28) справедлива при $\Delta \ll d$. В радиотехнике для плоских проводников используется специальная характеристика — поверхностное сопротивление R_S, Ом, определяемое из выражения

$$R_S = \rho/\Delta,$$

которое показывает, что активное сопротивление плоского проводника бесконечной толщины в случае поверхностного эффекта равно сопротивлению плоского проводника толщиной Δ для постоянного тока.

Значения R_S и глубина проникновения Δ для некоторых важнейших металлов и сплавов в зависимости от частоты показаны на рис. 2.8.

2.7. СОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Металлические пленки широко применяются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов могут значительно отличаться от свойств объемных образцов исходных проводниковых материалов. Одной из причин такого отличия является разнообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме. При варьировании условий конденсации структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки). Другая причина изменения свойств материала в пленочном состоянии связана с проявлением размерных эффектов, т.е. с возрастающей ролью поверхностных процессов по сравнению с объемными. В частности, в электропроводности размерный эффект возникает в том случае, когда толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. В этих условиях допущение о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливым.

Структура пленок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации. На рис. 2.9 приведены типичные зависимости удельного сопротивления ρ_δ и температурного коэффициента удельного сопротивления $\alpha_{\rho\delta}$ от толщины пленки. Пунктиром показаны значения ρ и α_ρ для объемного образца проводника. У большинства пленок в функциональной зависимо-

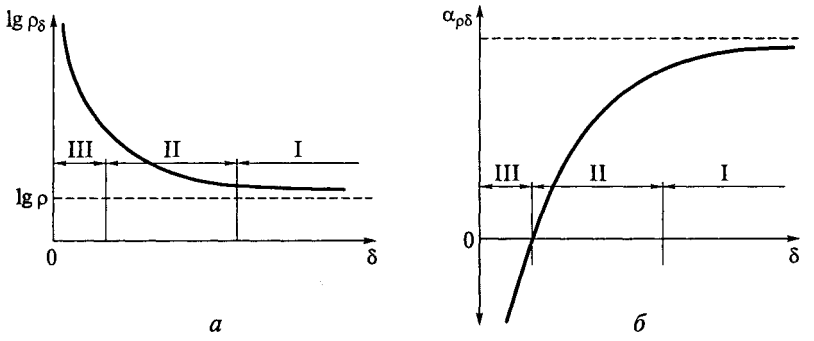


Рис. 2.9. Зависимости удельного сопротивления (*а*) и температурного коэффициента удельного сопротивления (*б*) тонкой металлической пленки от ее толщины

сти $\rho(\delta)$ наблюдаются три различные области. Область I соответствует толщине пленки около 0,1 мкм и выше. В этой области удельное сопротивление близко к сопротивлению массивного образца. Область II охватывает диапазон изменения δ от 10^{-1} до 10^{-2} мкм. На этом участке удельное сопротивление пленки уже существенно больше сопротивления массивного образца, а $\alpha_{\rho\delta}$ приближается к нулю. Область III, соответствующая толщине пленки порядка 10^{-3} мкм, характеризуется очень высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления.

Для объяснения показанной зависимости надо принять во внимание, что тонкие пленки на ранних стадиях конденсации имеют *островковую структуру*, т.е. при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зерен — островков. Электропроводность пленки возникает при некотором минимальном количестве осажденного металла еще до образования соединительных мостиков между островками металла. При приложении электрического поля (в плоскости пленки) происходит переход электронов через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. Механизмами, ответственными за перенос заряда, являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование; в частности, туннелировать могут электроны, расположенные выше уровня Ферми. Переход электронов облегчается при повышении температуры. Кроме того, сопротивление пленки островковой структуры во многом определяется поверхностным сопротивлением участков подложки, на которых нет зерен металла. А поверхностное сопротивление диэлектриков с увеличением температуры падает. Эти причины и обусловливают отрицательный α_ρ пленок малой толщины.

При увеличении количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, электропроводность пленок растет, отрицательный α_ρ становится меньше по модулю, а затем меняет знак. Значение толщины пленки, при которой происходит смена знака α_ρ, зависит от рода металла, условий формирования пленки, концентрации примесей, состояния поверхности подложки и в реальных случаях составляет несколько нанометров.

В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем — сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке удельное сопротивление больше, чем удельное сопротивление исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов: вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства пленок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов. Примесные атомы, захваченные в пленку во время ее осаждения, могут впоследствии мигрировать к границам зерен, где имеется большая вероятность выпадения их в отдельную фазу. Хорошо известно, что диффузия по границам зерен протекает на несколько порядков быстрее, чем по объему пленки. Пленки, подвергшиеся окислению по границам зерен, не являются электрически непрерывными, даже если физически они оказываются сплошными. Окисленные границы зерен увеличивают отрицательный температурный коэффициент сопротивления почти так же, как это происходит в островковых пленках.

Увеличению удельного сопротивления пленки способствует и *размерный эффект*, т. е. сокращение длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от поверхности образца. Полагая (основываясь на правиле Маттиссена), что процессы рассеяния электронов в объеме и на поверхности статистически независимы, аддитивны, для длины свободного пробега $\overline{l}_\delta$ электронов в пленке можно записать

$$1/\overline{l}_\delta = 1/\overline{l} + 1/\overline{l}_s, \tag{2.29}$$

где $\overline{l}$ и $\overline{l}_s$ — длины свободного пробега электронов при рассеянии в объеме и на поверхности соответственно.

Полагая в грубом приближении $\overline{l}_s \approx \delta$, с учетом формулы (2.19) получим

$$\rho_\delta = \frac{m_n u_F}{e^2 n \overline{l}_\delta} = \rho\left(1 + \frac{\overline{l}}{\delta}\right), \tag{2.30}$$

где ρ — удельное сопротивление материала.

При комнатной температуре поверхностное рассеяние электронов оказывает значительное влияние на ρ_δ большей части пленок из чистых металлов в том случае, если их толщина менее 200...300 Å. Однако при низких температурах, когда длина свободного пробега электронов в объеме материала существенно возрастает, влияние размерных эффектов проявляется при гораздо бóльших толщинах пленок.

Ограничения длины свободного пробега вызывают лишь те столкновения с поверхностью пленки, которые носят неупругий характер, являются незеркальными. При таком отражении направление, в котором движется электрон после столкновения, не зависит от его первоначальной траектории.

Теория электропроводности дает более точные по сравнению с формулой (2.30) выражения для удельного сопротивления, учитывающие размерные эффекты:

$$\rho_\delta = \rho\left[1+\frac{3}{8}(1-F_o)\frac{\bar{l}}{\delta}\right] \quad \text{для} \quad \delta/\bar{l} > 1;$$

$$\rho_\delta = \rho\left[\frac{4}{3}\frac{\bar{l}}{\delta}\frac{(1-F_o)}{(1+F_o)}\left(\ln\frac{\bar{l}}{\delta}+0,423\right)^{-1}\right] \quad \text{для} \quad \delta/\bar{l} < 1,$$

где F_o — параметр зеркальности, характеризующий долю электронов, упруго отраженных от поверхности.

Поскольку характер зарождения и роста пленок зависит от множества случайных факторов, на практике трудно получить точное совпадение значений ρ_δ для пленок одинаковой толщины. Поэтому для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром *сопротивление квадрата* $R_\square$, или удельным поверхностным сопротивлением, численно равным сопротивлению участка пленки, длина которого равна его ширине при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки:

$$R_\square = \rho_\delta/\delta. \tag{2.31}$$

Подбором толщины пленки можно изменять $R_\square$ независимо от удельного сопротивления. Вместе с тем для определения $R_\square$ не требуется измерение толщины пленки.

Ввиду того что $R_\square$ не зависит от размера квадрата, сопротивление тонкопленочного резистора легко рассчитать по формуле

$$R = R_\square l_0/d_0, \tag{2.32}$$

где l_0 — длина резистора в направлении прохождения тока; d_0 — ширина пленки.

Для изготовления тонкопленочных резисторов обычно требуются пленки с сопротивлением квадрата $R_{\square} = 500 \ldots 1\,000$ Ом. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплавы никеля с хромом. Пленочные резисторы из чистых металлов имеют то преимущество, что они постоянны по составу и поэтому легче обеспечивается однородность их структуры. А это, в свою очередь, приводит к повышенной стабильности электрических параметров.

2.8. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

Чтобы перевести электрон из твердого тела в вакуум, необходимо затратить некоторую энергию. В металлах состоянию покоя свободного электрона соответствует дно зоны проводимости. Состояние покоя электрона в вакууме обычно принимается за нулевой уровень отсчета энергии. Работу, которую требуется совершить, чтобы перевести электрон со дна зоны проводимости в состояние покоя в вакууме, называют *электронным сродством* χ, или истинной работой выхода. Ее следует отличать от термодинамической работы выхода Ф. Последняя характеризуется энергетическим зазором между уровнем Ферми и нулевым уровнем вакуума. Величина χ определяет глубину потенциальной ямы, т.е. потенциальную энергию электронов в металле. Кинетическая энергия электронов, находящихся на нижнем уровне зоны проводимости, равна нулю. Максимальной кинетической энергией обладают электроны, занимающие состояния вблизи уровня Ферми.

Пусть в изолированном состоянии электронный газ в металлах А и В характеризуется энергиями Ферми $Э_{FA}$ и $Э_{FB}$, отсчитываемыми от дна зоны проводимости (рис. 2.10, *а*). Как видно из рис. 2.10, *а*, электроны в металле В имеют более высокую кинетическую энергию, чем в металле А. Если два металла привести в непосредственный контакт, то начнется обмен электронами между ними, который будет продолжаться до установления термодинамического равновесия в системе. При этом имеет место преимущественный переход электронов из металла с меньшей работой выхода (Φ_B), т.е. с более высоким положением уровня Ферми, в металл, у которого работа выхода больше (Φ_A). Такой переход электронов приводит к уменьшению суммарной свободной энергии системы. Установление равновесия сопровождается выравниванием положений уровней Ферми в металлах и значений термодинамических работ выхода электронов. В результате перераспределения электронов металл А заряжается отрицательно, его энергетические уровни поднимаются на eU_1, а металл В заряжается поло-

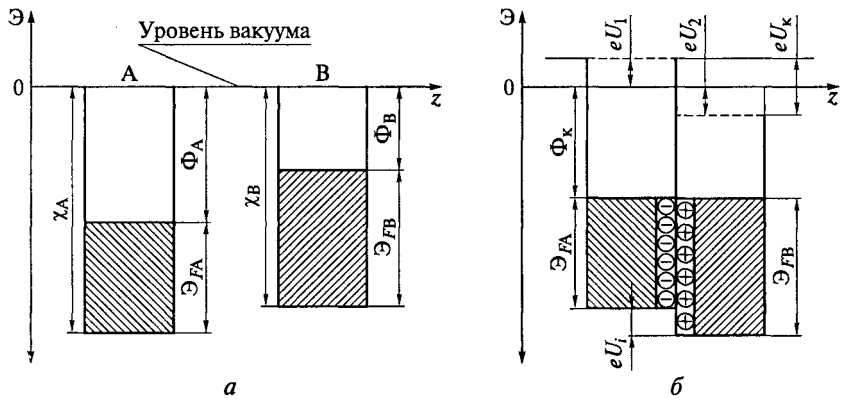


Рис. 2.10. Энергетическая диаграмма контакта двух металлов:
а — исходное состояние металлов; *б* — контакт в состоянии термодинамического равновесия

жительно, соответственно его энергетические уровни опускаются на величину eU_2. Благодаря перераспределению заряда для выравнивания уровней Ферми требуется переход относительно небольшого числа электронов.

Заряд в металле локализуется вблизи поверхности в тонком слое толщиной порядка 0,02...0,05 нм (так называемая глубина экранирования Томаса—Ферми). Поскольку носители заряда в металле подвижны, происходит выравнивание электронной плотности по поверхностям обоих проводников. При отсутствии тока через металлический проводник его поверхность оказывается эквипотенциальной.

Энергетическая диаграмма контакта двух металлов в состоянии термодинамического равновесия показана на рис. 2.10, *б*. Пунктирные линии на диаграмме характеризуют состояния электронов в вакууме вблизи заряженной поверхности металлов. Чтобы приблизить электрон от бесконечно удаленной точки к отрицательно заряженной поверхности металла А, надо совершить работу против сил кулоновского отталкивания, равную eU_1. Отсюда следует, что потенциальная энергия электрона у поверхности металла А выше, чем энергия нулевого уровня в вакууме. Наоборот, при положительном заряде поверхности для удаления электрона от металла требуется совершить работу eU_2 против сил кулоновского притяжения. Это означает, что потенциальная энергия электрона у поверхности металла В меньше, чем энергия в вакууме вдали от системы.

Разность потенциалов $U_к$ между любыми двумя точками M_1 и M_2, расположенными в непосредственной близости от поверхности проводников, но находящимися вне этих тел, называют *внеш-*

ней контактной разностью потенциалов (рис. 2.11). Из энергетической диаграммы, изображенной на рис. 2.10, *б*, следует, что

$$eU_к = Ф_A - Ф_B,$$

т.е. внешняя контактная разность потенциалов $U_к$ определяется разностью термодинамических работ выхода электронов у контактирующих металлов в исходном состоянии. Величина $eU_к$ представляет собой энергетический барьер, обеспечивающий эквивалентность переходов электронов в вакуум из металлов A и B при их контактировании. Этот вывод вытекает непосредственно из закона сохранения энергии. Численные значения работ выхода электронов у различных металлов составляют от 1,93 эВ — для Cs до 5,32 эВ — для Pt (см. Приложение 1). Разность потенциалов $U_к$ можно измерить экспериментально. Сам факт ее существования впервые был установлен итальянским физиком А. Вольта еще в 1797 г.

На самом контакте между металлами в состоянии термодинамического равновесия также формируется энергетический барьер и обусловленное им электрическое поле. Это поле E_i называется контактным, а соответствующая ему разность потенциалов U_i — *внутренней контактной разностью потенциалов*. Из рис. 2.10, *б* видно, что для перевода электрона с нулевой кинетической энергией из металла B в металл A без сообщения скорости необходимо совершить работу, равную разности в энергиях Ферми, отсчитываемых относительно дна зоны проводимости, для металлов в исходном состоянии

$$eU_i = Э_{FA} - Э_{FB}.$$

Внутренняя контактная разность потенциалов обеспечивает выравнивание полной энергии электронов, находящихся в металлах A и B. Если электроны переходят из металла A в металл B, то, как видно из рис. 2.10, *б*, их потенциальная энергия уменьшается, а кинетическая энергия возрастает. Такая трансформация энергии происходит за счет ускоряющего воздействия на электроны со стороны контактного поля при их переходе через границу раздела. Внутренний скачок потенциала обусловлен изменением характера взаимодействия электрона с периодическим потенциальным полем кристаллических решеток, находящихся по разные стороны от гетерограницы. Этот скачок никак не связан с внешней контактной разностью потенциалов $U_к$, поскольку отсутствует взаимосвязь между работой выхода электрона и энергией Ферми.

Термоэлемент, составленный из двух различных проводников, образующих замкнутую цепь, называется термопарой (рис. 2.12). В такой цепи внутренняя разность потенциалов U_i возникает на каждом из контактов, причем внутреннее поле в обоих контактах

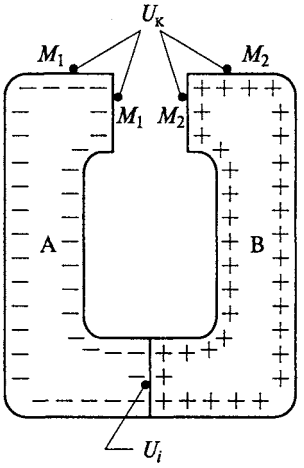


Рис. 2.11. Схема распределения зарядов в области контакта двух металлов

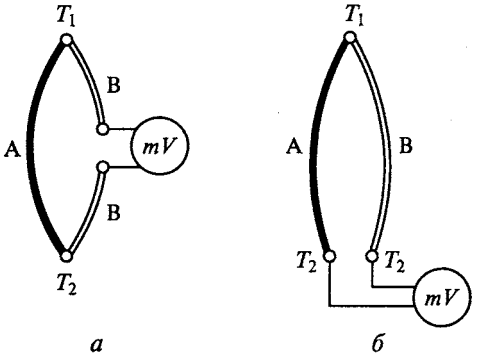


Рис. 2.12. Схема включения термопары в измерительную цепь:

а — при разрыве термоэлектрода; *б* — при разрыве спая

направлено от металла с большей энергией Ферми к металлу с меньшим значением $Э_F$. Это значит, что при обходе по замкнутому контуру внутренние ЭДС имеют встречную полярность и компенсируют друг друга.

При различной температуре контактов в замкнутой цепи возникает ток, называемый термоэлектрическим. Если цепь разорвать в произвольном месте, то на концах разомкнутой цепи появится разность потенциалов, называемая *термоэлектродвижущей силой* (термоЭДС). По имени первооткрывателя это явление получило название *эффекта Зеебека.*

Как показывает опыт, в относительно небольшом температурном интервале термоЭДС пропорциональна разности температур контактов (спаев):

$$U_{AB} \approx \alpha_{AB}(T_2 - T_1),$$

где α_{AB} — коэффициент пропорциональности относительной дифференциальной или удельной термоЭДС. Значение α_{AB} зависит от природы соприкасающихся проводников и температуры.

ТермоЭДС в контуре складывается из трех составляющих. Первая из них обусловлена температурной зависимостью внутренней контактной разности потенциалов U_i, которая, в свою очередь, связана с температурным изменением положения уровня Ферми. В металлах с увеличением температуры уровень Ферми, хотя и слабо, но смещается вниз по энергетической шкале в соответствии с выражением

$$Э_F(T) = Э_F(0)\{1 - \pi^2[kT/Э_F(0)]^2/12\}.$$

Поэтому на более холодном конце проводника он должен располагаться несколько выше, чем на более нагретом. Следствием смещения уровня Ферми и является возникновение контактной составляющей термоЭДС.

Вторая составляющая термоЭДС, называемая объемной, обусловлена диффузией носителей заряда от горячих спаев к холодным. Средняя кинетическая энергия электронов в металле также несколько изменяется с температурой

$$Э_{ср}(T) = (3/5)Э_F(0)\{1 + 5\ \pi^2[kT/Э_F(0)]^2/12\}.$$

Отсюда следует, что электроны, сосредоточенные на более горячем конце, обладают несколько большей кинетической энергией и большей скоростью теплового движения по сравнению с носителями заряда холодного конца. Поэтому они в большем количестве диффундируют в направлении температурного градиента, нежели в обратную сторону. Диффузионный поток, перенося заряд из горячего конца в холодный, создает между ними разность потенциалов.

Третья составляющая термоЭДС возникает в контуре вследствие увлечения электронов квантами тепловой энергии (фононами). Их поток также распространяется к холодному спаю («фононный ветер»). Все составляющие термоЭДС определяются небольшой концентрацией электронов, расположенных на энергетических уровнях, близких к уровню Ферми, и отстоящих от него на величину порядка kT. Поэтому удельная термоЭДС для металлов оказывается очень небольшой.

Необходимо отметить, что и в однородном проводнике, т.е. изготовленном из одного металла, при наличии перепада температур на концах его также возникает разность потенциалов в силу рассмотренных выше причин. Ее значение, отнесенное к единичной разности температур, называется абсолютной удельной термоЭДС. Можно доказать, что в термопарном контуре относительная удельная термоЭДС представляет собой разность абсолютных удельных термоЭДС составляющих проводников:

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B, \qquad (2.33)$$

где α_A и α_B — абсолютные удельные термоЭДС контактирующих металлов А и В.

При этом каждая из абсолютных термоЭДС включает в себя контактную и объемную составляющие. Квантовая теория твердого тела дает следующее выражение для удельной термоЭДС металлов:

$$\alpha_A = \frac{\pi^2}{3}\frac{k}{e}\frac{kT}{Э_F}.$$

При комнатной температуре отношение $kT/Э_F$ имеет значение порядка 10^{-3}. Поэтому α_A должна составлять несколько мкВ/К. Это согласуется с экспериментальными данными, приведенными в Приложении 1. Такого же порядка должна быть и относительная термоЭДС α_{AB}. Ее значение, однако, может быть существенно увеличено, если использовать в качестве ветвей термопары проводники из металлических сплавов, которые больше различаются между собой по электрическим свойствам, нежели чистые металлы.

Важно подчеркнуть, что значения абсолютных термоЭДС не могут быть определены в результате прямых измерений, например путем подсоединения чувствительного вольтметра к концам проводника. В этом случае подводящие провода вольтметра быстро придут в термическое равновесие с концами проволоки. Поэтому результатом измерения будет относительная термоЭДС, так как возникает встречная ЭДС соединительных проводов.

Из соотношения (2.33) следует, что если известно значение абсолютной термоЭДС одного материала, принятого в качестве эталона, то для любого другого материала этот параметр легко найти путем измерений α_{AB} относительно этого эталона. Для определения абсолютных термоЭДС в качестве эталона используют свинец, у которого термоэлектрические свойства выражены очень слабо, или платину, которая в чистом виде отличается высокой стабильностью свойств. При низких температурах наилучшими эталонами являются сверхпроводники, поскольку у последних абсолютная удельная термоЭДС всегда равна нулю. Знак термоЭДС считается отрицательным, если горячий конец проводника заряжается положительно, что характерно для многих простых металлов. В общем случае абсолютная термоЭДС сильно зависит от состава проводника и температуры и даже может изменять свой знак в процессе нагревания (как, например, у Pt и Fe).

Металлические термопары широко используются для точного измерения температуры. Прибор для измерения возникающей ЭДС включают либо в разрыв одной из ветвей, либо в разрыв одного из спаев термопары, как показано на рис. 2.12. В процессе измерений необходимо стабилизировать температуру одного из спаев термопары (например, с помощью тающего льда). Точность измерения температуры обычно составляет 0,1 ... 1,0 К, а диапазон измеряемых температур зависит от материалов термопары.

2.9. ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

При нагревании металлов до относительно высоких температур некоторая часть электронов получает энергию, достаточную для преодоления поверхностного энергетического барьера и вы-

хода из кристаллической решетки в вакуум. Явление испускания электронов с поверхности твердого тела под действием тепловой энергии называют *термоэлектронной эмиссией*. Это явление широко используется в электровакуумных приборах. Высота потенциального барьера, препятствующего эмиссии электронов, характеризуется термодинамической работой выхода Φ_i. Как видно из рис. 2.10, *а*, для участия в термоэлектронной эмиссии электрон должен обладать кинетической энергией не меньшей, чем $(Э_{FA} + \Phi_A)$. Состояния с такими большими энергиями заполнены очень слабо, поэтому ток эмиссии при низких температурах исчезающе мал.

Существование поверхностного энергетического барьера объясняется двумя факторами. Во-первых, при выходе из проводника некоторые из электронов полностью теряют свою кинетическую энергию и образуют с нескомпенсированными положительно заряженными ионами двойной электрический слой (рис. 2.13, *а*). Электрическое поле этого слоя оказывает тормозящее действие на электроны, выходящие из кристалла. Падение потенциала в двойном слое обусловливает дипольную составляющую работы выхода. Во-вторых, электроны, вышедшие из проводника и движущиеся от поверхности, индуцируют в металле заряды противоположного знака. Между электроном и индуцированным зарядом возникает сила кулоновского притяжения (так называемая сила зеркального отображения). Эта сила, направленная к проводнику, также препятствует свободному движению электрона (рис. 2.13, *б*).

С повышением температуры возрастает степень «размытия» распределения электронов по энергиям (распределение Ферми—Дирака), соответственно большее количество носителей заряда преодолевает потенциальный барьер. Термоэлектронную эмиссию можно рассматривать как «испарение» электронов при их тепло-

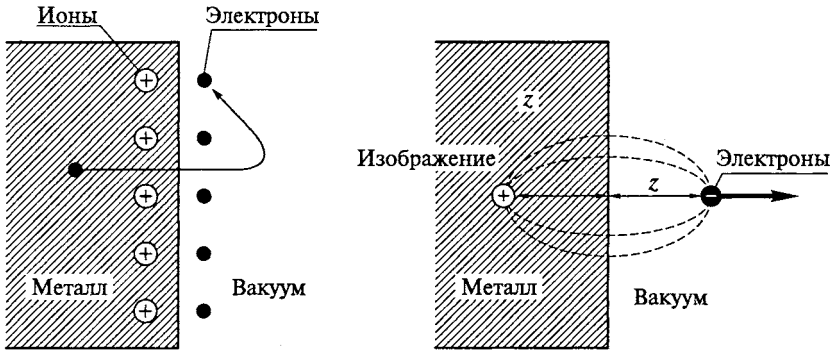


Рис. 2.13. Явления на границе раздела металл—вакуум:
а — торможение в дипольном слое; *б* — притяжение индуцированным зарядом

вом возбуждении. Эмитированные электроны имеют максвелловское распределение начальных скоростей, соответствующее температуре испускающего их тела.

Для чистых металлов температурная зависимость плотности тока насыщения J_s термоэлектронной эмиссии определяется формулой Ричардсона—Дэшмана:

$$J_s = AT^2 \exp(-\Phi_i / kT),$$

где A — универсальная постоянная, $A = 4\pi e m_0 k^2 / h^3$.

Константа A в соответствии с электронной теорией металлов не должна зависеть от природы материала. Однако экспериментальные данные по константе A для разных металлов характеризуются существенным разбросом относительно ее теоретического значения ($A = 1{,}2 \cdot 10^6$ А · м$^{-2}$ · К$^{-2}$). Одна из причин некоторого расхождения теории с экспериментом связана с сильной зависимостью эффективности термоэлектронной эмиссии от работы выхода электронов. Например, изменение $\Phi_i = 5$ эВ всего на 1 % вызывает при температуре 1 000 К увеличение тока эмиссии на 80 %. В свою очередь, работа выхода очень чувствительна к присутствию на поверхности адсорбированных газов, примесных атомов и покрытий, а также локализованных состояний, обусловленных нарушением периодичности решетки. Моноатомный слой адсорбируемого вещества может кардинально повлиять на работу выхода электронов из металла. Этот эффект находит важное практическое применение при создании высокоэффективных катодов электронных ламп.

Несмотря на то что некоторые металлы имеют малую работу выхода, использовать их в чистом виде для получения значительной электронной эмиссии практически невозможно из-за низкой температуры плавления. Ситуацию можно исправить, если тонкий слой такого вещества нанести на поверхность тугоплавкого металла. Так, при нанесении пленки тория на поверхность вольфрама работу выхода удается понизить до значения 2,63 эВ, в то время как у чистого вольфрама она составляет 4,54 эВ, а у чистого тория — 3,36 эВ. Такой торированный вольфрам эффективно работает при температурах более 1 900 К, что недостижимо для чистого тория. Наряду с торием для покрытия поверхности тугоплавких металлов применяются барий и цезий, а также оксиды щелочноземельных металлов: бария, стронция, кальция.

Практическое использование термоэлектронной эмиссии всегда связано с действием внешнего электрического поля, которое несколько изменяет форму энергетического барьера. Это, в частности, проявляется в уменьшении его высоты на некоторую величину $\Delta\Phi$, которая зависит от напряженности поля (рис. 2.14). Термоэлектронную эмиссию во внешнем электрическом поле часто называют эмиссией Шоттки.

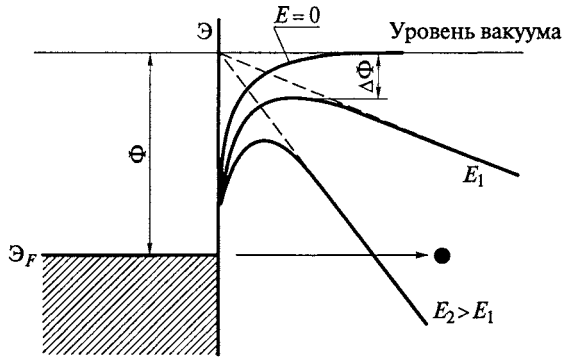


Рис. 2.14. Энергетический барьер у поверхности металла при наличии электрического поля

Если напряженность электрического поля E превышает 10^8 В/м, то механизм электронной эмиссии из металла принципиально изменяется: электроны не «переваливают» через потенциальный барьер, а просачиваются сквозь него с помощью известного в волновой механике туннельного эффекта. Квантово-механическое туннелирование происходит без изменения энергии электронов и практически не зависит от температуры. Такой механизм испускания электронов из катода получил название *автоэлектронной*, или *холодной* эмиссии.

Вероятность туннелирования достаточно велика, если ширина энергетического барьера не превышает 1,0 нм. В случае автоэлектронной эмиссии термическая активация над потенциальным барьером перестает играть определяющую роль. Явление автоэлектронной эмиссии используется для создания электронных пучков большой интенсивности.

Испускание электронов из металла может происходить и под действием электромагнитного излучения. Это явление было открыто в 1887 г. немецким физиком Г. Герцем и впоследствии вошло в физику под названием *фотоэлектронной эмиссии*, или *внешнего фотоэффекта*. Экспериментальные исследования, проведенные в 1888 г. отечественным физиком А. Г. Столетовым, позволили установить, что при неизменном спектральном составе излучения плотность тока фотоэлектронной эмиссии пропорциональна падающему на поверхность световому потоку (закон Столетова). Отсюда непосредственно вытекает прямо пропорциональная зависимость между числом эмитируемых электронов $n_ф$ и поглощенных фотонов $N_ф$

$$n_ф = \eta N_ф,$$

где η — квантовый выход внешнего фотоэффекта.

Значение η зависит от свойств материала, состояния поверхности и энергии фотонов. Для испускания электронов при фотовозбуждении энергия фотонов должна превышать некоторое пороговое значение, определяемое из условия $h\nu_{пор} = \Phi_i$. Соответствующая этой энергии длина волны излучения $\lambda_{пор} = c/\nu_{пор}$ называется длинноволновым порогом фотоэффекта. В случае внешнего фотоэффекта энергия поглощаемых фотонов расходуется на преодоление электронами поверхностного потенциального барьера и сообщение им некоторой кинетической энергии. Согласно закону А. Эйнштейна, максимальная кинетическая энергия эмитируемых электронов определяется соотношением

$$h\nu = \Phi_i + Э_{кин}.$$

Как видно на рис. 2.14, при неизменном составе излучения и относительно невысоких температурах максимальной кинетической энергией, а соответственно и максимальной скоростью движения будут обладать электроны, испускаемые с уровня Ферми. Существенно подчеркнуть, что максимальная энергия и скорость испускаемых электронов не зависят от интенсивности света, а зависят только от его частоты.

Фотоэлектронная эмиссия широко используется в устройствах измерительной техники и автоматики, включая вакуумные фотодиоды, фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, а также электронно-оптические преобразователи, фотоэлектронные усилители изображения и др. Она является эффективным средством для исследования спектра электронных состояний твердого тела. В области малых энергий фотонов необходимая фоточувствительность достигается путем использования цезия или других материалов с низкой работой выхода в качестве тонкого поверхностного катодного покрытия.

Эмиссия электронов наблюдается также при бомбардировке поверхности металлов электронами или ионами из внешнего источника. Это явление «выбивания» электронов из катода называют *вторичной электронной эмиссией.* Основным параметром, характеризующим эффективность такого процесса, является коэффициент вторичной эмиссии σ, под которым понимается отношение числа выбиваемых из металла вторичных электронов к числу первичных частиц, падающих на поверхность катода (или отношение тока вторичной эмиссии к току первичных электронов). Значение σ зависит как от свойств материала, так и от скорости первичных электронов. При определенной энергии падающих частиц коэффициент σ достигает максимального значения. Для большинства металлов $\sigma_{max} < 2$. Существенного увеличения выхода вторичных электронов удается добиться при нанесении на поверхность металла тонкого слоя неметаллического вещества. Катоды, используемые в качестве эмиттеров вторичных электронов, назы-

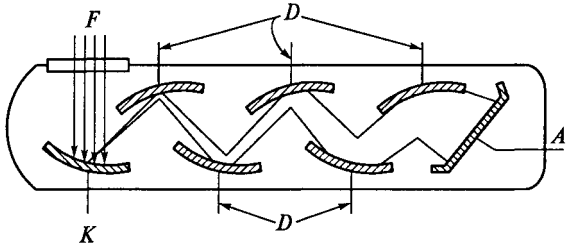


Рис. 2.15. Схема фотоэлектронного умножителя:
F — падающий световой поток; *K* — фотокатод; *D* — диноды; *A* — анод

ваются динодами. Для создания активирующих покрытий применяют широкий круг материалов, среди которых можно выделить антимониды и халькогениды щелочных металлов, такие как Cs_3Sb, Rb_3Sb, Cs_2Te, оксидные соединения Ag_2O, Cs_2O, оксидированные металлические сплавы, а также сильнолегированные полупроводники GaAs и GaP.

Вторичная электронная эмиссия используется в различных электровакуумных приборах для усиления электронных потоков. Среди этой группы приборов наибольший интерес представляют фотоэлектронные умножители (ФЭУ), в которых обеспечивается внутреннее усиление фототока с помощью динодной умножительной системы (рис. 2.15). Вакуумная колба ФЭУ содержит катод (*K*), эмитирующий электроны под действием регистрируемого излучения, каскад динодов (*D*), каждый из которых является источником вторичных электронов, и анод (*A*), направляющий умноженный поток электронов в выходную цепь. Между соседними эмиттерами создается разность потенциалов в несколько сотен вольт для ускорения освобождаемых электронов. Коэффициент усиления динодной системы, как правило, составляет от 10^4 до 10^8. Поэтому с помощью ФЭУ можно детектировать очень слабые сигналы. Ценным свойством ФЭУ является низкий уровень собственных шумов. В настоящее время ФЭУ нашли широкое применение в ядерной физике в качестве элементов сцинтилляционных счетчиков, в астрофизике для регистрации слабого свечения звезд, в устройствах телевизионной и лазерной техники и других областях.

Контрольные вопросы

1. Какие основные виды проводников электрического тока вам известны?

2. В каком соотношении друг к другу находятся скорость дрейфа и тепловая скорость движения электронов в металле в нормальных условиях?

3. Объясните физический смысл уровня Ферми. Какова взаимосвязь между положением уровня Ферми и концентрацией свободных электронов в металле?

4. Какими свойствами обладает электронный газ в состоянии вырождения?

5. Как влияет температура на среднюю скорость теплового движения электронов в металле?

6. Почему удельное сопротивление металлов растет с повышением температуры?

7. Дайте определение температурного коэффициента удельного сопротивления. Является ли он константой для данного металла?

8. Как влияют примеси на удельное сопротивление металлов? Сформулируйте правило Маттиссена.

9. Почему примеси металлоидных элементов сильнее влияют на удельное сопротивление металлов, чем примеси металлических атомов?

10. Как объяснить, что при термической закалке удельное сопротивление металлов возрастает, а при термическом отжиге — уменьшается?

11. Почему металлические сплавы типа твердых растворов обладают более высоким удельным сопротивлением, чем чистые компоненты, образующие сплав?

12. В связи с чем возрастает удельное сопротивление металлов на высоких частотах? Как распределяется плотность тока по сечению цилиндрического проводника при воздействии на него напряжения высокой частоты?

13. Как зависит удельное сопротивление тонких металлических пленок от их толщины и почему?

14. Какова физическая природа классического размерного эффекта в металлических пленках?

15. Изобразите температурную зависимость поверхностного удельного сопротивления для пленок с островковой структурой.

16. Что понимают под истинной и термодинамической работами выхода электронов из металла?

17. Объясните физический смысл внешней и внутренней контактных разностей потенциалов, возникающих в спае двух металлов.

18. В каких условиях возможно появление термоЭДС в замкнутой цепи? Назовите основные механизмы, ответственные за возникновение термоЭДС.

19. Как связаны между собой абсолютная и относительная удельные термоЭДС контактной пары?

20. Приведите примеры практического использования явлений фотоэлектронной и вторичной электронной эмиссий из металлов.

Глава 3

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов. В физике, химии и технике проводящие материалы классифицируются по различным признакам.

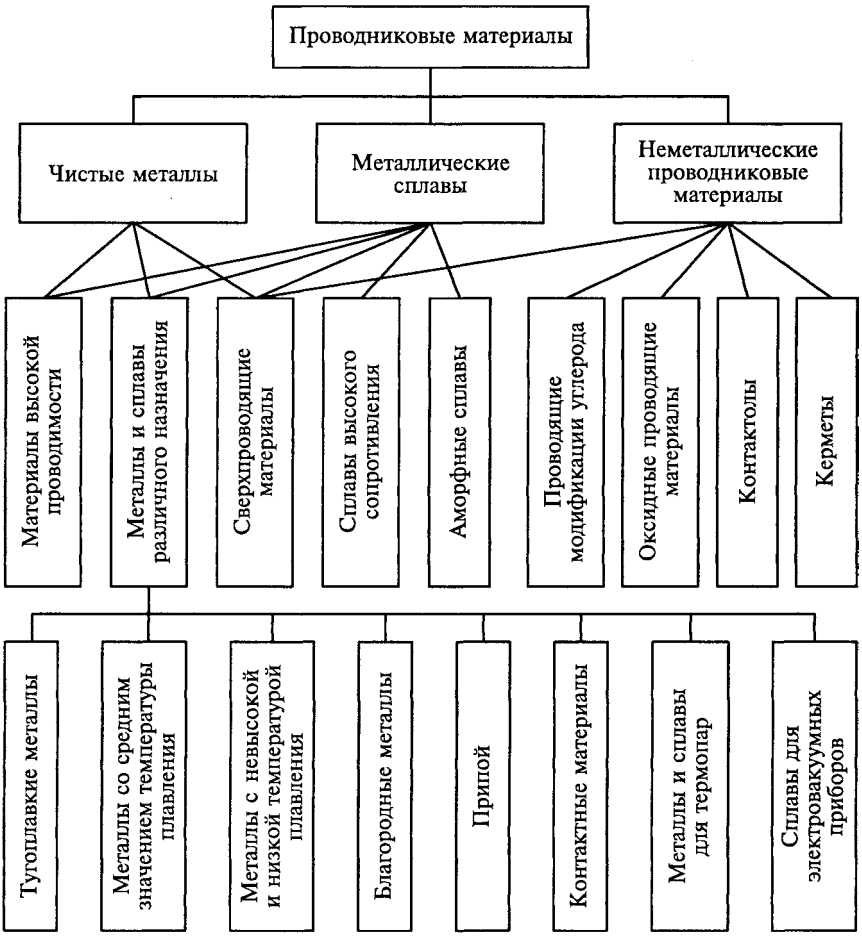


Рис. 3.1. Классификация проводниковых материалов

Одна из возможных схем классификации проводников по составу, свойствам и техническому назначению показана на рис. 3.1.

Как видно из классификационной схемы, все проводящие материалы по химическому составу подразделяются на металлы и неметаллы. По удельному сопротивлению металлические сплавы занимают промежуточное положение между чистыми металлами и неметаллическими проводящими средами. Среди металлов и сплавов выделяют материалы общего и специализированного назначения. К материалам общего назначения относятся металлы высокой проводимости и сплавы высокого сопротивления. Специфические применения в электронике находят тугоплавкие металлы и электровакуумные сплавы, припои и контактные материалы, металлы с магнитным упорядочением и сплавы для термопар. Особую группу материалов образуют сверхпроводники, в которых проявляются аномалии электрических свойств при пониженных температурах. В состояние сверхпроводимости могут переходить не только металлы и сплавы, но и целый ряд оксидных соединений. Именно оксидные соединения, хорошо проводящие электрический ток в нормальных условиях, способны сохранять сверхпроводящее состояние при рекордно высоких температурах, превышающих температуру кипения жидкого азота, являющегося наиболее распространенным хладагентом.

3.2. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

К этой группе материалов относятся проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более 0,1 мкОм · м. Наиболее распространенными среди этих материалов являются медь и алюминий (см. Приложение 1).

Медь. Преимущества меди, обеспечивающие ей широкое применение в качестве проводникового материала, следующие:

- малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- достаточно высокая механическая прочность;
- удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии; даже в условиях высокой влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах (рис. 3.2);
- хорошая обрабатываемость: медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра;
- относительная легкость пайки и сварки.

Получение меди. Медь получают путем переработки сульфидных руд, чаще других встречающихся в природе. После ряда

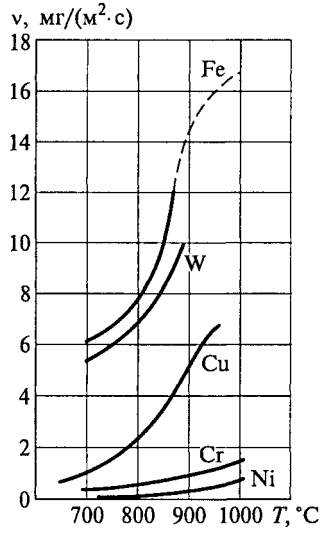


Рис. 3.2. Зависимость скорости окисления от температуры для железа, вольфрама, меди, хрома, никеля (на воздухе)

плавок руды и обжигов с интенсивным дутьем медь, предназначаемую для электротехнических целей, обязательно подвергают электролитической очистке. Полученные после электролиза катодные пластины меди переплавляют в болванки массой 80...90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требуемого поперечного сечения.

Методом холодной протяжки получают твердую (твердотянутую) медь (маркируется МТ), которая благодаря влиянию наклепа имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение, а также твердость и упругость при изгибе; проволока из твердой меди несколько пружинит.

Если же медь подвергнуть отжигу, т.е. нагреву до нескольких сотен градусов с последующим охлаждением, то получится мягкая (отожженная) медь (маркируется ММ), которая сравнительно пластична, обладает малой твердостью и небольшой прочностью, но весьма большим относительным удлинением при разрыве и (в соответствии с рассмотренными общими закономерностями) более высокой удельной проводимостью. Отжиг меди производят в специальных печах без доступа воздуха, чтобы избежать окисления.

Стандартная медь, по отношению к которой выражают в процентах удельные проводимости металлов и сплавов в отожженном состоянии при 20 °С, имеет удельную проводимость 58 МСм/м, т.е. $\rho = 0{,}0172$ мкОм · м.

Марки меди. Из выпускаемых в стране марок стандартной меди в качестве проводникового материала используются медь М1 и М0. Маркировка произведена по содержанию примесей в основном металле. Так, медь М1 содержит 99,90 % Cu, а в общем числе примесей (0,10 %) кислорода должно быть не более 0,08 %. Кислород является одной из наиболее вредных примесей в меди. При повышенном его содержании заметно ухудшаются механические и технологические свойства меди, а также затрудняется пайка и лужение. Медь, содержащая более 0,1 % кислорода, легко разрушается при горячей обработке давлением, т.е. обладает красноломкостью. Лучшими механическими свойствами обладает медь М0 (99,95 % Cu), в составе которой содержится не более 0,05 %

примесей, в том числе не свыше 0,02 % кислорода. Такую медь получают путем специального режима плавки. Из меди М0 может быть изготовлена наиболее тонкая проволока.

Специальные сорта меди. В электровакуумной технике применяются сорта меди, не содержащие кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа CO. Выделяющийся при нагревании меди кислород вступает в реакцию с закисью углерода и удаляется в виде углекислого газа. Лучшая бескислородная медь содержит 99,97 % Cu. Еще более чистым металлом является вакуумная медь, выплавленная в вакуумных индукционных печах в графитовых тиглях при остаточном давлении газа порядка 10^{-3} Па. Она может содержать 99,99 % Cu. Свободная от кислорода медь по механической прочности и электрической проводимости мало отличается от электролитической меди, переплавленной обычным способом. Ее существенным преимуществом является высокая пластичность.

Свойства меди. Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей (см. подразд. 2.4, рис. 2.6). Так, при содержании в меди 0,5 % примеси Zn, Cd или Ag удельная проводимость ее снижается на 5 %. При том же содержании Ni, Sn или Al удельная проводимость меди уменьшается на 25...40 %. Еще более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si или P, снижающие ее удельную проводимость на 55 % и более. В то же время присадки многих металлов повышают механическую прочность и твердость меди как в холоднотянутом, так и отожженном состояниях.

Недостатком меди является ее подверженность атмосферной коррозии с образованием оксидных и сульфидных пленок. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании (см. рис. 3.2), однако прочность сцепления оксидной пленки с металлом невелика. Вследствие окисления медь непригодна для слаботочных контактов. При высокой температуре в электрической дуге оксид меди диссоциирует, обнажая металлическую поверхность. Металлическое отслаивание и термическое разложение оксидной пленки вызывает повышенный износ медных контактов при сильных токах.

Значительное влияние на механические свойства меди оказывает водород. После водородного отжига твердость меди может уменьшиться в несколько раз. Разрушительное действие водорода сказывается особенно сильно при наличии кислорода, присутствующего в технической меди в виде оксида Cu_2O. Водород, легко проникая в глубь металла при повышенных температурах, вступает в реакцию:

$$Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O$$

Давление образующегося в металле водяного пара из-за незначительной скорости диффузии его может достигать нескольких

тысяч атмосфер. Это приводит к образованию микротрещин, нарушающих вакуумную плотность материала и придающих ему хрупкость и ломкость. В производстве это явление называют «водородной болезнью».

В меди, содержащей менее 0,001 % кислорода, «водородной болезни» практически нет. Однако и в бескислородной меди после термообработки в водороде может наблюдаться ухудшение пластичности при повышенных температурах (300...800 °С). Дело в том, что при нагревании происходит распад твердого раствора водорода в меди. Выделяющийся газ, находясь под большим давлением, разрывает металл и скапливается главным образом по границам зерен. При растяжении эти места становятся слабыми участками.

Применение меди. Медь применяется в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальваностегии и гальванопластике. Медные ленты используются в качестве экранов кабелей. Твердая медь употребляется в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию, например для изготовления неизолированных проводов. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов и шнуров). Из специальных электровакуумных сортов меди изготовляют детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии СВЧ-приборов, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используется для изготовления фольгированного гетинакса и применяется в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол медь применяется для спаев со стеклами, поскольку она обладает рядом замечательных свойств: низким пределом текучести, мягкостью и высокой теплопроводностью. Для впаивания в стекла медному электроду придается специальная форма в виде тонкого рантика, благодаря чему такие спаи называются рантовыми.

Алюминий. Вторым по значению (после меди) проводниковым материалом является алюминий — металл серебристо-белого цвета, важнейший из так называемых легких металлов (см. Приложение 1). Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается бóльшая проводимость на единицу массы, т.е. при одинаковом сопротивлении и одина-

ковой длине алюминиевые провода в 2 раза легче медных несмотря на большее поперечное сечение. К тому же по сравнению с медью алюминий намного больше распространен в природе и характеризуется меньшей стоимостью. Отмеченные обстоятельства обусловливают широкое применение алюминия в электротехнике.

Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность. Отожженный алюминий в 3 раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

Алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 при температуре 950 °С.

Марки алюминия. Для электротехнических целей используется алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5 % примесей. Изготовленная из алюминия АЕ и отожженная при температуре (350 ± 20) °С проволока обладает при 20 °С удельным сопротивлением не более 0,0280 мкОм · м. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03 % примесей) применяется для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 содержание примесей не превышает 0,001 %. Чистоту его контролируют по значению остаточного удельного сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать $4 \cdot 10^{-6}$ мкОм · м.

Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия. Добавки таких примесей, как никель, кремний, цинк, железо, мышьяк, сурьма, свинец и висмут, в количестве 0,5 % снижают удельную проводимость алюминия в отожженном состоянии не более чем на 2...3 %. Более заметное действие на удельную проводимость оказывают примеси меди, серебра и магния, снижающие ее на 5...10 % при том же процентном содержании по массе. Очень сильно снижают удельную проводимость алюминия добавки ванадия, титана и марганца. Можно сказать, что примеси, не образующие твердых растворов с алюминием, мало влияют на его электрическую проводимость, в отличие от заметно ее снижающих примесей, образующих с алюминием твердые растворы; исключением является цинк. Закалка увеличивает сопротивление алюминия в присутствии тех примесей, которые увеличивают свою растворимость при нагревании. В техническом алюминии главными примесями являются кремний и железо.

Прокатку, протяжку и отжиг алюминия производят аналогично соответствующим операциям для меди. Из алюминия путем прокатки можно получать очень тонкую (6...7 мкм) фольгу, применяемую в качестве обкладок в конденсаторах, или пластины конденсаторов переменной емкости.

Свойства поверхности алюминия. Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой пленкой оксида с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алю-

миний от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия применяются специальные пасты-припои или используются ультразвуковые паяльники. Более толстый слой оксида, который создает надежную электрическую изоляцию на сравнительно высокие напряжения, получают с помощью электрохимической обработки алюминия.

Оксидная изоляция прочна механически и нагревостойка; она может быть сравнительно тонкой (слой оксида толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение порядка 100 В, а толщиной 0,04 мм — около 250 В).

Из оксидированного алюминия изготовляют различные катушки без дополнительной межвитковой или междуслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции проводов являются ее ограниченная гибкость (особенно при большой толщине слоя оксида) и заметная гигроскопичность (в тех случаях, когда не требуется большой нагревостойкости оксидной изоляции, ее покрывают лаком).

Наиболее широкое применение оксидная изоляция получила в конденсаторах; ее используют также в некоторых типах выпрямителей и разрядников.

На практике важное значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС, причем полярность этой пары такова, что на внешней поверхности контакта ток направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают лаками и т. п.).

Пленки алюминия широко используются в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Последние обеспечивают связь между отдельными элементами схемы и внешние присоединения. Нанесение пленок на кремниевые пластинки обычно производится методом испарения и конденсации в вакууме. Требуемый рисунок межсоединений создается с помощью фотолитографии. Преимущества алюминия как контактного материала состоят в том, что этот материал легко конденсируется на подложку, обладает хорошей адгезией к кремнию и пленочной изоляции из SiO_2, широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при фотолитографии. К тому же алюминий образует хорошие контакты с кремнием.

Недостатком алюминия является значительная подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединений.

3.3. 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. Это явление получило название сверхпроводимости, а температуру $T_{св}$, при которой происходит переход в *сверхпроводящее состояние*, называют *критической температурой* перехода. Впервые сверхпроводимость была обнаружена у ртути ($T_{св}$ = 4,2 К) голландским физиком Хейке Камерлинг-Оннесом еще в 1911 г.

Если в кольце из сверхпроводника (СП) индуцировать электрический ток (например, с помощью магнитного поля), то он не будет затухать в течение длительного времени. По скорости уменьшения магнитного поля наведенного тока в кольце была произведена оценка удельного сопротивления материалов в сверхпроводящем состоянии. Его значение составило около 10^{-25} Ом · м, что в 10^{17} раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре.

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.

Ситуация меняется, 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 поскольку масса электронов мала, затраты энергии на частотах менее 10^{10} Гц практически ничтожны.

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, не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое (рис. 3.3).

Физическая природа сверхпроводимости. Явление сверхпроводимости можно понять и обосновать только с помощью квантовых представлений. Почти полвека с момента открытия сущность этого явления оставалась неразгаданной из-за того, что методы

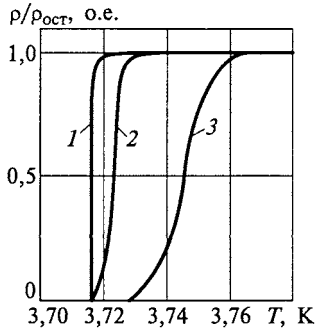


Рис. 3.3. Изменение удельного сопротивления олова вблизи температуры перехода в состояние сверхпроводимости:
1 — монокристалл; *2* — поликристалл; *3* — поликристалл с примесями

квантовой механики еще не в полной мере использовались в физике твердого тела. Микроскопическая теория сверхпроводимости, объясняющая многочисленные опытные данные, была предложена в 1957 г. американскими учеными Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером (теория БКШ). Значительный вклад в развитие теории сверхпроводимости внесли работы академика Н. Н. Боголюбова.

Согласно установившимся представлениям 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 длину их свободного пробега. Необходимо подчеркнуть, что 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. В упрощенном виде спаривание электронов иллюстрирует схема на рис. 3.4. Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, поляризует кристаллическую решетку, т. е. электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы. Благодаря такому смещению ионов из положений равновесия в «кильватере» движения электрона локально возрастает объемная плотность положительного заряда. Так как ионы намного тяжелее электронов, то возникшее «облако» положительного заряда рассасывается относительно медленно. К этой области может притягиваться другой электрон, причем взаимодействие происходит почти также, как с неподвижным заряженным объектом. В результате за счет взаимодействия с решеткой между электронами *1* и *2* возникает эффективное притяжение, которое превосходит силы кулоновского отталкивания. Второй электрон становится партнером первого, дви-

жение этих частиц уже нельзя рассматривать независимым друг от друга — образуется куперовская пара.

Связываться в пары могут лишь те электроны, которые способны изменять свою энергию. Таковыми являются электроны, расположенные вблизи уровня Ферми. Грубая оценка показывает, что их число составляет примерно 10^{-4} от общего числа электронов в зоне проводимости. При этом в куперовские пары, как правило, объединяются электроны, имеющие противоположно направленные импульсы (см. рис. 3.4). Кроме того, расчет показывает, что энергия пары оказывается меньше, если взаимодействующие электроны обладают антипараллельными спинами. Отсюда следует, что куперовская пара характеризуется не только нулевым суммарным импульсом, но и нулевым спином.

Расстояние ξ, на котором взаимодействуют два электрона, принято называть *длиной когерентности*. Фактически параметр ξ определяет размер электронной пары. 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». В действительности они 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 пар, которая зависит от температуры.

Связывание электронов в пары уменьшает их кинетическую энергию, что отражается на спектре электронных состояний: вблизи уровня Ферми возникает *энергетическая щель*, т.е. область запрещенных значений энергий (рис. 3.5). Фактически ширина щели $2\Delta Э_{св}$ характеризует энергию связи электронов в паре (по $\Delta Э_{св}$ на

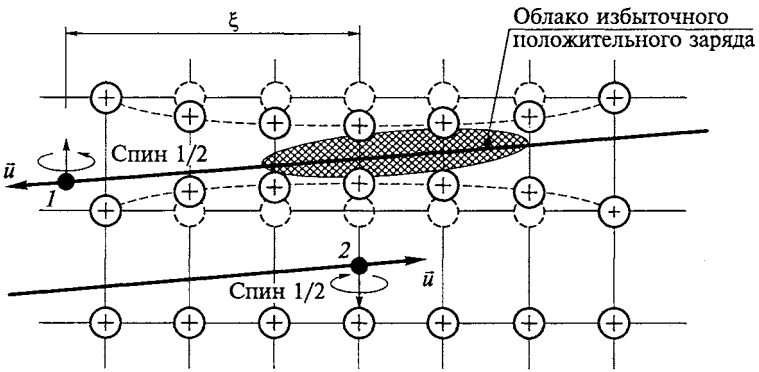


Рис. 3.4. Схема образования электронных пар в сверхпроводящем металле

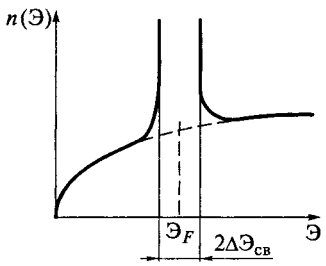


Рис. 3.5. Распределение электронов по энергии в металле в состоянии сверхпроводимости

каждый электрон). Спаренные электроны располагаются на дне энергетической щели. Электроны в состояниях над энергетической щелью ведут себя как обычные носители заряда, т. е. обладают конечной длиной свободного пробега, уменьшающейся с повышением температуры.

Принципиальное отличие спаренных и неспаренных электронов состоит в том, что их поведение в решетке подчиняется различным квантовым законам. Неспаренные электроны имеют полуцелый спин, и их распределение по энергии описывается статистикой Ферми — Дирака (см. подразд. 2.3). Поэтому такие частицы называются *фермионами*. Их расселение по энергетическим уровням происходит в соответствии с принципом Паули. В противоположность этому поведение частиц с целочисленным спином адекватно описывается квантовой статистикой Бозе — Эйнштейна, вследствие чего они получили название *бозонов*. На них не распространяется принцип Паули, т. е. на каждом энергетическом уровне может находиться любое количество бозонов.

У каждой куперовской пары суммарный спиновый момент равен нулю. Поэтому такие парные образования являются бозонами, образующими конденсат на дне энергетической щели. Размер самой щели зависит от температуры, достигая максимального значения при абсолютном нуле и полностью исчезая при $T = T_{св}$. Теория БКШ дает следующую связь ширины щели с критической температурой перехода:

$$2\Delta Э_{св}(0) = 3{,}52kT_{св}. \qquad (3.1)$$

Формула (3.1) достаточно хорошо подтверждается экспериментальными данными. Для большинства сверхпроводников энергетическая щель составляет $10^{-4}...10^{-3}$ эВ.

Как было показано, электрическое сопротивление металлов обусловлено рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях. Однако при наличии энергетической щели для перехода электронов из основного состояния в возбужденное требуется достаточная порция тепловой энергии, которую при низких температурах электроны не могут получить от решетки, поскольку энергия тепловых колебаний меньше ширины щели.

Именно поэтому спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры. Рассеяние связано с изменением энергии и не может произойти без разрыва самой пары.

Особенностью куперовских пар является их импульсная упорядоченность, проявляющаяся в том, что все они имеют одинаковый импульс и не могут изменять свои состояния независимо друг от друга. Именно такой «коллективизм» в поведении бозонов радикально отличает их от фермионов, демонстрирующих во всех проявлениях свою «исключительную индивидуальность». Электронные волны, описывающие движение пар, характеризуются одинаковой длиной и фазой. Фактически движение всех электронных пар можно рассматривать как распространение одной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, «обтекает» дефекты структуры.

При абсолютном нуле температуры все электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, связаны в пары. С повышением температуры за счет тепловой энергии происходит разрыв некоторой части электронных пар, вследствие чего уменьшается ширина щели. Движение неспаренных электронов, переходящих с основного уровня (дна щели) на возбужденные состояния (над щелью), затрудняется рассеянием их на дефектах структуры. При температуре $T = T_{св}$ происходит полный разрыв всех пар, ширина щели обращается в нуль, сверхпроводимость исчезает

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 хорошо согласуется с экспериментальными значениями $T_{св}$ у лучших сверхпроводяших сплавов.

Магнитные свойства сверхпроводников. Важнейшая особенность сверхпроводников состоит в том, что внешнее магнитное поле совершенно 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 настолько сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля. Ана-

логичным образом можно заставить висеть постоянный магнит над кольцом из сверхпроводящего материала, в котором циркулируют индуцированные магнитом незатухающие токи (опыт В. К. Аркадьева).

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 1-го и 2-го рода. У *сверхпроводников 1-го рода* этот переход происходит скачкообразно, как только напряженность поля достигнет критического значения. Кривая намагничивания таких материалов показана на рис. 3.6.

Сверхпроводники 2-го 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 напряженности поля H. Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник 2-го рода (см. рис. 3.6). Однако материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности поля.

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 1-го рода температурная зависимость $H_{св}$ в хорошем приближении описывается выражением

$$H_{св}(T) = H_{св}(0)[1 - (T/T_{св})^2], \qquad (3.2)$$

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

Иллюстрацией зависимости (3.2) служат кривые на рис. 3.7, *а*. Различия в свойствах сверхпроводников 1-го и 2-го рода подчеркивают фазовые диаграммы, показанные на рис. 3.7, *б*, *в*. Область промежуточного (смешанного) состояния, существующая у сверхпроводников 2-го рода, расширяется при понижении температуры. Отличие $H_{св1}$ от $H_{св2}$ может составлять сотни раз.

Критическая напряженность магнитного поля для сверхпроводников 1-го рода составляет приблизительно 10^5 А/м, а у сверх-

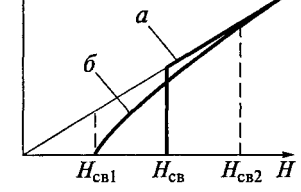


Рис. 3.6. Зависимость изменения магнитной индукции внутри сверхпроводника от напряженности внешнего магнитного поля:

а — сверхпроводник 1-го рода; *б* — сверхпроводник 2-го рода

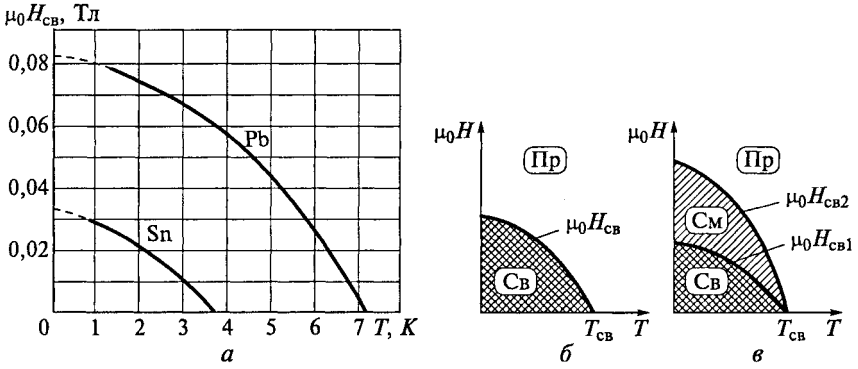


Рис. 3.7. Температурные зависимости критической напряженности поля для свинца и белого олова (*а*); качественные фазовые диаграммы для сверхпроводников 1-го (*б*) и 2-го (*в*) рода:

Св — сверхпроводящее состояние; См — смешанное состояние; Пр — проводящее нормальное состояние

проводников 2-го 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 $I_{св}$.

Для сверхпроводников 1-го рода предельная сила тока ограничивается достижением на поверхности образца критической напряженности магнитного поля (правило Ф. Сильсби). В случае длинной прямолинейной проволоки круглого сечения радиуса r предельный ток определяется формулой

$$I_{св} = 2\pi r H_{св}(T). \qquad (3.3)$$

Если принять $H_{св} = 5 \cdot 10^4$ А/м, а $r = 1{,}0$ мм, то согласно правилу Сильсби критический ток составит 315 А. В состоянии сверхпроводимости ток локализуется в тонком поверхностном слое толщиной Δ. Например, для свинца толщина токового слоя (т.е. глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник) составляет всего лишь 40 нм. Исходя из этих данных можно оценить критическую плотность тока для сверхпроводников 1-го рода:

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

Для сверхпроводников 2-го рода правило Сильсби не выполняется и связь между $I_{св}$ и $H_{св}$ носит более сложный характер. Критический ток в этом случае необычайно чувствителен к структуре образца и у одного и того же материала может изменяться на несколько порядков.

Вихри Абрикосова. У сверхпроводников 2-го рода при напряженности магнитного поля более $H_{св1}$ средняя магнитная индукция внутри сверхпроводника отличается от нуля и монотонно возрастает с увеличением напряженности поля H (см. рис. 3.6). Доказано, что в случае смешанного состояния сверхпроводника магнитное поле проникает в толщу образца в виде тонких вихревых нитей, получивших название «вихрей Абрикосова». Стволы вихрей ориентированы в направлении силовых линий внешнего магнитного поля и образуют симметричную треугольную решетку, как показано на рис. 3.8. Вокруг оси вихря в слое толщиной Δ (глубина проникновения магнитного поля в вещество) циркулирует сверхпроводящий ток «парамагнитного» направления, т.е. магнитное поле, создаваемое этим током, по направлению совпадает с внешним полем.

Скорость вращения электронов, а соответственно, и напряженность магнитного поля, возрастают по мере приближения к оси вихря, и на некотором расстоянии от нее происходит «срыв» сверхпроводимости. Ствол вихря диаметром 2ξ находится в нормальном (резистивном) состоянии. В центре ствола напряженность магнитного поля достигает значения $2H_{св1}$. Каждый вихрь пропускает один квант магнитного потока Φ_0, называемый *флюксоидом* ($\Phi_0 = h/(2e) = 2 \cdot 10^{-15}$ Вб). С учетом этого магнитная индукция в образце определяется по формуле

$$B = N_ф \Phi_0,$$

где $N_ф$ — число вихрей на единице площади сверхпроводника.

Структура квантовой нити магнитного потока показана на рис. 3.9. В стволе вихря концентрация куперовских пар равна нулю. В пространстве между вихрями материал сохраняет сверхпроводящие свойства, поэтому в этих областях $B = 0$. Таким образом, в смешанном состоянии в образцах СП 2-го рода создается сложная структура, состоящая из чередующихся сверхпроводящих и резистивных областей.

В поле с напряженностью $H_{св1}$ в СП появляются первые квантованные нити магнитного потока. С увеличением H число вихрей

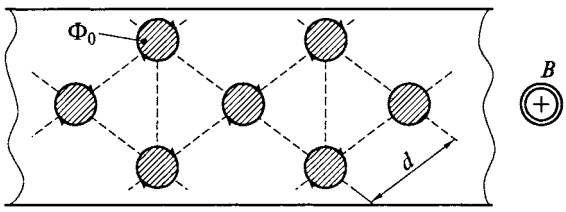


Рис. 3.8. Регулярная вихревая решетка в смешанном состоянии сверхпроводника 2-го рода при воздействии внешнего магнитного поля с индукцией B

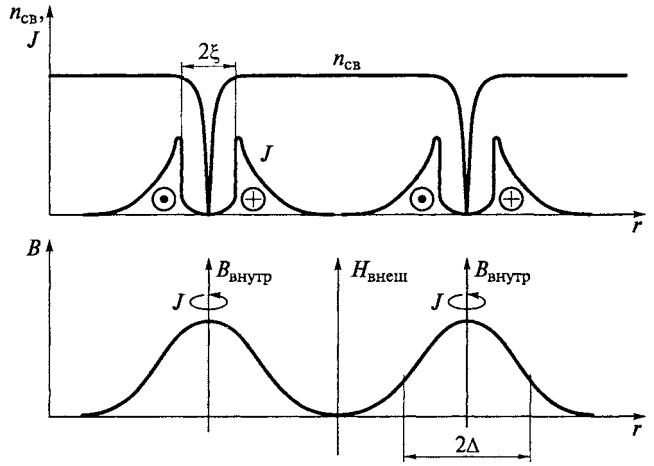


Рис. 3.9. Структура вихревых нитей в сверхпроводниках 2-го рода:
$n_{св}$ — концентрация куперовских пар; J — плотность вихревого тока; ξ — длина когерентности; Δ — глубина проникновения магнитного поля

возрастает, расстояние между ними уменьшается. При $H = H_{св2}$, когда расстояние между нитями становится менее 10^{-6} м, происходит перекрытие стволов вихревых областей. Это означает, что весь объем образца заполняется резистивной фазой, сверхпроводимость исчезает.

Эффекты Джозефсона. В 1962 г. английским физиком Б.Д.Джозефсоном были предсказаны необычные квантовые эффекты в туннельном контакте между двумя сверхпроводниками, которые впоследствии получили экспериментальное подтверждение и способствовали существенному расширению возможностей практического использования явления сверхпроводимости.

Различают стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона. Сущность первого из них заключается в том, что куперовские пары могут легко туннелировать сквозь слой диэлектрика, разделяющего два сверхпроводника, если толщина этого слоя достаточно мала (меньше или порядка длины когерентности). Важно отметить, что туннельный ток проходит через зазор без падения напряжения, если его плотность не превышает некоторой критической величины, которая является характеристикой туннельного контакта. Сверхпроводящий ток очень чувствителен к наличию любого магнитного поля и обращается в нуль всякий раз, когда полный магнитный поток в диэлектрическом зазоре равен целому числу флюксоидов. Это свойство контакта используется для создания сверхпроводящих квантовых интерферометров (СКВИДов), предназначенных для измерения очень слабых магнитных полей.

Ситуация изменяется, если сила тока через зазор превышает критическое значение. В этом случае на туннельном контакте возникает постоянная разность потенциалов и начинает протекать переменный высокочастотный ток. Подобно току в колебательном контуре переменный ток через туннельный контакт излучает электромагнитные волны. Такова сущность нестационарного эффекта Джозефсона.

Частота излучения ν связана с напряжением U на контакте простым соотношением

$$h\nu = 2eU.$$

Излучение обусловлено тем, что объединенные в куперовские пары электроны при переходе через контакт приобретают избыточную энергию $2eU$ по отношению к их основному состоянию (удвоенный заряд электрона соответствует заряду куперовской пары). Обе обкладки сверхпроводника образуют единую электронную систему с одинаковой энергией основного состояния. При протекании сверхпроводящего тока не требуется затрат энергии, поэтому ускоренные полем пары не могут отдать избыточную энергию кристаллической решетке в виде теплоты. Единственная возможность для них выровнять свою энергию с другими электронными парами и возвратиться в основное состояние связана с испусканием кванта электромагнитной энергии. Рассмотренный нестационарный эффект Джозефсона используется для создания первичных эталонов напряжения, отличающихся большей стабильностью в сравнении с традиционными гальваническими элементами, которые стареют с течением времени.

Сверхпроводящие материалы. Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками 1-го 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 удается. Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др. Из всех элементарных веществ наивысшей температурой перехода к сверхпроводимости обладает ниобий ($T_{св}$ = 9,2 К). Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками в нормальных условиях. К ним относятся золото, медь, серебро. Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решеткой. Такое слабое взаимодействие не создает вблизи абсолютного нуля достаточного межэлектронного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание. 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.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее число наименований известных в настоящее время сверхпроводников составляет около 2 000. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия (табл. 3.1). 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 2-го рода. Однако деление веществ по их сверхпроводящим свойствам на два вида не является абсолютным. Любой сверхпроводник 1-го рода можно превратить в сверхпроводник 2-го 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.

Сверхпроводимость никогда не наблюдается в системах, в которых существует ферро- или антиферромагнетизм. Образованию

Таблица 3.1

Основные свойства сверхпроводящих сплавов

Материал	$T_{св}$, К	$\mu_0 H_{св1}(0)$, Тл	$\mu_0 H_{св2}(0)$, Тл	$J_{св}(0) \cdot 10^{-9}$, А/м^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

сверхпроводящего состояния в полупроводниках и диэлектриках препятствует малая концентрация свободных электронов. Однако в материалах с большой диэлектрической проницаемостью силы кулоновского отталкивания между электронами в значительной мере ослаблены. Поэтому некоторые из них также проявляют свойства сверхпроводников при низких температурах. Примером может служить титанат стронция $SrTiO_3$, относящийся к группе сегнетоэлектриков. Ряд полупроводников удается перевести в сверхпроводящее состояние добавкой большой концентрации легирующих примесей (GeTe, SnTe, CuS и др.).

В настоящее время промышленность выпускает широкий ассортимент сверхпроводящих проволок и лент для самых различных целей. Изготовление таких проводников связано с большими технологическими трудностями. Они обусловлены плохими механическими свойствами многих сверхпроводников, их низкой теплопроводностью и сложной структурой проводов. Особенно большой хрупкостью отличаются интерметаллические соединения с высокими критическими параметрами. Поэтому вместо простых проволок и лент приходится создавать композиции из двух (обычно сверхпроводник с медью) и даже нескольких металлов. Для получения многожильных проводов из хрупких интерметаллидов особенно перспективен бронзовый метод (или метод твердофазной диффузии), освоенный промышленностью. По этому методу прессованием и волочением создается композиция из тонких нитей ниобия в матрице из оловянной бронзы. При нагреве олово из бронзы диффундирует в ниобий, образуя на его поверхности тонкую сверхпроводящую пленку станнида ниобия Nb_3Sn. Такой жгут может изгибаться, но пленки остаются целыми.

Установлено, что тонкие пленки целого ряда сверхпроводящих металлов и сплавов имеют более высокие критические параметры, нежели объемные образцы. Для создания туннельных контактов Джозефсона наиболее часто применяют пленки ниобия, свинца, а также сплавов Pb — Bi, Pb — In — Au и др. В качестве разделительных материалов используются либо оксидные пленки самих сверхпроводников, либо прослойки полупроводниковых материалов или металлов в резистивном состоянии. Несмотря на широкую номенклатуру сверхпроводящих сплавов и соединений, ниобиевые пленки постепенно вытесняют другие материалы в пленочных приборах криоэлектроники. Это обусловлено успехами технологии изготовления тонкопленочных структур из ниобия, имеющих стабильные воспроизводимые характеристики при нанесении их на различные диэлектрические и полупроводниковые подложки.

Применение сверхпроводников. Сверхпроводящие элементы и устройства находят все более широкое применение в самых различных областях науки и техники. Разработаны крупномасштаб-

ные долгосрочные программы промышленного использования сильноточной сверхпроводимости.

Одно из главных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей. Сверхпроводящие соленоиды позволяют получать однородные магнитные поля напряженностью свыше 10^7 А/м в достаточно большой области пространства, в то время как пределом обычных электромагнитов с железными сердечниками являются напряженности порядка 10^6 А/м. К тому же в сверхпроводящих магнитных системах циркулирует незатухающий ток, поэтому не требуется внешнего источника питания. Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпроводящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габаритные размеры и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях элементарных частиц. Перспективно использование сверхпроводящих магнитных систем для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза, в магнитогидродинамических (МГД) преобразователях тепловой энергии в электрическую, в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых мощностей в масштабах крупных энергосистем.

Широкое развитие получают разработки электрических машин со сверхпроводящими обмотками возбуждения. Применение сверхпроводников позволяет исключить из машин сердечники из электротехнической стали, благодаря чему в 5—7 раз уменьшаются их масса и габаритные размеры при сохранении мощности. Экономически обосновано создание сверхпроводящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки — сотни мегаватт). Значительное внимание в разных странах уделяется разработке сверхпроводящих линий электропередач на постоянном и переменном токах. Разработаны опытные образцы импульсных сверхпроводящих катушек для питания плазменных пушек и систем накачки твердотельных лазеров. В радиотехнике начинают использоваться сверхпроводящие объемные резонаторы, обладающие благодаря ничтожно малому электрическому сопротивлению очень высокой добротностью ($Q > 10^8$). Принцип механического выталкивания сверхпроводников из магнитного поля положен в основу создания сверхскоростного железнодорожного транспорта на «магнитной подушке».

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции прибора, который называют криотроном.

На основе криотронов могут быть выполнены быстродействующие элементы логики и памяти ЭВМ. В этом случае единица информации (бит) представляется электрическим током, циркулирующим в сверхпроводящем контуре. Наилучшие параметры криотрона удается реализовать при использовании туннельных

контактов Джозефсона, обладающих максимальной чувствительностью к магнитному полю.

Схематическое изображение пленочной сверхпроводниковой базовой ячейки для криоэлектронных цифровых микросхем представлено на рис. 3.10. Действие ячейки основано на изменении критической силы тока через туннельный контакт с помощью магнитного поля, создаваемого током через управляющий электрод. При отсутствии управляющего сигнала сила тока в вентильной шине меньше критического значения, благодаря чему туннельный контакт сохраняет открытое состояние. В этом случае информация кодируется наличием или отсутствием квантов магнитного потока в сверхпроводящем кольце. Джозефсоновские контакты позволяют создавать ячейки памяти с энергией переключения менее 10^{-16} Дж и временем срабатывания менее 0,1 нс. Благодаря малым размерам пленочного криотрона и низкой тепловой нагрузке можно обеспечить плотность упаковки элементов до 10^6 см$^{-2}$.

Одним из наиболее перспективных применений эффекта Джозефсона является детектирование и преобразование электромагнитных колебаний, особенно в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах спектра. На основе сверхпроводников реализован целый ряд других приборов, относящихся к технике СВЧ, среди которых можно отметить параметрические усилители, генераторные и смесительные устройства, фазовращатели, фильтры и линии задержки, а также элементы антенно-фидерных устройств.

Широкой областью применения сверхпроводников является измерительная техника. Практическое освоение сверхпроводящих квантовых интерферометров привело к созданию нового поколения метрологических средств, которые по своим возможностям существенно дополняют имеющиеся измерительные приборы.

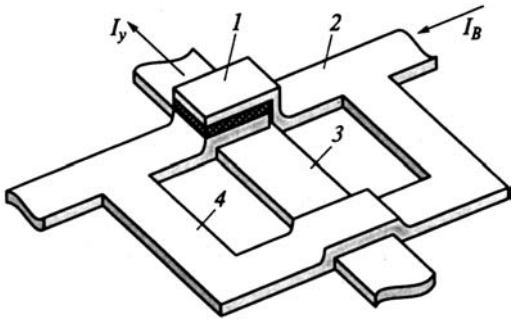


Рис. 3.10. Схема пленочного криотрона с вентилем на основе туннельного контакта Джозефсона:

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

Наибольшее распространение СКВИДы получили в физике, медицине и дефектоскопии. С помощью различных входных контуров, трансформаторов магнитного потока удается преобразовать измеряемые физические величины в изменение магнитного потока. На этом принципе работают индикаторы сверхмалых напряжений с порогом чувствительности 10^{-16} В, высокочувствительные амперметры для измерения токов до 10^{-11} А, измерители магнитной восприимчивости и др. Круг таких приборов непрерывно расширяется.

3.4. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Общие сведения. Высокотемпературными сверхпроводниками называются 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 объемных монокристаллах. В табл. 3.2 указан состав сверхпроводящих материалов, относящихся к различным химическим системам и обладающих наиболее высокими критическими параметрами.

Строение и свойства. Все указанные в табл. 3.2 материалы имеют сложную перовскитоподобную структуру с орторомбической или тетрагональной симметрией, их свойства сильно зависят от содержания кислорода. Общими элементами структуры этих оксидных соединений являются купратные слои CuO_2, которые играют важную роль в возникновении ВТСП. Они присутствуют во всех сверхпроводящих купратах и определяют их критические параметры. Эта особенность подтверждается, в частности, ростом $T_{св}$ по мере увеличения числа слоев CuO_2 в соединениях ВТСП, содержащих ртуть, таллий или висмут.

Как показывают исследования, кристаллическая структура сверхпроводящих оксидов не изменяется при переходе через критическую температуру $T_{св}$. В нормальных условиях удельное сопротивление таких материалов существенно больше удельного сопро-

Таблица 3.2

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

Соединение	$T_{св}$, К
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	98
$SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	94
$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	95
$ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	94
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	110
$Tl_2CaBa_2Cu_2O_{8+\delta}$	100
$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10+\delta}$	125
$TlCa_2Ba_2Cu_3O_{9-\delta}$	105
$HgBa_2CuO_{4+\delta}$	94
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	135

Примечание. δ — отклонение от стехиометрического состава.

тивления металлических проводников и, как правило, лежит в диапазоне $10^{-6}...10^{-5}$ Ом · м. Однако при $T > T_{св}$ наблюдается возрастание ρ при нагревании, что свидетельствует о металлическом характере проводимости проводящих оксидов.

Преодоление по шкале $T_{св}$ отметки 77 К явилось мощным прорывом на пути практического освоения сверхпроводимости, поскольку открылись реальные возможности резкого снижения затрат на криообеспечение разработок благодаря переходу на жидкий азот — один из самых дешевых и доступных хладоносителей. Токсичность соединений, содержащих таллий и ртуть, существенно ограничивает проявляемый к ним интерес несмотря на высокие критические параметры.

Одним из самых изученных и перспективных материалов ВТСП является иттрий-бариевый купрат $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, для которого технология получения отработана достаточно хорошо. Отклонения от стехиометрического состава, характеризуемые параметром δ, определяющим образом влияют на электрофизические свойства формируемой оксидной фазы. В кристаллах $YBa_2Cu_3O_7$, т. е. при $\delta = 0$, суммарный заряд металлических ионов не сбалансирован зарядом двухвалентных ионов кислорода. Электрическая нейтральность кристалла обеспечивается благодаря появлению дырок, при этом в качестве акцепторов, поставляющих дырки в валентную зону, выступают избыточные ионы кислорода.

Кристаллическая решетка оксидной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ обладает орторомбической симметрией и характеризуется параметрами $a = 0{,}3824$ нм, $b = 0{,}3894$ нм, $c = 1{,}1682$ нм. Как видно из рис. 3.11 элементарную ячейку иттрий-бариевого купрата можно представить последовательной комбинацией вдоль оси c трех искаженных ячеек типа перовскита ABO_3, из которых средняя центрирована атомами иттрия, а две крайние — атомами бария. В ней остаются свободными позиции кислорода в плоскостях, проходящих через атомы иттрия. Легко заметить чередование купратных слоев CuO_2, параллельных базисной плоскости ab, 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, т.е. в плоскости ab. Можно полагать, что носители заряда локализованы в слоях Cu—O и с трудом дрейфуют вдоль оси c.

Измерения проводимости и эффекта Холла указывают на то, что в соединении $YBa_2Cu_3O_7$ основными носителями заряда являются дырки, при этом акцепторами служат ионы O*, расположенные в базисных плоскостях. Из рис. 3.11 следует, что на одну элементарную ячейку приходятся один атом акцептора, а следовательно, и одна дырка. С учетом этого концентрацию дырок легко рассчитать из соотношения $p = (abc)^{-1}$. Расчет дает значение $p = 5 \cdot 10^{27}$ м$^{-3}$, т.е. фаза $YBa_2Cu_3O_7$ в нормальных условиях представляет собой вырожденный дырочный полупроводник, свойства которого близки к электрическим свойствам металлов.

Концентрация дырок уменьшается по мере возрастания дефицита кислорода в кристаллической решетке соединения, т.е. при увеличении параметра δ. В частности, при $\delta = 1$ оксид переходит в тетрагональную фазу и приобретает диэлектрические свойства. Для получения тетрагональной структуры соединения $YBa_2Cu_3O_6$ необходимо удалить из элементарной ячейки ионы кислорода O*, находящиеся в базисных плоскостях, и положить $a = b$. Рис. 3.12 иллюстрирует влияние содержания кислорода в ит-

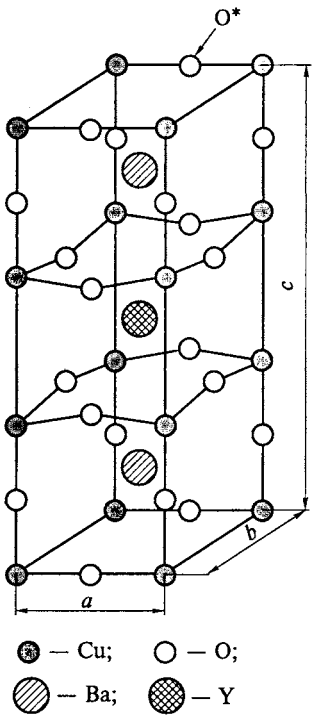


Рис. 3.11. Элементарная ячейка кристаллической оксидной фазы $YBa_2Cu_3O_7$

трий-бариевом купрате на критическую температуру перехода в состояние сверхпроводимости. Как видно из рис. 3.12, наиболее высокой температурой перехода $T_{св} \approx 95$ K обладают оксиды с дефицитом кислорода $\delta \le 0{,}2$. В то же время при $\delta > 0{,}64$ материал теряет сверхпроводящие свойства и становится диэлектриком. Замена иона иттрия на редкоземельный элемент слабо влияет на электрические свойства купрата и на его критическую температуру $T_{св}$.

По характеру исчезновения сверхпроводимости в магнитном поле материалы ВТСП относятся к сверхпроводникам 2-го рода, причем в некоторых из них верхняя критическая напряженность магнитного поля достигает рекордно высоких значений (более 10^7 А/м). Как и в металлических сверхпроводниках, у материалов ВТСП наблюдается квантование магнитного потока. Магнитный поток через отверстие в сверхпроводнике оказывается точно равным целому числу флюксоидов $\Phi_0 = h/(2e)$. Это обстоятельство дает основания полагать, что в создании сверхпроводящего тока принимают участие частицы с зарядом $2e$, т.е. аналоги куперовских пар. По-видимому, в материалах ВТСП такие куперовские пары образуются дырками.

Переход к состоянию с нулевым ρ в материалах ВТСП осуществляется в более широком интервале температур $\Delta T_{св}$, чем в низкотемпературных сверхпроводниках, при этом значение $\Delta T_{св}$ зависит от способа приготовления оксидов ВТСП. Например, лучшие пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные методом магнетронного распыления, имеют $\Delta T_{св} = 0{,}5 \ldots 1{,}5$ K. В то же время в керамических образцах значение $\Delta T_{св}$ может превышать 10 K, и столь сильную размытость сверхпроводящего перехода связывают с наличием в керамике ВТСП кристаллических фаз с различающимися критическими температурами $T_{св}$.

Ширина сверхпроводящего перехода по шкале температур существенно возрастает при приложении внешнего магнитного поля. У металлических сверхпроводников магнитное поле приводит к

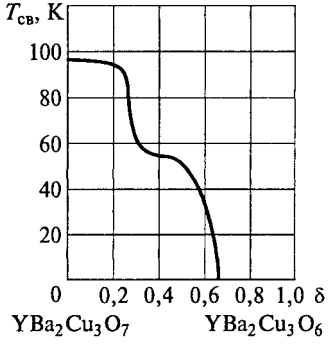


Рис. 3.12. Зависимость критической температуры перехода в состояние сверхпроводимости от содержания кислорода в иттрий-бариевом купрате $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

сдвигу критической температуры $T_{св}$ в сторону более низких значений, а в материалах ВТСП вместо сдвига на зависимости $\rho(T)$ появляется широкий температурный шлейф.

Методы получения. Сложность синтеза материалов ВТСП связана с их многокомпонентностью. Наиболее простой и доступной является керамическая технология. Получаемые при этом образцы представляют собой совокупность зерен, относительно слабо связанных друг с другом, и отличаются хрупкостью и заметной пористостью. Отклонения от стехиометрического состава по кислороду δ легко регулируются режимом отжига, т.е. температурой и составом среды, длительностью отжига, а также скоростью нагрева и охлаждения. Большую роль играют межзеренные границы, которые представляют собой резистивную фазу. Обычно о переходе в СП-состояние судят по эффекту Мейсснера, когда каждое зерно автономно реагирует на магнитное поле и свойства контактов между зернами не влияют на эффект выталкивания образца. Однако межзеренные границы играют существенную роль в формировании транспортных свойств, т.е. оказывают влияние на характер протекания тока. Поэтому нужно подбирать технологические режимы, обеспечивающие малый объем резистивной фазы. Один из вариантов решения проблемы связан с использованием расплавной технологии для получения ВТСП-керамики. Реализация этого варианта не вызывает технических трудностей благодаря легкоплавкости сверхпроводящих купратов.

Для применения в приборах и устройствах электроники наиболее перспективны пленки ВТСП. Среди большого разнообразия методов нанесения тонких пленок для формирования структур ВТСП наибольшее распространение получили методы лазерного и магнетронного распыления. Подложками для осаждаемых пленок служат монокристаллы MgO, Al_2O_3, ZrO_2, $LaAlO_3$. Широкое распространение метода магнетронного распыления обусловлено его простотой, хорошей управляемостью процессом роста, а также достаточно высокой воспроизводимостью результатов.

Применение. Возможности практического применения материалов ВТСП во многом ограничиваются невысокой плотностью критического тока, сильной его зависимостью от напряженности магнитного поля, а также хрупкостью материалов и развивающимися в них процессами ускоренной деградации, т.е. необратимого ухудшения электрофизических свойств. Одна из причин появления указанных недостатков связана с гранулярной структурой материалов ВТСП. Самопроизвольное формирование гранулярной структуры сопровождается образованием микротрещин вследствие анизотропного теплового расширения. Слабые связи между гранулами предопределяют малую механическую прочность и хрупкость ВТСП-керамики. Для расширения возможностей практического использования ВТСП синтезируют композиционные материалы в

форме лент и проводов. Один из наиболее простых способов изготовления проводов предполагает наполнение металлических трубок порошком ВТСП и последующие стадии термообработки, волочения или прокатки.

Для защиты различных криогенных приборов от воздействия внешних магнитных полей, включая статические, могут с успехом использоваться сверхпроводящие экраны из керамики ВТСП. В этом случае благодаря эффекту Мейсснера происходит вытеснение магнитного поля из объема сверхпроводника. Наибольшее распространение получили цилиндрические однослойные экраны. Для достижения высокой экранирующей способности толщина СП-оболочки должна превышать глубину проникновения электромагнитного поля в вещество. При использовании в экранах керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ минимальная толщина защитного слоя при 77 К составляет десятые доли микрометра.

Среди специалистов сложилось устойчивое мнение, что для применения в устройствах микроэлектроники более перспективны пленки ВТСП. В частности, такие пленки с успехом используются в качестве активных элементов сверхпроводниковых болометров — тепловых приемников излучения, отличающихся неселективностью и гладкостью спектральной характеристики в широком диапазоне частот. Быстродействие ВТСП-болометров удается довести до $\tau \sim 10^{-10}$ с. Чтобы получить максимальную фоточувствительность, необходимо рабочую температуру прибора совместить с температурой, которая соответствует максимуму dR/dT. Это совмещение обеспечивается путем помещения болометра во внешнее магнитное поле. Даже незначительное повышение температуры активного элемента при поглощении в нем оптического излучения вызывает резкий рост электрического сопротивления ВТСП-пленки. По изменению протекающего тока можно судить о мощности падающего излучения.

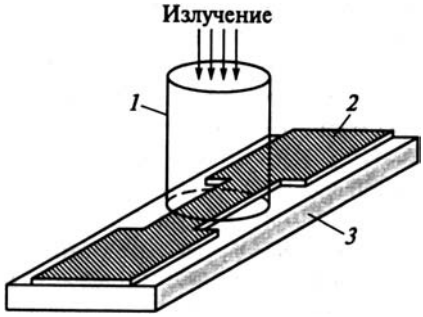


Рис. 3.13. Схема пленочного СП-ключа с лазерным управлением:
1 — световод; *2* — ВТСП-пленка; *3* — подложка

Примером создания коммутационных элементов на ВТСП-пленках может служить ключ с лазерным управлением, показанный на рис. 3.13. 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 $10^{-8}...10^{-11}$ с. Он может быть использован для управления работой процессора.

На основе ВТСП-пленок реализованы различные пассивные и активные элементы СВЧ-электроники. Как и в металлических сверхпроводниках, в материалах ВТСП наблюдалось джозефсоновское туннелирование носителей заряда через тонкий слой диэлектрика. Например, с помощью СКВИДов удается измерять магнитное поле человеческого сердца напряженностью всего лишь 10^{-7} А/м. Такие возможности реализованы в медицинской сверхчувствительной аппаратуре, предназначенной для съемки электроэнцефалограмм. Измерение слабых изменений магнитного поля Земли используется в геофизических приборах при поиске нефтяных и минеральных месторождений.

Следует подчеркнуть, что новые сверхпроводящие оксидные материалы способствуют не столько разработке принципиально новых приборов или улучшению параметров существующих СП-устройств, сколько удешевляют криообеспечение используемых разработок.

3.5. СПЛАВЫ ВЫСОКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОПАР

Сплавы высокого сопротивления. Сплавами высокого сопротивления называются проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм · м. Они применяются при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α_ρ, а также малая термоЭДС относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1 000 °С. Среди большого числа материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе — манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Манганин — основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов, состав и свойства его приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Основные свойства сплавов высокого сопротивления

Сплав	Удельное сопротивление, мкОм · м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_\rho \cdot 10^6$, K^{-1}	ТермоЭДС относительно меди, мкВ/К	Предельная рабочая температура, °С
Манганин (86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni)	0,42...0,48	5...30	1...2	100...200
Константан (60 % Cu, 40 % Ni)	0,48...0,52	–(5...25)	40...50	450...500
Хромоникелевые сплавы:				
Х15Н60 (55...61 % Ni, 15...18 % Cr, 15 % Mn, остальное — Fe)	1,0...1,2	100...200	—	1 000
Х20Н80 (75...78 % Ni, 20...23 % Cr, 1,5 % Mn, остальное — Fe)	1,0...1,1	100...200	—	1 100

Для получения малого α_ρ и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке — отжигу при 350...550 °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

Константан — сплав меди и никеля (см. табл. 3.3). Содержание никеля в сплаве примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α_ρ для сплавов Cu—Ni (см. рис. 2.7). Константан хорошо поддается обработке, его можно протягивать в проволоку и прокатывать в тонкую ленту. Значение α_ρ константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

Константан применяется для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400...450 °С.

При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется пленка оксида, которая обладает элек-

троизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготовляют реостаты.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термоЭДС, поэтому он с успехом применяется для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов.

Хромоникелевые сплавы (*нихромы*) используются для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т.д.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе (см. табл. 3.3) объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их оксидных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и термическом расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и оксидов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя оксидов, при последующем нагреве кислород проникает в трещины и производит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении электронагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (температура нагрева одна и та же в обоих сравниваемых случаях, а срок службы может отличаться в 20—30 раз).

Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твердую инертную среду (глина—шамот), предохраняющую их от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Срок службы хромоникелевых сплавов характеризует рис. 3.14. Оксидные пленки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками.

Тонкие пленки из нихрома Х20Н80, получаемые методом термического испарения и конденсации в вакууме, широко применяются для изготовления тонкопленочных резисторов, в частности резисторов интегральных микросхем. Для этих целей обычно формируются пленки с поверхностным сопротивлением $R_{\square} = 50...300$ Ом и α_p, изменяющимся в пределах от $-3 \cdot 10^{-4}$ до $+2 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}. Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

Сплавы для термопар. Хотя многие металлоиды (в первую очередь, полупроводники) имеют большие потенциальные возможности для успешного применения в термоэлектрической термометрии, технология их изготовления является недостаточно совершенной. Поэтому подавляющее большинство термопар изготовляют из металлических компонентов. Наиболее часто применяются следующие сплавы:

- копель (56 % Cu и 44 % Ni);
- алюмель (95 % Ni, остальные — Al, Si и Mn);
- хромель (90 % Ni и 10 % Cr);
- платинородий (90 % Pt и 10 % Rh).

На рис. 3.15 приведены зависимости термоЭДС от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребительных термопар.

Небольшие изменения состава сплава могут привести к значительным изменениям термоЭДС. Однако это не влияет на точность измерений, если только термопара не используется без предварительной градуировки.

Термопары можно применять для измерения следующих температур:

- платинородий — платина до 1 600 °С;
- медь — константан и медь — копель до 350 °С;
- железо — константан, железо — копель и хромель — копель до 600 °С;
- хромель — алюмель до 900... 1 000 °С.

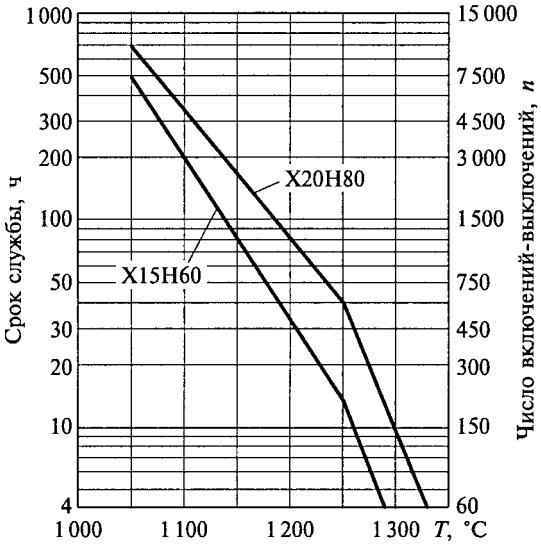


Рис. 3.14. Зависимость срока службы проволоки из хромоникелевых сплавов диаметром 0,4 мм от температуры нагрева при прерывистых испытаниях

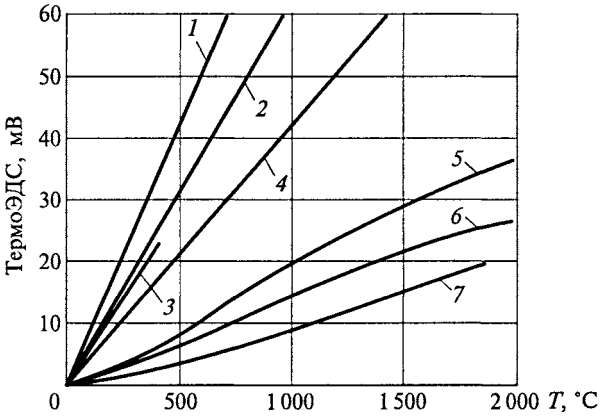


Рис. 3.15. Зависимость термоЭДС от разности температур горячего и холодного спаев для распространенных термопар:

1 — хромель—копель; 2 — железо—константан; *3* — медь—константан; *4* — хромель—алюмель; *5* — W3Re—W25Re; *6* — вольфрам—рений; *7* — платинородий(Pt10Rh)—платина

Из применяемых в практике термопар наибольшую термоЭДС при данной разности температур имеет термопара хромель—копель. Знак термоЭДС у приведенных на рис. 3.15 термопар таков, что в холодном спае ток направлен от первого названного в паре материала ко второму (т.е. от хромеля к копелю, от меди к константану и т.д.), а в горячем спае — в обратном направлении.

Большинство термопар устойчиво работает лишь в окислительной среде. В процессе длительной эксплуатации может наблюдаться постепенное изменение удельной термоЭДС. Причинами нестабильности являются загрязнения примесями из окружающей атмосферы, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность.

Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают термопары платина—платинородий несмотря на их малую удельную термоЭДС. Эти качества объясняются химической инертностью используемых материалов и возможностью получать их с высокой степенью чистоты. Содержание родия в сплавах может изменяться в пределах от 10 до 30 ат. %. При очень высоких температурах в окислительных атмосферах платина медленно превращается в летучий оксид, что приводит к износу термоэлектрода. Платинородиевые термопары наиболее надежны при работе в вакууме и в нейтральных атмосферах.

Хромель—алюмелевая термопара имеет самый широкий диапазон рабочих температур среди всех термопар из неблагородных

металлов, отличается постоянством удельной термоЭДС выше 0 °С, но очень чувствительна к деформациям и неоднородностям, а также подвержена деградации в среде, содержащей углерод.

3.6. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

Общие сведения. Аморфные металлические сплавы (АМС) представляют собой неупорядоченные неравновесные системы, обладающие уникальным сочетанием электрических, магнитных, механических и химических свойств. Они относятся к сравнительно новой группе материалов, интенсивная разработка которых началась с 1970-х гг.

Для изготовления АМС используются различные технологические методы, в основе которых лежит быстрый переход компонентов сплава из жидкого или газообразного состояний в твердое, характеризуемое отсутствием периодичности в расположении атомов. При очень быстром охлаждении расплава или конденсата образование кристаллических зародышей оказывается затрудненным по чисто кинетическим причинам.

Скоростное охлаждение расплава позволяет реализовать непрерывный процесс получения тонкой аморфной ленты или проволоки. Аморфные сплавы, формируемые закалкой расплава, часто называются металлическими стеклами, или некристаллическими металлами. По внешнему виду они не отличаются от металлов в кристаллическом состоянии, но по внутреннему строению и по ряду физико-химических свойств имеют сходство с традиционными стеклами из диэлектриков. Благодаря быстрому затвердеванию АМС во многом наследуют структуру жидкого состояния.

Способность металлов и сплавов к аморфизации зависит от их химического состава. Очень трудно перевести в аморфное состояние чистые металлы и интерметаллические соединения стехиометрического состава. В сплавах аморфные фазы удается получать лишь в определенном интервале составов. Среди бинарных систем наиболее склонны к стеклованию расплавы, состав которых близок к эвтектическому. Роль активных аморфизаторов играют легирующие добавки металлоидных компонентов.

Классификация и состав. Всю совокупность применяемых на практике АМС можно подразделить на две большие группы. Первую группу составляют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mo, Pd, Zr, Ti и др.) с металлоидами (B, P,C, Si, Ge), причем суммарное содержание металлоидов обычно составляет 15...30 ат. %. Во вторую группу входят сплавы переходных металлов друг с другом (Nb—Ni, Ti—Ni, Fe—Zr и др.), переходных металлов с редкоземельными элементами, преимущественно тяжелыми (Gd, Tb, Dy, Ho, Yb и др.), сплавы двухвалентных металлов (Mg—Zn,

Mg—Cu), а также двухвалентных металлов с переходными (Cu—Zr, Ti—Be и др.).

Кроме бинарных АМС известно большое число многокомпонетных систем, способных образовывать стеклофазу.

Закономерности аморфизации. Стеклообразному состоянию соответствует среда с кинематической вязкостью $\eta = 10^{12}$ Па · с. Температуру образования такой среды T_c принято называть температурой стеклования. Если интервал температур между точкой плавления $T_{пл}$ и температурой стеклования T_c невелик, то аморфизация такого вещества происходит сравнительно легко.

Формированию аморфного состояния способствует сильная температурная зависимость вязкости. Последняя изменяется обратно пропорционально коэффициенту диффузии атомов и непрерывно возрастает с понижением температуры. У металлов, как правило, вязкость расплава невелика, а ее температурная зависимость выражена слабо. Поэтому, чтобы исключить кристаллизацию расплавленного металла, скорость его охлаждения должна быть достаточно велика.

Минимальную скорость охлаждения R_c, необходимую для аморфизации материала, называют критической. Значение R_c тем выше, чем слабее температурная зависимость вязкости и чем больше скрытая теплота плавления вещества. Для чистых металлов R_c весьма велика (10^{10}... 10^{12} К/с), вследствие чего их аморфизация трудно реализуема. Сплавы типа металл—металлоид в подавляющем большинстве случаев способны переходить в стеклообразное состояние при скоростях охлаждения менее 10^6 К/с.

Критическая скорость охлаждения для ряда АМС (R_c, К/с)

Ni ..... $7 \cdot 10^{10}$	$Pd_{82}Si_{18}$ ..... $5 \cdot 10^4$	$Co_{75}Si_{15}B_{10}$ ..... $3 \cdot 10^5$
$Fe_{80}P_{20}$ ..... $8 \cdot 10^4$	$Fe_{80}P_{13}C_7$ ..... $6 \cdot 10^4$	$Ni_{40}Pd_{40}P_{30}$ ..... $6 \cdot 10^2$
$Fe_{83}B_{17}$ ..... 10^6	$Fe_{80}B_{13}P_7$ ..... $8 \cdot 10^4$	$Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ ..... $6 \cdot 10^2$

Спиннингование расплава. Среди многочисленных способов формирования АМС наибольшее практическое применение получил метод закалки из расплава, отличающийся простотой и высокой производительностью. В этом методе струя жидкого металла под давлением газа выдавливается через отверстие в тигле на охлаждаемую быстро движущуюся поверхность подложки — теплоприемника, как показано на рис. 3.16, *а, б*. В качестве подложки обычно используется внутренняя или наружная поверхность вращающегося цилиндра, а также выпуклая или вогнутая поверхности диска. Подобная схема организации технологического процесса получила название «спиннингование расплава». Лужица из жидкого металла, образующаяся на поверхности подложки и непрерывно пополняемая из тигля, служит локальным резервуаром, из которого непрерывно образуется тонкая закаленная лента.

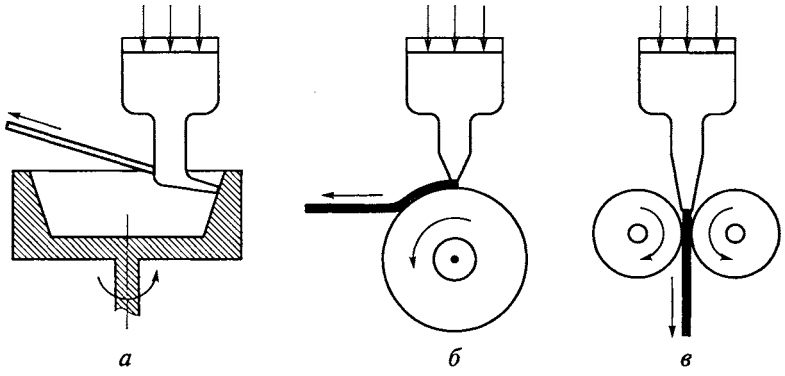


Рис. 3.16. Способы получения тонкой ленты АМС путем закалки расплава: *а* — центробежная закалка; *б* — закалка на диске; *в* — закалка в валках (прокатка)

Скорость охлаждения расплава и форма ленты зависят от геометрии лужицы. Если она ровная и стационарная в течение всего процесса, то в результате получается лента с ровной кромкой и гладкой поверхностью. Точность поддержания ширины ленты может достигать 3 мкм. Типичная скорость охлаждения при спиннинговании расплава составляет около 10^6 К/с, а максимальная толщина ленты обычно не превышает 100 мкм.

Толщиной расплавленного слоя на движущейся поверхности подложки можно управлять скоростью вращения цилиндра (или диска) и скоростью истечения жидкой фазы. В свою очередь, скорость подачи вещества зависит от диаметра сопла и давления на расплав. При получении тонкой ленты достижима производительность более 2 000 м/мин.

Скорость охлаждения, реализуемая при закалке расплава, обратно пропорциональна толщине ленты. Это обстоятельство ограничивает возможности аморфизации объемных массивных образцов. Если расплав охлаждается со скоростью ниже критической R_c, то получаемый материал оказывается хрупким, содержит некоторое количество кристаллической фазы. По сути процессов, происходящих при формировании аморфной ленты, к методу спиннингования расплава очень близок метод *закалки в валках* (рис. 3.16, *в*). В данном случае затвердевание струи расплава происходит после ее захвата валками, поэтому формируемая аморфная лента не деформируется в отличие от обычного листового проката твердых металлов.

Благодаря интенсивному теплоотводу с обеих сторон ленты образцы получаются более равномерными по толщине. Однако короткое время контакта ленты с подложкой приводит к резкому падению скорости ее охлаждения после отделения от валков. Это

обстоятельство приводит к уменьшению предельной толщины получаемой аморфной ленты по сравнению с возможностями метода спиннингования несмотря на более высокую начальную скорость охлаждения расплава.

Лазерная аморфизация. Круг АМС удается значительно расширить, если использовать другие методы аморфизации вещества. Среди них можно выделить методы ионно-плазменного распыления, лазерного облучения и ионного имплантирования. Эти методы широко применяются в полупроводниковой технологии при производстве интегральных микросхем. В случае лазерного облучения осуществляется проплавление тонкого слоя на поверхности образца, основная масса которого остается не нагретой вследствие кратковременности действия оптического излучения. Благодаря такому распределению температуры удается достигнуть скоростей охлаждения в процессе аморфизации материала до 10^8 К/с. Естественно, что скорость охлаждения возрастает при уменьшении глубины проплавления. Используя этот метод, можно аморфизировать поверхностные слои объемных образцов любых размеров и формы (метод «лазерного глазурирования»). Наиболее часто для осуществления такой модификации металлических сплавов применяют мощные газовые лазеры непрерывного действия на основе CO_2, излучающие в инфракрасной области спектра.

Структурная релаксация. Металлическое стекло можно рассматривать как твердое тело со структурой замороженного расплава, которое не имеет трехмерной атомной периодичности. Фактически аморфное состояние соответствует предельному случаю термодинамической нестабильности металлических систем. Из-за отсутствия внутреннего равновесия такие системы при нагревании неизбежно должны структурно релаксировать в кристаллическое состояние, если атомы будут обладать достаточной диффузионной подвижностью. При этом структурная перестройка материала должна сопровождаться существенным изменением многих физических и химических свойств. Таким образом, температуру кристаллизации $T_{кр}$ следует рассматривать как максимально допустимую температуру эксплуатации АМС.

Для большинства аморфных сплавов $T_{кр}$ составляет $(0{,}4 \ldots 0{,}6)\,T_{пл}$ по абсолютной шкале температур. Следовательно, она может колебаться от столь низких значений, как 100 °С — для некоторых простых АМС, до температур более 1 000 °С — для сплавов на основе тугоплавких металлов. Значения $T_{кр}$ повышаются по мере увеличения скорости нагревания. Устойчивость АМС к фазовым превращениям зависит от состава легирующих добавок. Так, в системе Fe—B замена 5 ат. % железа элементами переходных металлов существенно повышает температуру кристаллизации этих сплавов.

Исследования показывают, что свойства АМС могут существенно изменяться в процессе последующего отжига или пластиче-

ской деформации. Такая изменчивость свойств этих материалов обусловлена некоторой структурной релаксацией в рамках аморфного состояния, а не фазовым переходом в кристаллическое состояние. Структурная релаксация необратима и происходит путем небольших атомных смещений, приводящих к изменению композиционного ближнего порядка (т.е. составу первой координационной сферы) и уменьшению избыточного свободного объема.

Электрические свойства. По своим электрическим свойствам АМС близки к жидким металлам. Несмотря на высокую концентрацию свободных электронов ($\sim 10^{28}$ м$^{-3}$) удельные сопротивления аморфных и кристаллических сплавов существенно различаются. Вследствие высокой степени разупорядоченности структуры длина свободного пробега электронов в этих материалах очень мала — всего 0,3...0,5 нм, т.е. близка к межатомным расстояниям. Расчеты, выполненные в приближении к стандартной теории электропереноса в жидких металлах, показали, что для системы электронов с длиной свободного пробега, равной межатомному расстоянию, удельное электрическое сопротивление ρ^* должно иметь значение, близкое к 2,0 мкОм · м. Величину ρ^* принято называть сопротивлением насыщения. Область насыщения удельного сопротивления наблюдается в температурной зависимости $\rho(T)$ многих АМС. Для сплавов переходных металлов с металлоидами наиболее типичные значения ρ лежат в диапазоне 1,0...3,0 мкОм · м, при этом температурный коэффициент α_ρ может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

На рис. 3.17 показана взаимосвязь между значениями ρ и α_ρ, установленная Дж. Муиджи путем обработки экспериментальных данных по большому числу кристаллических и аморфных сплавов различного состава. Отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления характерен для сплавов с $\rho > 1{,}0$ мкОм · м. В бинарных сплавах переходный металл — металлоид смена знака α_ρ наблюдается при концентрациях металлоида 24...25 ат. %. У тройного аморфного сплава $Ni_{68}Si_{10}B_{22}$ значение α_ρ близко к нулю в интервале температур от 100 K до температуры кристаллизации (650 K). Подобные сплавы можно применять для создания эталонных сопротивлений.

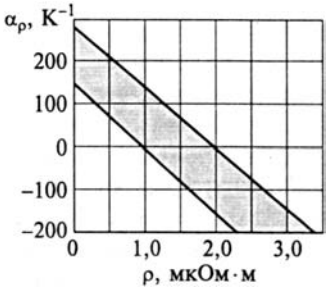


Рис. 3.17. Корреляция Муиджи между удельным сопротивлением и температурным коэффициентом удельного сопротивления для кристаллических и аморфных металлических сплавов (пленочных и объемных образцов)

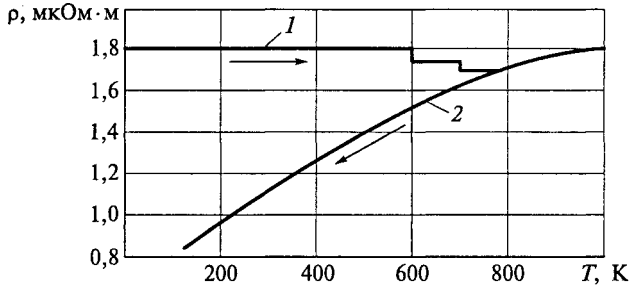


Рис. 3.18. Температурная зависимость удельного сопротивления металлического сплава $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$:

1 — при нагревании (аморфное состояние); *2* — при охлаждении (кристаллическое состояние)

Теория показывает, что в неупорядоченных системах с возрастанием роли рассеивающих факторов в распределении плотности электронных состояний начинает формироваться энергетическая щель. И если уровень Ферми попадает внутрь этой щели, то материал приобретает отрицательный α_ρ, поскольку концентрация электронов проводимости становится температурно зависящим параметром.

В качестве примера на рис. 3.18 показана температурная зависимость удельного сопротивления одного из многокомпонентных аморфных сплавов. В интервале температур 100...600 К изменение ρ аморфной фазы не превышает 0,5 %. Скачок удельного сопротивления, наблюдаемый в области повышенных температур, связан с развивающимися процессами кристаллизации, что приводит к необратимому изменению свойств (зависимость *1* на рис. 3.18). Процесс кристаллизации протекает посредством зарождения и роста центров новой фазы аналогично тому, как это происходит в жидкости чуть ниже точки плавления. В большинстве случаев кристаллизация эвтектических АМС представляет собой сложный многоэтапный процесс, сопровождающийся формированием промежуточных метастабильных фаз. Различным этапам кристаллизации соответствуют различные ступеньки на температурной зависимости $\rho(T)$.

Если АМС был нагрет до температуры выше $T_{кр}$, то его последующее охлаждение не приведет к восстановлению первоначальных значений удельного сопротивления (кривая *2* на рис. 3.18). В рассматриваемом примере при комнатной температуре отношение сопротивлений аморфной и кристаллической фаз $\rho_{аморф}/\rho_{крист} = 1{,}8$. Это соотношение характеризует роль периодичности структуры в явлениях электропереноса.

Коррозионная стойкость. В аморфных материалах отсутствуют дефекты, характерные для кристаллических сплавов. В них нет гра-

ниц зерен, дислокаций, дефектов упаковки. Быстрая закалка во время изготовления АМС препятствует процессу диффузии в твердой фазе. Поэтому АМС свободны и от таких дефектов, как вторичные микровыделения, сегрегационные неоднородности, которые обычно формируются за счет диффузии во время медленного охлаждения или термической обработки. Иными словами, в аморфных сплавах отсутствуют области, сильно различающиеся по атомному строению и химическому составу, они характеризуются идеальной фазовой однородностью.

Важной особенностью металлических стекол являются их высокие прочность и твердость. Например, у сплавов на основе металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и металлоидов твердость может превышать 10 ГПа, а прочность на разрыв достигает 4 ГПа. Это значение почти на порядок превышает предел прочности холоднокатанной меди и электротехнической стали и очень близко к пределу прочности нитевидных металлических кристаллов. Даже самое прочное из стальных изделий — рояльная проволока — уступает 20...30 % некоторым АМС по пределу прочности на растяжение.

Следствием атомно-структурной и фазовой однородности аморфных сплавов является их высокая стойкость к коррозии. При этом наиболее высокой коррозионной устойчивостью обладают АМС с добавками хрома. Уровень стойкости к коррозии у этих сплавов значительно выше, чем у лучших коррозионно-стойких кристаллических материалов. Такая особенность свойств АМС типа металл—металлоид с добавками хрома обусловлена способностью этих сплавов к самопассивации даже в столь агрессивных средах, как горячий концентрированный раствор соляной кислоты. Образующаяся на поверхности сплава пассивирующая пленка состоит в основном из гидратированного оксида-гидрооксида хрома $CrO_x(OH)_{3-2x} \cdot nH_2O$. Большую роль играет однородность защитной пленки. Установлено, что коррозионная стойкость исчезает при термообработке, сопровождающейся кристаллизацией АМС.

Применения АМС. Разработаны аморфные сплавы, которые по коррозионной стойкости в морской воде при внешнем анодном токе почти не уступают платине и могут быть использованы в качестве малорастворимых анодов для катодной защиты гидротехнических сооружений от коррозии (сплавы Ni—Nb, Zr—Fe, Zr—Ti—Ni и др.).

У некоторых АМС на основе железа обнаружен инварный эффект, т.е. очень малый температурный коэффициент линейного расширения материала ($\alpha_l \sim 10^{-6}$ K^{-1}) в широком диапазоне температур. Это свойство АМС используется в термодатчиках и термовесах.

При соединении сложных металлических профилей, а также при создании облегченных тонкостенных конструкций положи-

тельно зарекомендовали себя аморфные припои. Обладая высокой прочностью и пластичностью, они обеспечивают повышенное качество и надежность паяного шва. Эвтектический состав сплавов предопределяет низкую температуру плавления, позволяет добиться хорошего растекания расплава по швам. Тот факт, что аморфная фольга кристаллизуется во время пайки, не является недостатком, так как в этот момент сплав смешивается с соединяемыми металлами. Возможность получения припоя в виде тонкой ленты позволяет исключить связку и облегчить монтаж сложных конструкций.

Благодаря высокой гомогенности и отсутствию дефектов, характерных для кристаллических материалов, аморфные металлы отличаются очень низкой скоростью диффузии. Поэтому пленки АМС можно использовать в качестве барьерных слоев, блокирующих нежелательную диффузию примесных атомов. Например, коэффициенты диффузии золота, серебра и фосфора в аморфных сплавах Pd—Si, Ni—Nb, Ni—Mo, Mo—Si, W—Si находятся в пределах 10^{-21}... 10^{-23} м^2/с. Если коэффициент диффузии $D = 10^{-22}$ м^2/с, то потребуется около 300 лет, чтобы диффундирующие атомы проникли на глубину около 1 мкм.

Основные недостатки АМС заключаются в их невысокой термической устойчивости, недостаточной стабильности во времени, а также в невозможности формирования сварных соединений. К этому следует добавить относительно малую ширину получаемых лент. Следовательно, АМС непригодны для создания крупногабаритных конструкций, их невозможно использовать в качестве высокотемпературных материалов. Наибольший практический интерес представляют магнитные свойства аморфных сплавов на основе металлов. Возможные применения АМС в качестве магнитомягких материалов рассмотрены в гл. 10.

3.7. ФУЛЛЕРЕНЫ, ФУЛЛЕРИДЫ, ГРАФИТ И ДРУГИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резистивных, контактных, токопроводящих и нагревательных элементов достаточно широкое применение находят различные материалы на основе углерода. Среди них можно выделить графит, пироэлектрический углерод, стеклоуглерод и молекулярные углеродистые модификации, производные от фуллеренов. Большой научный и практический интерес представляют также углеродные нанотрубки. Однако эти субмикроскопические объекты могут проявлять как свойства проводников, так и свойства полупроводников.

Графит. Представляет собой одну из хорошо изученных аллотропных форм чистого углерода. Кристаллическая структура гра-

фита характеризуется слоистым строением, как показано на рис. 3.19. Каждый слой сложен из правильных шестиугольников, образующих плоскую гексагональную сетку. В плоскости слоев соседние атомы углерода находятся друг от друга на расстоянии 0,142 нм. Положение их фиксируется жесткими ковалентными связями. Базисные плоскости располагаются эквидистантно с шагом 0,335 нм. Этот зазор в два с лишним раза превышает межатомные расстояния в плоскости сетки. Атомы соседних слоев расположены не друг над другом, а смещены на половину периода решетки в базисной плоскости.

В образовании связей между базисными плоскостями участвуют лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса. Такая особенность химических связей в кристаллах графита обусловливает сильную анизотропию их физических свойств и высокую пластичность. Последняя объясняется легкостью скольжения слоев друг относительно друга при механических воздействиях на кристалл. Некоторое представление об анизотропии свойств кристаллического графита можно получить из табл. 3.4.

При приложении электрического поля вдоль базисных плоскостей кристаллы графита ведут себя подобно металлам: удельное сопротивление мало по величине и незначительно возрастает при нагревании. В перпендикулярном направлении проводимость кристаллов на несколько порядков хуже, а температурный коэффициент удельного сопротивления отрицателен. В этом случае графит по электрическим свойствам приближается к полупроводникам.

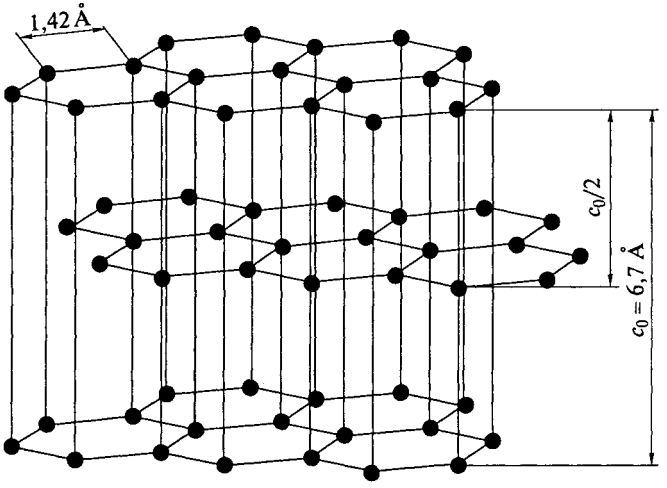


Рис. 3.19. Кристаллическая структура графита:
c_0 — период трансляции

Таблица 3.4

Свойства графита и пиролитического углерода

Материал	Плотность, d, Мг/м^3	Удельное сопротивление, ρ, мкОм · м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_\rho \cdot 10^6$, K^{-1}	Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha_l \cdot 10^6$, K^{-1}
Монокристалл графита:				
вдоль слоев	2,24	0,3 ... 0,5	9,0	6,6
поперек слоев	—	100	–400	26
Поликристаллический графит	2,26	8,0	–10,0	7,5
Пиролитический углерод	2,1	10...20	–2,0	6,5 ... 7,0

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродистого сырья (антрацита) в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку. При высоких температурах обжига (~2 200 °С) углерод искусственно переводится в форму графита, вследствие чего такая операция называется графитированием. Свойства получаемого поликристаллического графита усредняются по объему и зависят от плотности материала и размеров кристаллических зерен.

Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая нагревостойкость. Температура плавления графита составляет около 3 900 °С, однако его интенсивное испарение в вакууме или защитной газовой среде начинается уже при температуре 2 500 °С. При свободном доступе кислорода окисление графита происходит при температуре свыше 500 °С с образованием газообразных оксидов CO и CO_2. Более плотные сорта характеризуются меньшей скоростью окисления.

Графит широко используется в технологии полупроводниковых материалов для изготовления разного рода нагревателей и экранов, лодочек, тиглей, пьедесталов, кассет и т. п. Особую модификацию графита представляет *стеклоуглерод*, получаемый по-

лимеризацией органических смол типа бакелит (см. подразд. 7.4), проводимой в атмосфере нейтральных газов в течение длительного времени. Изготовляемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Стеклоуглерод отличается от обычного графита повышенной химической стойкостью.

Относительно слабая связь между слоями позволяет широко использовать графит в качестве скользящих контактов электрических машин, делает графит удобным твердым смазочным материалом для нагретых частей установок и двигателей. Графит также широко используют в химической промышленности как наполнитель разного рода композиционных пластмасс, из него изготавливают электроды самого различного назначения.

Вследствие больших межплоскостных расстояний и малой энергии связи между слоями графита могут внедряться атомы, ионы или даже молекулы других веществ (например, атомы галогенов, ионы щелочных и щелочноземельных металлов, молекулы $FeCl_3$, AsF_3, PtF_6). В результате образуются соединения с графитом — C_6Li, C_8K, KC_8H_4, C_8Br, CF_6, $C_{24}ICl$ и др. Такие соединения называются *интеркалятами*, или слоистыми соединениями. Процесс вхождения атомов или молекул в решетку графита называют *интеркалированием*. Гостевые атомы располагаются в решетке графита слоями, в определенном порядке.

При интеркалировании изменяются межплоскостные расстояния в структуре и свойства графита. Электропроводность некоторых интеркалятов (например, таких как C_xSbF_5 или C_xAsF_5) превосходит проводимость лучших металлов, включая серебро, медь и алюминий. Интеркаляты графита находят применение для проводов, а соединения со фтором и литием используются в качестве электродов новых энергоемких химических источников тока. Основной недостаток этих соединений связан с недостаточной стабильностью их свойств во времени.

Пиролитический углерод. Его получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). В качестве веществ, подвергаемых пиролизу, обычно выбирают соединения метанового ряда. Например, в отечественной практике чаще всего используются пары гептана C_7H_{16}. Для получения плотной структуры требуется температура пиролиза не менее 900 °С. Особенностью структуры пиролитического углерода является отсутствие строгой упорядоченности в расположении атомов углерода в плоскости сеток при сохранении параллельности между структурообразующими слоями. Пленки пиролитического углерода широко применяются для получения линейных резисторов поверхностного типа.

Углеродные нанотрубки. В 1991 г. было обнаружено, что при распылении графита в электрической дуге на катоде образуется осадок, состоящий из микроскопических нитей и волокон. Исследо-

вания, выполненные с помощью электронного микроскопа, позволили установить, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а их длина может доходить до десятков микрометров. Каждая нить представляет собой полый цилиндр или свиток, образованные свертыванием тонкого графитового слоя. Благодаря характерной геометрии получаемые протяженные структуры называют *углеродными нанотрубками.* Относительное содержание нанотрубок в графитовой саже даже при оптимальных условиях конденсации обычно не превышает нескольких процентов.

Поскольку нанотрубки возникают при скручивании протяженных фрагментов графита, многие особенности структуры графита сохраняются в структуре нанотрубки. Трансляционную симметрию графитового слоя определяет регулярная гексагональная сетка, сформированная из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. 3.20). В большинстве случаев нанотрубки состоят из нескольких цилиндров, коаксиально вложенных друг в друга (рис. 3.21). При этом расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке графита. Образованию однослойных нанотрубок в дуговом разряде способствует добавление в графитовый анод небольшого количества примесей металлов переходной группы.

Свертывание плоской гексагональной сетки в цилиндрическую трубку создает упругие напряжения в шестиугольных элементах

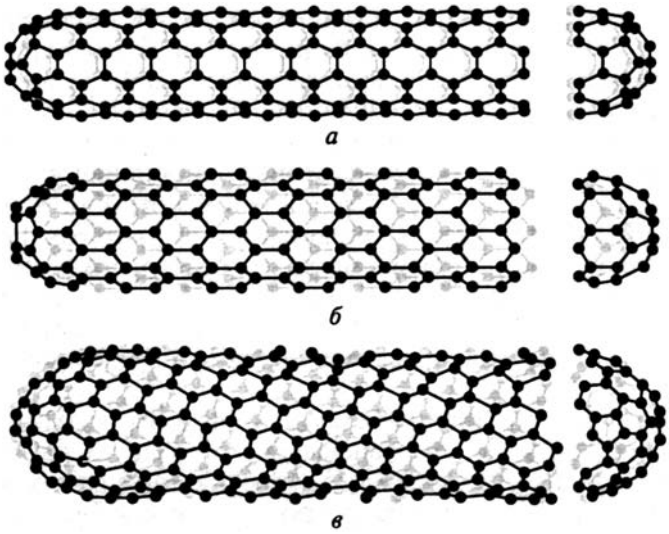


Рис. 3.20. Примеры однослойных нанотрубок:
а, б — прямые; *в* — спиральная

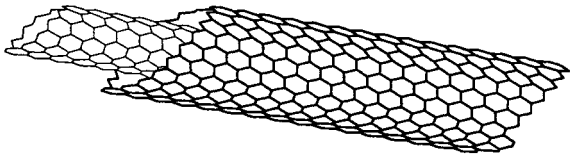


Рис. 3.21. Многослойная нанотрубка, имеющая структуру «русской матрешки»

структуры, которые влияют на электрофизические свойства. Чем меньше диаметр нанотрубки, тем большее напряжение создается при ее образовании.

С обоих торцов нанотрубки, как правило, закрыты полусферическими головками. Структурная сетка этих головок содержит наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники. Установлено, что атомы углерода, находящиеся в пятиугольных звеньях, обладают повышенной химической активностью. Эта особенность используется для удаления торцевых крышек путем окисления в потоке углекислого газа. При температуре 850 °С атомы углерода вступают в химическую реакцию с CO_2 и переходят в газовую фазу. Поскольку пятиугольные звенья находятся на концах нанотрубки, этот процесс приводит к удалению торцов. Для раскрытия трубок, а также для удаления внешних слоев наряду с газообразными можно использовать жидкие окислители. Среди последних предпочтение отдается концентрированной азотной кислоте.

Нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Использование этого свойства нанотрубок позволяет создавать проводящие нити рекордно малого диаметра.

Существует много вариантов свертывания графитового слоя в трубчатую структуру. Пространственная ориентация гексагональной сетки относительно продольной оси нанотрубки определяет ее важнейшую структурную характеристику, которая получила название *хиральности*. В зависимости от хиральности (закрученности) нанотрубки обладают либо свойствами полуметаллов с удельным сопротивлением менее 10^{-7} Ом · м, либо свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны в пределах от 0,01 до 0,7 эВ.

Установлено, что ширина запрещенной зоны находится в обратно пропорциональной зависимости от радиуса нанотрубки. Минимальное значение удельного сопротивления, зафиксированное для нанотрубок, почти на два порядка меньше удельного сопротивления графита, измеренного вдоль плоскости слоев.

Температурные зависимости удельного сопротивления нанотрубок отличаются значительным разнообразием и во многом оп-

ределяются условиями получения образцов, их размерами, хиральностью, а также числом слоев. Кроме того, при анализе электрических свойств нанотрубок необходимо принимать во внимание квантовые размерные эффекты, проявляющиеся в образовании дискретных энергетических состояний вследствие сильной локализации электронов. Удельное сопротивление углеродных нанотрубок может изменяться на несколько порядков при их легировании (интеркалировании) иновалентными примесями.

Соединение двух нанотрубок, имеющих различную хиральность, а следовательно, и различные электронные характеристики, позволяет сформировать гетеропереход по типу полупроводник—полупроводник или металл—полупроводник. Благодаря этому открываются возможности создания диодных и транзисторных структур наноэлектроники.

Для изменения хиральности однослойной углеродной трубки и соответствующего преобразования ее электронных свойств достаточно внедрить в гексагональную сетку структурный дефект в виде пары пятиугольник—семиугольник. В случае успешного решения этой технологической задачи углеродные нанотрубки могут стать одними из самых привлекательных объектов быстро развивающейся полупроводниковой наноэлектроники.

При приложении внешнего напряжения в нанотрубках наблюдается эффект усиления поля. Сущность его заключается в том, что напряженность поля вблизи вершины нанотрубки может в сотни раз превышать среднее по объему значение. В результате воздействия такого поля нанотрубки обладают высокой эффективностью эмиссии электронов. При напряжении около 500 В плотность тока автоэлектронной эмиссии при комнатной температуре достигает величины порядка 0,1 А/см^2. Эти данные позволяют рассматривать углеродные нанотрубки как перспективные элементы для автоэмиссионных катодов.

Благодаря малым размерам и низкой концентрации дефектов нанотрубки отличаются высоким пределом механической прочности. Например, модуль упругости вдоль продольной оси нанотрубки составляет около 7 000 ГПа, тогда как у зондов из стали эта величина не превышает значения 200 ГПа. Высокая механическая прочность в сочетании с проводящими электрическими свойствами позволяют использовать углеродные нанотрубки в качестве надежных зондов в сканирующих электронных микроскопах, предназначенных для исследования мельчайших поверхностных неоднородностей.

Фуллерены. В 1985 г. экспериментальным путем были выявлены молекулярные формы углерода, которые впоследствии получили название *фуллеренов* в честь американского изобретателя и архитектора Р. Б. Фуллера. Как оказалось, среди большого числа углеродных молекулярных кластеров, содержащих различное число ато-

мов, наиболее стабильными комплексами являются C_{60} и C_{70}, т.е. молекулы, объединяющие соответственно 60 и 70 атомов углерода. В таких молекулах атомы углерода, располагаясь по вершинам пяти- и шестиугольников, образуют замкнутую поверхность в форме сферы или сфероида (рис. 3.22). В частности, молекула C_{60} напоминает покрышку футбольного мяча диаметром 0,72 нм, сшитую из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Следует заметить, что сферическая поверхность не может быть построена только из одних шестиугольников.

Каждый атом углерода в молекуле C_{60} имеет две одинарные и одну двойную связь, что соответствует гибридизации атомных орбиталей по типу sp^2, как и у графита. Двойная связь является общей стороной двух шестиугольников на сферической поверхности молекулярного кластера, а одинарная связь служит соединительным звеном между многоугольниками с пятью и шестью вершинами. Координационное число для атомов углерода в молекулах фуллеренов равняется трем. Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, являются трехмерными аналогами ароматических структур.

Молекула C_{70} обладает более низкой симметрией, чем молекула C_{60}. Ее сфероидальная форма характеризуется перетяжкой в экваториальной плоскости.

Для получения фуллеренов наиболее часто используется дуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере гелия или других инертных газов. Испаряемый графит не разлагается на отдельные атомы, а образует продукты распада, сохраняющие шестиугольные конфигурации структурной сетки. Из этих фрагментов графитовых слоев и происходит формирование молекул фуллеренов. Отделение последних от графитовой сажи осуществляется путем растворения образующегося осадка в подходящих раст-

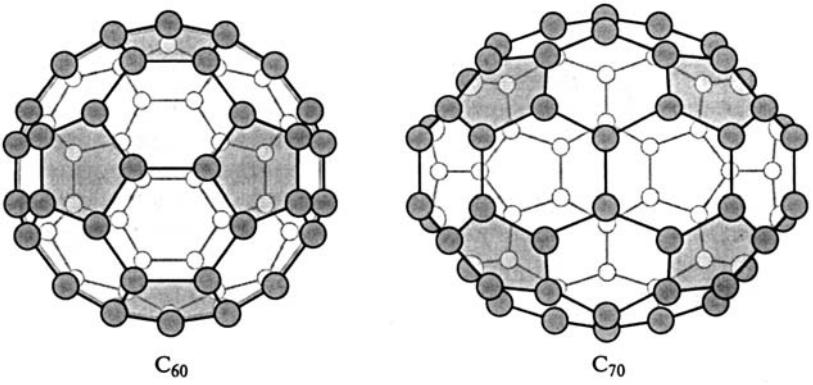


Рис. 3.22. Структуры молекул фуллеренов C_{60} и C_{70}

ворителях с последующей экстракцией методом жидкостной хроматографии. В качестве растворителей используются толуол, бензол, дихлорбензол и другие неполярные жидкости.

Высокая энергия связи атомов углерода в молекулах фуллеренов и свойства симметрии этих молекул определяют их аномально высокую термическую стабильность. Например, молекулы C_{60} сохраняют свою структуру при температурах до 1 700 К. Однако нагревание в присутствии кислорода приводит к интенсивному окислению и разрушению молекулы фуллерена уже при температуре 500 К.

Благодаря достаточно бо́льшому сродству к электрону молекулы фуллеренов в химических реакциях проявляют себя как слабые окислители. Например, продуктом реакции гидрогенизации фуллерена C_{60} является молекула соединения $C_{60}H_{36}$, в которой некоторые из двойных связей между атомами углерода остаются без водорода.

Термическое испарение графитовых стержней, содержащих металлические включения или оксиды металлов, может сопровождаться формированием так называемых *эндоэдральных комплексов*. В этом случае атом металла оказывается встроенным внутри молекулярной оболочки фуллерена. Подобные молекулярные структуры принято обозначать символом $Me@C_n$, где Me — внедренный атом металла, n — число атомов углерода в оболочке фуллерена.

Круг металлов, способных образовывать эндоэдральные комплексы, достаточно широк. В частности, в него входят металлы II и III групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева и редкоземельные элементы, образующие молекулы типа $Ca@C_{60}$, $La@C_{60}$, $La@C_{82}$, $Y@C_{82}$, $Sm@C_{60}$ и т. п. Стабильность эндоэдральных комплексов растет с увеличением размера фуллереновой оболочки. Совершенствование технологии получения эндоэдральных молекул открывает пути к синтезу новых искусственных материалов с весьма необычными свойствами.

При определенных условиях молекулы фуллеренов могут упорядочиваться и образовывать регулярную кристаллическую решетку. Твердое состояние связанных молекул фуллерена принято называть *фуллеритом*. Такой молекулярный кристалл по сути своей является связующим звеном между органической и неорганической материей. В фуллеритах связывание молекул осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, которые намного слабее сил ковалентной связи между атомами углерода внутри молекул фуллерена.

При комнатной температуре для фуллеритов C_{60} термодинамически стабильной является кристаллическая решетка гранецентрированного куба с длиной ребра a = 1,42 нм. Находясь в узлах кристаллической решетки, молекулы C_{60} испытывают быстрое вращение с частотой порядка 10^{12} $с^{-1}$. При низкой температуре

(менее 260 К) вращение прекращается и становится существенной анизотропия межмолекулярного взаимодействия, приводящая к небольшому смещению узлов и понижению симметрии кристаллической решетки.

По своим электрическим свойствам фуллериты относятся к полупроводниковым материалам с шириной запрещенной зоны от 0,5 до 1,95 эВ в зависимости от состава молекул фуллерена. Например, монокристаллы C_{60} обладают запрещенной зоной $\Delta Э = 1{,}5$ эВ. Электрическое сопротивление фуллеритов уменьшается при нагревании и при повышении внешнего гидростатического давления. Среди молекулярных кристаллов фуллериты обладают наиболее высокой фотопроводимостью.

Фуллериды. При внедрении (интеркалировании) ионов щелочных металлов в пространственную структуру твердого фуллерена происходит образование материала с металлоподобными свойствами. Интеркалированные соединения подобного типа получили название *фуллеридов*. Благодаря высокой электроотрицательности молекул фуллеренов в кристаллах фуллеридов реализуется ионная химическая связь, хотя электропроводность осуществляется за счет свободных электронов. Удельное электрическое сопротивление фуллеридов уменьшается по мере увеличения концентрации ионов металла и принимает минимальные значения в соединениях стехиометрического состава Me_3C_{60} (Me — ион щелочного металла). В таких материалах лишь половина состояний зоны проводимости заполнена электронами.

Фуллериды щелочных металлов, имеющие состав Me_3C_{60}, при низких температурах переходят в состояние сверхпроводимости, причем критические температуры фазового перехода $T_{св}$ оказываются самыми высокими среди всех молекулярных сверхпроводников. Сверхпроводящими свойствами обладают и смешанные *фуллериды* — металлофуллериды — типа Na_2KC_{60}, $K_{1,5}Rb_{1,5}C_{60}$, в которых общая концентрация атомов щелочных металлов соответствует указанному выше стехиометрическому соотношению. Установлено, что критическая температура перехода к сверхпроводимости $T_{св}$ практически линейно возрастает в зависимости от периода кристаллической решетки a металлофуллерида. Соответствующая корреляция показана на рис. 3.23. Изменение периода решетки обусловлено изменением размеров и содержания интеркалируемых атомов щелочных металлов. Подобно чистым фуллеритам, металлофуллериды щелочных металлов кристаллизуются в структуре гранецентрированного куба. Для сравнения отметим, что у графита, интеркалированного калием, температура $T_{св}$ составляет всего лишь 0,55 К, тогда как у соединения K_3C_{60} она достигает 19 К. У металлофуллеридов сложного состава $Rb—Tl—C_{60}$ переход в сверхпроводящее состояние наблюдается при температуре выше 40 К.

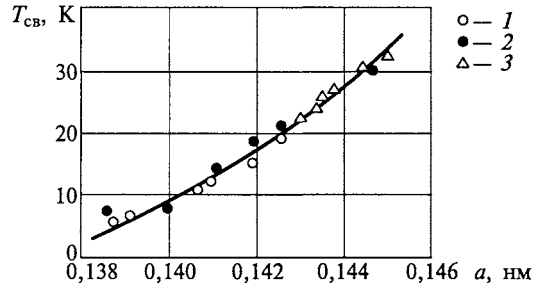


Рис. 3.23. Зависимость температуры сверхпроводящего фазового перехода фуллеридов A_xC_{60} от периода кристаллической решетки:
1 — K_xC_{60}; *2* — Rb_xC_{60}; *3* — Cs_xC_{60}

Теоретические оценки позволяют предполагать, что металлофуллериды на основе высших фуллеренов (т. е. с числом атомов в молекуле более 70) должны проявлять сверхпроводящие свойства даже при температурах выше точки кипения жидкого азота (77 K). Экспериментальное подтверждение выводов о возможности высокотемпературной сверхпроводимости в указанных материалах затрудняется отсутствием надежных методик получения высших фуллеренов высокой чистоты в достаточных количествах.

Применение. В настоящее время фуллерены находят реальное практическое применение при производстве аккумуляторных батарей, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода. Они отличаются малой массой, малыми габаритными размерами, высокой экологической и санитарной безопасностью и в сравнении с аналогичными никелевыми аккумуляторами обладают в пять раз большей емкостью.

Многообразие структурных форм, химических, механических, оптических и электрических свойств фуллеренов открывает перспективы создания на их основе весьма широкого круга приборов и препаратов самого различного назначения. Например, эффект нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов и соединений позволяет использовать их в качестве оптических затворов, защищающих устройства и объекты от интенсивного оптического излучения. Исследуются возможности применения эндоэдральных форм фуллеренов для создания эффективных твердотельных лазеров на их основе. Эндоэдральные углеродные комплексы, содержащие редкоземельные элементы, могут послужить основой для формирования запоминающей среды со сверхвысокой плотностью записи информации. Носителем информации в такой среде является магнитоактивный ион, заключенный внутри молекулы фуллерена, у которого ориентацию магнитного момента можно фиксировать с помощью внешнего магнитного поля.

Смазка на основе фуллереновой пленки обеспечивает аномально низкий коэффициент трения между поверхностями твердых тел.

Определяя положение фуллеренов в современной иерархии материалов, оценивая их роль в научно-техническом прогрессе, необходимо отметить, что фуллерены и производные от них являются весьма привлекательными объектами фундаментальной науки. Их изучение существенно углубляет установившиеся представления о формах существования органической и неорганической материи.

За открытие фуллеренов американцы Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керл были удостоены Нобелевской премии по химии за 1996 г.

3.8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ОКСИДНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы. Они представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путем изменения состава и характера распределения компонентов можно в достаточно широких пределах управлять электрическими свойствами таких материалов. Особенностями всех композиционных материалов являются частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. В ряде случаев заметно выражена нелинейность электрических свойств.

В качестве компонентов проводящей фазы используются металлы, графит, сажа, некоторые оксиды и карбиды. Функции связующего вещества могут выполнять как органические, так и неорганические диэлектрики.

Среди многообразия комбинированных проводящих материалов наибольшего внимания заслуживают контактолы и керметы.

Контактолы, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. Связующими веществами в них служат различные синтетические смолы: эпоксидные, формальдегидные, кремнийорганические (см. подразд. 7.4), а токопроводящим наполнителем является мелкодисперсный порошок металла (серебра, никеля, палладия, меди). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на склеиваемые поверхности обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и др.). Отверждение контактолов, как правило, происходит в процессе нагревания их до определенной температуры.

Большую роль в формировании контактов между частицами металлов в композиции играют внутренние напряжения, возникающие при отверждении в результате усадки из-за улетучивания растворителя и полимеризации связующего вещества. По сравнению с мягкими припоями контактолы обладают более высокой

прочностью, эластичностью, хорошими адгезионными и антикоррозионными свойствами. Однако их объемное удельное электрическое сопротивление примерно на порядок выше, чем у припоев. Наиболее высокой проводимостью и стабильностью свойств при различных климатических воздействиях отличаются контактолы, содержащие серебро. Наиболее дешевыми являются проводящие клеи на основе графитового наполнителя.

Контактолы применяются для создания контактов между металлами, металлами и полупроводниками, металлами и графитом или электропроводящей резиной, для создания электродов или токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках. Они используются при монтаже гибридных интегральных микросхем, изготовлении электродов к керамическим конденсаторам, при соединении кварцевых элементов пьезодатчиков, при экранировании помещений и приборов от помех, в гибких волноводах и других изделиях электронной техники.

Керметами называются металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкопленочных резисторов. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция Cr—SiO, тонкие пленки которой изготовляют методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств. При термообработке за счет взаимодействия компонентов происходит вытеснение оксидной прослойки между зернами с образованием фазы Cr_3Si. В результате сопротивление изоляционных прослоек между зернами заменяется сопротивлением контактирования.

В толстопленочных микросхемах используются резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок до размера зерен 3...5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания.

Проводящие материалы на основе оксидов. Подавляющее большинство чистых оксидов металлов в нормальных условиях являются хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость оксидов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес в этом плане представляет диоксид олова. В радиоэлектронике он использует-

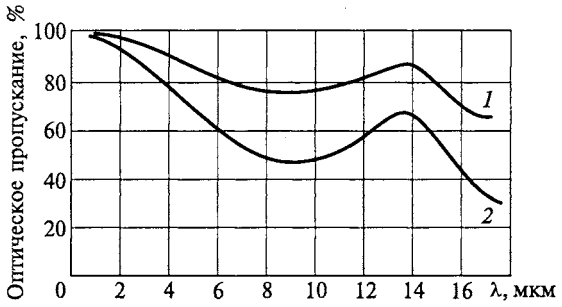


Рис. 3.24. Спектральные характеристики оптического пропускания тонких слоев диоксида олова с различной проводимостью:
1 — h = 0,35 мкм, $\gamma = 1{,}5 \cdot 10^3$ См · м$^{-1}$; *2* — h = 0,35 мкм, $\gamma = 1{,}2 \cdot 10^4$ См · м$^{-1}$

ся преимущественно в виде тонких пленок. Такие пленки получаются различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе; окислением пленок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку; реактивным катодным или ионно-плазменным распылением и др. Оксидные пленки SnO_2 отличаются очень сильным сцеплением с керамической или стеклянной подложкой. Прочность сцепления достигает 20 МПа, что намного больше, чем у металлических пленок. Удельное сопротивление пленок зависит от степени нарушения стехиометрического состава и может составлять 10^{-8} Ом · м. Нагрев пленок SnO_2 выше 240 °С приводит к необратимому изменению сопротивления в результате более полного окисления. Вместе с тем пленки устойчивы ко многим химическим средам, разрушаются только плавиковой кислотой и кипящей щелочью.

Тонкие слои диоксида олова обладают ценным оптическим свойством — высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра (рис. 3.24). Собственное поглощение пленок SnO_2 толщиной до 2 мкм в видимой части спектра не превышает 3 %.

Сочетание высокой оптической прозрачности и повышенной электрической проводимости пленок диоксида олова обусловливает применение их в качестве проводящих покрытий на внутренних стенках стеклянных баллонов электровакуумных приборов, электродов электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения и др.

Кроме диоксида олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают пленки оксида индия In_2O_3, которые имеют аналогичное применение.

Контрольные вопросы

1. Как можно классифицировать проводниковые материалы?
2. Какие свойства меди обусловливают ее широкое применение в электронной технике? Что такое водородная болезнь меди?
3. Почему мягкая медь обладает более высокой электропроводностью, чем твердая (твердотянутая) медь?
4. Каковы преимущества и недостатки по сравнению с медью алюминия как проводникового материала? Чем обусловлено широкое применение алюминия в полупроводниковых интегральных схемах при создании контактов и токоведущих элементов?
5. Какие металлы и в каких условиях могут переходить в состояние сверхпроводимости? Каков механизм образования куперовских пар?
6. Как влияет магнитное поле на критическую температуру перехода в состояние сверхпроводимости? Чем отличаются сверхпроводники 1-го и 2-го рода? Изобразите зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для сверхпроводников 1-го и 2-го рода.
7. Сформулируйте правило Сильсби и укажите, для каких сверхпроводников оно выполняется.
8. Изобразите структуру «вихря Абрикосова». В каких условиях происходит образование вихревых потоков?
9. В чем заключается сущность нестационарного и стационарного эффектов Джозефсона? Приведите пример криотрона, работающего на основе нестационарного эффекта Джозефсона.
10. Какие материалы относятся к группе высокотемпературных сверхпроводников? Каковы особенности их кристаллического строения?
11. Назовите основные методы синтеза материалов ВТСП. Каким образом управляют электрическими свойствами синтезируемых фаз?
12. Какие металлические сплавы высокого сопротивления и для каких целей применяются в электронной технике?
13. Назовите основные группы аморфных металлических сплавов. Какие факторы ограничивают максимальную температуру эксплуатации АМС?
14. Почему чистые металлы трудно перевести в аморфное состояние? Какие способы формирования АМС нашли наибольшее практическое применение?
15. Какие АМС имеют отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления? Чем обусловлены высокие коррозионная стойкость и механическая прочность АМС?
16. Объясните анизотропию физических свойств кристаллов графита.
17. Каким способом получают изделия из стеклоуглерода?
18. Какими электрическими свойствами обладают углеродные нанотрубки и какие факторы определяют эти свойства?
19. Какое строение имеют эндоэдральные фуллерены? Укажите возможные области их применения.
20. Назовите композиционные неметаллические проводниковые материалы и приведите примеры их применения в электронной технике.

Глава 4

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛУПРОВОДНИКАХ

К полупроводникам относится большое число веществ с электронной электропроводностью, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних воздействий (изменение температуры и освещения, приложение электрического и магнитного полей, внешнего давления и т.д.). В отличие от металлов полупроводники имеют в широком интервале температур отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления. Факт уменьшения удельного сопротивления при нагревании твердых тел впервые был установлен М. Фарадеем еще в 1833 г. при исследовании свойств сернистого серебра. Поэтому М. Фарадея можно считать первооткрывателем класса полупроводниковых материалов.

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, даже в малых количествах присутствующих в кристалле. При введении примеси изменяются не только значение проводимости, но и характер ее температурной зависимости. В этом также состоит качественное отличие полупроводников от металлов, в которых примеси независимо от их природы всегда снижают проводимость, не оказывая существенного влияния на характер температурной зависимости. Чтобы свойствами полупроводников можно было управлять, их необходимо подвергать глубокой очистке от всех посторонних атомов, а затем вводить требуемые примеси в заданной концентрации. Процесс целенаправленного введения примесей в материал называется *легированием*. Легирование может производиться как в ходе выращивания полупроводникового кристалла или осаждения тонкого слоя, так и на последующих стадиях модифицирования материала, например в процессе диффузии или ионной имплантации.

Высокая «чувствительность» полупроводников к примесям, требование высокой степени чистоты и структурного совершенства кристаллов явились одной из главных причин того, что длительное время (более 100 лет) потенциальные возможности полупроводников не использовались. Только значительный прогресс в

технологии получения сверхчистых веществ и выращивания монокристаллов позволил устранить принципиальные барьеры на пути целенаправленного изучения специфических свойств полупроводников и их широкого практического применения. Особенно стремительное развитие переживает полупроводниковая электроника в течение последних пятидесяти лет. Изобретение транзистора в 1948 г. ознаменовало новую эру в электронике, способствовало развитию фундаментальных исследований в области физики полупроводников и полупроводниковых приборов. Массовое применение полупроводников вызвало коренное преобразование в радиотехнике и средствах связи, в измерительной и вычислительной технике, автоматике и астрономии, в бытовой и транспортной электронике, средствах медицинской диагностики и во многих других областях. Совершенствование полупроводниковой технологии позволило решить задачу микроминиатюризации и интеграции электронной аппаратуры, существенно повысить ее надежность и быстродействие.

В настоящее время теория полупроводников достигла такого уровня, при котором можно сознательно управлять свойствами материалов и приборов на их основе, заранее предсказывать их поведение в конкретных условиях эксплуатации.

4.2. СОБСТВЕННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ. ОСНОВНЫЕ И НЕОСНОВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА

Как и в металлах, электрический ток в полупроводниках связан с дрейфом носителей заряда. Если в металлах наличие свободных электронов обусловлено самой природой металлической связи, то появление носителей заряда в полупроводниках определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются химическая чистота материала и температура. В зависимости от степени чистоты полупроводники подразделяются на собственные и примесные.

Собственный — это такой полупроводник, в котором можно пренебречь влиянием примесей при данной температуре. Согласно зонной теории твердого тела (см. подразд. 1.5) для полупроводников характерно наличие не очень широкой запрещенной зоны на энергетической диаграмме. В собственном полупроводнике при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна. Из-за блокирующего действия запрещенной зоны собственный полупроводник при 0 К не обладает электропроводностью, т.е. ведет себя подобно идеальному диэлектрику.

При температурах, отличных от абсолютного нуля, имеется конечная вероятность того, что некоторые из электронов за счет тепловых флуктуаций (неравномерного распределения тепловой энергии между частицами) преодолеют потенциальный барьер и окажутся в зоне проводимости. В собственном полупроводнике каждый переход электрона в зону проводимости сопровождается образованием дырки в валентной зоне. Благодаря дыркам электроны валентной зоны также принимают участие в процессе электропроводности за счет эстафетных переходов под действием электрического поля на более высокие освободившиеся энергетические уровни. Совокупное поведение электронов валентной зоны можно представить как движение дырок, обладающих положительным зарядом и некоторой эффективной массой.

Чем выше температура и меньше ширина запрещенной зоны, тем выше скорость тепловой генерации носителей заряда (электронов и дырок). Одновременно с генерацией в полупроводнике непрерывно идет и обратный процесс: рекомбинация носителей заряда, т.е. возвращение электронов в валентную зону с исчезновением пары носителей заряда. В результате протекания двух конкурирующих процессов в полупроводнике при любой температуре устанавливается некоторая равновесная концентрация электронов n_0 и дырок p_0. Специфика собственного полупроводника состоит в том, что в нем равновесная концентрация электронов n_i равна равновесной концентрации дырок p_i:

$$n_i = p_i;\ n_i + p_i = 2n_i. \tag{4.1}$$

Индекс i происходит от *англ.* intrinsic — собственный.

Как уже отмечалось, распределение электронов по энергиям в твердом теле в общем случае подчиняется статистике Ферми—Дирака. При этом вероятность нахождения электрона на уровне с энергией Э определяется функцией (2.7). Любой энергетический уровень может либо быть занят электроном, либо оставаться свободным (занят дыркой). Сумма вероятностей этих двух событий должна быть равна единице:

$$F_n(\text{Э}) + F_p(\text{Э}) = 1.$$

Тогда вероятность заполнения энергетического уровня дыркой

$$F_p(\text{Э}) = \frac{\exp\left(\dfrac{\text{Э} - \text{Э}_F}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\dfrac{\text{Э} - \text{Э}_F}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\dfrac{\text{Э}_F - \text{Э}}{kT}\right)}, \tag{4.2}$$

где Э_F — уровень Ферми.

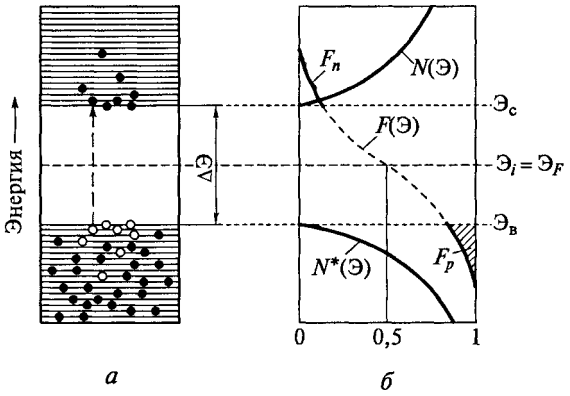


Рис. 4.1. Энергетическая диаграмма (*а*) и функция вероятности заполнения F энергетических уровней (*б*) для собственного полупроводника: N(Э) и N^*(Э) — распределение плотности состояний для электронов и дырок соответственно

Из формулы (4.2) следует, что функция вероятности для дырок совершенно аналогична функции вероятности для электронов (см. формулу 2.7). Различие состоит лишь в том, что для дырок энергия возрастает вниз от уровня Ферми, т.е. чем «глубже» находится дырка, тем больше ее энергия.

Обычно в полупроводниках электроны и дырки имеют энергию, значительно отличающуюся от энергии Ферми. Разность Э – Э$_F$, как правило, более чем в три раза превышает значение kT. Поэтому в знаменателях формул (2.7) и (4.2) единицей можно пренебречь:

$$F_n(Э) \approx \exp\left(-\frac{Э - Э_F}{kT}\right); \; F_p(Э) \approx \exp\left(-\frac{Э_F - Э}{kT}\right).$$

Сделанное допущение означает переход от *квантового распределения Ферми—Дирака* к *классической статистике Максвелла—Больцмана*. В отличие от металлов электронный газ у большинства полупроводников является *невырожденным*. Вероятность заполнения энергетических уровней электронами и дырками в собственном полупроводнике показана на рис. 4.1.

Для определения концентрации электронов в полупроводнике надо проинтегрировать по энергии произведение функции распределения плотности энергетических уровней в зоне проводимости (см. формулу 1.4) и вероятности заполнения этих уровней электронами. Интегрирование нужно проводить от нижнего Э$_c$ до самого верхнего уровня зоны проводимости. Если же учесть ничтожно малую вероятность заполнения уровней, удаленных от нижнего края («дна») зоны проводимости, то можно верхний предел интегрирования считать равным бесконечности, т.е.

$$n_0 = \int_{Э_c}^{\infty} N(Э)F_n(Э)dЭ = N_c \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right), \qquad (4.3)$$

где N_c — эффективная плотность состояний для электронов в зоне проводимости, энергия которых соответствует «дну» зоны.

Параметр N_c слабо зависит от температуры и может быть рассчитан по формуле

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2}. \qquad (4.4)$$

Аналогичные выражения можно написать для равновесной концентрации дырок в невырожденном полупроводнике:

$$p_0 = \int_{Э_в}^{-\infty} N^*(Э)F_p(Э)dЭ = N_в \exp\left(-\frac{Э_F - Э_в}{kT}\right), \qquad (4.5)$$

где $N_в$ — эффективная плотность состояний для дырок в валентной зоне.

Параметр $N_в$ может быть рассчитан по формуле

$$N_в = 2\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2}. \qquad (4.6)$$

При определении p_0 интегрировать следует по всем состояниям валентной зоны, т.е. от верхнего ее края до самого «дна». Но так как энергия дырок возрастает при «погружении» уровней в глубь зоны, то все они концентрируются вблизи верхнего края. Поэтому результат вычислений не изменится, если верхний предел интегрирования расширить до $-\infty$.

Используя данные табл. 1.3, легко получить количественные выражения для определения эффективных плотностей состояний в обеих зонах в кремнии при различных температурах, м$^{-3}$:

$$N_c = 2{,}69 \cdot 10^{25}(T/300)^{3/2};\ N_в = 1{,}05 \cdot 10^{25}(T/300)^{3/2}.$$

С учетом формулы (4.1) для собственного полупроводника имеем

$$N_c \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right) = N_в \exp\left(-\frac{Э_F - Э_в}{kT}\right).$$

Отсюда путем логарифмирования легко найти положение уровня Ферми относительно краев запрещенной зоны:

$$Э_F = \frac{Э_c + Э_в}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_в}{N_c}. \qquad (4.7)$$

Учитывая близость значений N_c и $N_в$, приходим к выводу о том, что в собственном полупроводнике уровень Ферми расположен приблизительно посередине запрещенной зоны (см. рис. 4.1):

$$Э_F \approx (Э_c + Э_в)/2 = Э_i.$$

После подстановки формулы (4.7) в формулу (4.3) нетрудно получить выражение для собственной концентрации носителей заряда

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_в} \exp\left(-\frac{\Delta Э}{2kT}\right), \qquad (4.8)$$

где $\sqrt{N_c N_в} = 2\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4}$; $\Delta Э$ — ширина запрещенной зоны полупроводника, $\Delta Э = Э_c - Э_в$.

Для графического изображения температурной зависимости n_i выражение (4.8) удобно представить в виде

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_c N_в} - \frac{\Delta Э}{2k} \frac{1}{T}.$$

Функция $\ln \sqrt{N_c N_в}$ слабо изменяется при изменении температуры, поэтому зависимость логарифма концентрации носителей заряда от обратной температуры близка к линейной, причем наклон прямой характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника. Для примера на рис. 4.2 показано температурное изменение собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии.

Механизм собственной электропроводности ковалентных полупроводников поясняет рис. 4.3, на котором в виде плоской модели изображена кристаллическая решетка кремния. Кремний и германий, являясь элементами IV группы

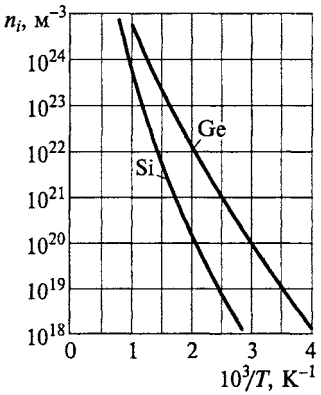


Рис. 4.2. Температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии

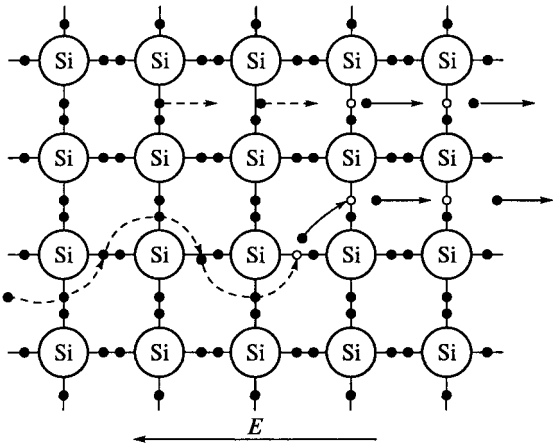


Рис. 4.3. Схематическое представление собственной электропроводности полупроводника

Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, кристаллизуются в структуре алмаза. В этой структуре каждый атом находится в тетраэдрическом окружении четырех ближайших соседей, с которыми взаимодействует силами ковалентных связей. Четыре валентных электрона любого атома идут на образование четырех ковалентных связей. Все химические связи оказываются замкнутыми и полностью насыщенными. Состояниям связанных электронов соответствуют энергетические уровни в валентной зоне. Фактически плоская сетка на рис. 4.3 является проекцией кристаллической решетки на плоскость (100).

Валентные электроны, осуществляющие химические связи, не могут оторваться от своих атомов без значительных затрат энергии. Энергетические затраты на разрыв связи и освобождение электрона количественно выражаются шириной запрещенной зоны. Атомы, потерявшие электроны, превращаются в положительно заряженные ионы, а незаполненная валентная связь содержит энергетическую вакансию для электронов, т. е. проявляет себя как дырка. Положительно заряженный ион может заимствовать электрон от любого соседнего атома, что приведет к перемещению дырки по кристаллу. Образовавшиеся электроны и дырки проводимости беспорядочно блуждают по решетке до тех пор, пока не рекомбинируют при встрече.

Под действием внешнего электрического поля движение носителей заряда приобретает направленный характер. При этом перемещение дырки к отрицательному полюсу источника можно представить как эстафетный переход валентных электронов от одного атома к другому в направлении против поля.

Рассмотренный случай собственной электропроводности представляет теоретический интерес, поскольку позволяет оценить потенциальные возможности материала. Работа большинства полупроводниковых приборов нарушается при появлении собственной электропроводности.

Примесный — это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Как правило, примеси создают отщепленные уровни в запрещенной зоне полупроводника. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют друг с другом. Вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, т.е. не расщепляются в зону, как это имеет место для уровней основных атомов кристаллической решетки.

Если примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то их называют *примесями замещения*, если в междоузлиях — *примесями внедрения*.

Роль примесей могут играть и всевозможные дефекты структуры. К числу таких дефектов относятся, в первую очередь, вакансии и междоузельные атомы.

Доноры и акцепторы. При малой концентрации примесей вероятность непосредственного перехода электронов от одного примесного атома к другому ничтожно мала. Однако примеси могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровней его валентной зоны. На рис. 4.4 показаны эти два случая, имеющие наибольшее практическое значение.

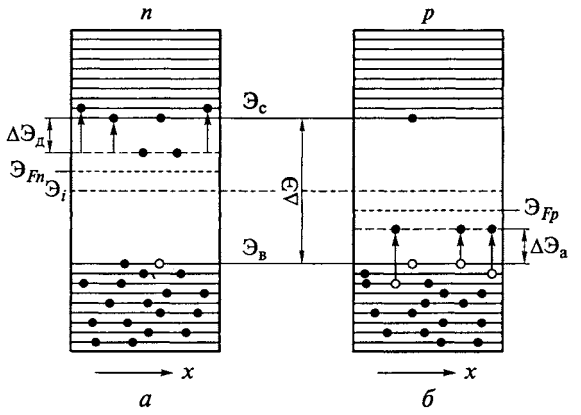


Рис. 4.4. Энергетические диаграммы полупроводников электронного (*а*) и дырочного (*б*) типов при $T > 0$:

$\Delta Э_д$ — энергия ионизации доноров; $\Delta Э_а$ — энергия ионизации акцепторов; x — пространственная координата

1. Примесные уровни, заполненные электронами при отсутствии внешних энергетических воздействий, расположены в запрещенной зоне вблизи нижнего края зоны проводимости. При внешнем возбуждении электроны с примесных уровней могут легко переходить в свободную зону и участвовать в процессе электропроводности. Энергия, необходимая для таких переходов, значительно меньше энергии ионизации собственных атомов полупроводника, т.е. ширины запрещенной зоны. Примеси, поставляющие электроны в зону проводимости полупроводника, называются *донорами*. При относительно невысоких температурах переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости не играют существенной роли. В таких материалах концентрация электронов превышает концентрацию дырок, вследствие чего они получили название полупроводников *n*-типа. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону для перевода его с донорного уровня в зону проводимости, называют энергией ионизации донора $\Delta Э_д$ (рис. 4.4, *а*).

2. В противоположном случае примесь может внести незаполненные уровни, располагающиеся в запрещенной зоне вблизи от верхнего края («потолка») валентной зоны. Благодаря тепловому возбуждению электроны из валентной зоны полупроводника забрасываются на эти свободные примесные уровни. Ввиду разобщенности атомов примеси электроны, заброшенные на примесные уровни, не участвуют в электрическом токе. Полупроводник с такой примесью имеет концентрацию дырок бóльшую, чем концентрация электронов, перешедших из валентной зоны в зону проводимости, и его называют полупроводником *p*-типа, а примеси, захватывающие электроны из валентной зоны полупроводника, — *акцепторами*.

Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют энергией ионизации акцептора $\Delta Э_а$ (рис. 4.4, *б*).

Рассмотрим, как влияет валентность примесных атомов замещения на характер их поведения в ковалентных полупроводниках типа кремния и германия. Предположим, что в кристаллической решетке кремния часть основных атомов замещена атомами мышьяка (элемента V группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева), у которого на внешней оболочке расположено пять валентных электронов. Встраиваясь в узел решетки, атом мышьяка отдает четыре электрона на образование связей с ближайшими соседями, а пятый электрон оказывается лишним, т.е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за большой диэлектрической проницаемости среды (полупроводника) кулоновское притяжение этого лишнего электрона ядром в значительной мере ослаблено. Поэтому радиус электронной орбиты оказывается большим, охватывает несколько межатомных расстояний (рис. 4.5). До-

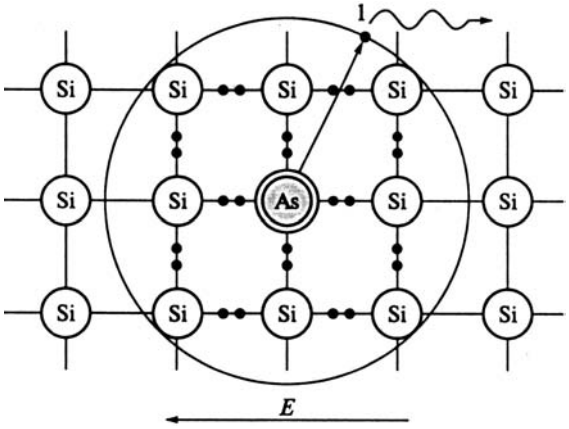


Рис. 4.5. Схематическое изображение донорной примеси в ковалентном полупроводнике (*1* — избыточный электрон примесного атома)

статочно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от примесного атома. Для этого необходимо затратить энергию, равную $\Delta Э_д$. Атом примеси, потерявший электрон, превращается в положительно заряженную частицу, неподвижно закрепленную в данном месте решетки.

Таким образом, примеси замещения, валентность которых превышает валентность основных атомов решетки, проявляют свойства доноров. Кроме мышьяка типичными донорами в кремнии и германии являются фосфор и сурьма.

Поскольку избыточный электрон примесного атома движется по круговой орбите в кулоновском поле однократно заряженного положительного иона, донор можно рассматривать как водородоподобный атом, помещенный в среду с диэлектрической проницаемостью ε. Поэтому для оценки энергии ионизации доноров используем формулу, аналогичную формуле (1.3), положив $Z = 1$:

$$\Delta Э_д = \frac{e^4 m_n}{8\varepsilon_0^2 \varepsilon^2 h^2}. \qquad (4.9)$$

Из сравнения формул (4.9) и (1.3) легко прийти к следующему результату:

$$\Delta Э_д = Э_0 \frac{1}{\varepsilon^2}\left(\frac{m_n}{m_0}\right),$$

где $Э_0$ — энергия ионизации атома водорода, $Э_0 = 13{,}6$ эВ.

Для германия $\varepsilon = 16$, для кремния $\varepsilon = 12$, поэтому энергия ионизации примеси в них соответственно в 256 и 144 раз меньше

энергии ионизации атома водорода. Поскольку m_n/m_0 несколько меньше единицы, то можно заключить, что энергия ионизации доноров в германии составляет менее 0,05 эВ, а в кремнии — менее 0,10 эВ.

Теперь предположим, что в кристаллическую решетку кремния введены примеси какого-нибудь трехвалентного элемента, например алюминия. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами решетки у примесного атома не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь оказывается ненасыщенной. Потребность в установлении четырех химических связей приводит к тому, что атом алюминия может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния. В результате в кристаллической решетке образуется энергетическая вакансия, т.е. незавершенная химическая связь. Изменение положения этой незавершенной связи можно представить как орбитальное движение «связанной дырки» вокруг акцепторного центра, с которым она взаимодействует силами кулоновского притяжения (рис. 4.6). Как и в случае «лишнего электрона», радиус циркуляции связанной дырки (незавершенной связи) охватывает много межатомных расстояний. Чтобы полностью освободить дырку, т.е. оторвать ее от примесного атома, надо затратить энергию, равную энергии ионизации акцептора $\Delta Э_а$. В результате такого разрыва акцепторный атом превращается в отрицательно заряженный ион, а дырка занимает состояние в валентной зоне. Дрейфовое движение свободных дырок под действием электрического поля на плоской диаграмме удобно изображать как направленное эстафетное перемещение валентных электронов.

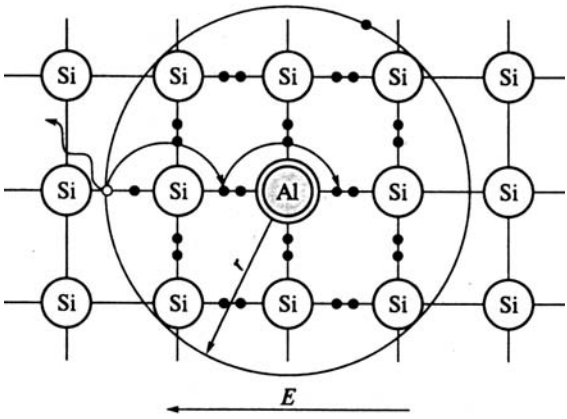


Рис. 4.6. Схематическое изображение акцепторного центра (циркуляция дырки вокруг примесного атома с избыточным отрицательным зарядом; волнистая стрелка соответствует ионизации акцептора)

Таким образом, примеси замещения, имеющие валентность меньше валентности основных атомов решетки, в ковалентных полупроводниках являются акцепторами. Помимо алюминия акцепторные свойства в кремнии и германии проявляют бор, галлий, индий. Энергия ионизации акцепторов в этих материалах близка к энергии ионизации доноров.

Основные и неосновные носители заряда. При изменении типа и концентрации электрически активных примесей в полупроводнике происходит смещение уровня Ферми, что, в свою очередь, приводит к изменению концентрации носителей заряда обоих знаков, т.е. электронов и дырок. В частности, при введении донорных примесей уровень Ферми смещается вверх относительно середины запрещенной зоны $Э_i$ (см. подразд. 4.2). Поэтому равновесная концентрация электронов n_0 становится выше собственной n_i при данной температуре. Если же полупроводник легируется акцепторными примесями, то уровень Ферми приближается к валентной зоне, благодаря чему выполняется неравенство $n_0 < n_i$. Важно подчеркнуть, что формулы (4.3) и (4.5) получены исходя из самых общих предпосылок без какой-либо привязки к конкретному положению уровня Ферми, т.е. они справедливы для любого невырожденного полупроводника, независимо от характера легирования. Перемножая формулы (4.3) и (4.5), приходим к следующему результату:

$$n_0 p_0 = N_c \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right) N_в \exp\left(-\frac{Э_F - Э_в}{kT}\right) = N_c N_в \exp\left(-\frac{\Delta Э}{kT}\right) = n_i^2.$$

Таким образом, в невырожденном полупроводнике произведение концентраций электронов и дырок в условиях термодинамического равновесия при заданной температуре есть величина постоянная, не зависящая от содержания примесей.

Носители заряда, концентрация которых оказывается преобладающей, называют *основными*, а носители заряда противоположного знака, т.е. с меньшей концентрацией, принято называть *неосновными*. Например, в полупроводнике *n*-типа основными носителями заряда являются электроны, а неосновными — дырки. Если в таком полупроводнике увеличивать концентрацию доноров, то будет возрастать число электронов, переходящих в единицу времени с примесных уровней в зону проводимости. Однако по мере увеличения скорости тепловой генерации электронов и их накопления в свободной зоне начнет возрастать и скорость встречного процесса — рекомбинации носителей заряда, что будет приводить к уменьшению равновесной концентрации дырок.

Выражение

$$n_0 p_0 = n_i^2 \qquad (4.10)$$

часто называют *соотношением «действующих масс»* для носителей заряда. По сути своей оно аналогично уравнению равновесия химической реакции, например реакции диссоциации бинарного соединения при взаимодействии с газовой фазой. Изменение концентрации одного из реагентов вызывает нарушение химического равновесия и стимулирует массоперенос через межфазную границу, который продолжается до тех пор, пока произведение давлений реагирующих веществ не достигнет равновесного значения. Соотношение (4.10) очень полезно уже потому, что с его помощью легко можно найти концентрацию неосновных носителей заряда, если известна концентрация основных.

4.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Элементы статистики электронов. При построении обозначенных температурных зависимостей важное значение имеет выбор координатной системы. Физические закономерности проявляются более отчетливо, если графики представлять в полулогарифмическом масштабе, выбирая в качестве аргумента обратную абсолютную температуру. Целесообразность такого подхода отчасти определяется свойствами собственного полупроводника (см. формулу (4.8)). Вместе с тем общий вид графика в существенной мере деформируется при изменении содержания электрически активных примесей. На рис. 4.7 представлены наиболее типичные варианты температурных зависимостей концентрации электронов в полупроводнике *n*-типа. Подобные зависимости можно получить при исследовании практически любого полупроводникового материала с определенным типом примесей, если измерения про-

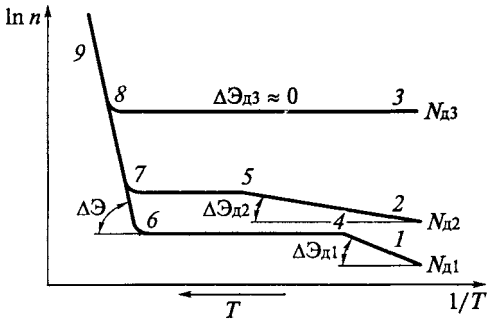


Рис. 4.7. Типичные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике от температуры при различных концентрациях донорной примеси: $N_{д1} < N_{д2} < N_{д3}$

водить в широком температурном диапазоне. Аналогичная картина наблюдается и для дырок в полупроводниках, легированных акцепторами.

Рассмотрим более подробно процессы, происходящие в полупроводнике *n*-типа. Пусть при концентрации доноров $N_{д1}$ расстояния между примесными атомами столь велики, что перекрытие оболочек валентных электронов, связанных с донорными центрами, полностью отсутствует. При достаточно широкой запрещенной зоне и малой энергии ионизации доноров в области низких температур межзонными переходами электронов можно пренебречь. В этом случае электрическая нейтральность кристалла обеспечивается благодаря равенству концентраций ионизованных доноров $N_{д1}^{+}$ и электронов, заброшенных в зону проводимости с примесных уровней. Степень ионизации доноров возрастает по мере нагревания полупроводника. Соответственно этому увеличивается и концентрация носителей заряда (участок графика *1—4*).

При описании статистического распределения электронов по энергетическим состояниям каждый ионизованный донор можно рассматривать как центр, захвативший дырку, подразумевая под дыркой в данном случае не квазичастицу, а просто вакантное состояние для электрона. Концентрация таких дырок $p_д$, локализованных на донорных состояниях, с учетом формулы (4.2) может быть найдена по выражению

$$p_д = N_{д1}^{+} = \frac{1}{\beta} N_{д1} \exp\left(\frac{Э_{д1} - Э_F}{kT}\right), \qquad (4.11)$$

где β — статистическая поправка к функции распределения электронов по примесным состояниям; $Э_{д1}$ — положение донорного уровня на энергетической шкале.

На примесных уровнях не может находиться более одного электрона. Этим они отличаются от дискретных энергетических уровней в разрешенной зоне, которые способны принимать два электрона с противоположным направлением спина. Вследствие отмеченной особенности функция Ферми не может быть непосредственно использована для определения вероятности заполнения электронами локализованных примесных состояний. Поправочный коэффициент β получил название фактора вырождения примесного состояния. В частности, для донорных уровней $\beta = 2$.

Учитывая, что $p_д = n_0$, после перемножения формул (4.3) и (4.11) получим

$$p_д n_0 = n_0^2 = \frac{1}{2} N_c N_{д1} \exp\left(\frac{Э_{д1} - Э_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right).$$

Отсюда непосредственно следует, что равновесная концентрация электронов в условиях слабой ионизации доноров, когда $N_д^+ \ll N_{д1}$, изменяется с температурой по экспоненциальному закону в соответствии с выражением

$$n_0 = \sqrt{\frac{N_c N_{д1}}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta Э_{д1}}{2kT}\right), \qquad (4.12)$$

где $\Delta Э_{д1} = Э_c - Э_{д1}$.

Выбранные для построения графика полулогарифмические координаты позволяют придать зависимости (4.12) линейный характер, причем наклон прямой на участке *1—4* (см. рис. 4.7) определяет энергию ионизации примеси. В процессе дальнейшего нагревания полупроводника при некоторой T_s, соответствующей точке *4*, все электроны с примесных уровней оказываются переброшенными в зону проводимости. Однако вероятность ионизации собственных атомов кристаллической решетки в этих условиях еще крайне мала. Вследствие указанной причины в достаточно широком температурном диапазоне (участок *4—6*, см. рис. 4.7) концентрация носителей заряда остается практически постоянной и равной концентрации доноров. Рассматриваемый участок температурной зависимости принято называть *областью истощения примесей.*

При еще более высоких температурах (участок графика *6—9*, см. рис. 4.7) доминирующую роль начинают играть перебросы электронов через запрещенную зону, влияние примесей на концентрацию носителей заряда в значительной мере ослабевает. Это означает, что происходит переход в *область собственной электропроводности*, где концентрация электронов уравнивается с концентрацией дырок, а крутизна температурной зависимости определяется шириной запрещенной зоны полупроводника и, естественно, не зависит от содержания примесей.

Для большинства примесных полупроводников температура T_i перехода к собственной электропроводности существенно превышает комнатную. Так, для германия *n*-типа с концентрацией доноров $N_д \approx 10^{22}$ м$^{-3}$ температура T_i приблизительно равна 450 К. Используя в качестве критерия перехода от одной области графика к другой равенство концентраций $n_i \approx N_д$, с помощью выражения (4.8) легко получить следующую формулу:

$$T_i = \frac{\Delta Э}{k \ln\left(\frac{N_c N_в}{N_д^2}\right)}. \qquad (4.13)$$

Оценки на основе формулы (4.13) показывают, что при уровне легирования $N_д \approx 10^{22}$ м$^{-3}$ собственная электропроводность при

комнатной температуре может наблюдаться лишь в полупроводниках с шириной запрещенной зоны менее 0,20 эВ. Примером такого узкозонного полупроводника является антимонид индия InSb. В противоположность этому полупроводниковое соединение GaP, у которого $\Delta Э = 2{,}27$ эВ, при той же степени легирования имеет $T_i \approx 1\,100$ К.

С увеличением концентрации доноров участки графиков, соответствующие примесной электропроводности, смещаются вверх. Причину этого смещения легко понять с помощью формулы (4.12): чем больше доноров, тем больше электронов поставляется в зону проводимости при прочих равных условиях. Однако надо принять во внимание еще одно обстоятельство: с увеличением концентрации примесных атомов уменьшаются расстояния между ними, что приводит к перекрытию электронных оболочек донорных центров и расщеплению дискретных энергетических уровней в примесные зоны. Соответственно уменьшается энергия ионизации примесей, поэтому $\Delta Э_{д1} > \Delta Э_{д2} > \Delta Э_{д3}$. Чем больше концентрация примесей, тем выше температура их истощения.

При достаточно большой концентрации доноров $N_{д3}$ их энергия ионизации обращается в нуль, так как образовавшаяся примесная зона перекрывается зоной проводимости. Такой полупроводник является *вырожденным*. Температурная зависимость концентрации носителей заряда в этом случае характеризуется ломаной линией с двумя прямолинейными участками *3—8* и *8—9* (см. рис. 4.7). Концентрация электронов в вырожденном полупроводнике *n*-типа постоянна во всем температурном диапазоне примесной электропроводности. Вырожденный полупроводник способен проводить электрический ток даже при очень низких температурах. Отмеченные особенности свойств объединяют вырожденные полупроводники с металлами. Поэтому их иногда называют полуметаллами. Минимальное содержание примесей, при котором наступает вырождение полупроводника, тем ниже, чем меньше эффективная масса носителей заряда. На рис. 4.8 показано изменение энергии ионизации донорных атомов мышьяка в германии в зависимости от их концентрации. Экспериментальные данные хорошо описываются функцией вида

$$\Delta Э_д = \Delta Э_{д0}\left[1 - \left(N_д / N_{кр}\right)^{1/3}\right], \qquad (4.14)$$

где $N_{кр}$ — концентрация доноров, при которой примесная зона смыкается с зоной проводимости.

Существенно отметить, что величина $(N_д)^{1/3}$ обратно пропорциональна среднему расстоянию между донорными атомами.

Рассмотренные закономерности в полной мере проявляются и в полупроводниках *p*-типа. В частности, при низких температурах

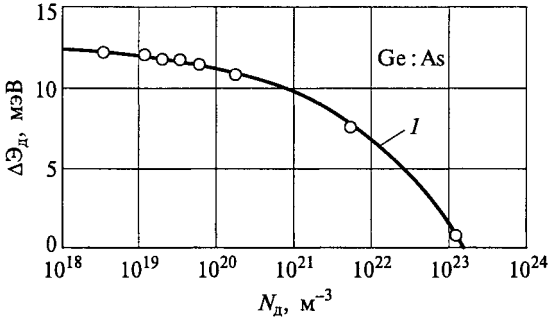


Рис. 4.8. Изменение энергии ионизации донорных атомов мышьяка в германии в зависимости от их концентрации:

1 — расчет по формуле (4.14) с $N_{кр} = 2 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$ и $\Delta Э_{д0} = 12{,}5$ мэВ

в области слабой ионизации примесей, называемой иногда областью *вымораживания* носителей заряда, концентрация дырок связана с концентрацией акцепторов уравнением

$$p_0 = \sqrt{\beta N_а N_в}\exp\left(-\frac{\Delta Э_а}{kT}\right),$$

где β — фактор вырождения акцепторного состояния (для алмазоподобных полупроводников с кубической симметрией, имеющих сходное строение валентной зоны, $\beta = {}^1/_4$); $\Delta Э_а = Э_а - Э_в$.

Энергия ионизации акцепторов также уменьшается с увеличением их содержания в полупроводнике.

При эксплуатации полупроводниковых материалов в реальных приборах, как правило, их температурный режим соответствует состоянию истощения примесей. Поэтому при относительно небольших изменениях температуры концентрация основных носителей заряда остается неизменной. Однако поведение неосновных носителей заряда подчиняется совершенно иным закономерностям. Например, концентрация дырок в невырожденном полупроводнике *n*-типа на участке истощения примесей определяется соотношением

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} = \frac{N_с N_в}{N_д}\exp\left(-\frac{\Delta Э}{kT}\right).$$

Таким образом, влияние температуры на концентрацию неосновных носителей заряда оказывается более сильным, чем влияние на собственную концентрацию. К этому следует добавить, что неосновные носители заряда, несмотря на относительную малость их концентрации, играют важную роль в работе целого ряда полупроводниковых приборов. Например, от их концентрации зависит обратный ток полупроводникового диода.

В переходной области температурной зависимости (вблизи температуры T_i) точные значения концентраций электронов и дырок могут быть найдены из совместного решения уравнения электрической нейтральности кристалла и соотношения действующих масс (см. формулу (4.10)). Так, для полупроводника p-типа с одним видом акцепторов уравнение электронейтральности принимает вид

$$p_0 = n_0 + N_a^-, \tag{4.15}$$

где N_a^- — концентрация ионизованных акцепторов, захвативших электроны из валентной зоны, $N_a^- = N_a$.

Исключая из уравнения (4.15) концентрацию электронов с помощью уравнения (4.10), для концентрации основных носителей заряда легко получить следующее решение:

$$p_0 = \frac{N_a}{2} + \sqrt{\frac{N_a^2}{4} + n_i^2}.$$

Положение уровня Ферми. Уровень Ферми является одним из основных параметров, характеризующих электронный газ в полупроводниках. Его положение в невырожденном полупроводнике n-типа при низких температурах (в области вымораживания носителей заряда) можно найти путем логарифмирования уравнений (4.3) и (4.11):

$$\ln p_д = \ln \frac{N_д}{2} + \frac{Э_д - Э_F}{kT} = \ln n_0 = \ln N_c - \frac{Э_c - Э_F}{kT}.$$

Отсюда следует, что

$$Э_F = \frac{Э_c + Э_д}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_д}{2N_c}. \tag{4.16}$$

В соответствии с формулой (4.16) вблизи температуры 0 К уровень Ферми лежит посередине между «дном» зоны проводимости и донорным уровнем. В области истощения доноров энергию Ферми легко определить с помощью выражения (4.3), положив в нем $n_0 = N_д$:

$$Э_F = Э_c - kT \ln \frac{N_c}{N_д}. \tag{4.17}$$

Если за температуру истощения доноров принять такую температуру T_s, при которой уровень Ферми совпадет с донорным уровнем, то из формулы (4.17) найдем

$$T_s = \frac{\Delta Э_д}{k \ln\left(\frac{N_c}{N_д}\right)}. \qquad (4.18)$$

Полученное соотношение показывает, что с увеличением содержания примесей температура истощения также возрастает. Это связано с ослаблением зависимости $Э_F(T)$ при более сильном легировании. При малой энергии ионизации примесей и слабом легировании насыщение наступает при весьма низких температурах. Например, у германия *n*-типа, легированного сурьмой ($\Delta Э_д = 0{,}01$ эВ) до концентрации $N_д \approx 10^{22}$ м$^{-3}$, температура истощения составляет всего 32 К. В то же время в случае фосфида галлия с добавками серы ($\Delta Э_д = 0{,}104$ эВ) в количестве $N_д = 3 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$ истощение доноров наблюдается при температуре, близкой к комнатной.

При достаточно высоких температурах уровень Ферми устремляется к середине запрещенной зоны, а полупроводник по свойствам приближается к собственному. В вырожденном полупроводнике *n*-типа уровень Ферми располагается в зоне проводимости, причем условием полного вырождения электронного газа является выполнение неравенства $Э_F - Э_c > 5\,kT$.

В невырожденном полупроводнике *p*-типа вблизи абсолютного нуля уровень Ферми находится посередине между потолком валентной зоны и уровнем акцепторов. На участке истощения примесей по мере нагревания материала энергия Ферми возрастает в соответствии с выражением

$$Э_F = Э_в + kT \ln \frac{N_в}{N_а}.$$

В вырожденном полупроводнике *p*-типа уровень Ферми опускается ниже потолка валентной зоны, причем его положение во всей области примесной электропроводности практически не зависит от температуры. Критерием полного вырождения является соблюдение неравенства $Э_в - Э_F > 5kT$.

4.4. МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Определение подвижности. Под действием внешнего электрического поля носители заряда приобретают некоторую скорость направленного движения (скорость дрейфа) и создают электрический ток. Отношение средней установившейся скорости направленного движения к напряженности электрического поля называют подвижностью носителей заряда:

$$\mu = \bar{v}/E.$$

В полупроводниках следует различать подвижность электронов μ_n и подвижность дырок μ_p. С учетом двух типов носителей заряда выражение (2.2) для плотности тока принимает вид

$$J = en_0\mu_n E + ep_0\mu_p E, \tag{4.19}$$

где n_0 и p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в полупроводнике.

С помощью закона Ома из формулы (4.19) легко получить формулу для удельной проводимости полупроводника

$$\gamma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p. \tag{4.20}$$

В примесных полупроводниках, как правило, одним из слагаемых в выражении (4.20) можно пренебречь. Например, при достаточно большой концентрации доноров в полупроводнике вклад дырок в электропроводность ничтожно мал. В большинстве случаев подвижность дырок меньше подвижности электронов.

Факторы, определяющие подвижность. Согласно экспериментальным данным у некоторых полупроводников и даже диэлектриков — веществ со значительно меньшей удельной проводимостью, чем у металлов, — подвижность носителей заряда может быть на несколько порядков больше, т.е. электроны в плохо проводящих кристаллах могут двигаться более свободно, чем в металлах.

Как было показано в подразд. 2.2, дрейфовая скорость, а значит, и подвижность носителей заряда тесно связаны с их длиной свободного пробега в кристалле:

$$\mu = \frac{e}{m^*}\tau_0 = \frac{e}{m^*}\frac{\bar{l}}{\bar{u}}, \tag{4.21}$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда; $\bar{l}$ — длина свободного пробега; $\bar{u}$ — средняя скорость теплового движения частиц.

Большая подвижность может быть обусловлена малой эффективной массой носителя заряда m^* и большим значением времени свободного пробега или точнее времени релаксации τ_0. В полупроводниках эффективная масса носителей заряда может быть как больше, так и меньше массы свободного электрона.

Время релаксации τ_0, характеризующее уменьшение тока после снятия поля, определяется процессами рассеяния движущихся в полупроводниках электронов. Чем больше частота столкновений и чем они интенсивнее, тем меньше время релаксации, а следовательно, и подвижность.

При комнатной температуре средняя скорость теплового движения свободных электронов $\bar{u}$ в невырожденном полупроводни-

ке и диэлектрике (если они в нем имеются) около 10^5 м/с. Согласно выражению (2.12) эквивалентная длина волны электрона составит около 70 Å, тогда как в металлах она составляла около 5 Å.

Таким образом, вследствие большей длины волны электрона в полупроводнике и диэлектрике по сравнению с металлом неоднородности порядка атомных размеров мало влияют на рассеяние электронов. У некоторых чистых полупроводников подвижности очень велики и даже превышают 10 $м^2/(В \cdot с)$.

Причинами рассеяния носителей заряда в полупроводниках, по-разному влияющими на температурную зависимость подвижности, являются:

- тепловые колебания атомов или ионов кристаллической решетки;
- примеси в ионизированном или в нейтральном состоянии;
- дефекты решетки (пустые узлы, искажения, вызванные атомами внедрения, дислокации, трещины, границы кристаллов и т.д.).

Взаимным рассеянием электронов из-за малой концентрации электронного газа в теории полупроводников пренебрегают.

Подвижность носителей в полупроводниках с атомной решеткой. В полупроводниках с атомной решеткой рассеяние носителей заряда происходит в основном на тепловых колебаниях решетки и на ионизированных примесях. Эти два механизма рассеяния приводят к появлению двух характерных участков температурной зависимости подвижности. Обозначим через $\mu_т$ подвижность, ограниченную рассеянием носителей заряда только на тепловых колебаниях узлов решетки. При таком механизме рассеяния длина свободного пробега $\overline{l}$ одинакова для носителей заряда с различными скоростями и обратно пропорциональна абсолютной температуре полупроводника. Это следует из того, что рассеяние носителей заряда должно быть прямо пропорционально поперечному сечению того объема, в котором колеблется атом, а оно пропорционально квадрату амплитуды колебания атома, определяющему энергию решетки, которая растет, как известно, с ростом температуры по линейному закону (см. формулу (2.13)). В отличие от металлов, электронный газ в полупроводнике является невырожденным, поэтому в соответствии с классической статистикой для тепловой скорости носителей заряда имеем

$$\overline{u} = \sqrt{3kT/m^*}.$$

Из формулы (4.21) следует, что $\mu_т \sim \dfrac{\overline{l}}{\overline{u}} \sim \dfrac{1/T}{\sqrt{T}} = T^{-3/2}$, т.е. подвижность носителей заряда уменьшается с ростом температуры.

Рассеяние на тепловых колебаниях решетки играет доминирующую роль при повышенных температурах. В области низких температур основное значение имеет рассеяние на ионизированных

примесных атомах. Этот механизм рассеяния часто называют резерфордовским, поскольку по своему существу он идентичен известному из физики рассеянию α-частиц на ядрах химических элементов, которое впервые изучил Э. Резерфорд. Обозначим подвижность носителей заряда, ограниченную рассеянием только на ионизированных примесях, символом $\mu_и$.

Из-за малой энергии ионизации большая часть примесных атомов находится в ионизированном состоянии даже при достаточно низкой температуре. Каждый ионизированный атом создает вокруг себя кулоновское поле, ослабленное по сравнению с вакуумом в ε раз.

Движущиеся носители заряда, попадая в область действия этого поля, испытывают кулоновское притяжение или отталкивание, вследствие чего искривляют свою первоначальную траекторию (рис. 4.9). Результирующая орбита как в случае притяжения, так и в случае отталкивания принимает гиперболическую форму, идентичную той, которую использовал Э. Резерфорд в своей модели рассеяния α-частиц атомными ядрами.

Чем больше суммарная скорость движения носителя заряда, тем меньше времени он пребывает вблизи заряженного атома, тем ниже эффективность рассеяния. Длина свободного пробега носителей растет с увеличением скорости их движения по закону $\bar{l}_и \sim \bar{u}^4$.

Существенное влияние на рассеяние оказывает и концентрация заряженных примесей. Чем больше число ионов, тем меньше расстояние между ними и тем ближе должен проходить электрон или дырка относительно заряженного центра. Поэтому длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации примесей. С учетом изложенных соображений для подвижности носителей заряда получаем

$$\mu_и \sim \bar{l}_и / \bar{u} \sim \bar{u}^4 / (N_и \bar{u}) \sim T^{3/2} / N,$$

где $N_и$ — концентрация ионизированных примесей.

Таким образом, в случае преобладания рассеяния носителей заряда на ионизированных примесях подвижность возрастает с ростом температуры.

Если в рассеянии носителей заряда участвуют оба механизма, то результирующая подвижность по аналогии с формулой (2.18) может быть найдена с помощью соотношения $1/\mu = 1/\mu_т + 1/\mu_и$. Ее температурная зависимость выражается кривой с отчетливо выраженным максимумом, как показано на рис. 4.10,

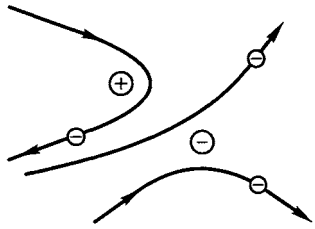


Рис. 4.9. Механизм рассеяния электронов на ионизированных примесях

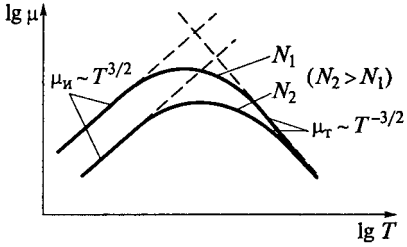


Рис. 4.10. Температурные зависимости подвижности носителей заряда для невырожденного полупроводника при различных концентрациях примеси

для различных концентраций примесных атомов. С увеличением концентрации примесей максимум подвижности уменьшается и смещается в сторону более высоких температур.

При очень низких температурах, когда примеси слабо ионизированы, рассеяние носителей заряда происходит на нейтральных атомах примеси. При наличии только этого механизма рассеяния подвижность не зависит от температуры, а определяется только концентрацией примеси.

Подвижность носителей заряда может сильно отличаться от образца к образцу в зависимости от его состава и совершенства кристаллической структуры. Приводимые в справочниках значения подвижности носителей заряда для конкретных полупроводников обычно относятся к наиболее чистым и совершенным монокристаллам.

Подвижность носителей в ионных кристаллах. Взаимодействие носителей заряда с колеблющимися ионами в ионных кристаллах гораздо сильнее, чем их взаимодействие с нейтральными атомами в материалах с атомной решеткой. Поэтому рассеяние носителей заряда в результате тепловых колебаний ионов гораздо интенсивнее, и подвижность у этой группы полупроводников в большинстве случаев несколько ниже.

Качественная характеристика температурной зависимости подвижности электронов и дырок в ионных кристаллах такая же, как и в атомных кристаллах.

4.5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Рассмотрев влияние температуры на концентрацию и подвижность носителей заряда, можно представить и общий ход изменения удельной проводимости при изменении температуры. В полупроводниках с атомной решеткой (а также в ионных при повышенных температурах) подвижность меняется при изменении

температуры сравнительно слабо (по степенному закону), а концентрация очень сильно (по экспоненциальному закону). Поэтому температурная зависимость удельной проводимости похожа на температурную зависимость концентрации носителей заряда (рис. 4.11).

В диапазоне температур, соответствующих истощению примесей, когда концентрация основных носителей заряда остается практически неизменной, температурные изменения удельной проводимости обусловлены температурной зависимостью подвижности. Снижение удельной проводимости в области низких температур связано, с одной стороны, с уменьшением концентрации носителей заряда, поставляемых примесными атомами (донорами или акцепторами), а с другой — уменьшением подвижности за счет усиливающегося рассеяния на ионизированных примесях. Резкое возрастание удельной проводимости при повышенных температурах соответствует области собственной электропроводности, которая характеризуется равенством концентраций электронов и дырок. Для этой области

$$\gamma_i = en_i(\mu_n + \mu_p).$$

По наклону прямой на участке собственной электропроводности можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника.

На рис. 4.11 приведены кривые для различных значений концентрации примесей, вплоть до вырождения полупроводника. Чем больше концентрация доноров, тем больше электронов поставляется в зону проводимости при данной температуре, тем выше значение удельной проводимости. С изменением содержания примесей смещается и температура перехода к собственной электропроводности. Повышая степень чистоты материала, можно добиться наступления собственной электропроводности даже при комнатной температуре. Для этого содержание электрически активных примесей должно удовлетворять неравенству $N_{\text{пр}} < n_i(300\ \text{K})$. Указанный критерий практически может быть реализован лишь в отношении узкозонных полупроводников, таких как InSb, InAs, Ge, у которых собственная концентрация носителей заряда при комнатной температуре $n_i(300\ \text{K})$ достаточно велика. В то же время у

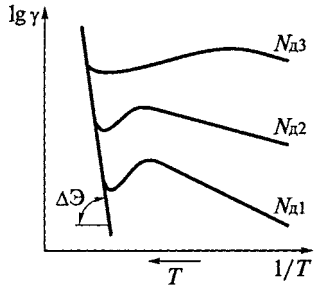


Рис. 4.11. Температурные зависимости удельной проводимости полупроводника при различной концентрации примесей ($N_{д1} < N_{д2} < N_{д3}$)

арсенида галлия GaAs n_i (300 K) = $2 \cdot 10^{12}$ м$^{-3}$, поэтому никакие, даже самые современные методы очистки не позволят исключить влияние примесей на электрические свойства материала при комнатной температуре.

У вырожденного полупроводника концентрация носителей заряда $N_{д1}$ не зависит от температуры, а температурная зависимость удельной проводимости в области примесной электропроводности качественно подобна температурному изменению удельной проводимости металлов.

У реальных полупроводников температурное изменение проводимости может значительно отклоняться от рассмотренных зависимостей вследствие ряда причин. Одна из них связана с тем, что на практике в материалах имеется не один, а несколько видов примесных дефектов, у которых энергии ионизации могут быть различными. Другая причина появления некоторых аномалий в температурной зависимости проводимости может быть обусловлена различием подвижностей электронов и дырок.

Если это различие велико, то значение собственной проводимости не отвечает минимуму проводимости полупроводникового материала при данной температуре. Меньшей проводимостью может обладать примесный полупроводник в области смешанной электропроводности. Так, в образцах p-типа при достаточно низких температурах вкладом электронной составляющей проводимости в формуле (4.20) можно пренебречь. С повышением температуры концентрация дырок остается неизменной (участок истощения), а их подвижность несколько падает, что приводит к снижению дырочной проводимости. По мере приближения к собственной электропроводности резко возрастает концентрация электронов, и если их подвижность существенно превышает подвижность дырок, то при некоторой температуре T_1 (рис. 4.12) будет выполняться условие

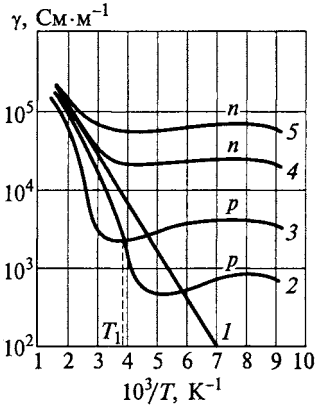


Рис. 4.12. Температурные зависимости удельной проводимости для антимонида индия с электропроводностью различных типов:

1 — собственный InSb;
2 — $N_а = 2{,}2 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$; *3* — $N_а = 2 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$;
4 — $N_д = 1{,}3 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$; *5* — $N_д = 10^{23}$ м$^{-3}$

$$\mu_n n_0 = \mu_p p_0,$$

при этом, в отличие от собственного полупроводника, $n_0 < p_0$. Температура T_1 соответствует минимуму проводимости, поскольку с ростом температуры электронная составляющая тока растет, а дырочная — падает.

Минимальное значение проводимости

$$\gamma_{\min} = en_0\mu_n + ep_0\mu_p = 2ep_0\mu_p.$$

С учетом формулы (4.10) находим

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_{\min}} = \frac{en_i(\mu_n + \mu_p)}{2ep_0\mu_p} = \frac{\sqrt{p_0^2\,\mu_p/\mu_n}(\mu_n + \mu_p)}{2p_0\mu_p} = \frac{\mu_n + \mu_p}{2\sqrt{\mu_n\mu_p}}.$$

В антимониде индия $\mu_n/\mu_p \approx 100$. Этому отношению подвижностей соответствует отношение $\gamma_i/\gamma_{\min} = 5$ (см. рис. 4.12). При комнатной температуре минимальной проводимости отвечает концентрация дырок $p_0 = 2 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$. Таким образом, проводимость InSb p-типа при определенном уровне легирования может быть существенно меньше проводимости собственного полупроводника.

В кремнии и германии отношение подвижностей электронов и дырок намного меньше, чем в антимониде индия. Поэтому различие между γ_i и $\gamma_{\min}$ составляет единицы процентов.

4.6. НЕРАВНОВЕСНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА И МЕХАНИЗМЫ РЕКОМБИНАЦИИ

Общие сведения. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, в полупроводнике за счет теплового возбуждения происходит генерация свободных электронов и дырок. Если бы этот процесс был единственным, то концентрация носителей заряда непрерывно возрастала бы с течением времени вплоть до полной ионизации атомов. Однако вместе с процессом генерации всегда протекает встречный процесс — рекомбинация носителей заряда. Между этими двумя процессами устанавливается равновесие, которому соответствуют равновесные концентрации электронов n_0 и дырок p_0. Только к равновесным концентрациям применим закон «действующих масс» для носителей заряда (см. формулу (4.10)).

Помимо тепловой генерации возможны и другие механизмы появления носителей заряда: при облучении светом, при воздействии сильного электрического поля, при инжекции через контакт и др. Действие таких факторов приводит к появлению дополнительных, неравновесных носителей заряда. Их концентрация является избыточной по отношению к равновесной:

$$\Delta n = n - n_0;\ \Delta p = p - p_0,$$

где n и p — полные (неравновесные) концентрации электронов и дырок, возникающих под действием теплоты и других факторов.

После прекращения нетеплового возбуждения полупроводник возвращается в равновесное состояние, при этом избыточная концентрация носителей заряда вследствие процесса рекомбинации спадает до нуля.

Если генерация происходит путем образования носителей заряда двух типов, то такой процесс называют биполярной генерацией. В случае биполярной световой генерации поглощение кванта света сопровождается разрывом ковалентных связей и число образующихся неравновесных электронов и дырок одинаково, т. е. $\Delta n = \Delta p$ (рис. 4.13, *а*). В примесных полупроводниках генерация неравновесных носителей заряда может происходить за счет взаимодействия внешнего излучения с примесными уровнями. Например, облучение полупроводника n-типа, в котором имеются глубокие не полностью ионизированные доноры, приводит к перебросу электронов с этих донорных уровней в зону проводимости (рис. 4.13, *б*). Такую генерацию называют монополярной, поскольку она отличается образованием носителей заряда одного знака.

Процесс генерации носителей характеризуется скоростью генерации g, выражающей число носителей (или число пар носителей), ежесекундно возбуждаемых в единице объема полупроводника.

Процесс рекомбинации характеризуют скоростью рекомбинации r, равной числу носителей (пар носителей), ежесекундно рекомбинирующих в единице объема полупроводника:

$$r_n = -\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -\mathrm{d}(\Delta n)/\mathrm{d}t. \qquad (4.22)$$

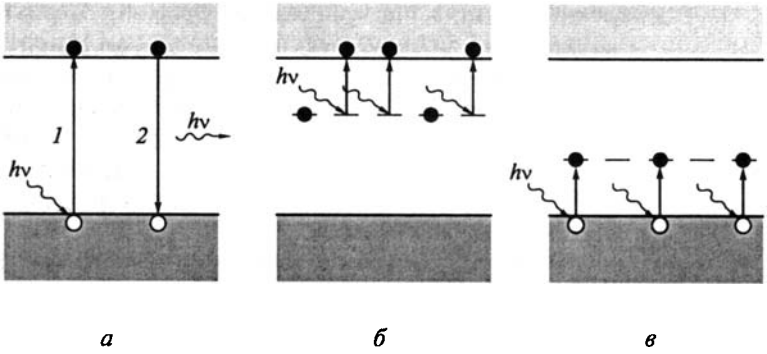


Рис. 4.13. Схема генерации и рекомбинации носителей заряда:

а — биполярная генерация; *б* — генерация электронов; *в* — генерация дырок; *1* — генерация; *2* — межзонная излучательная рекомбинация

Различают несколько механизмов рекомбинации. Среди их многообразия выделим два наиболее часто встречающихся процесса: межзонную рекомбинацию и рекомбинацию с участием ловушек. Избыточная энергия, которая освобождается при рекомбинации электронов и дырок, либо излучается в виде фотона, либо безызлучательным путем передается кристаллической решетке в виде элементарных порций тепловой энергии (фононов). Соответственно различают *излучательную* и *безызлучательную* рекомбинации.

Межзонная рекомбинация. Эта рекомбинация осуществляется при переходе свободного электрона из зоны проводимости на свободное энергетическое состояние валентной зоны, что приводит к уничтожению пары носителей заряда разноименного знака (см. рис. 4.13, *а*). Как правило, межзонная рекомбинация носит излучательный характер. Энергия выделяющегося фотона определяется шириной запрещенной зоны. При рекомбинации должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Импульс электрона можно выразить через волновой вектор **k** с помощью простого соотношения

$$\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}.$$

Волновой вектор является одной из важнейших характеристик любого волнового процесса, включая распространение электронной волны, т.е. движение электрона в кристаллической решетке. Модуль волнового вектора, называемый волновым числом, тесно связан с длиной распространяющейся волны $k = 2\pi/\lambda$, а направление вектора **k** совпадает с направлением движения электронов.

Поскольку импульс излучаемого фотона ничтожно мал, то непосредственно из закона сохранения импульса вытекает следующее «правило отбора» для носителей заряда: $\Delta P = 0$. Иными словами, в рекомбинации могут участвовать лишь те электроны и дырки, которые имеют вначале одинаковые по величине, но противоположно направленные импульсы.

Эффективность межзонной излучательной рекомбинации в решающей мере зависит от зонной структуры полупроводника. Под зонной структурой понимают зависимость энергии электронов от волнового вектора (импульса). Зависимости $Э(k)$ не одинаковы для разных кристаллографических направлений. Наибольший интерес представляют направления с наивысшей симметрией, вдоль которых наблюдаются экстремумы энергии электронов валентной зоны и зоны проводимости. В случае кристаллов со структурой алмаза и сфалерита наиболее информативными являются направления [100], [110] и [111]. Минимумы зоны проводимости часто называют *энергетическими долинами*. Электроны проводимости заселяют долины с наименьшей энергией.

По взаимному положению экстремумов валентной зоны и зоны проводимости полупроводники делят на две группы. К первой из

них относят материалы, у которых главный минимум зоны проводимости и главный максимум валентной зоны находятся в одной и той же точке k-пространства (обычно в точке $k = 0$), как показано на рис. 4.14, *а*. Они получили название прямозонных полупроводников, т. е. обладающих прямой зонной структурой. В качестве примеров таких материалов можно указать достаточно популярные полупроводниковые соединения AlN, GaN, GaAs, InAs, InSb, ZnS, ZnSe и др. Вторую группу образуют непрямозонные полупроводники, у которых главные экстремумы валентной зоны и зоны проводимости располагаются в различных точках k-пространства (или пространства импульсов), как это показано на рис. 4.14, *б*. К числу непрямозонных полупроводников, наряду с кремнием и германием, относятся также многие соединения, среди которых можно выделить SiC, GaP, AlAs, AlSb и др.

Из рис. 4.14 видно, что только в прямозонных полупроводниках возможны «вертикальные» оптические переходы, разрешенные правилами отбора. Благодаря такой особенности зонной структуры создаются предпосылки для получения эффективного рекомбинационного излучения в этих материалах. В непрямозонных полупроводниках также могут наблюдаться межзонные оптические переходы, которые, однако, не разрешены правилами отбора носителей заряда. При таких непрямых переходах закон сохранения импульса выполняется лишь в том случае, если в каждом акте рекомбинации наряду с электроном и дыркой принимает участие третья «частица» — фонон. Последний как раз и компенсирует разность значений импульса электрона в начальном и конечном состояниях. Необходимость привлечения трех «участников» для реализации непрямого межзонного перехода приводит к резкому снижению вероятности подобного процесса. Например, в

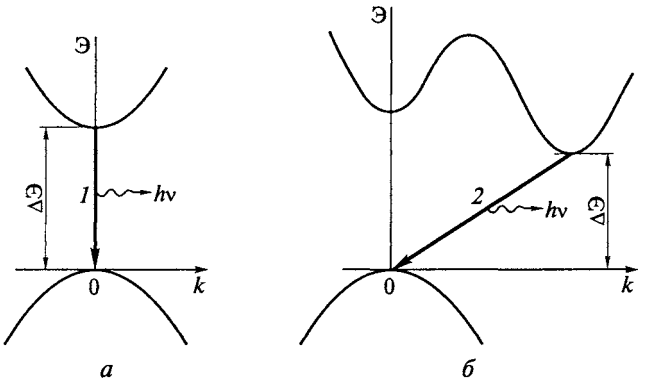


Рис. 4.14. Зависимость энергии от волнового вектора для полупроводников с прямой (*а*) и непрямой (*б*) зонными структурами:

1 и *2* — прямой и непрямой излучательные переходы

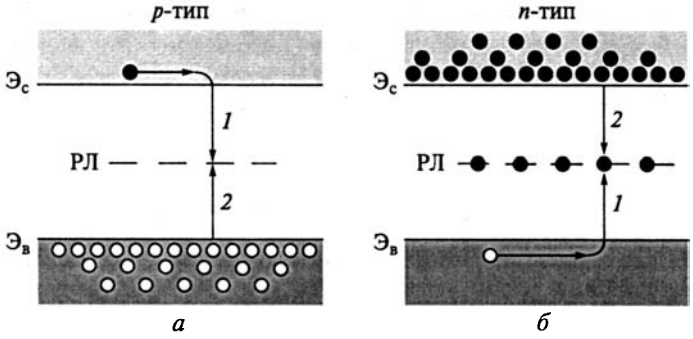


Рис. 4.15. Схема рекомбинации носителей заряда с участием рекомбинационных ловушек:

а — РЛ свободны в исходном состоянии; *б* — РЛ заполнены электронами в исходном состоянии; *1*, *2* — этапы рекомбинационного процесса

германии из 10 тыс. рекомбинаций лишь одна происходит в результате прямого взаимодействия электрона и дырки.

В прямозонных полупроводниках повышению эффективности рекомбинационного излучения способствуют достижение высокого структурного совершенства кристаллов, снижение фона остаточных примесей, увеличение избыточной концентрации носителей заряда. В тонких эпитаксиальных слоях арсенида галлия при оптимальных условиях возбуждения внутренний квантовый выход η_i излучательного процесса может достигать значений, очень близких к 100 %. При этом под η_i понимают долю излучательных переходов от общего числа актов рекомбинации. На явлении межзонной излучательной рекомбинации основана работа полупроводниковых лазеров и наиболее эффективных светоизлучающих диодов.

Рекомбинация с участием ловушек. Этот процесс в подавляющем большинстве случаев происходит безызлучательным путем. В этом случае переход электронов из зоны проводимости в валентную зону осуществляется двумя последовательными актами, которые могут быть разделены относительно большими промежутками времени. *Рекомбинационными ловушками* (РЛ) являются примеси и дефекты структуры, создающие в запрещенной зоне энергетические уровни, достаточно удаленные от ее краев. Как правило, в исходном состоянии РЛ электрически нейтральны. Механизм рекомбинации поясняет рис. 4.15.

Если изначально уровень РЛ оказывается незаполненным, то первым этапом рекомбинации является захват электрона из зоны проводимости (переход *1* на рис. 4.15, *а*). В результате такого перехода ловушка приобретает отрицательный заряд и дальнодействующими кулоновскими силами притягивает к себе носитель заряда

противоположного знака. Ввиду того что уровень РЛ достаточно глубокий, вероятность освобождения захваченного электрона за счет тепловой энергии очень мала. Поэтому ловушка будет находиться в заряженном состоянии до тех пор, пока к ней не подойдет дырка. Тогда произойдет второй этап рекомбинации — электрон с уровня РЛ перейдет в валентную зону, что можно трактовать как захват дырки отрицательно заряженным центром из валентной зоны (переход *2* на рис. 4.15, *а*). Последовательный захват электрона и дырки приводит к аннигиляции (уничтожению) пары заряженных частиц, а РЛ приходит в исходное состояние и готова принять новые носители заряда.

В противоположном случае, когда уровень ловушки изначально занят электроном, первым этапом рекомбинации будет захват дырки из валентной зоны, что эквивалентно переходу электрона с уровня РЛ на свободное состояние валентной зоны (рис. 4.15, *б*). На втором этапе рекомбинации ловушка, будучи положительно заряженной, принимает носитель заряда противоположного знака, т. е. электрон из зоны проводимости.

Наибольший вклад в рекомбинационный процесс дают такие локальные центры, энергетические уровни которых расположены в средней части запрещенной зоны. Существование двух этапов рекомбинации, разделенных «периодом ожидания», в значительной мере увеличивает вероятность встречи электронов и дырок. Кроме того, ловушка принимает на себя избыточное количество движения, необходимое для соблюдения закона сохранения импульса, и энергию, освобождаемую при рекомбинации. Механизм безызлучательной рекомбинации через ловушки может играть существенную роль даже в том случае, когда концентрация РЛ оказывается меньше 10^{19} м$^{-3}$. И только в прямозонных полупроводниках с совершенной кристаллической решеткой при высокой избыточной концентрации носителей заряда влияние этого канала рекомбинации удается практически подавить интенсивными межзонными излучательными переходами.

Рекомбинационными ловушками могут быть любые несовершенства в кристаллах: примесные атомы или ионы, различные микровключения, незаполненные узлы в решетке, дефекты упаковки, трещины, оборванные связи, адсорбированные атомы и другие дефекты в объеме или на поверхности. В связи с тем что на поверхности кристалла перечисленных дефектов значительно больше, чем в объеме, процесс рекомбинации на поверхности должен происходить значительно интенсивнее. Обычно его оценивают отдельно, считая поверхностную рекомбинацию разновидностью рекомбинации с участием ловушек.

Ловушки захвата. Кроме уровней РЛ в запрещенной зоне полупроводника существуют уровни, на которые могут захватываться носители заряда только одного какого-либо типа. Локальные цен-

тры с такими свойствами называют *ловушками захвата* (ЛЗ). Носители заряда, находящиеся на уровнях ЛЗ, через некоторое время освобождаются благодаря тепловому воздействию и могут снова участвовать в электропроводности (рис. 4.16). Подобные акты перезахвата повторяются многократно, причем с уменьшением времени «прилипания» носителя заряда к локальному центру уменьшается вероятность его встречи с носителем заряда противоположного знака. Таким образом, для ловушек захвата, иначе называемых *центрами прилипания*, процесс теплового освобождения захваченных носителей заряда более вероятен, чем процесс рекомбинации.

Ловушками захвата являются разного рода примеси и дефекты структуры, создающие мелкие уровни в запрещенной зоне. Характерная особенность ЛЗ состоит в том, что они взаимодействуют только с одной зоной — зоной проводимости или валентной зоной. Например, если энергетический уровень ловушек расположен близко ко дну зоны проводимости, то такие ЛЗ находятся в состоянии непрерывного обмена электронами с зоной проводимости.

Неравновесные носители заряда, переходящие на уровни мелких ловушек, на некоторое время выбывают из процесса рекомбинации. Поэтому присутствие ЛЗ затягивает скорость рекомбинации, так как уменьшается интенсивность переходов носителей заряда на уровни центров рекомбинации.

Роль одних и тех же ловушек может изменяться в зависимости от внешних условий, в частности от температуры и уровня нетеплового возбуждения полупроводника. С ростом температуры возрастает вероятность теплового освобождения носителей заряда, поэтому часть рекомбинационных ловушек может превратиться в ловушки захвата. Наоборот, при возрастании избыточной концентрации носителей заряда, например, за счет увеличения уров-

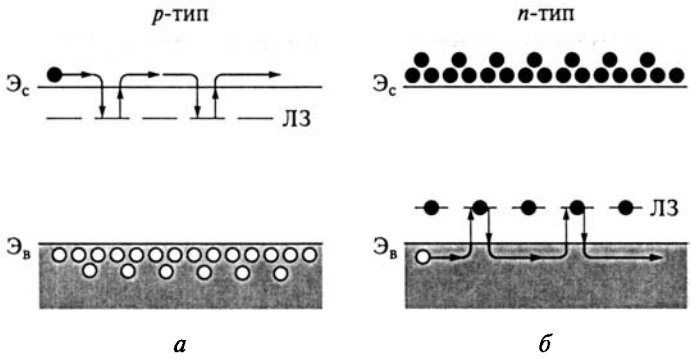


Рис. 4.16. Модель полупроводника с ловушками захвата электронов (*а*) и дырок (*б*)

ня инжекции уменьшается вероятность ионизации мелких ловушек и часть из них превращается в центры рекомбинации.

Основными характеристиками процесса рекомбинации являются время жизни и диффузионная длина неравновесных носителей заряда.

Время жизни. Временем жизни неравновесных носителей заряда называют отношение избыточной концентрации (Δn или Δp) неравновесных носителей заряда к скорости изменения этой концентрации вследствие рекомбинации:

$$\tau_n = \frac{|\Delta n|}{|\mathrm{d}(\Delta n)/\mathrm{d}t|}; \quad \tau_p = \frac{|\Delta p|}{|\mathrm{d}(\Delta p)/\mathrm{d}t|}. \tag{4.23}$$

Рассмотрим наиболее простой и часто встречающийся случай, когда концентрация носителей заряда одного знака постоянна. Этот случай реализуется в полупроводниках с явно выраженной примесной электропроводностью при возбуждении в них небольшой избыточной концентрации неосновных носителей заряда. Появление неравновесных носителей заряда не вызывает существенного изменения концентрации основных носителей заряда. В этих условиях скорость рекомбинации пропорциональна избыточной концентрации неосновных носителей, а время жизни оказывается постоянным. Такую рекомбинацию называют *линейной*. Из формул (4.22) и (4.23) следует, что

$$r_n = -\mathrm{d}(\Delta n)/\mathrm{d}t = \Delta n/\tau_n. \tag{4.24}$$

Преобразуя и интегрируя выражения (4.24), легко найти следующее решение, определяющее изменение избыточной концентрации носителей заряда после отключения источника возбуждения:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n), \tag{4.25}$$

где Δn_0 — начальная избыточная концентрация носителей заряда (в момент времени $t = 0$).

Из выражения (4.25) видно, что время жизни — это характеристическое время, по истечении которого избыточная концентрация носителей заряда при линейной рекомбинации уменьшается в e раз. Фактически τ представляет собой среднее время существования избыточной концентрации.

Время жизни определяется числом и типом рекомбинационных ловушек. Поэтому оно является чувствительной характеристикой химической чистоты и структурного совершенства полупроводникового материала. Время жизни неравновесных носителей заряда максимально в собственном полупроводнике. Поскольку роль ловушек в процессе рекомбинации зависит от ряда внешних

факторов, то эти же факторы влияют и на время жизни неравновесных носителей заряда. В частности, время жизни τ зависит от температуры. С повышением температуры затрудняется захват носителей заряда на уровни ловушек, поэтому время жизни растет.

В реальных полупроводниках время жизни неравновесных носителей заряда может составлять $\tau = 10^{-2}...10^{-12}$ с.

В легированных полупроводниках при относительно слабом возбуждении время жизни неравновесных носителей заряда определяется временем жизни неосновных носителей. Например, в полупроводнике *p*-типа неосновными носителями заряда являются электроны, и поэтому $\tau = \tau_n$. В таком материале все рекомбинационные ловушки в исходном состоянии свободны, и каждый электрон, захваченный РЛ, немедленно рекомбинирует с дыркой, поскольку число последних в валентной зоне очень велико (рис. 4.15, *а*). Таким образом, суммарная скорость рекомбинации будет определяться вероятностью захвата неосновных носителей заряда на уровень ловушки, а также концентрацией самих ловушек.

Если генерация неравновесных носителей заряда происходит не во всем объеме, а только в некоторой части полупроводника, то образуется локальная область с повышенной концентрацией носителей заряда, что вызывает появление диффузионного тока. Диффузионный ток существует даже при отсутствии внешнего электрического поля и обусловлен градиентом концентрации носителей заряда. В процессе диффузии неравновесные носители заряда рекомбинируют. Поэтому избыточная концентрация убывает при удалении от источника возбуждения. В условиях когда концентрация неравновесных неосновных носителей заряда мала по сравнению с концентрацией основных носителей, спад избыточной концентрации происходит по экспоненциальному закону в соответствии с выражением

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-z/L_D),$$

где Δn_0 — избыточная концентрация на поверхности возбуждения; z — удаление от области возбуждения; L_D — диффузионная длина неосновных носителей заряда.

Диффузионная длина — это расстояние, на котором в однородном полупроводнике при одномерной диффузии при отсутствии внешних электрических и магнитных полей избыточная концентрация носителей заряда уменьшается вследствие рекомбинации в *e* раз, т.е. это среднее расстояние, на которое диффундирует носитель заряда за время жизни. Решая уравнение диффузии, можно получить следующее выражение, связывающее диффузионную длину с временем жизни:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n};\ L_p = \sqrt{D_p \tau_p},$$

где D_n и D_p — коэффициенты диффузии неосновных носителей заряда соответствующего типа.

Величина коэффициента диффузии тесно связана с подвижностью носителей заряда и может быть рассчитана с помощью соотношения Эйнштейна

$$D/\mu = kT/e.$$

В кристаллах кремния при комнатной температуре $D_n = 37{,}5 \cdot 10^{-4}$ м^2/с; $D_p = 13 \cdot 10^{-4}$ м^2/с. Время жизни неравновесных носителей заряда в зависимости от концентрации примеси может принимать значения от 10^{-10} до 10^{-4} с. Этим параметрам соответствует диффузионная длина электронов и дырок L_D = 0,0003...0,6 мм. Чем меньше примесей и дефектов структуры в полупроводнике, тем больше время жизни и, соответственно, диффузионная длина неосновных носителей заряда. Таким образом, время жизни и диффузионная длина неосновных носителей заряда являются косвенными, но весьма объективными характеристиками химической чистоты и структурного совершенства полупроводникового материала.

4.7. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Поглощение света. Свет, проникая в полупроводник, вступает с кристаллической решеткой во взаимодействие, связанное с обменом энергий. Обозначим через I интенсивность света, т.е. количество световой энергии, проходящей в единицу времени через нормальное к световому потоку единичное сечение полупроводника. Часть светового потока отражается от границы раздела. Доля отраженной энергии характеризуется коэффициентом отражения $R = I_R/I_0$ (рис. 4.17).

Интенсивность света, проходящего через полупроводник, ослабляется вследствие процесса поглощения. Ослабление интенсивности означает уменьшение числа фотонов в световом пучке.

Выделим на глубине x от поверхности полупроводника бесконечно тонкий слой dx. Количество световой энергии dI, поглощенное слоем dx, пропорционально интенсивности света, падающего на этот слой, и его толщине (см. рис. 4.17):

$$dI = -\alpha I dx, \qquad (4.26)$$

где α — коэффициент пропорциональности.

В выражении (4.26) знак минус указывает на убыль энергии, коэффициент пропорциональности α называется *показателем поглощения*. Он характеризует относительное изменение интенсивности излучения на единице длины. Интегрируя выражение (4.26), получим

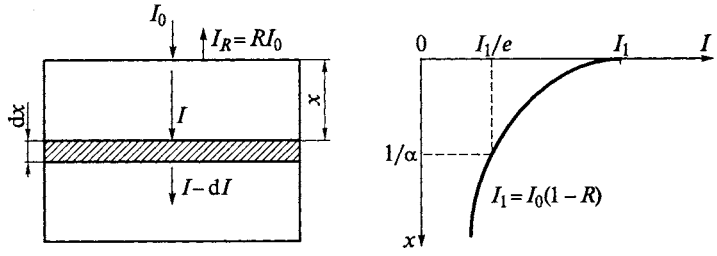


Рис. 4.17. Поглощение света в полупроводнике

$$I(x) = I_1 \exp(-\alpha x), \tag{4.27}$$

где I_1 — интенсивность света, входящего через поверхность образца, $I_1 = I_0(1 - R)$.

Формула (4.27) известна в физике как закон Бугера—Ламберта. Из нее следует, что величина, обратная показателю поглощения α^{-1}, численно равна толщине слоя, на которой интенсивность проходящего света уменьшается в e раз. Таким образом, показатель поглощения имеет размерность, обратную длине, т.е. $м^{-1}$. Величину α^{-1} часто называют *глубиной поглощения излучения* или средней длиной свободного пробега фотонов в веществе.

При нормальном падении световых лучей для слабо поглощающих сред коэффициент отражения может быть рассчитан по известной формуле:

$$R = (n - 1)^2/(n + 1)^2,$$

где n — показатель преломления, численное значение которого зависит от частоты излучения.

В области минимального поглощения для большинства полупроводников $n = 3...4$. Таким показателям преломления соответствуют коэффициенты отражения $R = 25...36\,\%$.

Зависимость показателя поглощения α от длины волны излучения или от энергии фотонов называют спектром оптического поглощения вещества. Поглощение света в полупроводниках может быть связано с изменением состояния как свободных, так и связанных электронов, а также с изменением колебательной энергии атомов решетки. В связи с этим различают несколько механизмов поглощения. Каждому из них соответствует определенная область спектра.

Собственное поглощение света. Оно обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, т.е. энергия фотонов в этом случае идет на ионизацию собственных атомов полупроводника (рис. 4.18). Собственное поглощение возможно в том случае, когда энергия фотонов превышает ширину запрещенной зоны. В зависимости от ширины запрещенной зоны оно про-

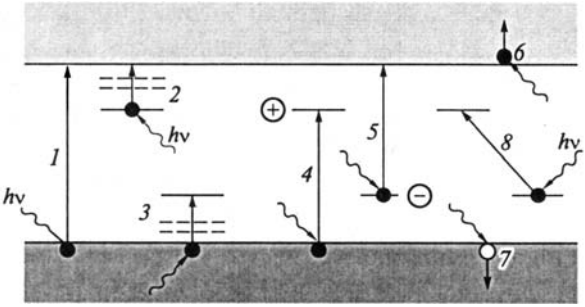


Рис. 4.18. Схема электронных переходов при различных механизмах оптического поглощения:

1 — собственное поглощение; *2* — фотоионизация доноров; *3* — фотоионизация акцепторов; *4* — фотонейтрализация доноров; *5* — фотонейтрализация акцепторов; *6* — поглощение свободными электронами; *7* — поглощение дырками; *8* — межпримесное поглощение; пунктирные линии характеризуют возбужденное состояние примесных атомов

является в инфракрасной, видимой или даже в ультрафиолетовой областях спектра.

Как уже отмечалось в подразд. 4.5, при оптических переходах электронов из одного состояния в другое существуют определенные правила отбора, обусловленные законами сохранения энергии и импульса. Разрешенными являются лишь вертикальные оптические переходы, происходящие без изменения волнового вектора электрона. Характер оптических переходов, а соответственно, и форма спектра определяются зонной структурой полупроводника. Область спектра вблизи $h\nu \approx \Delta Э$ называют краем собственного поглощения. На рис. 4.19 показаны в сравнении спектры собственного поглощения чистых полупроводниковых материалов, обладающих различной зонной структурой.

В кристаллах с прямой структурой энергетических зон (например, GaAs) край собственного поглощения формируется прямыми оптическими переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Показатель поглощения в этом случае очень резко возрастает с увеличением энергии фотонов. Это объясняется увеличением плотности начальных и конечных состояний электронов, для которых выполняются правила отбора. Как видно из рис. 4.19, при больших энергиях фотонов показатель поглощения достигает весьма высоких значений — порядка 10^8 м$^{-1}$. В этих условиях весь световой поток поглощается в очень тонком поверхностном слое полупроводника толщиной менее одного микрометра.

В полупроводниках с непрямой структурой зон край собственного поглощения характеризуется более пологой зависимостью от энергии фотонов, поскольку определяется непрямыми оптиче-

скими переходами (Ge и Si на рис. 4.19). В этом случае выполнение закона сохранения импульса обеспечивается благодаря участию фононов, причем при низких температурах межзонные переходы происходят лишь путем испускания квантов тепловой энергии. Как отмечалось ранее, непрямые оптические переходы в сравнении с прямыми отличаются существенно меньшей интенсивностью, так как для их реализации необходимо участие не двух, а трех «частиц» — электрона, фотона и фонона. Поэтому в непрямозонных материалах с увеличением энергии фотонов вблизи порога поглощения сначала проявляется область относительно небольших значений α, а затем наблюдается увеличение крутизны спектра в связи с вовлечением в процесс прямых оптических переходов электронов из валентной зоны в более высоко расположенный минимум зоны проводимости.

По краю собственного поглощения можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника, эВ:

$$\Delta Э = h\nu_{пор} = h\frac{c}{\lambda_{пор}} = \frac{1{,}24}{\lambda_{пор}}, \qquad (4.28)$$

где $\nu_{пор}$ и $\lambda_{пор}$ — пороговые по отношению к межзонным переходам значения частоты и длины волны падающего монохроматического излучения соответственно; c — скорость света в вакууме.

Для точного определения ширины запрещенной зоны по оптическим спектрам необходимо учитывать конкурирующие про-

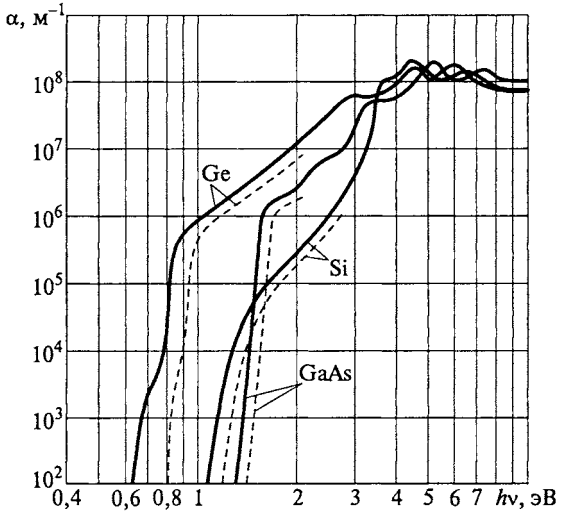


Рис. 4.19. Спектры собственного поглощения чистых кристаллов германия, кремния и арсенида галлия (сплошные линии соответствуют T = 300 K, пунктирные — T = 77 K)

цессы поглощения. Этим обусловлена довольно сложная процедура вычислений.

Ширина запрещенной зоны зависит от температуры. У подавляющего большинства полупроводников ΔЭ при нагревании уменьшается. Следствием температурного изменения ширины запрещенной зоны является смещение края собственного поглощения, как показано на рис. 4.19.

Экситонное поглощение. Под действием света в полупроводнике могут возникать неравновесные двухчастичные образования, состоящие из электрона и дырки, взаимосвязанных собственными электростатическими полями. Такие возбужденные состояния в полупроводнике получили название *экситонов*. Экситон можно рассматривать как квазичастицу, подобную атому водорода, с той лишь принципиальной разницей, что кулоновское притяжение между положительным и отрицательным зарядами осуществляется в среде с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Поляризация среды приводит к существенному ослаблению кулоновского взаимодействия. Поэтому радиус экситона оказывается достаточно большим и охватывает много межатомных расстояний, а его энергия ионизации (энергия разрыва пары) весьма незначительна и по порядку величины близка к 10 мэВ. Экситон может свободно перемещаться по кристаллу, однако, являясь в целом нейтральным образованием, он не принимает участия в создании электрического тока.

Движение центра массы экситона определяет его кинетическую энергию. Внутренняя энергия экситона, обусловленная кулоновским взаимодействием электрона и дырки, как и в случае атома водорода может принимать ряд дискретных значений. Непрерывному спектру энергии соответствует ионизованное состояние экситона.

Минимальная энергия, необходимая для образования экситона, называется экситонной шириной запрещенной зоны $\Delta Э_{ex}$. Ее значение несколько меньше реальной ширины запрещенной зоны полупроводника ΔЭ, поскольку последняя выражает энергию, требуемую для создания разделенной электронно-дырочной пары. Будучи неравновесной квазичастицей, экситон может исчезнуть, например, в результате термической ионизации, сопровождаемой рождением пары носителей заряда, или в результате рекомбинации. Последняя может происходить как с испусканием фотона, так и безызлучательным путем с отдачей энергии кристаллической решетке в виде теплоты.

Экситоны не образуются в полупроводниках с большой концентрацией носителей заряда, так как в достаточно проводящей среде экранируется кулоновское взаимодействие между электронами и дырками.

Экситонные эффекты существенно влияют на форму края собственного поглощения не только при низких, но даже при ком-

натной температурах. В спектре поглощения полупроводника вблизи пороговой энергии фотонов следует ожидать появления серии узких пиков, соответствующих переходам в связанное состояние экситона. Экситонные переходы в GaAs обычно дают только один пик, а остальные линии дискретного спектра сливаются с краем собственного поглощения. Но даже в области непрерывного спектра показатель поглощения α оказывается существенно выше тех значений, которые рассчитаны без учета экситонов. При комнатной температуре экситонный пик полностью стирается (см. рис. 4.19), поскольку энергия теплового воздействия близка к энергии ионизации экситона.

Поглощение света носителями заряда. Этот механизм поглощения обусловлен переходами электронов и дырок с одного уровня на другой под влиянием квантов света внутри энергетических зон (соответственно, зоны проводимости и валентной зоны).

Под действием электрического поля световой волны носители заряда совершают колебательное движение синхронно с полем. Ускоряясь полем на длине свободного пробега, электроны при столкновениях с узлами решетки отдают накопленную кинетическую энергию. В результате энергия световой волны превращается в тепловую энергию кристалла. Такой вид оптического поглощения зависит от механизма рассеяния носителей заряда и существенен тогда, когда время свободного пробега электронов (или дырок) намного меньше периода электромагнитных колебаний. В противном случае носитель заряда возвращает электромагнитной волне накопленную энергию. Поэтому интенсивность поглощения растет с увеличением длины волны падающего света.

Спектр поглощения, обусловленный участием свободных носителей заряда, имеет непрерывный характер и может быть аппроксимирован степенной функцией вида $\alpha \sim n\lambda^q$, где n — концентрация носителей заряда, а показатель степени $q > 1$ и зависит от механизма рассеяния носителей заряда. Оптическая прозрачность полупроводника в области длин волн, лежащей за краем собственного поглощения, проявляется лишь в образцах, в достаточной степени очищенных от примесей, когда поглощение света носителями заряда становится незаметным на фоне собственного поглощения. При фиксированной λ показатель поглощения тем больше, чем меньше удельное сопротивление материала.

Примесное оптическое поглощение. Это поглощение обусловлено переходами носителей заряда с локализованных электронных состояний в одну из разрешенных зон или в другое локализованное состояние. Среди этих процессов, в первую очередь, следует выделить фотоионизацию примесных центров. При фотоионизации энергия поглощаемых квантов излучения расходуется либо на переход электронов с донорных уровней в зону проводимости, либо на заброс дырок с уровней акцепторов в валентную зону (см.

рис. 4.18). И в том и в другом случае примесные атомы до взаимодействия с фотоном находятся в нейтральном состоянии. Фотоионизация примесей сопровождается генерацией неравновесных носителей заряда какого-либо одного знака.

Ввиду того что энергия ионизации доноров и акцепторов обычно менее 0,1 эВ, оптическое поглощение с их участием смещено от края собственного поглощения в далекую ИК-область ($\lambda = 10 \ldots 200$ мкм) и экспериментально может наблюдаться при низких температурах, когда происходит «вымораживание» носителей заряда на уровни электрически активных примесей.

Показатель поглощения с участием примесей намного меньше показателя собственного поглощения, так как плотность примесных состояний гораздо меньше плотности состояний в разрешенных зонах.

Если оптические переходы происходят между валентной зоной и ионизированным мелким донором или между ионизированным мелким акцептором и зоной проводимости, то энергия поглощаемых квантов света близка к ширине запрещенной зоны (см. рис. 4.18). Такие процессы получили название фотонейтрализации, поскольку результатом их является превращение примесных ионов в нейтральные атомы. Спектры фотонейтрализации обычно сливаются со спектром собственного поглощения и могут проявляться лишь в виде дополнительной ступеньки на краю основного поглощения.

Поглощение света кристаллической решеткой. Этот процесс происходит в результате взаимодействия электромагнитного поля с движущимися (колеблющимися) зарядами узлов кристаллической решетки. Решеточное поглощение увеличивает колебательную энергию атомов. Иными словами, поглощение фотона приводит к рождению фононов. Оно проявляется в далекой инфракрасной области спектра и накладывается на примесное поглощение и поглощение носителями заряда.

Наиболее сильное поглощение решеткой наблюдается в полупроводниковых соединениях с достаточно большой долей ионной связи. Поперечные противофазные смещения соседних атомов в этом случае приводят к образованию электрических диполей, с которыми и взаимодействует поле световой волны, причем взаимодействие оказывается наиболее сильным, если частота излучения совпадает с частотой колебаний диполя. В ковалентных полупроводниках (Si, Ge) диполи не образуются, поэтому решеточное поглощение оказывается слабым.

Роль различных механизмов в формировании спектра поглощения полупроводника схематично показана на рис. 4.20. Показатель поглощения α круто падает с увеличением длины волны λ за длинноволновым порогом собственного поглощения. Значение α в минимуме поглощения вблизи края основной полосы определя-

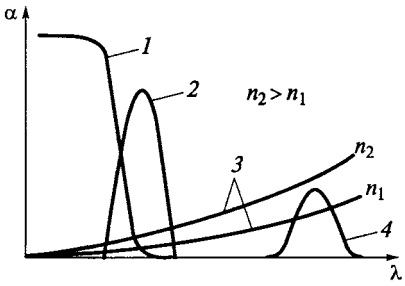


Рис. 4.20. Зависимость показателя поглощения от длины волны падающего излучения:

1 — собственное поглощение; *2* — экситонное поглощение; *3* — поглощение света носителями заряда; *4* — примесное поглощение

ется концентрацией носителей заряда n, т.е. зависит от концентрации примеси и от температуры. Тип и концентрация примесей и дефектов структуры обусловливают величину и спектральное положение максимумов примесного поглощения.

Из всех рассмотренных механизмов оптического поглощения лишь собственное и примесное поглощения сопровождаются генерацией добавочных носителей заряда. За счет оптической генерации избыточной концентрации носителей заряда должны изменяться оптические свойства полупроводника при его освещении. Поэтому два выделенных механизма поглощения называются фотоактивными.

Спектральная область между собственным и решеточным поглощениями у большинства полупроводников с малой концентрацией примесей и структурных дефектов характеризуется относительно высокой прозрачностью, что позволяет использовать их в качестве оптических окон и светофильтров.

Фотопроводимость. Изменение электрической проводимости или удельного сопротивления вещества под воздействием электромагнитного излучения называют *фотопроводимостью* (фоторезистивным эффектом). При фотопроводимости первичным является процесс поглощения фотонов. Если нет поглощения, то нет и фотопроводимости. Однако обратное утверждение несправедливо, так как не любое, а только фотоактивное поглощение света вызывает изменение удельного сопротивления. Фотопроводимость $\Delta\gamma$ равна разности проводимостей полупроводника на свету γ_c и в темноте $\gamma_т$:

$$\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_т = e\Delta n\mu_n + e\Delta p\mu_p,$$

где Δn и Δp — концентрации неравновесных носителей заряда, возникших вследствие оптической генерации.

Если размер полупроводника d в направлении распространения света удовлетворяет условию $d \ll 1/\alpha$, то скорость оптиче-

ской генерации носителей заряда g_o можно считать практически однородной во всем объеме образца. Значение g_o будет линейно возрастать с увеличением интенсивности падающего излучения:

$$g_o = \eta_0 \alpha I_ф, \tag{4.29}$$

где η_0 — квантовый выход внутреннего фотоэффекта; $I_ф$ — плотность потока фотонов, т.е. число квантов излучения, падающих на единицу поверхности в единицу времени, $I_ф = I/h\nu$.

Квантовым выходом внутреннего фотоэффекта называется отношение числа неравновесных носителей заряда (или разноименно заряженных пар) к числу поглощенных фотонов. В фотоэлектрически активной области электромагнитного спектра квантовый выход чаще всего равен единице, т.е. каждый поглощенный фотон создает при возбуждении решетки одну пару носителей заряда. Экспериментально это подтверждается, например, для германия, в котором каждый фотон с длиной волны от 1 до 1,8 мкм образует одну пару электрон—дырка.

Релаксация фотопроводимости. Изменение электрических свойств полупроводников под влиянием электромагнитного излучения носит временный характер. После прекращения облучения проводимость более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. У одних полупроводников это длится менее одной микросекунды, у других измеряется минутами и даже часами. Знание инерционности фотопроводимости различных полупроводниковых веществ важно при разработке, например, фоторезисторов, к которым предъявляются высокие требования в отношении их быстродействия.

Рассмотрим процессы, происходящие в полупроводнике при воздействии на него прямоугольного импульса света (рис. 4.21). Убыль или накопление неравновесных носителей заряда определяется разностью скоростей генерации и рекомбинации носителей

$$\mathrm{d}(\Delta n)/\mathrm{d}t = g_o - \Delta n/\tau, \tag{4.30}$$

где τ — время жизни неравновесных носителей заряда.

Интегрируя (4.28) с использованием начального условия $\Delta n = 0$ при $t = 0$, найдем закон нарастания избыточной концентрации носителей заряда при включении освещения:

$$\Delta n = \Delta n_{ст}\left[1 - \exp(-t/\tau)\right], \tag{4.31}$$

где $\Delta n_{ст} = \tau g_o$.

По такому же закону происходит и нарастание фотопроводимости:

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_{ст}\left[1 - \exp(-t/\tau)\right].$$

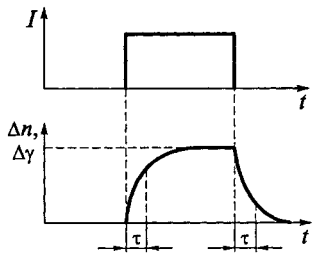


Рис. 4.21. Релаксация фотопроводимости при возбуждении полупроводника прямоугольным импульсом света

При отключении света изменение проводимости определяется только скоростью рекомбинации. Решением кинетического уравнения является выражение (4.25), из которого следует, что $\Delta\gamma = \Delta\gamma_{ст} \exp(-t/\tau)$.

Таким образом, крутизна фронтов нарастания и спада фотопроводимости находится в тесной взаимосвязи с временем жизни неравновесных носителей заряда.

Зависимость фотопроводимости от интенсивности облучения. При воздействии на полупроводник светового пучка неизменной интенсивности в нем по истечении некоторого времени устанавливается стационарное значение избыточной концентрации носителей заряда и фотопроводимости. Из уравнений (4.29) и (4.31) для области собственного поглощения в случае равномерной оптической генерации получим:

$$\Delta n = \Delta p = \tau\eta_0\alpha I_ф;$$

$$\Delta\gamma = e\tau\eta_0\alpha I_ф(\mu_n + \mu_p).$$

Если поглощение света происходит неоднородно, то важную роль начинают играть процессы диффузии неравновесных носителей заряда от поверхности в объем полупроводника. Такая ситуация наблюдается, например, при сильном поглощении в достаточно толстых образцах. В этом случае изменение электрических свойств фоторезистора в целом можно характеризовать плотностью потока фотонов $I_ф$ или суммарной фотопроводимостью $\Delta\gamma$, как избыточной над темновой.

Независимо от характера поглощения (сильного или слабого) фотопроводимость определяется, в первую очередь, временем жизни неравновесных носителей заряда τ и плотностью потока излучения $I_ф$. Чем больше время жизни τ, тем меньше скорость рекомбинации и больше фотопроводимость. Отсюда следует, что фоточувствительность и быстродействие полупроводниковых приемников излучения связаны между собой через параметр τ: чем больше фоточувствительность, тем ниже быстродействие, и наоборот.

При слабых световых потоках время жизни τ можно считать величиной постоянной, не зависящей от уровня возбуждения

(случай линейной рекомбинации). Поэтому зависимость фотопроводимости от интенсивности облучения носит линейный характер. С увеличением интенсивности света часть ловушек захвата начнет превращаться в рекомбинационные центры, что должно привести к увеличению скорости рекомбинации и уменьшению τ (см. подразд. 4.5). При этом нарушается линейная зависимость между фотопроводимостью $\Delta\gamma$ и интенсивностью облучения I (рис. 4.22).

Спектральная зависимость фотопроводимости. Она соответствует спектрам оптического поглощения полупроводника (рис. 4.23). Примесному поглощению в длинноволновой части спектра отвечает примесная фотопроводимость (П). По обе стороны от максимума П фотопроводимость может быть равна нулю. Отсутствие фотопроводимости $\Delta\gamma$ в области больших длин волн λ отражает тот факт, что энергии фотонов недостаточно для ионизации примесных атомов. Спад примесной фотопроводимости со стороны более коротких длин волн обусловлен избирательным характером примесного оптического поглощения (см. кривая *4* на рис. 4.20). Положение границы собственной фотопроводимости (С) соответствует границе собственного поглощения $\lambda_{пор}$. Однако с увеличением энергии фотонов спектральная кривая внутреннего фотоэффекта проходит через максимум и спадает в области малых длин волн несмотря на сильное поглощение света. Этот спад объясняется тем, что при больших энергиях фотонов поглощение происходит в тонком поверхностном слое, где образуется основное число неравновесных носителей заряда. Скорость поверхностной рекомбинации существенно больше, чем в объеме полупроводника (см. подразд. 4.5). Поэтому возбужденные светом носители заряда рекомбинируют у поверхности раньше, чем успевают проникнуть в объем полупроводника. С уменьшением λ уменьшается глубина проникновения света и усиливается роль поверхностной рекомбинации. Чем больше скорость поверхностной рекомбинации, тем острее спектральный максимум собственной фотопроводимости.

В механизме собственной фотопроводимости примесные атомы также могут играть существенную роль, поскольку от природы и концентрации примесей зависит время жизни неравновесных носителей заряда, которое определяет фоточувствительность и скорость фотоответа. Важен не только донорный или акцепторный характер примесных атомов, но и принадлежность их к центрам рекомбинации или ловушкам захвата. Введением специальных примесей, так называемых *центров сенсибилизации*, можно существенно усилить собственную фотопроводимость. Такие примеси должны легко захватывать неосновные носители заряда и гораздо труднее — основные. В результате резко возрастает время жизни основных носителей заряда, что способствует их накоплению при фотовозбуждении.

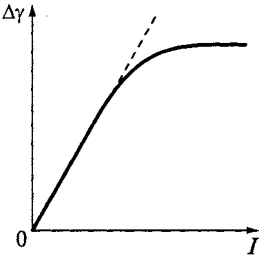


Рис. 4.22. Зависимость фотопроводимости полупроводника от интенсивности облучения

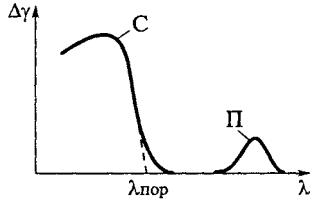


Рис. 4.23. Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводника: С — собственная; П — примесная

Положение спектрального максимума собственной фотопроводимости определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Для изготовления собственных фоторезисторов используют халькогениды элементов II и IV групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Среди них следует выделить сульфид CdS и селенид CdSe кадмия (чувствительны к видимому излучению), сульфид свинца PbS и твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (область спектральной чувствительности от 1 до 15 мкм). Высокой чувствительностью в ИК-области спектра обладают также узкозонные полупроводники $A^{III}B^{V}$ — арсенид InAs и антимонид InSb индия.

Люминесценция. *Люминесценцией* называется электромагнитное нетепловое излучение, обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Это определение отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения нагретых тел, от процессов рассеяния и отражения света, тормозного излучения, излучения Вавилова — Черенкова и т. п. Поскольку люминесценция относится к разряду неравновесных явлений, то для ее наблюдения вещество необходимо вывести из состояния термодинамического равновесия, т. е. возбудить. При люминесценции процессы возбуждения и излучения света разделены во времени (а иногда и в пространстве) промежуточными процессами, что обусловливает относительно длительное время существования свечения вещества после прекращения возбуждения.

Вещества, способные люминесцировать, называются *люминофорами*. Кристаллические неорганические люминофоры иногда называются кристаллофосфорами. Среди них наиболее многочисленную группу образуют полупроводники с достаточно широкой запрещенной зоной.

В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолюминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

В общем случае люминесценция может носить внутрицентровый или рекомбинационный характер. При внутрицентровой люминесценции все процессы поглощения энергии и испускания фотонов происходят внутри ионов-активаторов, а кристаллическая решетка играет пассивную роль (роль матрицы). В этом случае возбуждение люминофора не сопровождается ионизацией центра свечения, поскольку и основному, и возбужденному состоянию активного иона соответствуют локальные уровни, лежащие внутри запрещенной зоны. Такой механизм люминесценции характерен для материалов с широкой запрещенной зоной. В качестве примера можно указать ZnS(Mn), Al_2O_3(Cr), $Y_3Al_5O_{12}$(Nd) и др.

В полупроводниках люминесценция в большинстве случаев обусловлена рекомбинацией неравновесных носителей заряда, и по этой причине ее часто отождествляют с рекомбинационным излучением. Непосредственно процессу рекомбинации могут предшествовать диффузия носителей заряда, ускорение их полем, захват на ловушки, образование экситонов и др. Излучение квантов света из полупроводника может происходить в результате межзонной рекомбинации, т. е. при переходе электронов из зоны проводимости на свободное состояние валентной зоны, рекомбинации экситонов или при рекомбинации с участием рекомбинационных ловушек.

Далеко не любой из актов рекомбинации вносит вклад в люминесценцию, так как не каждый примесный атом или дефект структуры является центром излучательной рекомбинации. В большинстве случаев в полупроводниках преобладает безызлучательная рекомбинация, при которой освобождаемая энергия в виде теплоты передается кристаллической решетке.

Для достижения высокой эффективности люминесценции необходимо управлять механизмами рекомбинации, что представляет собой весьма сложную физическую и технологическую задачи. Генерация видимого излучения возможна лишь в полупроводниках с шириной запрещенной зоны более 1,7 эВ. Некоторые из широкозонных полупроводников имеют настолько высокое удельное сопротивление, что формально их можно отнести к классу диэлектриков.

Излучательные квантовые переходы могут происходить спонтанно (самопроизвольно) и вынужденно. При спонтанных переходах испускание фотонов не зависит от внешних воздействий на систему. Акты спонтанного излучения происходят независимо друг от друга в разные моменты времени. Поэтому *спонтанное излучение* является некогерентным. Вынужденные квантовые переходы происходят под действием внешнего электромагнитного поля определенной частоты, соответствующей частоте возбуждаемого излучения. Особенность *вынужденного*, или *стимулированного излучения* состоит в том, что испускаемые фотоны имеют ту же частоту,

поляризацию и фазу, что и фотоны вынуждающего излучения; совпадают и направления распространения фотонов. Таким образом, вынужденное излучение является когерентным.

Различные виды люминесценции находят разнообразные практические применения. С помощью люминофоров можно преобразовать невидимое излучение в видимый свет. Например, в так называемых лампах дневного света невидимое глазом ультрафиолетовое излучение электрического разряда в парах ртути преобразуется в видимый свет, спектральный состав которого можно изменять подбором люминофора, покрывающего стенки лампы (фотолюминесценция). Свечение люминофоров при бомбардировке их потоком быстрых электронов используется в электронно-лучевых трубках и в электронных микроскопах (катодолюминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление *электролюминесценции*, что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники.

Различают два основных вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную. *Инжекционная электролюминесценция* наблюдается при включении $p—n$-перехода в прямом направлении. Она лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров. Инжекционная электролюминесценция была открыта О. Лосевым в 1923 г. при изучении кристаллических детекторов на основе карбида кремния.

Инжекционный лазер. Этот лазер по своей сути представляет собой обычный полупроводниковый диод, который способен генерировать когерентное изучение при подаче прямого смещения. Генерация фотонов происходит в процессе межзонной рекомбинации носителей заряда, инжектированных через $p—n$-переход. Возможность создания лазеров с инжекционной накачкой впервые была предсказана советским ученым академиком Н. Г. Басовым еще в 1961 г. Практическая реализация этой идеи была осуществлена в 1962 г. американским физиком Р. Холлом.

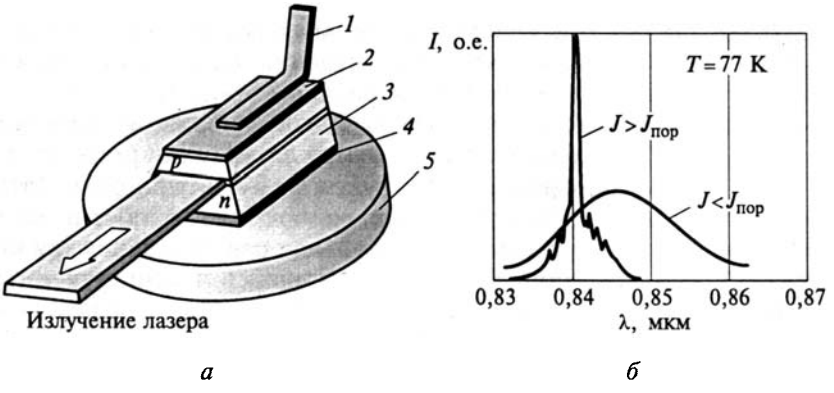
Первый инжекционный лазер был создан на основе арсенида галлия GaAs. Конструкция такого лазера схематично показана на рис. 4.24, *а*. Полупроводниковая структура с $p—n$-переходом *3* закреплена на массивном кристаллодержателе *5* для обеспечения эффективного теплоотвода. Излучательная рекомбинация происходит в узкой активной области, находящейся в непосредственной близости от перехода. Для достижения лазерного эффекта активную область заключают между двумя плоскопараллельными отражающими поверхностями *2* и *4*, которые выполняют функции резонатора. Благодаря многократному отражению от стенок резонатора в активной области формируется мощный поток индуцированного излучения, которое выходит из лазера в виде луча с малой угловой расходимостью. Отражательная способность граней резонатора достаточно велика и для генерации вынужденного

излучения не обязательно наносить отражающие металлические покрытия. Такие грани обычно получают путем скола по плоскостям спайности кристалла.

Для создания лазеров могут быть использованы полупроводники только с прямой зонной структурой. Энергия излучаемых фотонов близка к ширине запрещенной зоны. Вероятность излучательной рекомбинации возрастает с увеличением концентрации неравновесных носителей заряда. Генерация вынужденного излучения возможна лишь в условиях, когда концентрация электронов у дна зоны проводимости превышает их концентрацию у потолка валентной зоны, т.е. когда достигается состояние с инверсной населенностью энергетических уровней. В простейших структурах с $p-n$-переходом такое состояние удается получать только при сильном вырождении p- и n-областей диода, т.е. при их сильном легировании.

Чтобы обеспечить усиление электромагнитной волны, проходящей через резонатор, и превзойти оптические потери, необходимо пропускать ток выше некоторого порогового значения. Пороговая плотность тока возрастает с повышением температуры. При малых токах диод ведет себя как источник некогерентного спонтанного излучения. При достижении порога генерации наблюдается резкое сужение спектральной полосы излучения (рис. 4.24, *б*).

Инжекционный лазер является наиболее эффективным источником когерентного излучения, позволяющим осуществить непосредственное преобразование электрической энергии в световую. Он характеризуется высоким КПД, простотой модуляции излучения в широком диапазоне частот, высоким быстродействи-



а *б*

Рис. 4.24. Схема конструкции инжекционного лазера (*а*) и спектр излучения лазерного диода из GaAs при различных плотностях тока возбуждения (*б*):

1 — токоподводящий электрод; *2* и *4* — металлические контактные слои; *3* — полупроводниковый кристалл с $p-n$-переходом; *5* — кристаллодержатель

ем, простотой конструкции и малыми габаритными размерами. Основной недостаток простейших лазеров с $p-n$-переходами связан с высокой пороговой плотностью тока (более 10^4 А/см^2), которая обусловливает их низкую долговечность. Чтобы исключить сильный разогрев, такие лазеры эксплуатируют лишь в импульсном режиме. Проблемы существенного повышения эффективности излучения и срока службы приборов удалось принципиально решить путем формирования лазерных структур на основе гетеропереходов. В качестве эмиттерных и активных областей лазерных гетероструктур используются как бинарные соединения, так и полупроводниковые твердые растворы изовалентного замещения (см. подразд. 5.6).

Предпробойная электролюминесценция возникает в сильных электрических полях, близких к тем, при которых образуется пробой. Под действием сильного поля развиваются процессы ударной ионизации, приводящей к увеличению концентрации неравновесных носителей заряда. Предпробойная электролюминесценция может наблюдаться как в переменном, так и в постоянном электрическом поле. В частности, она характерна для порошкообразных люминофоров, введенных в диэлектрик и помещенных между обкладками конденсатора в сильное электрическое поле. При возбуждении люминесценции переменным электрическим полем не требуется сквозного протекания носителей заряда через люминофор: электролюминесцентная ячейка работает в емкостном режиме.

4.8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Наклон энергетических зон в электрическом поле. Если к полупроводнику приложить внешнее электрическое поле, то изменится потенциальная энергия электрона: она будет возрастать при смещении к отрицательному полюсу источника и убывать при перемещении в противоположном направлении, т. е. против электрического поля. На энергетической диаграмме влияние постоянного однородного электрического поля отражается наклоном энергетических зон, как показано на рис. 4.25. Изменение потенциальной энергии электрона $\Delta Э_п$ при его перемещении в пространстве определяется выражением

$$\Delta Э_п = -e\Delta U = -eE\Delta x,$$

из которого следует, что наклон энергетических зон пропорционален напряженности электрического поля E.

При движении электрона в поле внешних сил изменяется не только его потенциальная, но и кинетическая энергия. Существенно отметить, что уменьшение потенциальной энергии электрона

на величину $-eU$ компенсируется накоплением кинетической энергии, как это видно на рис. 4.25. Полная энергия электрона во внешнем поле остается неизменной. Возрастание кинетической энергии выражается переходом электронов на более высокие энергетические уровни. Накопленную кинетическую энергию электрон *1* может потерять при рассеянии и возвратиться на более низкий уровень.

Увеличение кинетической энергии электронов под действием сильного внешнего поля эквивалентно повышению эффективной температуры электронного газа, которая оказывается выше температуры решетки. Разогрев электронного газа обусловлен замедленностью процесса обмена энергией между ускоренными носителями заряда и ближайшим окружением решетки. Электроны, у которых средняя энергия превышает термодинамически равновесное значение, получили название *горячих носителей заряда.*

Отступления от закона Ома. В сильных электрических полях нарушается пропорциональность между плотностью тока в полупроводнике и напряженностью внешнего электрического поля (см. формулу (2.3)). Это является следствием физических процессов, вызывающих изменение удельной проводимости полупроводника. Напряженность поля, которую можно условно принять за границу между областью слабых I и сильных II полей, называют критической $E_{кр}$ (рис. 4.26). Эта граница не является резкой и определенной и зависит от природы полупроводника, концентрации примесей и температуры окружающей среды. Для выяснения физики явления изменения удельной проводимости полупроводника от напряженности поля рассмотрим предварительно влияние поля отдельно на подвижность и концентрацию носителей заряда в объеме полупроводника.

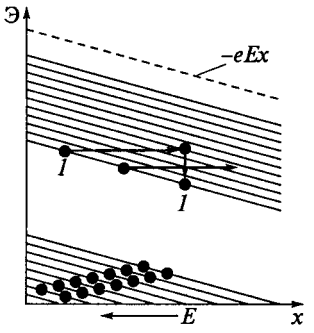


Рис. 4.25. Наклон энергетических зон в электрическом поле:
1 — электрон

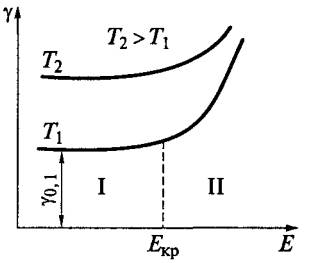


Рис. 4.26. Зависимость удельной проводимости полупроводника от напряженности электрического поля при различных температурах

Влияние напряженности поля на подвижность носителей заряда. Для соблюдения закона Ома необходимо, чтобы подвижность носителей заряда и их концентрация не зависели от напряженности электрического поля.

Независимость подвижности определяется пренебрежимо малым изменением тепловых скоростей **u** носителей заряда в полупроводнике, находящемся в электрическом поле, от напряженности поля. Скорость носителей заряда — величина векторная и в электрическом поле могут изменяться как ее абсолютное значение $\mathbf{u}_0$, так и направление:

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{u} + \mathbf{v},$$

где **v** — вектор скорости дрейфа.

В области слабых полей, когда справедлив закон Ома, влияние поля в основном сводится к изменению только направления скоростей носителей заряда. При достаточно больших напряженностях приращение абсолютного значения скорости, получаемое на длине свободного пробега носителей заряда, станет сравнимо с начальным значением тепловой скорости, т.е. $v \approx u$.

В соответствии с выражением (4.21), это должно привести к уменьшению времени свободного пробега и изменению подвижности носителей заряда. Таким образом, критерием слабого поля является выполнение неравенства $v \ll u$.

Добавочная кинетическая энергия, приобретаемая носителями заряда под действием электрического поля, определяется произведением

$$Э_{доб} = e\bar{l}E,$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега.

Условие слабого поля можно записать в виде сопоставления $Э_{доб}$ с энергией теплового движения частиц:

$$e\bar{l}E \ll \frac{3}{2}kT.$$

Приравнивая обе составляющие энергии, оценим критическую напряженность поля, при которой возможны существенные отклонения от закона Ома:

$$E_{кр} = \frac{3}{2}\frac{kT}{e\bar{l}}.$$

Принимая $\bar{l} \approx 10^{-8}$ м и $T = 300$ К, найдем $E_{кр} \approx 10^6$ В/м. Влияние сильного поля на изменение подвижности носителей заряда зависит от механизма рассеяния. В случае рассеяния на тепловых колебаниях узлов решетки $\bar{l}$ не зависит от скорости носителей заряда. Поэтому $\mu \sim 1/u_0(E)$, т.е. подвижность носителей будет падать с увеличением напряженности поля. При рассеянии на ионизированных примесях $\bar{l} \sim u_0^4$; отсюда следует, что $\mu \sim u_0^3(E)$.

Таким образом, в области сильных полей подвижность носителей заряда может как убывать, так и возрастать с увеличением напряженности электрического поля E.

Характер температурной зависимости $E_{кр}$ определяется доминирующим механизмом рассеяния носителей заряда. Если главным является рассеяние на тепловых колебаниях решетки, то с понижением температуры $\overline{T}$ возрастает, а средняя тепловая энергия $E_{кр}$ уменьшается. Поэтому критическая напряженность поля при охлаждении полупроводника будет достаточно резко убывать. Например, в чистом германии при $T = 77$ K отклонения от закона Ома проявляются уже при напряженности поля $2 \cdot 10^4$ В/м.

На рис. 4.27 показаны зависимости скорости дрейфа v от напряженности поля E, измеренные при комнатной температуре $T = 300$ K, для ряда полупроводниковых материалов. Как видно из рис. 4.27, в кремнии и германии скорость дрейфа v достигает насыщения, т.е. перестает зависеть от E. При этом скорость насыщения v_s в кремнии близка к значению 10^5 м/с, а в германии она несколько меньше. В GaAs наблюдается довольно протяженный участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (при $E > 3 \cdot 10^5$ В/м). Его появление обусловлено особенностями строения зоны проводимости этого материала (см. далее). В более сильных электрических полях в арсениде галлия также проявляется эффект дрейфового насыщения. Твердые растворы GaInAs даже по сравнению с GaAs характеризуются более широким диапазоном изменения v и поэтому обладают более широкими возможностями для создания быстродействующих приборов.

Насыщение скорости дрейфа сопровождается насыщением плотности тока, пропускаемого через образец. Результатом насыщения является нелинейность вольт-амперной характеристики полупроводника.

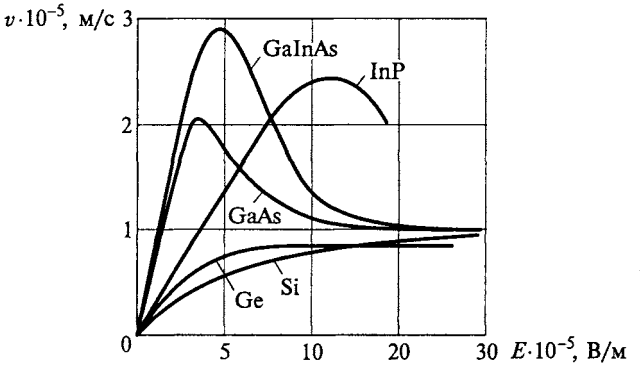


Рис. 4.27. Изменение скорости дрейфа электронов в сильных электрических полях в различных полупроводниках при $T = 300$ K

На практике, однако, далеко не всегда удается наблюдать уменьшение проводимости полупроводников в сильном электрическом поле вследствие снижения подвижности носителей заряда. Это объясняется тем, что в большинстве случаев возрастание напряженности поля приводит к значительному увеличению концентрации носителей заряда.

Влияние напряженности поля на концентрацию носителей заряда. При напряженности электрического поля более 10^6 В/м в полупроводнике начинают появляться избыточные носители заряда и удельная проводимость его возрастает. Различают несколько механизмов увеличения концентрации носителей.

Термоэлектронная ионизация. Внешнее электрическое поле изменяет вид потенциальных барьеров между атомами кристаллической решетки. Если внешнее поле отсутствует, то в кристалле между атомами действует периодическое поле, вид которого для одной ячейки показан пунктирной гиперболической кривой на рис. 4.28. Под действием сильного поля несколько уменьшается высота потенциального барьера для электронов в направлении, противоположном направлению поля. Если рассматриваемый барьер относится к примесному атому, например донору, то уменьшение энергии ионизации на величину $\delta Э$ приведет к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости:

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_д}{2}} \exp\left(-\frac{Э_д - \delta Э}{2kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{\delta Э}{2kT}\right).$$

Незначительные изменения $\delta Э$ вызывают существенные изменения концентрации носителей заряда.

Рассмотренный эффект проявляется при напряженностях поля около 10^6 В/м и лишь в том температурном диапазоне, в котором еще не все атомы примесей ионизированы за счет термического возбуждения. Его теория впервые была развита Я. И. Френкелем.

Ударная ионизация. Свободный электрон, ускоряясь под действием большой напряженности электрического поля на длине свободного пробега, может накопить энергию, достаточную для ионизации примеси или собственного атома полупроводника. Ионизацию могут вызвать и дырки, так как движение дырок является лишь способом описания движения совокупности электронов валентной зоны. Ударная ионизация сопровождается

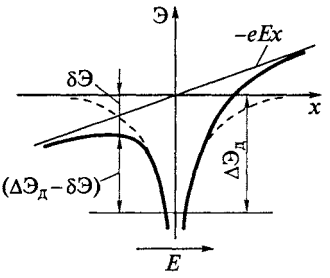


Рис. 4.28. Схема, поясняющая механизм термоэлектронной ионизации

размножением носителей заряда, поскольку вновь рождаемые электроны и дырки тоже ускоряются полем.

Уравновешивание процессов возбуждения и рекомбинации приводит к установлению некоторой стационарной повышенной концентрации носителей заряда, возрастающей с увеличением напряженности электрического поля.

Способность носителя заряда образовывать электронно-дырочные пары характеризуется *коэффициентом ударной ионизации*, который определяется как число электронно-дырочных пар, образуемых носителем заряда на единице пути. Коэффициенты ударной ионизации не одинаковы для электронов и дырок и зависят от напряженности электрического поля, от температуры и природы материала. Например, в кремнии при комнатной температуре $T = 300$ К и напряженности поля $E = 5 \cdot 10^7$ В/м коэффициенты ионизации для электронов и дырок очень близки друг другу и составляют около 10^7 м$^{-1}$. С понижением температуры их значение возрастает, так как увеличивается средняя длина свободного пробега электронов.

Явление ударной ионизации лежит в основе принципа действия ряда полупроводниковых приборов (стабилитроны, лавинно-пролетные диоды, лавинные фотодиоды), а также обусловливает лавинный пробой диодов и коллекторного перехода транзисторов.

Туннельный эффект (электростатическая ионизация). Сильному электрическому полю в полупроводнике соответствует большой наклон энергетических зон (рис. 4.29). В этих условиях электроны могут проходить сквозь узкий потенциальный барьер (толщиной Δx) без изменения своей энергии: туннелировать благодаря своим квантово-механическим свойствам. Явление туннелирования до некоторой степени аналогично холодной эмиссии электронов из металлов.

Напряженности электрического поля, при которых проявляется туннельный эффект, различны для разных материалов, так как толщина потенциального барьера Δx зависит от ширины запрещенной зоны. Оценки показывают, что при $\Delta Э = 1{,}0$ эВ процесс

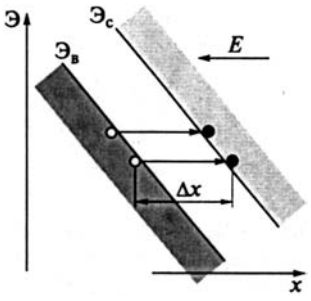


Рис. 4.29. Туннелирование электронов из валентной зоны в зону проводимости под действием сильного поля

электростатической ионизации интенсивно развивается начиная с $E \approx 10^9$ В/м. Создать такие поля в однородном полупроводнике чрезвычайно трудно. Однако туннельный эффект без труда можно наблюдать в $p-n$-переходах, сформированных при сильном легировании обеих областей.

Необходимо отметить, что по аналогичному механизму могут туннелировать и электроны с примесных уровней, расположенных в запрещенной зоне, причем для этого требуются меньшие напряженности поля.

Из изложенного ясно, что вследствие многообразия явлений, возникающих в сильных полях и приводящих к изменению как подвижности, так и концентрации носителей заряда, зависимость проводимости от напряженности поля может быть очень сложной и неодинаковой для разных материалов и разных условий их использования.

Эффект Ганна. К эффектам сильного поля, обусловленным изменением подвижности носителей заряда, относится также эффект Ганна, открытый в 1963 г. Сущность его заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического тока при воздействии на полупроводник постоянного электрического поля высокой напряженности. Впервые эффект Ганна наблюдался на образцах из арсенида галлия GaAs и фосфида индия InP с электропроводностью n-типа. Пороговая напряженность поля для GaAs составляет 0,32 МВ/м, а для InP — около 1,0 МВ/м.

Для объяснения эффекта Ганна необходимо учесть особенности зонной структуры рассматриваемых полупроводников. Напомним, что под зонной структурой понимается зависимость энергии электронов от волнового вектора **k** (см. подразд. 4.6). Эти зави-

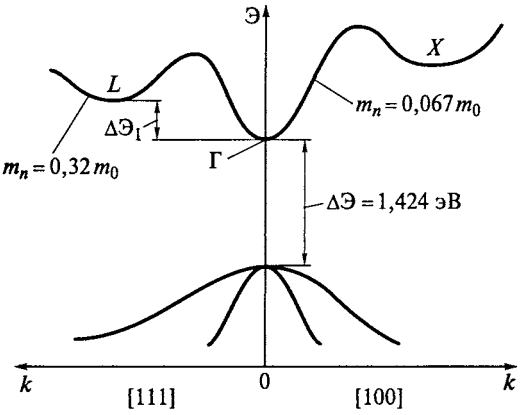


Рис. 4.30. Упрощенная зонная структура кристаллов арсенида галлия:
Г — центр зоны Бриллюэна; X и L — границы зоны Бриллюэна в направлениях [100] и [111] соответственно

симости имеют анизотропный характер. И фосфид индия, и арсенид галлия относятся к числу прямозонных полупроводников. Зонная структура арсенида галлия схематично показана на рис. 4.30. В зоне проводимости помимо основного минимума Г (центра зоны Бриллюэна), расположенного при $k = 0$, наблюдаются несколько энергетических долин X и L в кристаллографических направлениях [100] и [111] соответственно. По шкале энергии ближайшей к основному минимуму оказывается боковая долина L, находящаяся в L-точке k-пространства, т. е. в направлении [111]. Она отделена от дна зоны проводимости энергетическим зазором $\Delta Э_1 \approx 0{,}28$ эВ. В фосфиде индия, имеющем сходную зонную структуру, этот зазор составляет почти 0,7 эВ.

В центральном минимуме при $k = 0$ электроны обладают существенно меньшей эффективной массой и значительно большей подвижностью, нежели в выше расположенных боковых долинах. При воздействии слабого поля электроны заселяют нижнюю долину, поскольку их дрейфовые скорости и квазиимпульсы малы. В сильных электрических полях, превышающих некоторое пороговое значение, большинство электронов приобретают добавочную энергию, большую чем $\Delta Э_1$, и переходят в боковую долину. Такой переход сопровождается уменьшением подвижности носителей заряда, а поскольку плотность тока пропорциональна подвижности, то на вольт-амперной характеристике (рис. 4.31) появляется участок отрицательной дифференциальной проводимости (участок AB). Наличие этого участка и обусловливает генерацию высокочастотных электромагнитных колебаний.

Из-за неоднородности образца пороговая напряженность поля, при которой происходит переход электронов из нижнего минимума в верхний, достигается не по всему объему полупроводника, а в локальной области с повышенным сопротивлением. В результате в области неоднородности образуется зона «тяжелых»

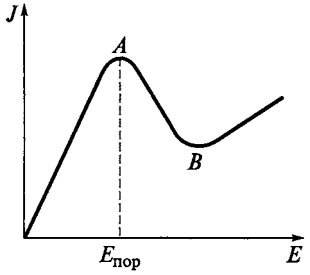


Рис. 4.31. Зависимость плотности тока через полупроводник с многодолинной структурой зоны проводимости от напряженности поля

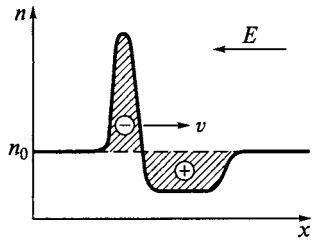


Рис. 4.32. Распределение электронов в окрестности электрического домена

электронов, которая под действием электрического поля начинает перемещаться к аноду. Справа и слева от этой зоны движутся «легкие» электроны, обладающие большей дрейфовой скоростью. За счет ухода быстрых электронов вблизи пакета медленно движущихся электронов со стороны анода образуется дефицит отрицательного заряда. Наоборот, со стороны катода вблизи этого пакета возникает избыток отрицательного заряда, поскольку «легкие» электроны нагоняют «тяжелые» в своем движении к аноду. В результате перераспределения электронов в межэлектродном пространстве формируется слой объемного заряда, который принято называть *электрическим доменом* (рис. 4.32).

Форма домена зависит от концентрации легирующей примеси. Время движения домена от места его зарождения до анода определяет период колебаний. При изготовлении электродов преднамеренно создают неоднородность в области катода, благодаря чему зарождение домена происходит в одном и том же месте.

Когда домен достигает анода, он разрушается, ток во внешней цепи возрастает, а электрическое поле перераспределяется так, что образуется новый домен. Скорость движения домена не зависит от напряженности внешнего поля и равна дрейфовой скорости насыщения (в GaAs $v_s \approx 10^5$ м/с). Отсюда следует, что частота генерации задается толщиной образца. Например, при толщине кристаллов арсенида галлия $h = 100$ мкм частота колебаний составляет примерно 1 ГГц при пороговом напряжении в несколько десятков вольт. Величина порогового поля в многодолинных полупроводниках определяется зазором $\Delta Э_1$.

Типичная концентрация донорных примесей составляет $10^{20}...10^{22}$ м$^{-3}$, а толщина полупроводниковых пластин — от нескольких микрометров до сотен микрометров. КПД пролетного режима максимален, когда произведение $nh \approx 10^{16}$ м$^{-2}$. На основе эффекта Ганна разработаны приборы, генерирующие в диапазоне частот до сотен гигагерц. При этом мощность в непрерывном режиме генерации составляет от нескольких милливатт до нескольких ватт с КПД на уровне 15...20 %. В импульсном режиме выходная мощность может достигать нескольких киловатт.

Контрольные вопросы

1. Что такое собственный полупроводник? Какими свойствами он обладает? Может ли примесный полупроводник обладать собственной электропроводностью?

2. Какие примеси в ковалентных полупроводниках являются донорами, а какие — акцепторами?

3. Как определить ширину запрещенной зоны полупроводника по температурной зависимости концентрации носителей заряда?

4. Каким соотношением связаны между собой равновесные концентрации электронов и дырок в невырожденном полупроводнике?

5. Постройте и объясните температурные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике при различных степенях легирования.

6. Почему энергия ионизации примесей уменьшается при увеличении степени легирования полупроводника?

7. Какие основные механизмы рассеяния носителей заряда ограничивают их подвижность в ковалентных полупроводниках?

8. Как влияет концентрация примесей на величину и положение максимума в температурной зависимости подвижности носителей заряда?

9. Может ли проводимость полупроводников уменьшаться при повышении температуры?

10. В чем состоит различие рекомбинационных ловушек и ловушек захвата?

11. От каких факторов зависят время жизни и диффузионная длина неравновесных носителей заряда?

12. Назовите основные механизмы поглощения света в полупроводниках. Какие из них являются фотоактивными?

13. Как влияет время жизни неравновесных носителей заряда на фотопроводимость полупроводников?

14. Какие причины обусловливают нелинейное изменение фотопроводимости в зависимости от интенсивности облучения?

15. Объясните появление максимума в спектре собственной фотопроводимости полупроводников. Какие факторы определяют высоту и ширину этого спектрального максимума?

16. Назовите основные способы возбуждения люминесценции полупроводниковых кристаллов.

17. Поясните механизм инжекционной и предпробойной электролюминесценции кристаллов.

18. Какие физические факторы обусловливают нарушения закона Ома в полупроводниках при воздействии на них сильного электрического поля?

19. Поясните сущность явления электростатической ионизации атомов в полупроводнике. Какие напряженности поля необходимы для наблюдения этого явления?

20. В каких полупроводниках можно наблюдать эффект Ганна? Поясните физическую природу этого эффекта.

Глава 5

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс материалов. В него входят сотни самых разнообразных веществ: как элементов, так и химических соединений. Полупроводниковыми свойствами могут обладать как неорганические, так и органические вещества, кристаллические и аморфные, твердые и жидкие, немагнитные и магнитные. Несмотря на существенные различия в строении и химическом составе материалы этого класса роднит одно замечательное качество — способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших внешних энергетических воздействий.

Одна из возможных схем классификации полупроводниковых материалов приведена на рис. 5.1.

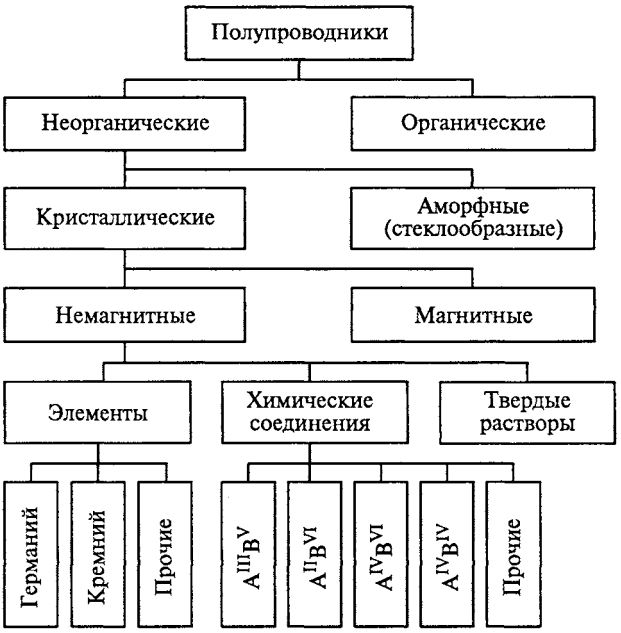


Рис. 5.1. Классификация полупроводниковых материалов по составу и свойствам

Основу современной электроники составляют неорганические кристаллические полупроводники. Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов, находящихся в средней части Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Значения ширины запрещенной зоны элементарных полупроводников указаны в табл. 5.1. Расположив элементы в порядке их следования в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, можно выявить некоторые закономерности в изменении ширины запрещенной зоны: она возрастает при переходе от элемента к элементу слева направо, но уменьшается в каждой группе при движении сверху вниз. Значения $\Delta Э$ хорошо коррелируют с температурой плавления материалов, поскольку обе эти величины определяются энергией связи атомов в кристаллической решетке.

Из табл. 5.1 видно, что полупроводниковыми свойствами обладают и некоторые модификации олова и углерода. Последний существует в двух аллотропных формах: алмаз и графит. Графит по электрическим свойствам близок к проводникам ($\Delta Э < 0{,}1$ эВ), а чистые алмазы являются диэлектриками. Однако искусственные алмазы под влиянием вводимых примесей приобретают свойства полупроводников.

Олово в нормальных условиях является хорошим проводником (белое олово, или β-модификация), но при температуре ниже 13,2 °С оно переходит в полупроводниковую α-модификацию (серое олово), обладающую структурой алмаза.

Среди всех элементарных веществ достойное место в полупроводниковой технике занимают лишь кремний и германий. Вместе с тем элементы, указанные в табл. 5.1, весьма широко используются в качестве легирующих примесей и компонентов полупроводниковых соединений.

Таблица 5.1

Ширина запрещенной зоны элементарных полупроводников (при 300 К)

Элемент	$\Delta Э$, эВ	Элемент	$\Delta Э$, эВ
Бор	1,58	Мышьяк	1,2
Алмаз	5,3	Сурьма	0,12
Кремний	1,12	Сера	2,4
Германий	0,665	Селен	1,8
Олово (α-Sn)	0,08	Теллур	0,36
Фосфор (красный)	1,5	Йод	1,25

Полупроводниковые неорганические соединения могут состоять из двух, трех и большего числа элементов. В качестве примера таких соединений можно привести InSb, Bi_2Te_3, $ZnSiAs_2$, $CuGe_2P_3$. Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетке алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название *алмазоподобных полупроводников*. Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{IV}$, которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники.

Большинство алмазоподобных полупроводников с родственными свойствами образуют между собой изовалентные твердые растворы. В твердых растворах путем изменения состава можно плавно и в достаточно широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используются как монокристаллические, так и поликристаллические материалы. Монокристаллические представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются математическому моделированию, и они обеспечивают бóльшую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. Аморфные полупроводники относятся к классу неупорядоченных систем. По способу получения их принято подразделять на две группы.

Первую группу составляют аморфные полупроводники с ковалентными связями, причем это могут быть как элементарные вещества (аморфные кремний, германий, теллур, селен и др.), так и простейшие бинарные композиции (например, SiC, GaAs, CdS и т. п.). Как правило, их получают путем неравновесной конденсации из газовой фазы. Безусловным лидером среди этой группы материалов является гидрогенизированный аморфный кремний, интерес к которому обусловлен прежде всего возможностями создания на его основе самых дешевых фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии (солнечных батарей).

Вторую группу представляют стеклообразные полупроводники, получаемые переохлаждением расплава. Их подразделяют на

халькогенидные и оксидные материалы. Халькогенидные стекла синтезируют сплавлением халькогенов с элементами III, IV и V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (например, $As_{40}S_{60}$, GeS_2, Tl_2Se и др.). Оксидные полупроводниковые стекла имеют сложный многоэлементный состав, который можно выразить обобщенной формулой вида $V_2O_5—P_2O_5—MeO_x$, где Ме — металл I...IV групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Полупроводниковые стекла обладают рядом интересных свойств, определяющих их практическое применение. В частности, они могут переходить из высокоомного состояния в низкоомное под влиянием электрического поля (эффект электрического переключения), что позволяет использовать их в качестве пороговых переключателей и элементов памяти. Халькогенидные стекла обладают хорошей прозрачностью для ИК-излучения, обладают внутренним фотоэффектом. Поэтому их применяют как фоточувствительную среду для оптической записи информации и как материал для световодов и мишеней видиконов (телевизионный передающий электронно-лучевой прибор). Оксидные стеклообразные полупроводники используются при создании датчиков температуры и давления.

В механизме электропроводности аморфных неорганических и кристаллических органических полупроводников выявлен ряд общих закономерностей. Интерес к органическим полупроводникам отчасти вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготовлять рабочие элементы в виде гибких лент и волокон. В противоположность аморфным полупроводникам многие органические полупроводники имеют слоистую структуру. Наиболее исследованными органическими полупроводниками являются ароматические углеводороды, такие как нафталин, антрацен, тетрацен и др. Они представляют собой производные бензола и могут быть получены в виде монокристаллов, которые отличаются низкой симметрией.

5.2. КРЕМНИЙ

Общие сведения. По совокупности электрофизических свойств, отработанности технологических процессов, числу и номенклатуре выпускаемых приборов кремний занимает доминирующее положение среди всех полупроводниковых материалов. Среди главных факторов, определяющих исключительное место кремния в электронной технике, следует выделить следующие:

- широкая распространенность кремния в природе, доступность и дешевизна исходного сырья;
- высокая химическая стабильность;

• достаточно широкая запрещенная зона и высокая температура плавления;

• высокая технологичность материала, возможность его получения как в виде крупных монокристаллов, так и в виде тонких эпитаксиальных слоев совершенной структуры и высокой чистоты;

• легкость инверсии типа электропроводности;

• высокая растворимость легирующих примесей как донорного, так и акцепторного типов;

• отсутствие токсичности самого кремния и большинства химических соединений с ним;

• сравнительно высокая подвижность носителей заряда;

• относительно высокая теплопроводность, превышающая теплопроводность многих металлов;

• наличие стабильного, плотного собственного оксида, обладающего пассививирующими, маскирующими и защитными свойствами.

Ни один из других полупроводниковых материалов не обладает столь ценным сочетанием свойств.

В свободном состоянии кремний в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен известным шведским химиком Й. Я. Берцелиусом еще в 1824 г., однако как материал полупроводниковой электроники оказался востребованным лишь во второй половине XX в. после разработки эффективных методов его очистки.

Содержание кремния в земной коре составляет 29,5 % (по массе). По распространенности в природе он занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является диоксид SiO_2 (кремнезем). Свободный диоксид кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9 %. Именно такой песок и служит исходным сырьем при получении полупроводникового кремния.

Физико-химические и электрические свойства. Кремний кристаллизуется в структуре алмаза, элементарная ячейка которой содержит восемь атомов (см. рис. 1.7). Кристаллическую решетку типа решетки алмаза можно рассматривать как наложение двух кубических гранецентрированных решеток, сдвинутых друг относительно друга в направлении большой диагонали куба на четверть ее длины. Каждый атом находится в тетраэдрическом окружении четырех ближайших соседей, с которыми взаимодействует sp^3-гибридными связями.

Кремний относится к полупроводникам с непрямой структурой энергетических зон, причем главный минимум зоны прово-

димости располагается в каждом из кристаллографических направлений семейства <100>. Таких эквивалентных направлений шесть. Соответственно при расчете эффективной плотности состояний зоны проводимости N_c необходимо учитывать вклад от каждой из шести долин. Отсутствие прямой зонной структуры является одним из немногих недостатков кремния, поскольку в этом случае исключается возможность создания эффективных источников рекомбинационного излучения, т. е. излучающих диодов и лазеров.

На рис. 5.2 показано изменение ширины запрещенной зоны кремния в зависимости от температуры. Выше 250 К справедливо линейное приближение, эВ,

$$\Delta Э = 1{,}205 - 2{,}84 \cdot 10^{-4}\, T. \qquad (5.1)$$

Экстраполированное значение $\Delta Э_0 = 1{,}205$ эВ не следует отождествлять с шириной запрещенной зоны при абсолютном нуле, поскольку при низких температурах нарушается линейность зависимости $\Delta Э(T)$. В этой связи необходимо отметить, что ширина запрещенной зоны определяет наклон температурной зависимости собственной концентрации носителей заряда в координатах $\ln n_i = f(1/T)$ (см. формулу (4.6)). Требуется, однако, уточнить, к какой температуре относится характеристическое значение $\Delta Э$. После подстановки формулы (5.1) в формулу (4.8) легко прийти к выводу о том, тангенс угла наклона зависимостей, представленных на рис. 4.2, характеризует не истинную ширину запрещенной зоны полупроводника, а ее эффективное значение $\Delta Э_0$, получаемое экстраполяцией линейного соотношения (5.1) к температуре $T = 0$ К.

В нормальных условиях порогу собственного оптического поглощения соответствует длина волны 1,1 мкм.

Основные физические параметры кремния приведены в табл. Приложения 2. По уточненным данным его собственное удельное сопротивление при комнатной температуре составляет 3,16 кОм · м, причем в чистом материале подвижность электронов примерно в три раза превышает подвижность дырок. Однако при повышении температуры это соотношение не остается неизменным. Для достижения собственной электропроводности в нормальных условиях содержание остаточных примесей в кремнии не должно превышать 10^{16} м$^{-3}$. Пока даже самые совершенные методы очистки по-

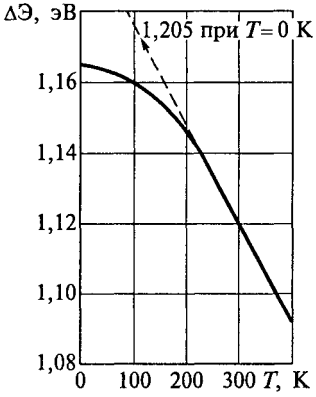


Рис. 5.2. Зависимость ширины запрещенной зоны кремния от температуры

лупроводников не позволяют добиться столь высокой степени чистоты.

Для изготовления полупроводниковых приборов, элементов и структур применяется материал с определенными добавками электрически активных примесей. В качестве доноров и акцепторов обычно используются соответственно элементы V и III групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Эти примеси отличаются способностью образовывать прочные ковалентные связи с основными атомами кристаллической решетки кремния. Им соответствуют мелкие уровни в запрещенной зоне с энергией ионизации, близкой к 0,05 эВ. Оценки с помощью формулы (4.18) показывают, что даже при достаточно высокой степени легирования (порядка 10^{24} м$^{-3}$) мелкие доноры и акцепторы в кремнии практически полностью ионизированы при температуре выше 250 К. Поэтому в нормальных условиях концентрация носителей заряда в некомпенсированном полупроводнике равна концентрации примеси.

Более сложным поведением отличаются примеси элементов I, II, VI, VII групп и VIIIA подгруппы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. При вхождении в кристаллическую решетку кремния атомы многих из этих элементов проявляют свойства многозарядовых центров, т.е. могут отдавать или принимать на себя более одного электрона. Возможность появления таких состояний обусловлена значительными различиями в валентностях атомов примесей и основы. Как правило, в этих случаях примесным состояниям отвечает несколько глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника. Например, примесные атомы меди создают в кремнии три акцепторных уровня с энергиями ионизации 0,24, 0,40 и 0,53 эВ, а при вхождении атомов железа образуется три донорных уровня с глубиной залегания относительно «дна» зоны проводимости 0,14, 0,51 и 0,72 эВ.

Примеси, создающие глубокие уровни, относительно слабо влияют на электропроводность материала, однако они сильно ограничивают время жизни неравновесных носителей заряда, а следовательно, могут играть важную роль в процессах рекомбинации и фотопроводимости.

Все иновалентные примеси, используемые для легирования кремния, образуют с ним твердые растворы с весьма ограниченной растворимостью (доли атомного процента). Характер температурных зависимостей растворимости примесных компонентов иллюстрирует рис. 5.3. Все кривые подобны и показывают, что максимальной растворимости соответствуют температуры 1 200... 1 300 °С. Такой вид растворимости, когда максимум ее соответствует температуре, превышающей температуру эвтектических превращений, называют *ретроградной растворимостью.* Ретроградная растворимость характерна для полупроводниковых фаз и редко встречается в металлических твердых растворах.

Уменьшение растворимости с понижением температуры может привести в случае сильного легирования к образованию пересыщенного твердого раствора и его последующему распаду с выделением избыточно растворенного вещества в виде микровключений новой фазы. Распад начинается с перехода части атомов примеси из узлов в междоузлия, т.е. в электрически неактивное состояние, и продолжается путем конденсации междоузельных атомов в примесные кластеры. Из рис. 5.3 видно, что чем меньше концентрация растворяемой примеси N, тем сильнее проявляется ретроградный характер растворимости. Предельное содержание примесного компонента в твердом растворе зависит от степени соответствия ковалентных радиусов и валентностей атомов взаимозамещаемых элементов. Из-за сильного различия валентностей по сравнению с кремнием растворимость примесей, образующих глубокие уровни, существенно меньше растворимости простых (т.е. однозарядных) доноров и акцепторов. Среди простых доноров мышьяк и фосфор имеют ковалентные радиусы, наиболее близкие к радиусам атомов кремния. Поэтому при вхождении этих примесей в кристалл энергия упругих искажений решетки оказывается минимальной, что и обусловливает их повышенную растворимость.

Практический интерес представляет собой зависимость удельного сопротивления полупроводника от концентрации примесных атомов (доноров или акцепторов). Такие зависимости для кремния и германия с разным типом электропроводности приведены на рис. 5.4. Они используются при расчетах количества легирующей примеси, необходимого для поучения монокристалла с требуемым удельным сопротивлением. Ввиду того что при комнатной температуре мелкие доноры и акцепторы полностью ионизи-

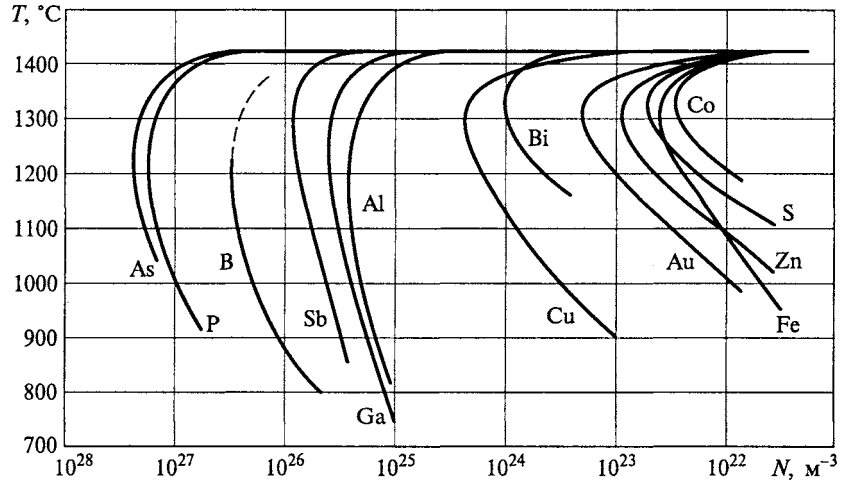


Рис. 5.3. Температурные зависимости растворимости примесей в кремнии

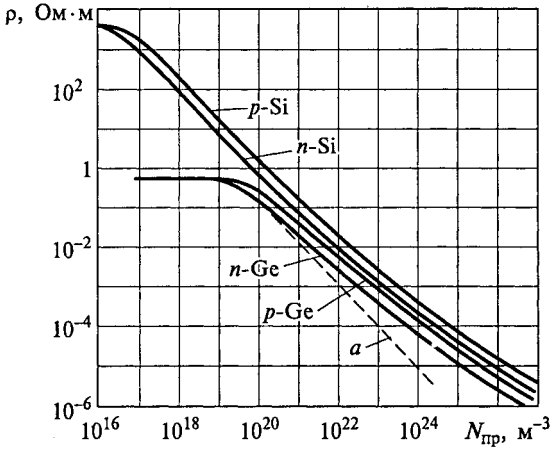


Рис. 5.4. Зависимость удельного сопротивления кремния и германия от концентрации примеси при температуре 20 °С:

а — $N_{пр} < 10^{-21}$ м$^{-3}$

рованы, для удельного сопротивления в области примесной электропроводности справедливо выражение $\rho = 1/(eN_{пр}\mu)$, где $N_{пр}$ — концентрация примесных атомов (доноров или акцепторов).

Концентрационные зависимости подвижности электронов и дырок, полученные экспериментальным путем, показаны на рис. 5.5. Если концентрация примесных атомов превышает 10^{22} м$^{-3}$, то рассеяние на ионизированных примесях начинает играть существенную роль даже при комнатной температуре. При одинаковой степени легирования подвижность дырок в материале *p*-типа всегда меньше подвижности электронов в кристаллах *n*-типа. Поэтому зависимость удельного сопротивления от концентрации легирующих примесей для полупроводников *p*-типа проходит выше, чем аналогичная зависимость для кристаллов *n*-типа.

Низкая подвижность носителей заряда при сильном легировании и ограниченная растворимость примесей затрудняют получе-

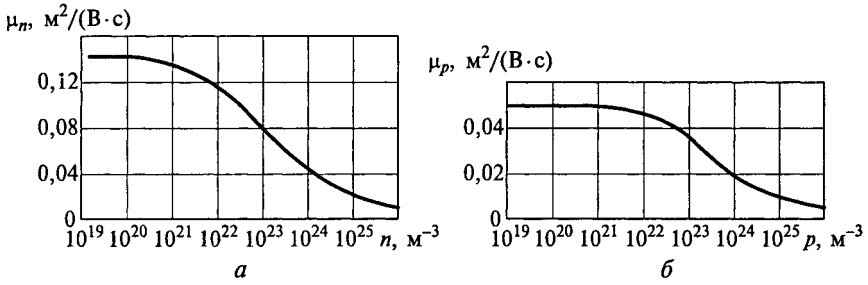


Рис. 5.5. Зависимость подвижности носителей заряда в кремнии от концентрации электронов (*а*) и дырок (*б*) при температуре 20 °С

ние монокристаллов кремния с удельным сопротивлением менее 10^{-5} Ом · м. При содержании примесных атомов более 10^{25} м$^{-3}$ в полупроводнике возможно образование различных комплексов и микровыделений второй фазы, что сопровождается изменением электрической активности примесей. Это выражается в несоответствии концентрации носителей заряда содержанию введенных доноров или акцепторов.

В планарной технологии кремниевых приборов одним из основных методов легирования полупроводниковых пластин и создания $p-n$-переходов с заданной геометрией является диффузия электрически активных примесей. Для управления профилем распределения примеси по глубине пластины надо знать коэффициент диффузии D легирующего элемента, который и определяет скорость массопереноса. Численное значение коэффициентов диффузии в твердой фазе сильно зависит от температуры. На рис. 5.6 представлены данные о коэффициентах диффузии в кремнии наиболее распространенных легирующих и сопутствующих примесей. Легко заметить, что скорость диффузии мелких доноров и акцепторов на 5...8 порядков ниже скорости диффузии примесей, со-

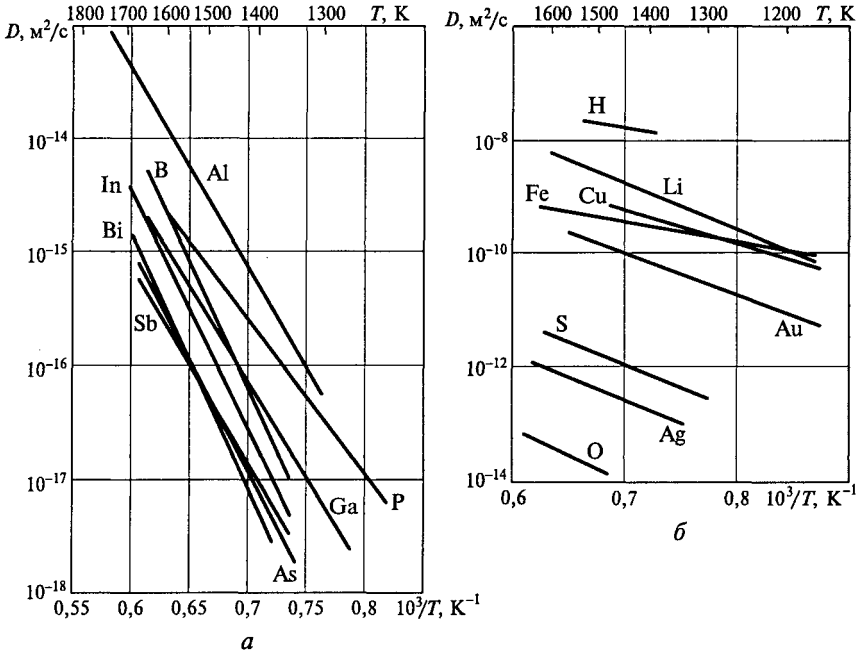


Рис. 5.6. Температурные зависимости коэффициентов диффузии D примесей в кремнии:

а — медленно диффундирующие примеси; *б* — быстро диффундирующие примеси

здающих глубокие уровни в запрещенной зоне. Ускоренная диффузия некоторых неконтролируемых примесей, таких как медь, может приводить к необратимым изменениям характеристик полупроводниковых приборов в процессе их эксплуатации.

Существует определенная взаимосвязь между коэффициентами диффузии примесей и их растворимостью в твердой фазе: чем больше растворимость (чем шире область существования твердого раствора полупроводник—примесь), тем меньше коэффициент диффузии. Физическая сущность такой корреляции вытекает из кинетики теплового движения дефектов в кристаллах. Чем менее устойчиво состояние, тем выше скорость диффузии. В случае высокой растворимости примесные атомы проникают в кристаллическую решетку в основном по вакансиям. Если же атомы растворяемого элемента не могут замещать узлы решетки или не могут удержаться там вследствие слабой химической связи, то диффузия проходит по междоузлиям. Этот механизм характеризуется большой скоростью миграции атомов. В то же время в междоузельном пространстве может разместиться небольшое число атомов, что обусловливает малую растворимость.

Поскольку полезные примеси III и V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, специально вводимые в полупроводник для придания ему необходимых электрических свойств, диффундируют очень медленно, а некоторые нежелательные примеси (особенно медь, железо, щелочные металлы) диффундируют быстро, то при термообработке требуется тщательная защита поверхности полупроводниковых структур от возможных источников загрязнения.

Вследствие низких коэффициентов диффузии основных легирующих примесей диффузионное легирование кремния обычно проводят при достаточно высоких температурах (1 100... 1 350 °С) в течение длительного времени. При диффузионном легировании возникают трудности в получении тонких легированных слоев (доли микрометра) и резких p—n-переходов. Следует отметить, что в кремнии все мелкие доноры, за исключением фосфора, диффундируют значительно медленнее мелких акцепторов.

Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10 %) и скачкообразным уменьшением удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное сопротивление порядка 10^{-4} Ом · м и ведет себя подобно жидким металлам, т. е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда. Благодаря малому сопротивлению расплава облегчается индукционный разогрев материала при проведении процесса зонной плавки.

Обладая достаточно высокой температурой плавления (1 414 °С), кремний химически очень активен в расплавленном состоянии.

Поэтому возникают трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее распространенные термостойкие материалы — кварц и графит, из которых обычно изготовляют лодочки и тигли, при высоких температурах взаимодействуют с кремнием. В результате реакции кремния с углеродом образуется карбид кремния SiC — очень устойчивое химическое соединение с полупроводниковыми свойствами.

В нормальных условиях, т. е. при комнатной температуре, кристаллический кремний в химическом отношении является достаточно инертным веществом. Он не растворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах.

Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900 °С. Выше этой температуры он начинает интенсивно окисляться с образованием диоксида SiO_2. При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах 1 100... 1 300 °С способен непосредственно соединяться с азотом с образованием нитрида Si_3N_4. Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения — силициды.

Получение кремния. Исходным сырьем при получении кремния является природный диоксид SiO_2 (кремнезем), из которого кремний восстанавливают углеродосодержащим материалом в электрических печах при температуре около 2 000 °С:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

Технический кремний представляет собой мелкокристаллический спек, содержащий около 1 % примесей.

Технология получения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции:

1) превращение технического кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено;

2) очистка соединения физическими и химическими методами;

3) восстановление соединения с выделением чистого кремния;

4) окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

В полупроводниковом производстве наибольшее распространение получил метод водородного восстановления трихлорсилана $SiHCl_3$. Последний получают обработкой измельченного технического кремния сухим хлористым водородом при температуре 300... 400 °С:

$$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2$$

Трихлорсилан представляет собой жидкость с температурой кипения 32 °С.

Поэтому он легко очищается методами экстракции, адсорбции и ректификации.

Процесс водородного восстановления кремния осуществляется по схеме, изображенной на рис. 5.7. Пар очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на специальных токопроводах расположены тонкие стержни-затравки из чистого кремния. Эти стержни нагреваются при пропускании по ним электрического тока до температуры 1 200... 1 300 °С. Осаждение выделяющегося кремния на затравках позволяет получать поликристаллические стержни необходимого диаметра с содержанием остаточных примесей на уровне 10^{-7}... 10^{-9} %. Альтернативный вариант получения чистого поликристаллического продукта связан с термическим разложением моносилана SiH_4 высокой чистоты. При этом общая схема процесса остается без изменений.

Выращивание монокристаллов. Крупные объемные монокристаллы кремния выращивают методами вытягивания из расплава и бестигельной зонной плавки. Метод вытягивания монокристалла из расплава на ориентированную затравку получил широкую известность как *метод Чохральского*. Его используют для выращивания монокристаллов самых различных веществ, не только полупроводниковых. Благодаря свободной направленной кристаллизации этот метод обеспечивает наиболее высокое структурное со-

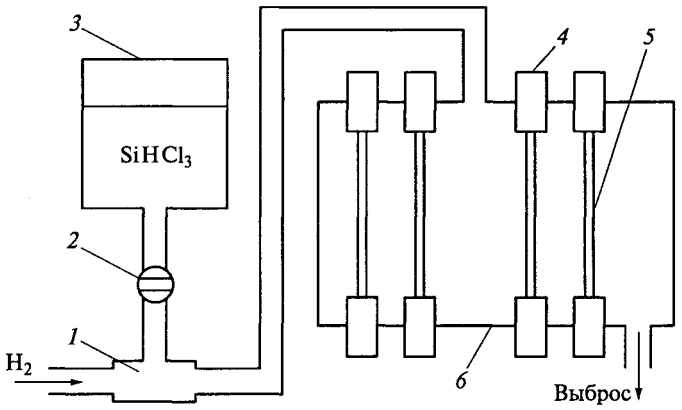


Рис. 5.7. Схема процесса получения поликристаллических слитков кремния водородным восстановлением трихлорсилана:

1 — испаритель-смеситель; *2* — дозатор; *3* — емкость с чистым трихлорсиланом; *4* — водоохлаждаемый токопровод; *5* — кремниевые стержни-затравки; *6* — камера восстановления

вершенство получаемых слитков. Более 70 % монокристаллического кремния производят по методу Чохральского.

Основные узлы установки, предназначенной для вытягивания кристаллов из расплава, схематично показаны на рис. 5.8. Рабочим объемом служит герметичная водоохлаждаемая стальная камера, внутри которой создается вакуум порядка 10^{-4} Па или защитная газовая среда. Поликристаллический кремний, прошедший предварительную очистку, помещают в тигель из оптического кварцевого стекла. Разогрев тигля осуществляется индукционным путем или с помощью резистивных графитовых нагревателей. Последние имеют форму разрезного тонкостенного цилиндра. Система графитовых экранов обеспечивает заданное распределение температуры в зоне кристаллизации. Чтобы избежать деформации тигля, вызываемой размягчением кварцевого стекла, его помещают в графитовый стакан, который одновременно способствует выравниванию теплового поля.

После опускания штока и подплавления затравки производят разращивание кристалла до требуемого диаметра. Выращивание цилиндрической части кристалла осуществляют в автоматическом режиме со скоростью 1 ... 2 мм/мин. Легирующие примеси в строго контролируемых количествах вводят непосредственно в расплав. Вращение кристалла и тигля создает режим вынужденной кон-

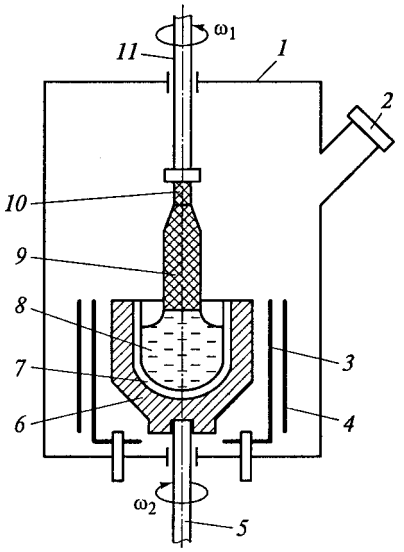


Рис. 5.8. Схема установки для вытягивания монокристаллов из расплава:

1 — рабочая камера; *2* — смотровое окно; *3* — резистивный нагреватель или высокочастотный индуктор; *4* — тепловые экраны; *5* — шток вращателя тигля; *6* — графитовый тигель; *7* — кварцевый вкладыш; *8* — расплав; *9* — растущий монокристалл; *10* — затравка; *11* — шток держателя затравки

векции, обеспечивающей равномерное распределение примеси по всему объему жидкой фазы.

Для легирования наиболее часто используются фосфор и бор, обладающие высокой растворимостью в кремнии. Такие кристаллы электронного и дырочного типов маркируются символами КЭФ и КДБ соответственно. Как правило, метод Чохральского применяется для выращивания монокристаллов с относительно невысоким удельным сопротивлением (менее 2,5 Ом · м). Промышленные установки позволяют вытягивать монокристаллы диаметром свыше 200 мм и длиной до 1,5 м с широким диапазоном номиналов удельного сопротивления. Получение кристаллов большого диаметра очень важно при создании больших и сверхбольших интегральных схем. В технологии кремниевых интегральных схем эти монокристаллы в основном используются в качестве подложек для последующего осаждения на них эпитаксиальных слоев.

Главным недостатком метода Чохральского является загрязнение кристаллов кислородом. Источником кислорода служит кварцевый тигель, который взаимодействует с расплавом в соответствии с реакцией

$$SiO_{2\,(тв)} + Si_{(ж)} \rightarrow 2SiO_{(газ)}$$

Скорость растворения кварца зависит от скорости испарения летучего монооксида SiO с поверхности расплава. Растворение кварца в жидком кремнии вызывает не только насыщение расплава кислородом, но и вводит примеси, присутствующие в кварцевом стекле. Как правило, кристаллы кремния, полученные вытягиванием из расплава, содержат кислород в концентрации $10^{23}...10^{24}$ м$^{-3}$.

Распространенным видом дефектов в монокристаллах являются дислокации. Причинами их появления, как правило, служат термические напряжения, обусловленные неоднородным распределением температуры в слитке. В реальных условиях выращивания монокристаллов напряжения составляют $10^5...10^6$ Па, причем максимального значения они достигают у поверхности слитка. Образование дислокаций происходит в условиях, когда термические напряжения превосходят некоторое пороговое значение. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в кремнии критические напряжения образования дислокаций $\sigma_{кр}$ практически на порядок выше, чем в других полупроводниковых материалах. Это облегчает получение монокристаллов кремния с низкой плотностью дислокаций.

Критические напряжения образования дислокаций ($\sigma_{кр} \cdot 10^{-4}$, Па)

Si	60...150	InP	10...15
Ge	15...20	GaSb	10...15
GaAs	7...10	InSb	15...20

Колебания температуры расплава и его конвективное перемешивание вызывают слоистую неоднородность в распределении примесей. Эффективным методом устранения слоистой неоднородности является наложение на расплав постоянного магнитного поля (рис. 5.9). Магнитогидродинамическое воздействие снижает интенсивность нерегулярного конвективного перемешивания, что приводит к подавлению колебаний температуры у фронта кристаллизации.

Метод *бестигельной зонной плавки* используется для выращивания монокристаллов с малым содержанием кислорода и большим временем жизни неосновных носителей заряда (до нескольких миллисекунд). В этом случае исходный поликристаллический стержень необходимого диаметра укрепляется в вертикальном положении с помощью специальных цанговых патронов. По длине слитка создают сравнительно узкую расплавленную зону, которая удерживается между твердыми частями слитка силами поверхностного натяжения (рис. 5.10). Малая плотность и большой коэффициент поверхностного натяжения жидкого кремния обеспечивают устойчивость расплавленной зоны требуемой высоты, при которой форма фронта кристаллизации близка к плоской. На стабильность зоны оказывает влияние и направление ее движения относительно проплавляемой заготовки. Установлено, что наибольшая устойчивость жидкой зоны обеспечивается при ее движении по кристаллу снизу вверх. Расплавление слитков осуществляют с помощью высокочастотного индуктора. По ряду соображений для индукционного нагрева используют генераторы, работающие на частоте 5,28 МГц. Высокочастотный нагрев позволяет проводить процесс вертикальной бестигельной зонной плавки как в вакууме, так и в атмосфере защитных газов.

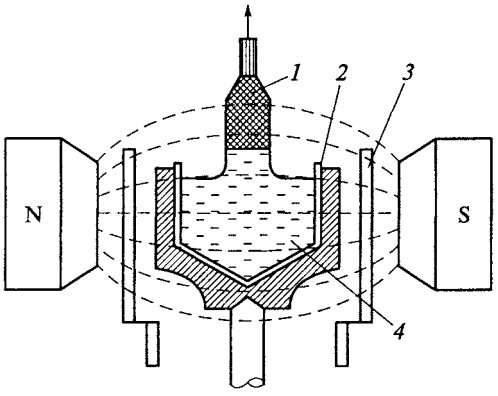


Рис. 5.9. Схема вытягивания монокристалла в магнитном поле:
1 — монокристалл; *2* — тигель; *3* — нагреватель; *4* — расплав

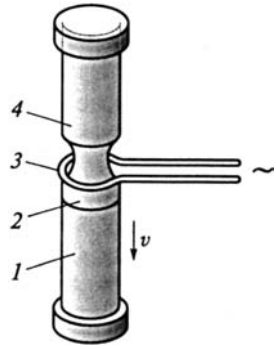


Рис. 5.10. Схема бестигельной зонной плавки:

1 — монокристалл; *2* — расплавленная зона; *3* — высокочастотный индуктор; *4* — поликристаллический стержень

При плавке в вакууме наряду с эффектом кристаллизационной очистки, связанной с оттеснением примесей в жидкую фазу, происходит их испарение из расплава. Поэтому эффективная очистка от кислорода в вакууме достигается даже после одного прохода жидкой зоны. Плавка в водороде используется в тех случаях, когда проводится легирование из газовой фазы (водород служит газоносителем). В течение всего процесса перекристаллизации верхняя и нижняя части стержня вращаются в противоположные стороны со скоростью около 30 об/мин. При выращивании монокристалла начальную зону расплава создают на стыке исходного стержня с затравкой. Последнюю устанавливают в нижнее крепежное устройство.

Методом бестигельной зонной плавки получают монокристаллы кремния диаметром до 125 мм и длиной более одного метра, с удельным сопротивлением до 1 000 Ом · м. Они имеют низкое содержание кислорода $10^{14}...10^{15}$ см$^{-3}$, но уступают кристаллам, выращенным методом Чохральского, по однородности свойств и числу структурных дефектов.

Легирование кремния. Легирование может быть осуществлено как в процессе выращивания монокристалла, так и на последующих стадиях обработки материала. Большими возможностями получения монокристаллов с однородным распределением примесей обладает метод радиационного (трансмутационного) легирования. В его основе лежат ядерные реакции, протекающие под действием тепловых нейтронов. Будучи незаряженными частицами, нейтроны обладают большой проникающей способностью. При облучении кристалла потоком нейтронов атомы основного изотопа $^{30}_{14}$Si превращаются в неустойчивый радиоактивный изотоп $^{31}_{14}$Si. Последний, имея период полураспада всего лишь 2,6 ч, испускает определенное число γ- и β-частиц и переходит в устойчивый изотоп фосфора $^{31}_{15}$P. В результате ядерной реакции происходит легирование донорами. Полная концентрация доноров пропорциональна плотности нейтронного потока и длительности облучения.

Размер равномерно легированной области достигает в кристаллах кремния десятков сантиметров. Разброс удельного сопротивления по объему слитков не превышает обычно 5 %. Образующиеся при нейтронном облучении радиационные дефекты устраняют последующим высокотемпературным отжигом.

Метод радиационного легирования применяется в основном для получения высокоомных кристаллов кремния. В качестве исходного материала при этом выбирают наиболее чистые монокристаллы, полученные бестигельной зонной плавкой. Базовыми центрами для радиационного легирования являются атомные электростанции, где быстрые нейтроны образуются в ядерных реакторах в результате деления ядер радиоактивного топлива. Метод позволяет производить легированный материал в больших объемах. Главным потребителем таких высокоомных кристаллов является производство силовых полупроводниковых приборов.

При создании приборных структур с $p-n$-переходами наряду с диффузией примесей широко применяется метод ионного легирования (ионной имплантации). В этом случае примесные атомы вводятся в приповерхностный слой кристалла путем его бомбардировки соответствующими ионами высокой энергии. Достоинствами ионной имплантации являются низкие рабочие температуры, широкий спектр используемых примесей, широкие возможности гибкого управления концентрацией и профилем распределения легирующих примесей. Однако в процессе ионного легирования генерируются собственные точечные дефекты структуры, возникают области разупорядочения решетки, а при больших дозах возможна аморфизация слоев. Поэтому необходим последующий отжиг для залечивания дефектов и стабилизации структуры.

Эпитаксия кремния. В планарной технологии кремниевых приборов и интегральных микросхем важную роль играют процессы эпитаксиального осаждения тонких слоев. Термин «*эпитаксия*» означает ориентированное наращивание одного кристаллического вещества на поверхности другого кристалла, служащего подложкой. Наиболее распространенный вариант промышленной технологии получения кремниевых эпитаксиальных слоев базируется на процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния в соответствии с реакцией

$$SiCl_{4\ (газ)} + 2H_{2\ (газ)} \leftrightarrow Si_{(тв)} + 4HCl_{(газ)} \qquad (5.2)$$

Реакция протекает в кварцевых реакторах при температурах порядка 1 200 °С. Подложками служат монокристаллические пластины кремния, вырезаемые из слитков и подвергаемые механической и химической полировке. Подложки размещаются на графитовой подставке, нагреваемой токами высокой частоты (рис. 5.11). Перед началом осаждения подложки подвергаются газовому травлению непосредственно в реакторе путем добавления паров

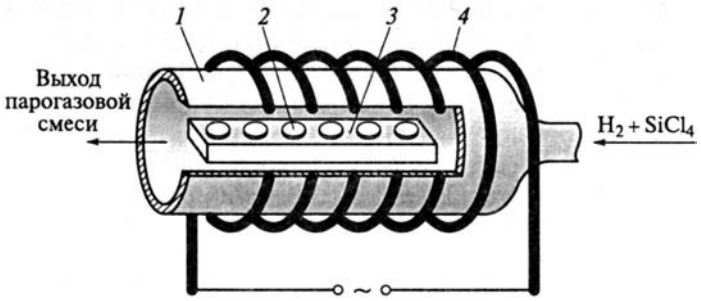


Рис. 5.11. Схема реактора для эпитаксиального выращивания кремния:
1 — корпус реактора; *2* — подложки; *3* — графитовая подставка; *4* — высокочастотный индуктор

HCl в поток газа-носителя. Травление, происходящее по обратимой реакции (5.2), позволяет получать чистую неокисленную поверхность полупроводника. Скорость роста регулируется соотношением газовых потоков реагентов и температурой. В оптимальных режимах она составляет 15...20 нм/с. На практике используют слои толщиной от 2 до 20 мкм. Легирование слоев осуществляют из паров соединений, содержащих примесные элементы (например, PCl_3, BBr_3, AsH_3 и т.п.).

Относительно невысокие рабочие температуры и малые скорости кристаллизации обусловливают высокую чистоту и структурное совершенство осаждаемых эпитаксиальных слоев.

В ряде случаев при изготовлении интегральных микросхем эпитаксиальные слои кремния осаждают на монокристаллические диэлектрические подложки. В качестве материала таких подложек используются различные вещества: сапфир Al_2O_3, шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, оксид бериллия BeO, кварц SiO_2 и др. Эпитаксия кремния на диэлектрических подложках открывает возможности создания интегральных микросхем с практически идеальной изоляцией элементов.

Поверхность кремния. Поверхность полупроводника, не защищенная должным образом от внешних воздействий, обычно имеет нестабильные свойства. Наличие оборванных связей и адсорбция различных примесей на поверхности сопровождаются образованием дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника. Перераспределение носителей заряда между объемными и поверхностными состояниями может существенно повлиять на электрические свойства приповерхностной области (вплоть до образования слоя с электропроводностью противоположного типа). Поверхность кремния после любой очистки при непродолжительном контакте с воздухом покрывается пленкой диоксида, толщина которого колеблется в пределах 1...5 нм.

Образование тонкой оксидной пленки еще более усложняет картину энергетических уровней, поскольку поверхностные состояния могут находиться не только в полупроводнике, но и в оксиде. Во многих случаях поверхностные явления оказывают на характеристики приборов более сильное влияние, чем физические свойства объема полупроводника. Это обусловливает применение различных пассивирующих покрытий, защищающих поверхность полупроводника и сформированные в нем $p-n$-переходы от воздействия окружающей среды. В кремниевых приборах в качестве пассивирующего покрытия наиболее широко используются пленки SiO_2. Для надежной защиты поверхности полупроводника требуются достаточно толстые оксидные слои, формируемые в специальном процессе. Одновременно такие слои выполняют функции маскирующих покрытий при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем методами фотолитографии и избирательной диффузии примесей.

Наиболее часто оксидные пленки на поверхности кремния формируют методом термического окисления. Процесс окисления проводят при температуре 1 100... 1 300 °С в атмосфере чистого кислорода или паров воды. При температурах ниже 850 °С скорость окисления ничтожно мала. На рис. 5.12 приведены зависимости толщины образующегося слоя диоксида от времени для различных условий термического окисления кремния. Как видно из графиков, при больших длительностях процесса выполняется параболический закон окисления $h^2 \sim t$. Диоксид, полученный в атмосфере чистого осушенного кислорода, имеет более совершенную структуру. На практике выращивают слои толщиной 0,2... 1,2 мкм. Более толстые слои, как правило, имеют трещины. Недостатком метода

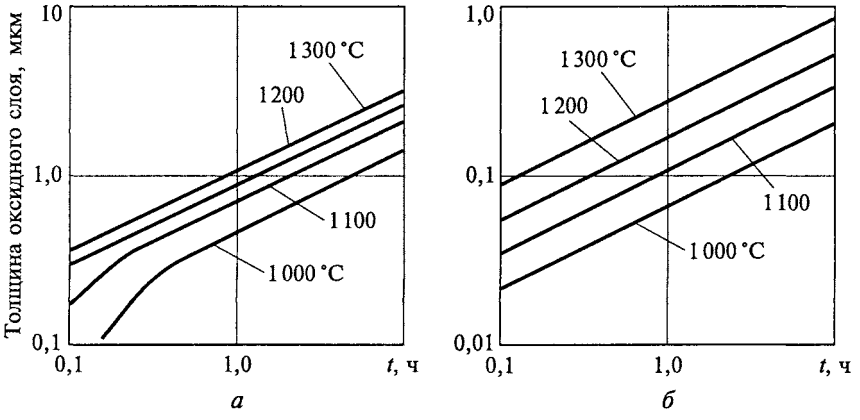


Рис. 5.12. Зависимость толщины слоя оксида SiO_2 от времени окисления кремния водяным паром (*а*) и чистым кислородом (*б*) при различных температурах

термического окисления является относительно высокая температура процесса, что создает опасность проникновения в материал вредных примесей. Альтернативные низкотемпературные методы нанесения диоксида на поверхность кремниевых пластин основаны на химических реакциях в газовой фазе и не связаны с потреблением материала подложки. Как правило, они реализуются в установках для эпитаксиального осаждения кремния. В качестве примера можно назвать метод пиролиза кремнийорганических соединений, метод окисления силана SiH_4, метод гидролиза тетрафторида SiF_4 и др.

Слои, получаемые термическим окислением, характеризуются стеклообразным состоянием и по своим свойствам очень близки к плавленому кварцу. Они легко поддаются травлению в водных растворах плавиковой кислоты.

Слой термического оксида обладает способностью защищать полупроводник от диффузионного проникновения из внешней среды ряда электрически активных примесей. Маскирующие свойства диоксида SiO_2 используются при проведении процессов локальной диффузии примесей в заданную область монокристаллической пластины кремния через специальные окна, вскрываемые в слое оксида. Если примеси сравнительно свободно диффундируют через слой SiO_2, то по отношению к этим примесям диоксид кремния будет обладать плохой маскирующей способностью. Из простых акцепторов только бор имеет относительно малый коэффициент диффузии в оксидной пленке. С этим связано практически исключительное использование бора при создании областей *p*-типа в кремниевых планарных приборах. Галлий диффундирует в оксиде примерно в 400 раз быстрее, чем в кремнии. Еще быстрее проникает сквозь SiO_2 алюминий.

Простые доноры (фосфор, мышьяк, сурьма) медленно диффундируют через слой SiO_2, и оксидное покрытие может эффективно маскировать кремний от проникновения этих примесей. Наиболее широко в планарной технологии используют фосфор. Это объясняется тем, что он имеет в кремнии более высокий коэффициент диффузии, чем мышьяк и сурьма, а также более высокую, чем у сурьмы, предельную растворимость. Мышьяк тоже достаточно широко применяется в планарной технологии при создании очень тонких сильнолегированных эмиттерных областей СВЧ-транзисторов.

На рис. 5.13 приведены данные о способности диоксида SiO_2 эффективно маскировать кремний от диффузии фосфора и бора. Из рис. 5.13, *а* видно, что при диффузии фосфора слой SiO_2 толщиной всего 0,6 мкм может эффективно защищать кремний при 1 100 °С в течение примерно 1 ч, а при диффузии бора для этого достаточно слоя оксида толщиной несколько больше 0,1 мкм. Необходимо отметить, однако, что значения коэффициентов диф-

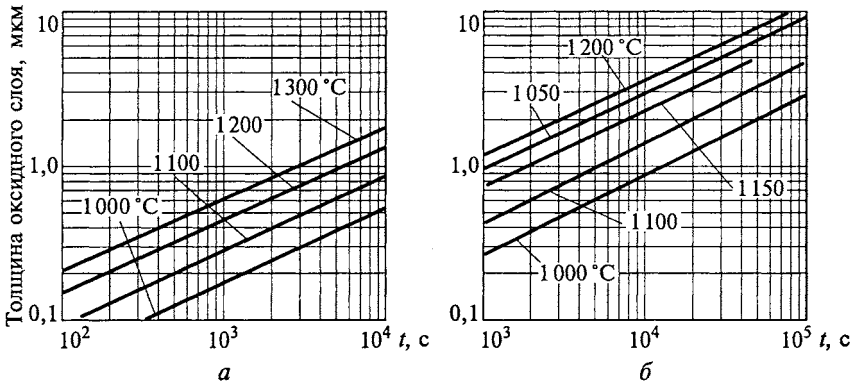


Рис. 5.13. Зависимость толщины слоя диоксида SiO_2, необходимого для маскирования кремния, от времени диффузии фосфора (*а*) и диффузии бора (*б*) для различных температур

фузии примесей в SiO_2 существенно зависят от условий получения оксидного покрытия, от степени его чистоты, от наличия в нем дефектов структуры. Данные, приведенные на рис. 5.13, следует рассматривать как усредненные.

Еще лучшими защитными и диэлектрическими свойствами обладают пленки нитрида кремния Si_3N_4. Даже очень тонкие слои нитрида кремния толщиной порядка 0,1 мкм при температурах 1 100...1 200 °С непроницаемы для большинства донорных и акцепторных примесей, используемых при диффузионном легировании кремния. Пригодные для практического использования слои Si_3N_4 чаще всего осаждают с помощью реакции азотирования силана аммиаком при температурах 700...1 100 °С:

$$3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2$$

Наиболее простой метод получения нитрида путем непосредственной реакции азота с кремнием в отличие от термического окисления не нашел практического применения из-за очень низкой скорости реакции нитрирования и высоких рабочих температур.

Для использования в технологии планарных приборов и интегральных микросхем желательно получать аморфные покрытия, так как это способствует уменьшению механических напряжений на границе раздела с подложкой и снижает вероятность появления дефектов типа щелей и трещин, образующихся на границах раздела между зернами в слое, имеющем кристаллическую структуру. При получении нитрида слои всегда аморфны, если температура кремниевой подложки не превышает 900 °С. Электрическая прочность слоев нитрида кремния может дости-

гать 10^9 В/м, а диэлектрическая проницаемость в зависимости от условий получения принимает значения от 7 до 10, что характерно для типичного ионного диэлектрика. Как и в случае SiO_2, для травления Si_3N_4 может использоваться концентрированная плавиковая кислота.

Поликристаллический кремний. При изготовлении больших интегральных микросхем все большее распространение получает метод, основанный на использовании поликристаллического кремния. Особенность метода заключается в том, что на поверхность кремниевых пластин, покрытых диэлектрической пленкой SiO_2, осаждается слой поликристаллического кремния, который в интегральных микросхемах может выполнять функции резистора, межсоединений, а также контактных областей к эмиттеру и коллектору транзистора. Применение поликристаллического кремния в качестве затвора в полевых транзисторах обеспечивает снижение емкости затвора и более низкие пороговые напряжения прибора по сравнению с металлическим затвором. Резисторы на основе поликристаллических слоев кремния имеют меньшие размеры и энергоемкость по сравнению с традиционными для интегральных схем диффузионными резисторами. К тому же их сопротивление не зависит от величины приложенного напряжения. Достаточно широко используются высокоомные поликристаллические слои кремния для изоляции активных элементов интегральных схем. Поликристаллические слои кремния представляют интерес для применения в качестве дешевых солнечных батарей наземного применения. Создаваемые на дешевых подложках поликристаллические преобразователи солнечной энергии имеют КПД на уровне 10...12 %.

Для поликристаллических кремниевых слоев обычно используют традиционные методы кристаллизации из газовой фазы. Чаще всего осаждение тонких слоев проводят по способу термического разложения силана SiH_4. Силановый способ позволяет получить мелкозернистую структуру слоя при относительно невысоких температурах (700...1 000 °С). С повышением температуры процесса от 620 до 1 250 °С размер зерен возрастает приблизительно от 0,4 до 4 мкм. Как правило, зерна растут по направлению нормали к подложке и принимают столбчатую форму. Чем выше температура осаждения и чем больше толщина слоев, тем сильнее проявляется их текстурированность. Поликристаллические слои большой толщины (сотни микрометров) обычно получают путем водородного восстановления хлорсиланов. При использовании в качестве подложек молибденовых лент удается реализовать процесс осаждения в непрерывном режиме при перемещении ленты через реактор.

Нелегированные пленки поликристаллического кремния обычно характеризуются содержанием остаточных примесей $10^{18}...10^{20}$ м$^{-3}$ и удельным сопротивлением $10^4...10^6$ Ом · м, что на несколько по-

рядков превосходит удельное сопротивление нелегированного монокристаллического кремния. Более высокое сопротивление поликристаллического материала обусловлено влиянием границ между отдельными зернами.

Управление электрическими свойствами слоев осуществляется путем легирования электрически активными примесями. Легирование проводят либо непосредственно в процессе осаждения слоев, добавляя в исходную газовую смесь арсин AsH_3, фосфин PH_3 или диборан B_2H_6, либо в процессе последующей диффузии или ионной имплантации. Имплантируют ионы P, As, Sb или B при энергиях 30...60 кэВ с последуюшим обязательным отжигом при температуре порядка 1 000 °С. В большинстве случаев концентрация носителей заряда в поликристаллических пленках существенно ниже концентрации легирующей примеси, причем соотношение этих концентраций, в первую очередь, зависит от размера зерен. Такая особенность в поведении легирующих примесей обусловлена их сегрегацией (накоплением) на границах зерен. От размера зерен зависят также время жизни и подвижность носителей заряда. Установлено, что сопротивление межзеренных границ резко возрастает при легировании кислородом и особенно фтором (в 250 раз).

Высокоомный поликристаллический кремний в сочетании с оксидным слоем из SiO_2 используется для создания надежной диэлектрической изоляции между элементами интегральных микросхем (ИМ). В структуре, показанной на рис. 5.14, *б*, отдельные области монокристаллического кремния встроены в поликристаллическую основу и отделены друг от друга пленкой диоксида. Подобные планарные структуры ИМ формируют на монокристаллической подложке (рис. 5.14, *а*), которую впоследствии удаляют путем сошлифовки.

Для создания токопроводящих пленочных шин и пленочных резисторов используются легированные слои поликристаллического кремния с удельным поверхностным сопротивлением $R_\square$ = 20...

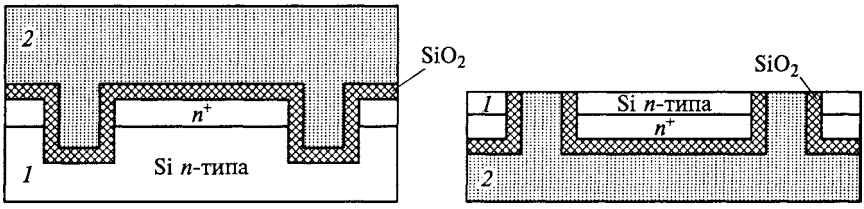


Рис. 5.14. Варианты изоляции элементов интегральной микросхемы (*а*, *б*) с помощью поликристаллического кремния:

1 — исходная монокристаллическая подложка; *2* — поликристаллический слой

60 Ом. В отличие от монокристаллов кремния поликристаллические слои в нормальных условиях характеризуются отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления. При изготовлении больших интегральных микросхем межсоединения из поликристаллического кремния обеспечивают ряд технологических преимуществ по сравнению с металлизацией поверхности алюминием. Их реализация позволяет резко повысить плотность размещения элементов и быстродействие больших интегральных схем.

Применение кремния. В настоящее время до 90 % всех полупроводниковых приборов создают на основе кремния. Его применяют в электронной аппаратуре самого различного назначения: в персональных компьютерах и мобильных телефонах, в телевидении и телеметрии, в навигационных системах и медицинском оборудовании, в устройствах бытовой и транспортной электроники, в измерительной технике и приборах для научных исследований. Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем (ИМС). Под интегральной микросхемой понимают конструктивно законченное изделие электронной техники, содержащее совокупность электрически связанных между собой транзисторов, диодов, конденсаторов, резисторов и других элементов, изготовленных в едином технологическом цикле.

В полупроводниковой интегральной схеме все активные и пассивные элементы формируют в тонком приповерхностном слое (толщиной 5...10 мкм) полированной пластины полупроводникового монокристалла. Освоение планарной технологии кремниевых приборов вызвало качественный скачок в полупроводниковом производстве. В процессе производства современной ИМС кристаллическая пластина проходит более 250 видов различных обработок.

Число элементов в ИМС характеризует степень ее интеграции. В больших и сверхбольших интегральных схемах степень интеграции доходит до 10^4 и 10^7 соответственно. Интегральные микросхемы фактически образуют элементную базу большинства средств электронной техники, которые выполняют функции преобразования, обработки и хранения информации. Число структурных разновидностей ИМС исчисляется тысячами. Из них трудно выделить даже самые основные. Однако по типу сигналов все ИМС можно подразделить на два больших класса: аналоговые и цифровые. Аналоговые ИМС предназначены для обработки сигналов, изменяющихся по закону непрерывной функции. Они применяются в основном в приемно-усилительной аппаратуре, работающей на различных частотах, включая диапазон СВЧ. Цифровые ИМС предназначены для преобразования (обработки) сигналов, изменяющихся по закону дискретной функции (ступенчато). Цифровые

ИМС обладают более высокой степенью интеграции. К ним относятся разного рода запоминающие устройства, сумматоры, дешифраторы, устройства выборки, микропроцессоры и др.

В качестве активных элементов в ИМС используются преимущественно либо униполярные (полевые) транзисторы со структурой МДП (металл — диэлектрик — полупроводник), либо биполярные транзисторы в планарном исполнении. В качестве примера на рис. 5.15 показан фрагмент ИМС на биполярных транзисторах, выполненной по планарно-эпитаксиальной технологии с боковой изоляцией «карманов» с помощью дополнительных p—n-переходов, формируемых диффузией акцепторов в эпитаксиальный слой до смыкания разделяющих областей с подложкой. Такой вид изоляции отдельных элементов ИМС друг от друга технологически реализуется наиболее просто. Скрытый высоколегированный слой, расположенный под «карманом», способствует уменьшению сопротивления коллекторной области транзистора.

Для изготовления ИМС требуются подложки с удельным сопротивлением от 10^{-4} до 10^{-1} Ом · м толщиной 300 мкм. Большое значение имеет высокое качество поверхности (неровности менее 0,25 мкм) и совершенство кристаллической структуры (плотность дислокаций менее 10^2 см$^{-2}$).

Всего на одной подложке диаметром 150...200 мм в едином технологическом цикле формируют несколько сотен ИМС, после чего пластину разрезают на отдельные кристаллы (чипы), каждый из которых содержит одну ИМС. Технология кремниевых биполярных ИМС при степени интеграции порядка 10^5 элементов на кристалл обеспечивает быстродействие на уровне 0,1... 1,0 нс. В ИМС на основе МДП-транзисторов удается достигнуть степени интеграции свыше 10^7 при умеренном (1...10 нс) быстродействии и малой потребляемой мощности.

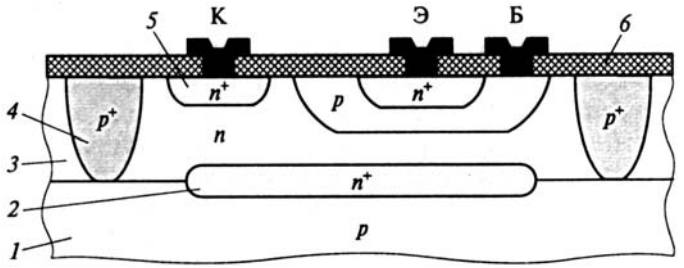


Рис. 5.15. Структура биполярного планарного транзистора в интегральной микросхеме:

Э — эмиттер; Б — база; К — коллектор; *1* — исходная подложка p-Si; *2* — скрытый высоколегированный слой; *3* — эпитаксиальный слой n-типа; *4* — диффузионные разделительные области; *5* — область коллекторного контакта; *6* — оксидная пленка SiO_2

Несмотря на широкое развитие интегральной микроэлектроники в общем объеме выпуска полупроводниковых изделий значительную долю составляют кремниевые дискретные приборы. Из кремния изготовляют выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью. Рабочие частоты планарных транзисторов достигают 10 ГГц. На основе кремния создают лучшие стабилитроны и тиристоры. Кремниевые стабилитроны в зависимости от степени легирования материала имеют напряжения стабилизации от 3 до 400 В.

Наиболее масштабной областью применения кремниевых дискретных приборов является силовая электроника и силовая преобразовательная техника (вентили, управляемые тиристоры, мощные транзисторы). Мощные кремниевые приборы могут работать при напряжениях до 10 кВ и пропускать ток в прямом направлении до 7 000 А, существенно превосходя по этим параметрам изделия из других полупроводниковых материалов. Технология производства традиционных мощных кремниевых приборов хорошо отработана. Экономические факторы также обеспечивают кремнию несомненные преимущества. Мощные силовые кремниевые приборы широко используются в системах и устройствах преобразования электрической энергии, в автомобилях, в источниках вторичного питания с бестрансформаторным входом, в роботах, сварочных автоматах, электротранспорте, устройствах бытовой электроники и др.

Кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием, нашли применение в разных областях техники. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов (0,3... 1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света (например, гетеролазеров на основе системы AlGaAs — GaAs). Кремниевые фотоэлементы, служащие для преобразования солнечной энергии в электрическую, получили название солнечных батарей. Они используются в системах энергоснабжения космических аппаратов и станций. Принцип действия таких фотоэлементов основан на генерации неравновесных носителей заряда при поглощении фотонов и последующем их разделении внутренним полем p—n-перехода. Спектр излучения Солнца близок к спектру излучения абсолютно черного тела, нагретого до $T = 5\,800$ К. Эффективность фотоэлектрического преобразования зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника. В широкозонных полупроводниках значительная часть фотонов проходит без поглощения, а в узкозонных полупроводниках большая доля солнечной энергии преобразуется в теплоту. Максимальному КПД идеализированного фотоэлемента отвечает ширина запрещенной зоны в диапазоне

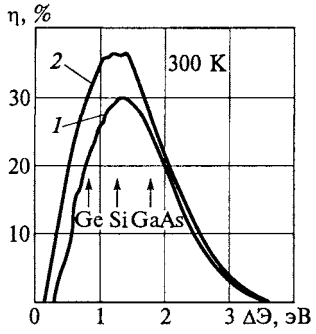


Рис. 5.16. Расчетные значения КПД идеального солнечного элемента в зависимости от ширины запрещенной зоны полупроводника при различных условиях засветки:

1 — наземные условия освещения; *2* — 1 000-кратная концентрация солнечного излучения

от 1,0 до 1,5 эВ (рис. 5.16). В этот диапазон попадают Si, GaAs и InP. Эффективность преобразования растет с увеличением кратности излучения, причем в наземных условиях она выше, чем в космосе, так как уменьшается доля бесполезного длинноволнового излучения. Коэффициент полезного действия реальных кремниевых фотоэлементов обычно составляет 10...12 %.

Благодаря тому что кремний имеет более широкую запрещенную зону, чем германий, кремниевые полупроводниковые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает 180...200 °С.

Подобно германию, кремний используется для изготовления детекторов ядерных излучений, датчиков Холла и тензодатчиков. Принцип работы последних основан на сильной зависимости удельного сопротивления проводника от механических деформаций. Физической причиной тензоэффекта является изменение зонной структуры полупроводника под влиянием упругих напряжений, что в общем случае приводит к изменению как концентрации носителей заряда, так и их подвижности.

Кремний в монокристаллическом состоянии является достаточно прочным и жестким материалом. Это обстоятельство позволяет изготовлять на его основе методами планарной технологии весьма чувствительные прецизионные датчики в виде консолей и мембран очень малой толщины (1...3 мкм) самого различного функционального назначения. Таким же способом можно создавать с высокой точностью разного рода микромеханизмы, которые образуют элементную базу нового технического направления — микромеханики.

5.3. ГЕРМАНИЙ

Общие сведения. Существование и основные свойства германия предсказал в 1870 г. Д. И. Менделеев, назвав его экасилицием.

Лишь спустя 16 лет, в 1886 г.,немецкий химик К. Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием. Германий оказался тождественным экасилицию. Его открытие явилось торжеством Периодического закона Д. И. Менделеева.

Германий относится к числу сильно рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. Его содержание в земной коре составляет около $7 \cdot 10^{-4}$ %, что примерно равно природным запасам таких распространенных металлов, как олово и свинец, и существенно превышает количество серебра, кадмия, ртути, сурьмы и ряда других элементов. Тем не менее получение германия в элементарном виде вызывает большие затруднения. Минералы с большой концентрацией германия встречаются очень редко и не могут служить сырьем для производства этого полупроводника.

Физико-химические и электрические свойства. Подобно кремнию германий кристаллизуется в структуре алмаза, однако больший размер его атомов по сравнению с атомами кремния обусловливает увеличение межатомных расстояний и связанное с этим ослабление sp^3-гибридных ковалентных связей. Отражением такой цепочки закономерностей являются невысокая температура плавления германия (936 °С) и относительно узкая запрещенная зона. В нормальных условиях ее значение составляет 0,665 эВ.

Как и кремний, германий относится к полупроводникам с непрямой структурой энергетических зон, но в отличие от кремния главные минимумы зоны проводимости у него наблюдаются в кристаллографических направлениях семейства <111>. Чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм. При комнатной температуре подвижность электронов примерно в два раза превышает подвижность дырок, причем подвижность тех и других носителей заряда существенно выше, чем у кремния (см. Приложение 2).

Из-за повышенной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 16$), обусловленной высокой поляризуемостью многоэлектронного атома Ge, наблюдается сильное экранирование кулоновского взаимодействия ядра со слабосвязанными электронами. Поэтому энергия ионизации мелких доноров и акцепторов оказывается очень малой и составляет величину порядка 0,01 эВ (см. формулу (4.9)). При комнатной температуре такие примеси полностью ионизованы. Как и в других полупроводниках, растворимость примесей имеет ретроградный характер, причем максимум растворимости приходится на область температур 800 ... 875 °С (рис. 5.17). По сравнению с кремнием германий характеризуется более высокой растворимостью мелких акцепторов и меньшей растворимостью доноров. Наиболее часто для легирования применяют галлий, сурьму и мышьяк, которые обладают высокой предельной растворимостью.

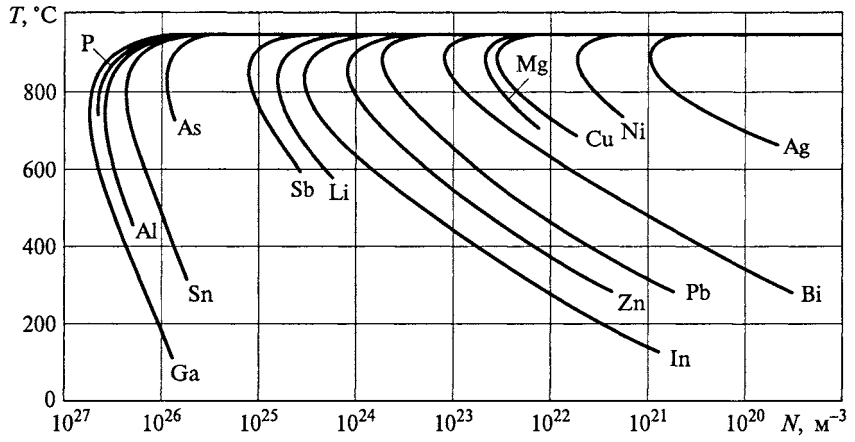


Рис. 5.17. Температурные зависимости растворимости примесей в германии

Примеси металлов I, II и переходной групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева создают в германии глубокие уровни и, как правило, играют вредную роль, сильно ограничивая диффузионную длину и время жизни носителей заряда.

На рис. 5.18 приведены зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка. На рис. 5.18 хорошо видны области температур, в которых проявляются собственная и примесная электропроводности германия. В слаболегированных кристаллах (кривые *1*, *2*) в

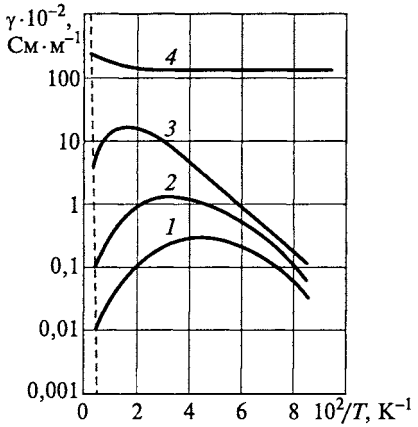


Рис. 5.18. Зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка:
1 — $8 \cdot 10^{18}$ м$^{-3}$; *2* — $8 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$; *3* — $7 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$; *4* — $8 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$

достаточно широком диапазоне температур наблюдается положительный температурный коэффициент удельного сопротивления, т.е. уменьшение электропроводности при нагревании, что обусловлено снижением подвижности носителей заряда вследствие усиливающегося рассеяния их на тепловых колебаниях узлов решетки. При большом содержании примесей (кривая *4*) получается вырожденный полупроводник.

Температура, при которой начинает доминировать собственная электропроводность, зависит от концентрации легирующей примеси. Так при содержании мышьяка $8 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$ (кривая *2*) переход к собственной электропроводности наблюдается при температуре $T_i = 50$ °С, а если концентрация доноров составляет $7 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$ (кривая *3*), то для появления собственной электропроводности в явном виде германий необходимо нагреть выше 200 °С (см. формулу (4.13)). Чтобы электропроводность германия была собственной при комнатной температуре, его следует очистить до содержания примесей менее $2 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$. Это означает, что на 2 млрд атомов основного вещества в кристаллической решетке должно быть не более одного атома примеси (в 1 м$^{-3}$ чистого германия содержится $4{,}42 \cdot 10^{28}$ атомов).

Влияние концентрации электрически активных примесей на удельное сопротивление и подвижность носителей заряда иллюстрируют рис. 5.4 и 5.19. Как и в кремнии, рассеяние носителей заряда на ионизированных примесях играет существенную роль при комнатной температуре, если содержание легирующей примеси превосходит 10^{22} м$^{-3}$. Уменьшение подвижности носителей заряда при возрастании степени легирования кристаллов является причиной нелинейной зависимости удельной проводимости от концентрации легирующих примесей (линейная зависимость отмечена на рис. 5.4 пунктирной линией *а*).

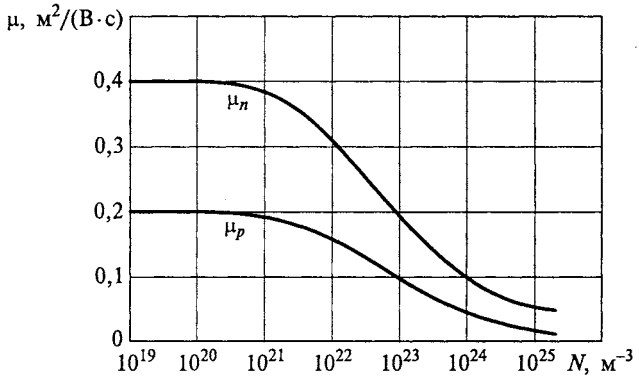


Рис. 5.19. Зависимость подвижности носителей заряда в германии от концентрации легирующих примесей

При плавлении германия происходит резкое изменение его электрических свойств. В расплавленном состоянии германий имеет удельное сопротивление ($\rho_ж = 6{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ом · м), близкое к удельному сопротивлению ртути. Эта особенность играет очень важную роль при индукционном разогреве расплавленной зоны в случае проведения кристаллизационной очистки германия.

Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до температур выше 650 °С германий окисляется с образованием диоксида GeO_2. В большинстве случаев образующийся диоксид германия представляет собой смесь кристаллической гексагональной и аморфной модификаций, которые обладают заметной растворимостью в воде. Из-за нестабильности свойств собственный оксид на поверхности германия, в отличие от собственного оксида кремния, не может служить надежной защитой материала при проведении процессов планарной технологии (фотолитографии и локальной диффузии).

При комнатной температуре германий не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активными растворителями германия в нормальных условиях являются смесь азотной и плавиковой кислот, раствор пероксида водорода и травители, содержащие в своем составе окисляющие реагенты. При нагревании германий интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями.

Даже в расплавленном состоянии вблизи температуры плавления германий обладает ничтожно малым давлением насыщенного пара. Отмеченное обстоятельство в сочетании с невысокой температурой плавления существенно упрощает технику кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов. Жидкий германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их в качестве тиглей и лодочек при проведении металлургических процессов.

Получение германия. Основными источниками германия при его промышленном получении являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд. В результате химической переработки исходного сырья образуется тетрахлорид германия $GeCl_4$, который представляет собой жидкость с невысокой (83 °С) температурой кипения. Жидкость подвергают глубокой очистке, используя методы экстракции и ректификации, после чего очищенный тетрахлорид путем гидролиза переводят в диоксид согласно реакции

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$$

Элементарный германий получают восстановлением диоксида чистым водородом:

$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$$

Процесс водородного восстановления проводят в электрических печах при температуре 650...700 °С с использованием графита в качестве тигельного материала. Заключительная стадия восстановительного процесса совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. Изготовленные таким способом поликристаллические слитки в дальнейшем подвергают зонной плавке для получения германия особой чистоты или используют в качестве исходного материала при выращивании легированных монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Очистка и выращивание монокристаллов. Воспроизводимость характеристик полупроводниковых приборов во многом зависит от структурного совершенства исходных кристаллов и содержания в них посторонних примесей. Материалы, прошедшие химическую очистку далеко не всегда удовлетворяют требованиям полупроводникового приборостроения. Для получения кристаллов с минимальным количеством остаточных примесей используются различные методы кристаллизационной очистки. Среди них наиболее эффективным является метод *зонной плавки.*

Кристаллизационная очистка основана на явлении сегрегации примесей, т.е. их неодинаковой растворимости в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии. Отношение концентраций примеси в контактирующих твердой $N_{тв}$ и жидкой $N_ж$ фазах называется коэффициентом распределения $k_0 = N_{тв}/N_ж$.

Численное значение k_0 определяется диаграммой состояния полупроводник—примесь. При этом если введение примесного компонента понижает температуру плавления чистого вещества, то коэффициент распределения примеси меньше единицы. На практике подобный случай наиболее распространен. В частности, в германии и кремнии подавляющее большинство примесей имеют коэффициенты распределения намного меньше единицы. Поэтому в процессе направленной кристаллизации они эффективно оттесняются межфазной границей в объем расплава.

Процесс зонной очистки германия проводится в атмосфере водорода, инертных газов или смеси водорода и инертных газов. Схема метода показана на рис. 5.20. Подвергаемый очистке слиток помещают в графитовую лодочку, заключенную в кварцевую трубу, по которой непрерывно проходит защитный газ. С помощью индуктора, питаемого от высокочастотного генератора, получают узкую расплавленную зону шириной 40...50 мм, которую с помощью подвижной каретки медленно перемещают вдоль образца (со скоростью 3...6 мм/мин). Длина слитков доходит до 1 000 мм и более. Требуемая степень чистоты достигается после 5...8 последовательных проходов расплавленной зоны в одном

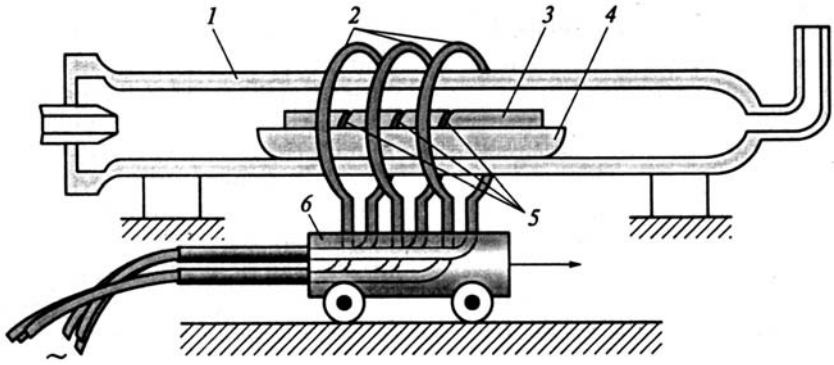


Рис. 5.20. Схема устройства для зонной плавки:

1 — кварцевая труба; *2* — витки контура высокочастотного генератора; *3* — слиток очищаемого германия; *4* — графитовая лодочка; *5* — зоны плавления (затемнены); *6* — каретка с закрепленными витками ВЧ-генератора

направлении. При большем числе проходов улучшения очистки не наблюдается, так как эффект оттеснения примесей перекрывается поступлением их в расплав из лодочки и окружающей атмосферы в количествах, возрастающих пропорционально времени контакта. Для ускорения процесса очистки по длине слитка создают не одну, а сразу несколько расплавленных зон. В этом случае один проход нагревателя эквивалентен сразу нескольким циклам очистки.

В ходе зонной плавки все примеси, имеющие коэффициент распределения меньше единицы, преимущественно захватываются жидкой зоной и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обрезается по окончании процесса очистки. Контроль качества слитков после зонной плавки осуществляется измерением удельного сопротивления материала (см. рис. 5.4).

Наиболее совершенные монокристаллы германия вытягивают из расплава по методу Чохральского. Для расплавления используют германий, прошедший кристаллизационную очистку. В технологическом отношении германий оказывается более простым материалом, нежели кремний, прежде всего благодаря более низкой температуре плавления и меньшей химической активности материала в расплавленном состоянии. Чтобы получить монокристаллы постоянного диаметра по всей длине, температура должна поддерживаться постоянной у фронта кристаллизации с точностью до десятых долей градуса. Методы лазерной локации обеспечивают автоматическое регулирование диаметра слитка. По методу Чохральского вытягивают монокристаллы германия диаметром до 300 мм.

Применение германия. На основе германия выпускается достаточно широкая номенклатура приборов различного назначения и, в первую очередь, диодов и транзисторов. Среди них более широкое распространение получили выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы. Выпрямительные плоскостные диоды рассчитаны на прямые токи от 0,3 до 1 000 А при падении напряжения не более 0,5 В. Недостатком германиевых диодов являются невысокие допустимые обратные напряжения. Германиевые транзисторы могут быть низкочастотными и высокочастотными, мощными и маломощными. Однако у германия отсутствует собственный оксид с пассивирующими и маскирующими свойствами. К тому же из-за низкой температуры плавления невозможно реализовать тепловой режим, обеспечивающий достаточно высокую скорость диффузионной миграции основных легирующих примесей. Таким образом, германий не удается «вписать» в производственный цикл планарной технологии. Он оказался непригодным для массового производства ИМС и «ушел в тень» кремния, хотя именно на германии были созданы первые транзисторы, совершившие революционный переворот в электронной технике. Важно также отметить, что у германия сравнительно узкая запрещенная зона, которая ограничивает максимальные рабочие температуры полупроводниковых приборов значениями 70...80 °С, что значительно ниже в сравнении с кремниевыми приборами.

Несмотря на указанные недостатки германий применяется для создания лавинно-пролетных и туннельных диодов (чем меньше запрещенная зона, тем выше туннельная прозрачность энергетических барьеров), варикапов, точечных высокочастотных, импульсных и СВЧ-диодов. В импульсных диодах для достижения высокой скорости переключения требуется материал с малым временем жизни неравновесных носителей заряда. Этому требованию хорошо удовлетворяет германий, легированный золотом. Атомы золота создают в германии эффективные центры рекомбинации.

Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов. Пользуются спросом германиевые детекторы ядерных излучений. Очень важным потребителем кристаллов германия большого диаметра является инфракрасная оптика. Из них изготовляют оптические линзы с большой светосилой для систем тепловидения и дистанционного измерения температуры, а также оптические фильтры и модуляторы ИК-излучения. Оптические свойства германия позволяют его использовать для изготовления фотодиодов и фототранзисторов, рассчитанных для работы в ближнем ИК-диапазоне спектра.

5.4. КАРБИД КРЕМНИЯ

Карбид кремния SiC является единственным бинарным соединением, образуемым полупроводниковыми элементами IV группы Периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева. В природе этот материал встречается крайне редко и в очень ограниченных количествах.

По типу химической связи карбид кремния относится к ковалентным кристаллам. Доля ионной связи, обусловленная некоторым различием в электроотрицательностях атомов Si и C, не превышает 10... 12 %. Энергия ковалентной связи между атомами кремния и углерода в кристаллах SiC почти в три раза превышает энергию связи между атомами в кристаллах кремния (см. табл. 1.1). Благодаря сильным химическим связям карбид кремния выделяется среди других материалов высокой химической и радиационной стойкостью, температурной стабильностью физических свойств, большой механической прочностью и высокой твердостью.

Технический карбид кремния изготовляют в электрических печах при восстановлении диоксида кремния (кварцевого песка) углеродом:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

До температуры 2 000 °C образуется кубическая β-модификация SiC, а при более высокой температуре восстановления — гексагональная α-модификация примерно с теми же межатомными расстояниями в кристаллической решетке. При температуре свыше 2 600... 2 700 °C наблюдается возгонка карбида кремния.

В печи образуются сросшиеся пакеты кристаллов SiC, называемые друзами. Большинство кристаллов в друзах имеет незначительные размеры, однако встречаются кристаллы, имеющие площадь до 1,5... 2 см^2. Из друз путем дробления получают порошок карбида кремния. Монокристаллы полупроводниковой чистоты получают методом сублимации в электрических печах с графитовой арматурой. Классические методы вытягивания из расплава для карбида кремния неприменимы из-за слишком высокой температуры плавления (по расчетным оценкам $T_{пл}$ = 4 320 K) и очень высоких требуемых давлениях собственных компонентов.

Кристаллизация из газовой фазы может быть реализована как в условиях спонтанного образования зародышей (массовая кристаллизация), так и путем конденсации пара на ориентированной монокристаллической затравке (управляемая кристаллизация). В первом случае получают большое количество дендритных пластинчатых кристаллов небольшого размера с неоднородным легированием. Второй метод позволяет получать достаточно крупные объемные монокристаллы, пригодные для использования в качестве высококачественных подложек при создании различных полупро-

водниковых приборов на основе карбида кремния. Естественно, предпочтение отдается направленной кристаллизации, хотя она и оказывается более трудоемкой. Схема ростовой ячейки, изготовляемой из графита, показана на рис. 5.21. В верхней части рабочего объема укрепляется монокристаллическая затравка. Форма полости роста определяет профиль и размер образующегося кристалла. Использование конических полостей (как показано на схеме) позволяет производить разращивание кристаллов. Нижняя часть рабочего объема заполняется исходным веществом-источником.

В качестве исходного сырья применяют порошкообразный карбид кремния, предварительно синтезированный из кремния и углерода особой чистоты. Выращивание кристаллов проводят либо в вакууме, либо в инертной среде (аргон, гелий), иногда с добавками водорода, при температуре 2 000... 2 600 °С. Тигель нагревают в цилиндрических печах с помощью резистивного графитового нагревателя или токами высокой частоты. Вдоль оси рабочего объема создают небольшой градиент температуры. Давлением инертного газа регулируют скорость массопереноса через газовую фазу, а соответственно, и скорость роста, которая может достигать 10 мм/ч. Массоперенос осуществляется потоками собственных компонентов, образующихся при разложении вещества-источника (Si, Si_2C, SiC_2 и др.). Освоено коммерческое производство кристаллов в диаметре до 75 мм и 20... 25 мм в длину.

Степень легирования кристаллов регулируют изменением содержания примесей в исходной шихте или в газовой фазе. Наиболее часто в качестве доноров и акцепторов используют азот и алюминий соответственно. Основными видами дефектов в объемных монокристаллах SiC являются микропоры, микровключения, дислокации и дефекты упаковки. Упругие напряжения, являющиеся первопричиной появления дислокаций и дефектов упаковки, возрастают при движении от центра к периферии слитка. Нелегированные кристаллы имеют фон остаточных примесей на уровне 10^{22} $м^{-3}$.

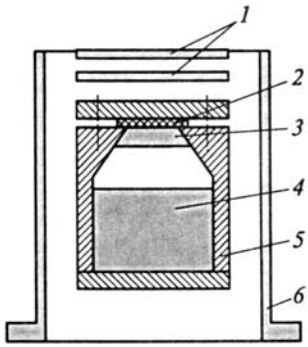


Рис. 5.21. Схема рабочего объема для выращивания объемных монокристаллов карбида кремния:

1 — тепловой экран; *2* — затравка; *3* — растущий монокристалл; *4* — исходная шихта; *5* — графитовый тигель; *6* — цилиндрический графитовый нагреватель

Несмотря на большие размеры получаемых подложек площадь реально создаваемых приборов обычно ограничивают величиной 3×3 мм^2. Причиной тому являются микропоры, представляющие собой сквозные отверстия диаметром от 0,1 до 5 мкм, которые могут прорастать через весь слиток. Плотность таких дефектов колеблется в пределах 1...100 см$^{-2}$. Установлено, что микропоры не «залечиваются» даже на стадии последующей эпитаксии.

Эпитаксия является основным методом формирования приборных структур на подложках SiC. Ее проводят химическим осаждением из газовой фазы при температуре 1 500... 1 600 °С с использованием силана и углеродсодержащего газа (например, пропана C_3H_8) в качестве исходных реагентов. По сущности протекающих процессов она подобна эпитаксии кремния. Наряду с эпитаксией для формирования легированных областей применяют ионную имплантацию примесей непосредственно в подложку с последующим термическим отжигом. Высокая сложность и трудоемкость ростовых процессов определяют высокую стоимость монокристаллических подложек SiC и многослойных структур на их основе.

Одна из интересных особенностей карбида кремния заключается в образовании большого числа его кристаллических модификаций — *политипов*, устойчиво сосуществующих в широком интервале температур. Структура любого политипа SiC может быть представлена трансляцией определенного набора слоев плотнейшей шаровой упаковки, причем в рассматриваемой схеме под «шаром» следует понимать структурную единицу, состоящую из одного атома кремния и одного атома углерода (Si—C). Во взаимном расположении слоев при плотной упаковке шаров в общем случае можно выделить три неэквивалентных положения, которые обозначим символами *A*, *B* и *C*. Политипы различаются порядком чередования и числом слоев *A*, *B*, *C* в «наборе». Например, последовательность *ABCABC*... характеризует структуру кубического карбида кремния (β-SiC), а чередование *ABABAB*... отражает структуру вюрцита. В последнем случае расположение «шаров» подчиняется схеме плотнейшей гексагональной упаковки с периодом чередования, равным всего лишь двум слоям.

В символической записи политип характеризуется числом слоев в наборе и символом симметрии решетки. Например, в обозначениях политипов 3*C*, 2*H*, 6*H*, 15*R*, 21*R* буквы *C*, *H* и *R* указывают соответственно на кубическую, гексагональную и ромбоэдрическую симметрию кристаллической решетки. Относительное число гексагональных чередований слоев в структуре политипа называют степенью его гексагональности. Так, в политипе 4*H*, для которого характерна последовательность слоев по типу *ABAC*... (*hchc*...), относительное число гексагональных чередований составляет 50 %.

Все модификации SiC имеют одинаковую конфигурацию и одинаковый состав первой и второй конфигурационных сфер. Каж-

дый атом решетки тетраэдрически окружен четырьмя атомами другого рода, а вторую координационную сферу составляют 12 атомов того же вида.

Состав более далеких координационных сфер зависит от структуры политипа. В настоящее время известно свыше 150 политипных форм карбида кремния. Однако в действительности их число, по-видимому, не ограничено. По мере совершенствования методики структурного анализа будут выявляться все новые и новые модификации SiC, отличающиеся как числом слоев, так и порядком их укладки в элементарной ячейке. Электрофизические свойства наиболее распространенных политипов карбида кремния систематизированы в Приложении 2.

Все модификации карбида кремния характеризуются непрямой структурой энергетических зон, высоким значением насыщенной скорости дрейфа (более 10^5 м/с) и весьма высокой электрической прочностью (до $5 \cdot 10^8$ В/м). Зонная структура β-SiC очень напоминает зонную структуру алмаза. Практически важной является задача управления структурой политипа. Воспроизведение того или иного политипа зависит от многих факторов и, в первую очередь, от температуры и скорости роста, состава кристаллизационной среды, типа легирующих примесей и др. Задача управления политипизмом SiC полностью не решена, однако достигнуты значительные успехи в воспроизводимом выращивании кристаллов важнейших политипов $3C$, $6H$ и $4H$. По электронным свойствам наиболее перспективна модификация $4H$. При большой ширине запрещенной зоны кристаллы этого политипа имеют малую изотропную эффективную массу электронов ($m_n = 0{,}2\ m_0$), наименьшую энергию ионизации доноров ($\Delta Э_д = 0{,}035$ эВ) и высокую подвижность электронов.

В противоположность электрофизическим свойствам, физико-механические и химические свойства кристаллов карбида кремния слабо зависят от структуры политипа. Карбид кремния является одним из наиболее твердых веществ (твердость по минералогической шкале составляет 9,5). Он устойчив против окисления до температур свыше 1 400 °С. При комнатной температуре карбид кремния не взаимодействует ни с какими кислотами. При нагревании он растворяется в расплавах щелочей, а также реагирует с ортофосфорной кислотой и смесью ($HNO_3 + HF$). Оксидирование монокристаллов SiC не требует разработки специальной технологии и может быть проведено по кремниевой технологии, но при более высоких температурах. Важно подчеркнуть, что в результате окисления на поверхности кристаллов образуется плотная диэлектрическая пленка SiO_2. Предел механической прочности массивных монокристаллов α-SiC составляет около 10^9 Па, а для нитевидных кристаллов с высоким структурным совершенством это значение достигает 20 ГПа.

В нормальных условиях все кристаллы SiC обладают примесной электропроводностью. Собственная концентрация носителей заряда при комнатной температуре для разных политипов составляет от 0,1 до 10^5 $м^{-3}$, что на много порядков меньше содержания остаточных примесей. Тип электропроводности и окраска кристаллов карбида кремния зависят от вводимых примесей или определяются избытком атомов Si или C над стехиометрическим составом. Чистый карбид кремния стехиометрического состава бесцветен.

Примеси элементов V группы (N, P, As, Sb, Bi) и железа придают карбиду кремния зеленую окраску и электропроводность *n*-типа, а элементы II (Ca, Mg) и III групп (B, Al, Ga, In) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева — голубую и фиолетовую окраску (в толстых слоях — черную) и электропроводность *p*-типа. Избыток кремния приводит к электронной электропроводности SiC, а избыток углерода — к дырочной. Собственную электропроводность карбида кремния можно наблюдать начиная с температур 1 400... 1 500 °C.

Замечательной особенностью карбида кремния является его способность генерировать излучение в видимой области спектра. Именно с карбидом кремния связано открытие явления электролюминесценции О. Лосевым в 1923 г. (см. подразд. 4.6). Используя различные политипы, а также изменяя примесный состав монокристаллов, в карбиде кремния, в принципе, можно возбуждать люминесценцию с любым цветом свечения — от красного до фиолетового. Это свойство SiC используется для создания светоизлучающих диодов. Наибольший интерес представляют голубые светоизлучающие диоды, получаемые при легировании кристаллов SiC алюминием.

Уникальное сочетание электрических и физико-химических свойств карбида кремния обеспечивает ему широкие перспективы применения в силовой и экстремальной электронике. Значительные успехи в получении объемных монокристаллов SiC и высококачественных тонких эпитаксиальных слоев позволили не только показать многие преимущества этого материала в приборных применениях, но и реально приступить к созданию новой элементной базы, включающей в себя широкий спектр приборов, способных работать в условиях высоких температур, сильного воздействия радиации и в химически агрессивных средах. Применению карбида кремния в мощных силовых приборах способствуют не только высокая электрическая прочность и широкая запрещенная зона, но и высокая удельная теплопроводность $\lambda_т = 500$ Вт/(м · К), которая в несколько раз выше теплопроводности кремния и арсенида галлия. Благодаря такому сочетанию свойств верхний предел рабочих температур приборов на основе SiC удается довести до 600... 700 °C при сохранении малых токов утечки.

К настоящему времени в мировой практике организовано коммерчески доступное опытное производство почти всех классиче-

ских полупроводниковых приборов на карбиде кремния: мощных выпрямительных диодов, диодов Шоттки, тиристоров, биполярных и полевых транзисторов. Опытные образцы таких приборов превосходят свои кремниевые аналоги по всем параметрам, включая быстродействие, кроме одного — полного рабочего тока. Причиной этого является недостаточное структурное совершенство подложек SiC, из-за чего рабочая площадь приборов больше 3×3 мм^2 оказывается пока нереальной. Для сравнения отметим, что наиболее мощные кремниевые тиристоры имеют рабочий диаметр свыше 120 мм. Сдерживающим фактором является также высокая стоимость подложек SiC, однако масштабы проводимых исследований позволяют надеяться, что эти препятствия достаточно быстро будут преодолены. Создание элементной базы силовой электроники на карбиде кремния может привести к революционным изменениям в области силовой преобразовательной и импульсной техники. Продемонстрированы возможности успешного применения SiC для приборов СВЧ-электроники, детекторов ультрафиолетового излучения, счетчиков частиц высокой энергии, терморезисторов, работающих до температур 1 500 °С, а также ионно-селективных датчиков, способных работать в агрессивных средах. Приборы на основе SiC уже востребованы авиационной и космической техникой, нефтехимией и геофизикой, они необходимы для контроля окружающей среды. Кроме того, карбид кремния применяется при изготовлении зеркал лазеров, излучающих на длине волны 10,6 мкм, а также зеркал синхротронного излучения.

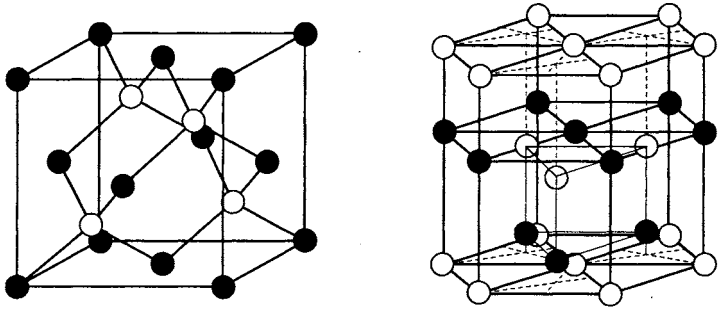
На основе порошкообразного карбида кремния, скрепленного связующим материалом, изготовляют варисторы (нелинейные полупроводниковые резисторы), высокотемпературные нагреватели, волноводные поглотители. Варисторы применяются в системах автоматики, вычислительной техники, электроприборостроении для стабилизации токов и напряжений, защиты схем от перенапряжения, регулирования и преобразования сигналов. Благодаря высокой твердости порошок карбида кремния используют для абразивной обработки различных материалов. Практический интерес представляет и керамика на основе карбида кремния, обладающая не только высокой нагревостойкостью, но и химической устойчивостью к газовым кислородосодержащим средам. Такую керамику получают спеканием микронных и субмикронных порошков SiC с небольшими добавками легких элементов (B, Be, Al, C) при температурах 2 000...2 200 °С. Изменяя состав шихты и условия спекания, можно регулировать удельное сопротивление керамики в пределах от 10^{-4} до 10^{6} Ом · м. При оптимальных режимах обжига удается получать материал с ничтожно малой пористостью, т.е. с плотностью, близкой к 100 % от рентгеновской.

5.5. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{III}B^{V}$

Кристаллическая структура и химическая связь. Соединения $A^{III}B^{V}$ являются ближайшими электронными аналогами кремния и германия. Они образуются в результате взаимодействия элементов III-*б* подгруппы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (бора, алюминия, галлия, индия) с элементами V-*б* подгруппы (азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой). Висмут и таллий не образуют соединений рассматриваемого ряда. Соединения $A^{III}B^{V}$ принято классифицировать по металлоидному элементу. Различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. Полупроводниковые свойства соединений $A^{III}B^{V}$ впервые были предсказаны отечественными учеными Н. А. Горюновой и А. Р. Регелем в начале 1950-х гг.

Как уже отмечалось в подразд. 5.1, рассматриваемые соединения относятся к группе алмазоподобных полупроводников. Все они, за исключением нитридов индия, галлия и алюминия, кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа — *сфалерита*, элементарная ячейка которой показана на рис. 5.22, *а*. Для нитридов характерна структура гексагонального типа — *вюрцита* (рис. 5.22, *б*). В решетке того и другого типов каждый атом элемента III группы находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов элемента V группы, и наоборот. Обе структуры характеризуются отсутствием центра симметрии.

Для соединений $A^{III}B^{V}$ характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной. Из четырех ковалентных sp^3-связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов A^{III} и B^{V}, а четвертая связь осуществляется неподеленной парой валентных электронов атомов B^{V}. На рис. 5.23 такие электроны изображены крупными точками. Образование этой связи соответствует



а *б*

Рис. 5.22. Кристаллические структуры типа сфалерита (*а*) и вюрцита (*б*)

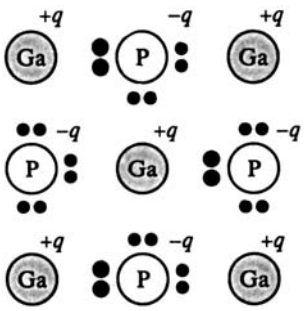


Рис. 5.23. Схема химических связей в соединениях $A^{III}B^{V}$ на примере фосфида галлия

энергетически выгодному переходу электронов от атома B^{V} в энергетическое состояние, общее для донора (атома B^{V}) и акцептора (атома A^{III}). В каждой ковалентной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью, т.е. электронные облака стянуты к узлам решетки, где находятся атомы B^{V}. Благодаря такой поляризации связей атомы A^{III} приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы B^{V} — отрицательный. Величина этого эффективного ионного заряда ($\pm q$) определяет степень ионности соединения, которая закономерно изменяется при переходе от одного соединения к другому в соответствии с положением химических элементов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Физико-химические и электрические свойства. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^{V}$ образуют гомологический ряд, в котором наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов. Эти закономерности можно легко проследить с помощью данных, представленных в Приложении 2.

В каждой бинарной системе A^{III}—B^{V} существует лишь одно устойчивое химическое соединение эквиатомного состава. Как правило, полиморфизма не наблюдается вплоть до точки плавления. Диаграммы состояния имеют однотипный дистектический характер (рис. 5.24). В большинстве случаев одна из эвтектик вырождена в сторону легкоплавкого металлического компонента. Благодаря этому образуется широкое температурное и концентрационное поле первичной кристаллизации соединения $A^{III}B^{V}$, что широко используется для выращивания монокристаллов и эпитаксиальных слоев рассматриваемых материалов из жидкой фазы. Точки плавления полупроводниковых соединений лежат выше соответствующих температур плавления исходных компонентов. Исключение составляет антимонид индия, температура плавления которого 525 °С лежит между температурой плавления сурьмы 630 °С и индия 157 °С.

Экспериментальные данные и теоретические расчеты свидетельствуют о возможности достаточно заметных отклонений от стехиометрического состава этих соединений. На рис. 5.25 показаны линии солидуса для ряда бинарных систем A^{III}—B^{V}. Как видно, растворимость собственных компонентов в кристаллизуемом

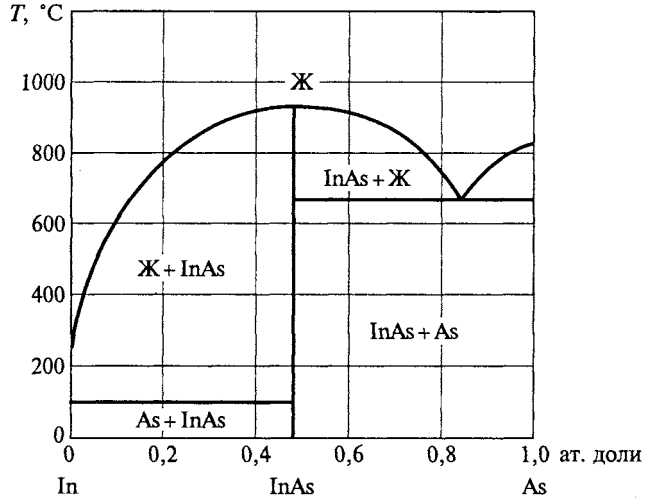


Рис. 5.24. Диаграмма состояния системы индий — мышьяк

соединении носит ретроградный характер. Основными видами нестехиометрических дефектов структуры являются вакансии в обеих подрешетках, а также избыточные атомы в междоузельных позициях. В некоторых случаях существенную роль могут играть антиструктурные дефекты, когда собственный атом внедряется в «чужой» узел решетки.

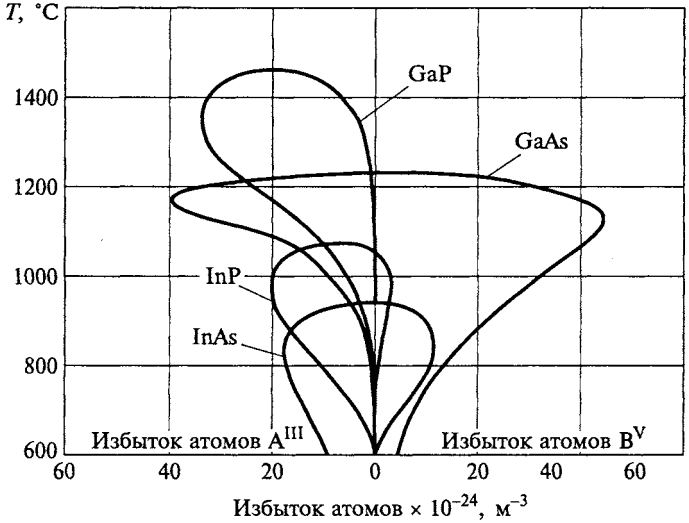


Рис. 5.25. Области гомогенности ряда твердых фаз бинарных соединений типа $A^{III}B^{V}$

Как правило, точечные дефекты в полупроводниковых кристаллах обладают электрической активностью и могут влиять на тип электропроводности и концентрацию носителей заряда. Например, вакансии в металлической подрешетке в большинстве случаев ведут себя подобно акцепторным примесям, а антиструктурный дефект As^{++}_{Ga} в решетке GaAs играет роль двухзарядного донора. Отдельные точечные дефекты могут взаимодействовать между собой и образовывать более сложные комплексы. Так, например, нелегированные кристаллы GaSb, выращенные методом Чохральского, всегда проявляют электропроводность *p*-типа, причем в качестве мелких акцепторов выступают комплексы $V_{Ga}Ga_{Sb}$, концентрация которых может превышать 10^{23} м$^{-3}$.

Протяженность области гомогенности полупроводниковой фазы уменьшается при понижении температуры. Воспроизведение стехиометрического состава кристаллов не означает уничтожение точечных дефектов структуры, а свидетельствует лишь о равенстве числа металлических и металлоидных атомов в решетке. Для кардинального улучшения структурного совершенства кристаллов необходимо понижать температуру синтеза соединений. Этим объясняется широкое распространение эпитаксиальных методов кристаллизации.

За исключением антимонидов все соединения $A^{III}B^{V}$ разлагаются при нагревании, причем разложение происходит по схеме

$$A^{III}B^{V}_{(тв)} \rightarrow A^{III}_{(ж)} + \frac{1}{2}B^{V}_{2(газ)}$$

Равновесное давление насыщенного пара, состоящего практически из молекул компонента B^{V}, растет с повышением температуры и в точке плавления достигает значений $10^4 ... 10^5$ Па для арсенидов и $10^6 ... 10^7$ Па для фосфидов.

Большинство соединений $A^{III}B^{V}$ имеют прямую структуру энергетических зон, т.е. положение главных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости в них соответствует точке $\mathbf{k} = 0$ (см. подразд. 4.6). К числу прямозонных полупроводников относятся нитриды элементов III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, все соединения с индием, а также арсенид и антимонид галлия. Именно в таких соединениях достигается максимальная эффективность рекомбинационного излучения, что используется при создании инжекционных лазеров и светоизлучающих диодов.

Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и средней атомной массы (см. Приложение 2). Такую закономерность можно объяснить увеличением межатомных расстояний в решетке и соответствующим ослаблением ковалентных химических связей при переходе к более тяжелым атомам. Уменьшение энергии химических связей сопровож-

дается также понижением температуры плавления, предела механической прочности и твердости материала. Полупроводниковые соединения, образованные тяжелыми элементами, по своим механическим свойствам приближаются к металлам.

Температурное изменение ширины запрещенной зоны как прямозонных, так и непрямозонных соединений качественно подобно зависимости $\Delta Э(T)$ для кремния и германия. С достаточно высокой точностью ее можно аппроксимировать общей формулой вида

$$\Delta Э(T) = \Delta Э(0) - \frac{bT^2}{\Theta + T},$$

где $\Delta Э(0)$ — ширина запрещенной зоны при температуре абсолютного нуля; b и Θ — характеристические константы, определяемые природой материала.

Численные значения эмпирических констант для ряда полупроводников $A^{III}B^{V}$ представлены в табл. 5.2.

Прямозонные соединения отличаются существенно более высокой подвижностью электронов, что является следствием малой

Таблица 5.2

Характеристические константы, описывающие температурное изменение ширины запрещенной зоны в соединениях $A^{III}B^{V}$

Соединение	$\Delta Э(0)$, эВ	$b \cdot 10^4$, эВ/К	Θ, К
AlN	6,230	17,99	1 462
GaN	3,507	9,09	830
InN	1,994	2,45	624
AlP	2,52	3,18	588
GaP	2,35	5,77	372
InP	1,4236	3,63	162
AlAs	2,24	7,0	530
GaAs	1,519	5,405	204
InAs	0,417	2,76	93
AlSb	1,696	3,9	140
GaSb	0,812	4,17	140
InSb	0,235	3,2	170

эффективной массы последних. Рекордно высокой подвижностью электронов (7,8 $м^2/(В \cdot с)$) при комнатной температуре обладает антимонид индия.

Основным фактором, ограничивающим подвижность носителей заряда в нормальных условиях, является их рассеяние на оптических тепловых колебаниях решетки, под которыми следует понимать противофазное смещение соседних атомов. Поскольку атомы A^{III} и B^{V} обладают некоторым ионным зарядом, то их противофазное смещение приводит к появлению дипольного момента, являющегося эффективным центром рассеяния электронов и дырок. Чем больше разность электроотрицательностей элементов, образующих соединение, тем сильнее выражена ионная составляющая химической связи. Соответственно возрастает рассеяние на оптических колебаниях решетки и уменьшается подвижность носителей заряда.

В ряду ковалентных полупроводников подвижность электронов повышается при переходе от алмаза к кремнию и далее к германию, т.е. приближенно можно считать, что подвижность носителей заряда увеличивается с ростом атомной массы. Аналогичная зависимость, более отчетливо выраженная для электронов, чем для дырок, имеет место и в соединениях $A^{III}B^{V}$.

Вследствие большого различия в значениях подвижностей электронов и дырок в InSb, InAs, InP и GaAs их собственное удельное сопротивление практически полностью определяется движением электронов. При фиксированной температуре минимальная удельная проводимость этих материалов наблюдается у образцов *p*-типа в области смешанной электропроводности (см. рис. 4.12).

Примеси и дефекты структуры. Поведение примесей в соединениях $A^{III}B^{V}$ в целом подчиняется тем же закономерностям, которые характерны для кремния и германия, а именно: примеси замещения с валентностью, большей валентности замещаемых атомов решетки, являются донорами, а с меньшей валентностью — акцепторами. Однако в бинарных соединениях существует два типа узлов, поэтому возникает вопрос о характере замещения. Исследования показывают, что встраивание примесей в кристаллическую решетку соединений $A^{III}B^{V}$ происходит таким образом, чтобы при замещении не возникало центров с большим локальным зарядом. В частности, примеси элементов II группы (Be, Mg, Zn и Cd), образующие твердые растворы замещения, — всегда занимают узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью вытесняемых атомов (рис. 5.26). В то же время примеси элементов VI группы (S, Se, Te) всегда располагаются в узлах B^{V} и играют роль доноров.

Более сложным характером отличается поведение примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении

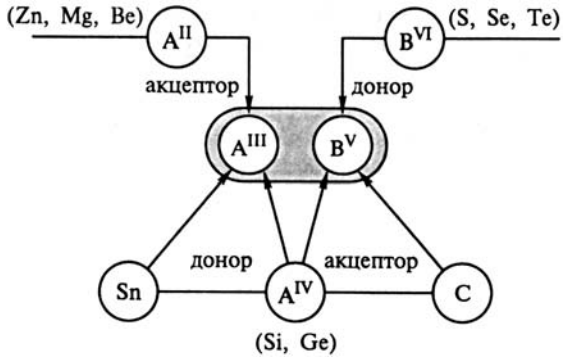


Рис. 5.26. Схема поведения примесей в полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^{V}$

атомов одной из двух подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать как узлы A^{III}, так и узлы B^{V}, проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому одним из критериев донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов.

В большинстве случаев атомы примесей элементов IV группы локализуются в одной из подрешеток. Так, атомы углерода, отличающиеся малыми размерами, практически всегда проявляют акцепторные свойства. Среди элементов IV группы углерод характеризуется наименьшей растворимостью в соединениях $A^{III}B^{V}$. Наоборот, атомы олова имеют достаточно большой ковалентный радиус и замещают более свободные металлические узлы в кристаллической решетке, создавая при этом мелкие донорные уровни в запрещенной зоне полупроводника. Кремний и германий замещают в антимониде индия только атомы сурьмы, а в арсениде индия — только индий. Однако в некоторых соединениях наблюдается амфотерное поведение этих примесей. Так, при легировании арсенида и фосфида галлия происходит парное вхождение атомов кремния и германия в кристаллическую решетку соединения с одновременным замещением узлов A^{III} и B^{V}. В зависимости от степени легирования, температуры роста и состава кристаллизационной среды имеет место преимущественное вхождение этих примесей в ту или иную подрешетку. При легировании амфотерными примесями полупроводник обычно оказывается компенсированным, т.е. концентрация носителей заряда в нем существенно меньше концентрации вводимых примесей.

Большинство соединений $A^{III}B^{V}$ относительно просты по механизму легирования. Под этим подразумевается, что тип электропроводности полупроводника и концентрация носителей заряда в нем достаточно легко управляются изменением содержания легирующих примесей. Как правило, введение избытка одного из компонентов в среду кристаллизации не приводит к радикальному изменению электрофизических свойств материала. Такую особенность в поведении нестехиометрических дефектов структуры можно объяснить узкой областью гомогенности синтезируемых соединений при типичных температурах эпитаксиального процесса. Исключение из правила составляют нитриды. Например, нитрид галлия при легировании традиционными методами не инвертируется в материал с электропроводностью *p*-типа, что обусловлено достаточно высокой концентрацией вакансий азота, создающих мелкие донорные уровни. Лишь реализация низкотемпературных режимов эпитаксии, использование активных источников атомарного азота, применение дополнительной очистки исходных реагентов позволяют при легировании магнием и последующем отжиге в азоте при температуре около 700 °С получать слои с концентрацией дырок порядка 10^{24} м$^{-3}$. В отличие от GaN кристаллы нитрида алюминия даже при введении легирующих примесей проявляют полуизолирующие свойства, так как доноры и акцепторы создают глубокие уровни в запрещенной зоне.

Элементы I группы в некоторых соединениях $A^{III}B^{V}$ образуют твердые растворы внедрения. Они имеют один валентный электрон и при внедрении в междоузлие легко теряют его, т.е. проявляют свойства доноров. Если же эти атомы размещаются в узлах решетки, то они ведут себя как многозарядовые акцепторы, создавая несколько энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника.

Примеси переходных металлов (Fe, Ni, Co), а также Cr и Mn создают глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Например, легирование арсенида и фосфида галлия хромом используется для получения кристаллов с полуизолирующими свойствами. Благодаря компенсации полупроводника глубокими примесями удается получать материал с удельным сопротивлением свыше 10^{7} Ом · м.

Атомы примесей V группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева замещают узлы в металлоидной подрешетке соединения, образуя нейтральные центры, изовалентные основным атомам. Если же атомы, участвующие в замещении, существенно различаются по электроотрицательности и ковалентному радиусу, то в результате легирования образуются дискретные уровни в запрещенной зоне, которые способны захватывать носители заряда.

Примеси элементов III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят как изовалентные атомы в метал-

лическую подрешетку $A^{III}B^{V}$. Экспериментальные данные указывают на отсутствие локальных состояний в запрещенной зоне полупроводника. При взаимозамещении Al, Ga и In отсутствуют ограничения на растворимость металлических компонентов в соответствующей подрешетке.

Имеются многочисленные свидетельства косвенного влияния изовалентных примесей на электрические свойства кристаллов. Механизм этого влияния может быть различным. Например, в результате изовалентного легирования может изменяться фон остаточных примесей или же происходить их перераспределение по узлам металлической и металлоидной подрешеток. Кроме того, электрические свойства могут изменяться вследствие образования малоподвижных ассоциатов, включающих в себя наряду с изовалентными центрами собственные точечные дефекты структуры или атомы электрически активных примесей. Так, легирование фосфида галлия азотом вызывает увеличение его удельного сопротивления на несколько порядков, что является следствием более сильной компенсации полупроводника. В свою очередь, возрастание степени компенсации при изовалентном легировании обусловлено частичным переселением остаточных атомов кремния из узлов галлия в металлоидную подрешетку. Такое перераспределение амфотерной примеси способствует уменьшению упругих искажений структуры, порождаемых встраиванием в решетку атомов азота. Аналогичным образом ведет себя висмут в кристаллах арсенида галлия.

Получение монокристаллов и эпитаксиальных слоев. Технология получения полупроводниковых соединений отличается от технологии получения элементарных полупроводников наличием операции синтеза. При получении неразлагающихся соединений $A^{III}B^{V}$ (антимонидов) синтез осуществляют непосредственным сплавлением исходных компонентов, например индия и сурьмы. Дальнейшие технологические операции (кристаллизационная очистка, легирование, выращивание монокристаллов) принципиально не отличаются от применяемых в технологии получения германия.

При получении кристаллов разлагающихся соединений технологическое оборудование усложняется. Для предотвращения испарения летучего компонента синтез и кристаллизацию необходимо проводить в замкнутом нагреваемом объеме. Синтез арсенидов и фосфидов в большинстве случаев осуществляют двухтемпературным методом, схема которого показана на рис. 5.27. С помощью низкотемпературной зоны над расплавом создают давление пара летучего компонента (мышьяка или фосфора), равное давлению диссоциации соединения в точке плавления. Процесс синтеза заключается в растворении паров мышьяка или фосфора в расплаве исходного металла с последующим этапом направленной кристаллизации.

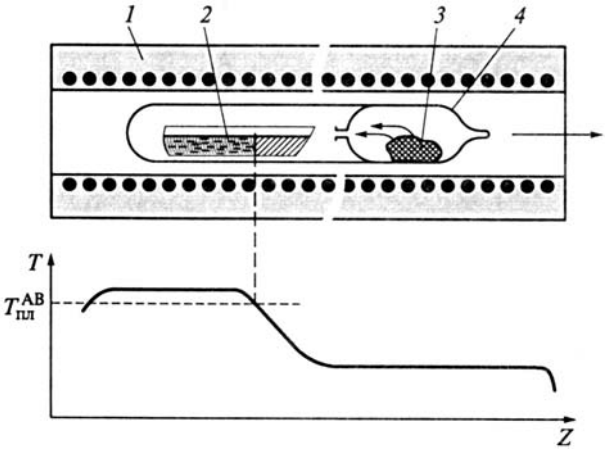


Рис. 5.27. Схема метода двухтемпературного синтеза разлагающихся соединений:

1 — нагревательный блок; *2* — контейнер с расплавом; *3* — конденсат летучего компонента; *4* — кварцевая ампула

Наиболее эффективным методом выращивания монокристаллов разлагающихся соединений является вытягивание из расплава из-под слоя инертного флюса. Слой жидкого прозрачного флюса, находящегося под давлением инертного газа, обеспечивает полную герметизацию тигля и подавляет испарение летучего компонента из расплава (рис. 5.28). В качестве герметизирующей жидкости используют расплав борного ангидрида B_2O_3, обладающего низкой химической активностью и невысокой температурой размягчения. Толщина слоя флюса обычно составляет около 1 см.

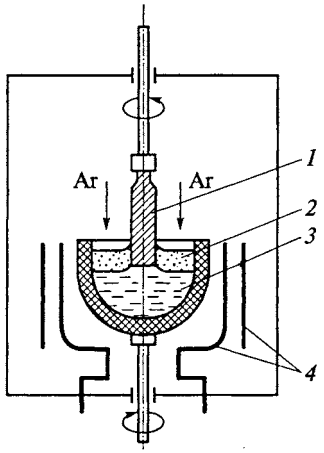


Рис. 5.28. Схема выращивания монокристаллов разлагающихся соединений методом вытягивания из-под слоя инертного флюса:

1 — вытягиваемый монокристалл; *2* — герметизирующий слой инертного флюса; *3* — тигель с расплавом; *4* — нагреватель с экраном

Монокристаллы, полученные вытягиванием из расплава, обладают недостаточно высокой химической чистотой, содержат значительное количество точечных дефектов структуры, которые являются эффективными рекомбинационными ловушками и обусловливают малое время жизни неравновесных носителей заряда. Поэтому большинство полупроводниковых приборов изготовляют на основе эпитаксиальных слоев, осаждаемых из жидкой или газовой фазы. В качестве подложек используются пластины, вырезанные из монокристаллических слитков в заданном кристаллографическом направлении.

При проведении процессов жидкофазной эпитаксии наиболее широкое распространение получил метод многокамерных лодочек. На рис. 5.29 показана одна из возможных конструкций лодочки — кассета пенального типа. Обычно кассеты изготовляют из графита. В ячейках кассеты формируют насыщенные растворы-расплавы (например, Ga—As) с легирующими примесями различных типов. Контактирование подложек с жидкой фазой обеспечивают перемещением графитового вкладыша. Осаждение слоев происходит при медленном охлаждении растворов-расплавов в определенном интервале температур. Во избежание окисления реагентов процесс проводят в потоке очищенного водорода. Наиболее чистый водород получают диффузией под давлением через тонкую палладиевую мембрану. Поведение водорода в палладии характеризуется высокой проникающей способностью. Кристаллическая решетка Pd фактически играет роль фильтра, который задерживает все примесные атомы, но легко пропускает атомы водорода благодаря их малым размерам.

Последовательное перемещение подложки от одной растворной ячейки к другой позволяет сформировать многослойную структуру. Однако для получения сложных многослойных структур, содержащих сверхрешетки или квантовые ямы, используют более

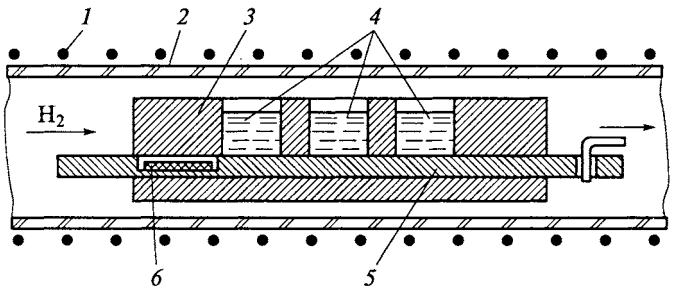


Рис. 5.29. Схема установки для эпитаксиального наращивания слоев из жидкой фазы:

1 — нагреватель; *2* — кварцевый реактор; *3* — графитовая кассета; *4* — исходные растворы-расплавы; *5* — графитовый слайдер; *6* — подложка

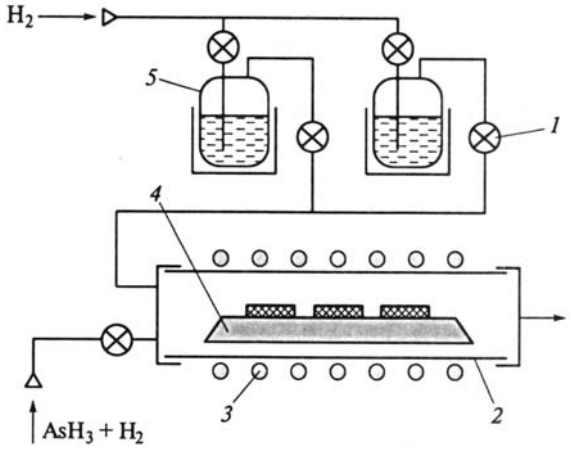


Рис. 5.30. Химическое осаждение эпитаксиальных слоев из паров металлоорганических соединений:

1 — вакуумные краны; *2* — кварцевый реактор; *3* — высокочастотный индуктор; *4* — пьедестал; *5* — барботеры с алкилами $Ga(CH_3)_3$ или PH_3

управляемые методы эпитаксии, связанные с конденсацией веществ из газовой фазы. Таковыми являются молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) и химическое осаждение из паров металлоорганических соединений. В последнем случае в качестве исходных реагентов служат алкилы металлов III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева в сочетании с гидридами мышьяка или фосфора. Молекулы этих летучих соединений доставляются в реакционную зону потоком очищенного водорода, как показано на рис. 5.30. Отсутствие конденсированного источника в реакторе позволяет организовать процесс осаждения слоев в полной аналогии с промышленным методом получения кремниевых пленок (см. подразд. 5.2).

Химическое осаждение проводится при температуре 550... 800 °С. В реакционной зоне происходит пиролитическое разложение поступающих реагентов, и освобождаемые элементы III и V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, взаимодействуя между собой, конденсируются на подложке. Суммарные реакции синтеза можно представить следующими уравнениями:

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3CH_4$$

$$In(C_2H_5)_3 + PH_3 \rightarrow InP + 3C_2H_6$$

Изменяя условия эпитаксии, можно регулировать скорость роста в пределах от 0,01 до 0,5 мкм/мин. Высокое структурное совершенство слоев удается получить лишь в тех режимах эпитаксии, в которых суммарное давление гидридов на входе реактора по край-

ней мере на порядок величины превышает давление алкилов соответствующих металлов. Летучие алкильные и гидридные соединения применяют и при легировании эпитаксиальных слоев (например, диэтилцинк, тетраметилолово, силан, сероводород и др.).

Важно отметить, что все гидриды и алкилы отличаются химической инертностью по отношению к основным конструкционным материалам. К тому же они легко могут быть получены в чистом виде. Однако арсин AsH_3 и фосфин PH_3 являются очень ядовитыми газами, а алкилы металлов легко самовозгараются на воздухе и со взрывом реагируют с водой. Поэтому эпитаксиальные установки должны быть снабжены надежными экстракторами и нейтрализаторами.

Молекулярно-пучковая эпитаксия по своей физической сущности представляет собой обычный метод испарения и конденсации в вакууме, но отличающийся высокой прецизионностью и чистотой. Для достижения высокой чистоты требуется вакуум не ниже 10^{-8} Па. Как правило, используют технологические режимы, обеспечивающие очень низкие скорости конденсации вещества (порядка одного атомного слоя в секунду). Благодаря высокому вакууму, низкой скорости роста и открытой поверхности конденсации создаются уникальные возможности осуществления диагностики слоев непосредственно в процессе осаждения. Для этих целей ростовая камера снабжается специальной метрологической аппаратурой.

Упрощенная схема установки для МПЭ показана на рис. 5.31. Внутри вакуумной рабочей камеры *1* размещаются испарительные ячейки *6*, подложка с держателем *4*, средства технологического контроля и криопанели *3*, охлаждаемые жидким азотом. Криопанели *3* позволяют уменьшить газовыделение от стенок вакуумной камеры *1*. Для достижения и поддержания сверхвысокого вакуума установки МПЭ оснащаются высокопроизводительными

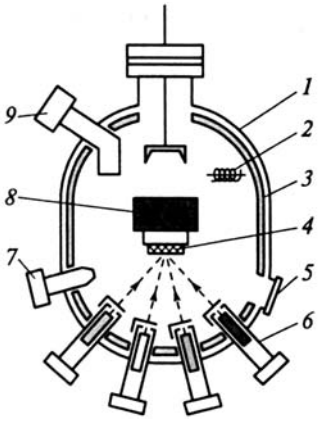


Рис. 5.31. Схема метода молекулярно-пучковой эпитаксии:

1 — вакуумная камера; *2* — ионизационный датчик; *3* — криопанели; *4* — подложка с держателем; *5* — флуоресцентный экран; *6* — испарительные ячейки с заслонками; *7* — электронная пушка; *8* — нагреватель подложек; *9* — масс-спектрометр

безмасляными средствами откачки (сорбционными, турбомолекулярными, сублимационными и магниторазрядными насосами).

В высоком вакууме распространение молекулярных пучков происходит по прямолинейным траекториям (подобно световым лучам). Интенсивность испарения регулируется температурой нагревателей в испарительных ячейках. С помощью заслонок, управляемых пневматическим приводом, можно практически мгновенно перекрыть молекулярные потоки и прекратить поступление вещества на подложку. Возможности установок позволяют воспроизводимо формировать конденсат с эквивалентной толщиной менее одного атомного слоя. Пленки соединений $A^{III}B^{V}$ обычно осаждают в условиях некоторого избытка металлоидного компонента в газовой фазе. Для легирования слоев наиболее часто используются примеси Be, Mg, Ge и Si. Предельные температуры эпитаксии ограничиваются возможным переиспарением вещества с подложки.

Монокристаллические подложки *4* укрепляются на молибденовом держателе, внутри которого встраивается резистивный нагреватель *8* с термопарой для контроля температуры роста. Система манипуляторов и камера перезарядки позволяют производить смену образцов без нарушения вакуума в рабочем объеме. Типичные плотности потоков конденсации испаряемых элементов составляют $10^{18}...10^{20}$ $м^{-2} \cdot с^{-1}$, причем скорость роста слоев определяется скоростью поступления на подложку атомов элементов III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Избыток летучего металлоидного компонента отражается от межфазной границы, благодаря чему самопроизвольно обеспечивается стехиометричность конденсируемой фазы.

Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$. Многообразие свойств полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ обусловливает их широкое применение в приборах и устройствах различного технического назначения. Особый интерес к этой группе материалов был вызван, прежде всего, потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приемниках излучения. Инжекционные лазеры и светоизлучающие диоды на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$ характеризуются наиболее высокой эффективностью преобразования электрической энергии в электромагнитное излучение. Существенными достоинствами таких приборов являются компактность и конструктивная простота, совместимость с элементами интегральных микросхем по рабочим параметрам и технологическим операциям.

Арсенид галлия явился первым полупроводником, на котором в 1962 г. был создан инжекционный лазер, т. е. осуществлена генерация когерентного излучения с помощью $p-n$-перехода (см. подразд. 4.7). Лазерный эффект возникает лишь в прямозонных полупроводниках и в условиях, при которых плотность тока через $p-n$-переход превышает некоторое пороговое значение.

Полупроводниковые лазеры и светоизлучающие диоды с успехом используются в вычислительной, информационно-измерительной и оборонной технике, в космонавтике и технике связи, а также в бытовой электронной аппаратуре. Сопоставление эффективности люминесценции различных полупроводниковых материалов показывает, что квантовый выход возрастает с увеличением длины волны рекомбинационного излучения. Поэтому, если зрительное восприятие информации не является обязательным, в устройствах оптоэлектроники используются, как правило, источники излучения ближнего ИК-диапазона спектра. Вместе с тем при уменьшении длины волны излучения возрастает плотность оптической записи информации, что важно для увеличения объема памяти лазерных компакт-дисков. Отмеченное обстоятельство стимулирует повышенный интерес к источникам излучения на основе нитрида галлия, способным генерировать фотоны с энергией, соответствующей голубой области спектра.

В излучающих диодах внешний квантовый выход обычно намного меньше внутреннего, поскольку из-за высокого показателя преломления полупроводника (см. Приложение 2) значительная доля светового потока испытывает на поверхности кристалла полное внутреннее отражение. Для борьбы с ним излучающую структуру капсулируют прозрачной оболочкой в форме полусферы или усеченной сферы. При выводе видимого излучения в качестве материалов таких согласующих сред применяют органические пластмассы или эпоксидные компаунды.

Для генерации видимого излучения ширина запрещенной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ. Из бинарных соединений $A^{III}B^{V}$, освоенных в технологическом отношении, этому условию помимо GaN удовлетворяет фосфид галлия GaP. Поскольку фосфид галлия обладает непрямой структурой зон, эффективная люминесценция в нем возникает лишь при введении специальных примесей, которые создают изоэлектронные ловушки. Например, рекомбинация носителей заряда через изоэлектронные ловушки азота сопровождается зеленой люминесценцией фосфида галлия. В то же время совместное легирование GaP цинком и кислородом приводит к образованию нейтральных комплексов Zn—O, ответственных за интенсивное излучение в красной области спектра. Образование изоэлектронной ловушки происходит в том случае, когда атом цинка (мелкий акцептор) и атом кислорода (глубокий донор) занимают ближайшие соседние узлы в кристаллической решетке GaP.

Большой набор значений ширины запрещенной зоны у полупроводников $A^{III}B^{V}$ позволяет создавать на их основе различные виды фотоприемников, перекрывающих широкий диапазон спектра. Среди них наибольшее распространение получили фотодиоды и фотоэлементы, принцип действия которых основан на разделе-

нии генерируемых светом носителей заряда внутренним полем $p-n$-перехода. Фотодиоды работают в режиме обратного включения и отличаются малым временем формирования фотоответа. Для достижения максимальной фоточувствительности и высокого быстродействия необходимо, чтобы глубина оптического поглощения примерно соответствовала глубине залегания $p-n$-перехода, т.е. чтобы поглощение происходило в области объемного заряда. При оптимальных конструктивно-технологических параметрах приборов удается без особых проблем получать фотодетекторы с быстродействием в субнаносекундном диапазоне.

По принципу действия к фотодиодам очень близки фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии. Арсенид галлия является одним из лучших полупроводниковых материалов для применения в солнечных батареях, особенно в условиях космоса. По сравнению с кремнием арсенид галлия GaAs обладает более высокой термической и радиационной стабильностью. Наибольшая эффективность фотоэлектрического преобразования солнечного излучения (27 %) получена с помощью гетероструктур AlGaAs/GaAs при аккумулировании концентрированного светового потока. Пропорционально степени концентрации излучения уменьшается стоимость используемых материалов и структур.

Возможности дальнейшего повышения эффективности фотоэлектрического преобразования энергии связывают с разработкой каскадных элементов, создаваемых на основе полупроводниковых материалов с различающимися запрещенными зонами. В каскадных фотоэлементах узкозонный полупроводник преобразует в электрическую энергию ту часть оптического излучения, которая не поглощается наружным, более широкозонным материалом. Одной из наиболее перспективных модификаций дуального каскада является тандем из арсенида и антимонида галлия.

Повышенный интерес к GaSb обусловлен также возможностями его успешного применения в термофотоэлектрических генераторах, используемых в качестве автономных источников электроэнергии. Ширина запрещенной зоны антимонида галлия 0,726 эВ в наибольшей мере соответствует спектру излучения металлических эмиттеров, разогреваемых топливной горелкой до экологически безопасных температур 1 200... 1 400 °С.

Разновидностью фотонных приемников излучения являются фотоэлектронные умножители, работающие на основе внешнего фотоэффекта (см. подразд. 2.9). Полупроводники $A^{III}B^{V}$ позволяют создавать эффективные фотокатоды и эмиттеры вторичных электронов (диноды). Например, фотокатоды из сильнолегированного арсенида галлия с электропроводностью p-типа, поверхность которого активирована пленкой Cs_2O для снижения работы выхода электронов, обладают квантовым выходом в ближней инфракрасной области спектра на несколько порядков выше, чем фотокато-

ды из традиционных материалов. Высокие коэффициенты вторичной эмиссии электронов получены при использовании p-GaP в качестве материала динодов.

Прогресс в технологии арсенида галлия, достигнутый за последние 25 лет, открыл богатые возможности применения этого материала при создании полевых транзисторов, больших (до 10^4 элементов) и сверхбольших (до 10^6 элементов) интегральных схем. По сравнению с кремнием арсенид галлия является более сложным в технологическом плане материалом. На нем трудно вырастить стабильный собственный оксид. Формируемая оксидная пленка характеризуется низким качеством и высокой плотностью поверхностных состояний, что затрудняет создание МДП-транзисторов. Кроме того, для арсенида галлия характерна невысокая растворимость донорных примесей, практически исключена возможность их диффузионного введения в кристалл. Разложение GaAs при высоких температурах создает дополнительные трудности при проведении операций отжига. Однако совершенствование техники эпитаксии, освоение технологии ионного легирования, лазерного отжига, электронно-лучевой литографии, а также разработка новых методов осаждения защитных слоев позволяют реализовать возможности арсенида галлия в повышении быстродействия интегральных схем при одновременном снижении потребляемой ими мощности. Этому способствуют высокая подвижность электронов и благоприятные теплофизические характеристики.

Среди других материалов, перспективных для применения в интегральной микроэлектронике, необходимо выделить фосфид индия. В сильных электрических полях InP характеризуется более высокой скоростью дрейфа электронов, нежели GaAs. Благодаря этому появляется возможность освоения частотного диапазона работы приборов СВЧ и сверхбыстродействующих ИС вплоть до 100 ГГц.

К важным достоинствам арсенида галлия и фосфида индия при их использовании в качестве материала для субмикронных быстродействующих приборов следует отнести и относительную простоту изготовления на их основе полуизолирующих подложек. Применение таких подложек позволяет исключить изоляцию с помощью $p-n$-перехода, которая используется в кремниевых ИС, и тем самым уменьшить паразитные емкости.

По масштабам применения и номенклатуре создаваемых приборов арсенид галлия прочно занимает второе место после кремния среди всех материалов полупроводниковой электроники. Из других применений GaAs следует отметить высокотемпературные выпрямительные диоды, детекторы ядерных излучений, лавинно-пролетные диоды. Токовая неустойчивость в сильных электрических полях, обусловленная междолинными переходами элект-

ронов, используется для создания генераторов СВЧ-колебаний (генераторов Ганна), работающих в диапазоне частот $10^9 ... 10^{10}$ Гц. Кроме арсенида галлия подходящими материалами для этих целей являются InP, InAs и твердые растворы на их основе.

Арсенид галлия и антимонид индия применяются для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми диодами приборы из GaAs характеризуются более высокой рабочей температурой, а диоды из InSb отличаются лучшими частотными свойствами при низких температурах.

На основе узкозонных полупроводников $A^{III}B^{V}$ (InAs, InSb), обладающих высокой подвижностью электронов, изготовляют магниторезисторы и датчики Холла. Антимонид индия применяют также для создания приемников ИК-излучения, проявляющих фоточувствительность вплоть до $\lambda \approx 7$ мкм. Пластины фосфида индия находят массовое применение в качестве подложек при формировании эпитаксиальных лазерных и светодиодных гетероструктур, излучающих в области максимальной оптической прозрачности кварцевого волокна.

5.6. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^{V}$

Твердые растворы позволяют существенно расширить по сравнению с элементарными полупроводниками и полупроводниковыми соединениями набор электрофизических параметров, определяющих возможности применения материалов в конкретных полупроводниковых приборах.

Особенности внутреннего строения. Среди алмазоподобных полупроводников, в том числе соединений типа $A^{III}B^{V}$, распространены *твердые растворы замещения*. Необходимыми условиями образования твердых растворов являются кристаллохимическое подобие кристаллических решеток соединений-компонентов и близость размеров взаимозамещаемых атомов. Наиболее хорошо изучены тройные твердые растворы, в которых замещение происходит по узлам лишь одной из подрешеток бинарного соединения (металлической или металлоидной). Состав таких твердых растворов принято характеризовать символами $A_xB_{1-x}C$ и AC_yD_{1-y}, где A и B обозначают элементы III группы, а C и D — элементы V группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В формуле $A_xB_{1-x}C$ индекс x определяет мольную долю соединения AB в твердом растворе. Если твердые растворы существуют во всем диапазоне концентраций, то x может изменяться от 0 до 1.

При термодинамическом описании таких твердых растворов удобно в качестве независимых компонентов рассматривать два бинарных соединения, имеющих общий элемент. Фактически тройной твердый раствор представляет собой квазибинарную систе-

му, в которой взаимозамещаемые атомы статистически неупорядоченно распределяются по узлам соответствующей подрешетки. Критерий непрерывной растворимости компонентов в этом случае сводится к соответствию периодов решеток соединений-партнеров, образующих твердый раствор.

Несмотря на отсутствие строгой трансляционной симметрии твердые растворы во многих аспектах подобны кристаллическим веществам: им также присуща анизотропия физических свойств, рентгеновская дифракция выявляет в их структуре определенную элементарную ячейку с некоторыми усредненными параметрами, для них характерен зонный характер энергетического спектра электронов, т. е. к ним применимы основные представления зонной теории твердого тела. Таким образом, в изовалентных твердых растворах элементы структурного беспорядка выражены относительно слабо. Как и в бинарных соединениях, между атомами устанавливаются смешанные ковалентно-ионные sp^3-гибридные связи, поскольку в среднем сохраняется четыре валентных электрона на атом.

По своему внутреннему строению и свойствам эти материалы занимают промежуточное положение между упорядоченными и неупорядоченными фазами. Благодаря жестким ковалентным связям в них не наблюдается значительных отклонений от стехиометрического состава, если под стехиометрией понимать равенство между всей совокупностью металлических атомов решетки и суммарным числом атомов металлоидных элементов.

Подобно бинарным соединениям, твердые растворы относительно просты по механизму легирования, допускают инверсию типа электропроводности, что открывает возможности формирования в них электронно-дырочных переходов. Различия в ковалентных радиусах взаимозамещаемых атомов являются причиной деформации равновесных длин связей и валентных углов. Энергия внутренних упругих искажений решетки накладывает ограничения на взаимную растворимость компонентов и определяет термодинамическую устойчивость твердого раствора. Из-за сильного различия размеров металлоидных атомов твердые растворы не образуются между нитридами $A^{III}B^{V}$, с одной стороны, и фосфидами, арсенидами или антимонидами — с другой (за исключением областей крайне низкой концентрации растворяемого компонента). Наоборот, близость ковалентных радиусов атомов алюминия и галлия обеспечивает образование непрерывных твердых растворов в системах $Al_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}P$ и $Al_xGa_{1-x}Sb$ во всем диапазоне концентраций.

В гомогенных твердых растворах слабо выражены эффекты, связанные с размытием спектра электронных состояний. Поэтому у прямозонных полупроводников сохраняются достаточно резкий край собственного поглощения и сравнительно узкие линии в спектре рекомбинационного излучения. Отмеченные обстоятель-

ства позволяют рассматривать изовалентные твердые растворы как важнейшие материалы оптоэлектроники. К этому следует добавить, что температурные изменения электрофизических параметров также принципиально не отличаются от соответствующих зависимостей для бинарных соединений.

Зависимость свойств от состава. Многие свойства твердых растворов являются аддитивными функциями состава. Поэтому для расчета физических параметров материала широко используются методы линейной интерполяции. Здесь уместно выделить *правило Вегарда*, устанавливающее линейную зависимость периода решетки от состава квазибинарного твердого раствора. Пользуясь этим правилом, можно надежно определять состав твердых растворов по измерениям периода решетки с помощью рентгеновских методов дифракции.

Особый интерес к твердым растворам обусловлен возможностью плавного управления шириной запрещенной зоны полупроводников путем изменения их компонентного состава. Возможные варианты этих зависимостей показаны на рис. 5.32. Как видно из рис. 5.32, зависимость ширины запрещенной зоны от состава в некоторых системах твердых растворов ($Ga_xIn_{1-x}As$; InP_yAs_{1-y})

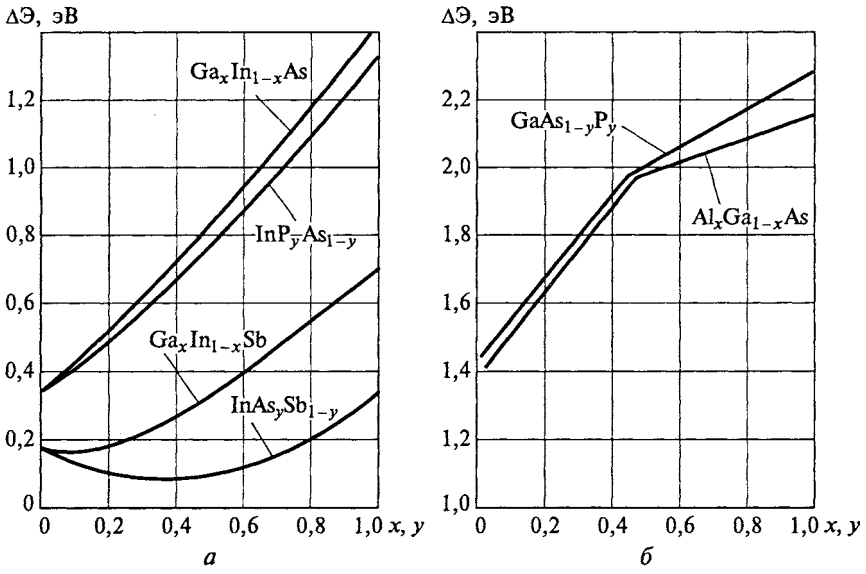


Рис. 5.32. Изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от состава квазибинарных твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^{V}$ (T = 300 K):

а — соединения-партнеры имеют одинаковую зонную структуру; *б* — соединения-партнеры имеют различную зонную структуру

очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее, проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между содержанием компонентов. Конкретный характер зависимости во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, т. е. положением их энергетических долин в пространстве квазиимпульсов (**k**-пространстве) (см. подразд. 4.6). В частности, излом зависимости $\Delta Э$ (x) наблюдается в тех системах твердых растворов, в которых исходные бинарные соединения имеют зонные структуры различных типов, т. е. различное расположение главных энергетических минимумов зоны проводимости в **k**-пространстве.

При достижении состава, соответствующего точке излома, происходит «переселение» электронов из одной энергетической долины в другую. Перестройка зонной структуры сопровождается кардинальным изменением рекомбинационных свойств полупроводника и эффективной массы электронов. С изменением эффективной массы изменяется подвижность носителей заряда.

Если соединения-партнеры имеют зонную структуру одинакового типа, то зависимость $\Delta Э(x)$ описывается плавной кривой параболического типа. При этом отклонения от линейного закона тем значительнее, чем сильнее внутренние локальные искажения структуры, обусловленные различием в размерах частиц, участвующих в замещении. В системах $Ga_xIn_{1-x}Sb$, $GaAs_ySb_{1-y}$, $InAs_ySb_{1-y}$ внутренние упругие деформации столь велики, что обусловленная ими нелинейность зависимости $\Delta Э$ от состава приводит к появлению минимума, который можно легко заметить на рис. 5.32, *а*.

Подвижность носителей заряда в полупроводниковых твердых растворах в основном ограничивается теми же факторами, что и в бинарных соединениях. Подтверждением этому могут служить зависимости, показанные на рис. 5.33. Отсутствие экстремума в ходе кривых указывает на то, что в общем механизме рассеяния носителей заряда доля рассеяния на статистических неоднородностях структуры материала относительно мала. В противном случае должен был бы наблюдаться минимум подвижности для твердых растворов с составом, близким к $x = 0{,}5$. Отмеченная закономерность в поведении носителей заря-

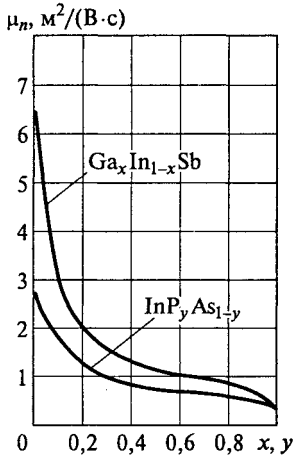


Рис. 5.33. Изменения подвижности электронов в твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}Sb$ и InP_yAs_{1-y} в зависимости от состава ($T = 300$ K)

да отличает полупроводниковые твердые растворы от металлических сплавов, в которых рассеяние электронов на статистических неоднородностях структуры играет весьма существенную роль (см. подразд. 2.5).

Вместе с тем, как и в металлических сплавах, эффекты статистического разупорядочения в кристаллической решетке оказывают сильное влияние на удельную теплопроводность полупроводников, которая у твердых растворов оказывается заметно ниже, чем у бинарных соединений. Например, у твердых растворов $GaAs_{0,5}P_{0,5}$ и $Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ значение удельной теплопроводности примерно на порядок меньше, чем у чистых кристаллов GaAs.

Изменение ширины запрещенной зоны у твердых растворов сопровождается соответствующим смещением спектров оптического поглощения и пропускания, люминесценции и фоточувствительности. С изменением состава твердого раствора изменяются значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления, происходит смещение примесных энергетических уровней. В ряде систем при определенном соотношении между концентрациями компонентов можно получить качественно новое сочетание свойств. Так, в твердых растворах GaP_yAs_{1-y} и $Al_xGa_{1-x}As$ 0 с x и y в диапазоне 0,3...0,4 сочетаются достаточно широкая запрещенная зона $\Delta Э > 1,7$ эВ с высоким квантовым выходом межзонной излучательной рекомбинации. Такие материалы используют для создания эффективных электролюминесцентных источников красного излучения (светодиодов и лазеров). Твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P$ с $x = 0,5...0,7$ обладают эффективной люминесценцией в желто-зеленой области спектра.

Получение однородных твердых растворов. Этот процесс представляет собой весьма трудную технологическую задачу. Обычными методами кристаллизации из расплава в лучшем случае удается получать однородные поликристаллические слитки. Монокристаллические слои твердых растворов, используемые в приборных структурах, формируют исключительно методами эпитаксии. При этом практически всегда приходится иметь дело с гетероэпитаксией, т.е. производить осаждение слоев на инородные подложки. В качестве последних используют пластины бинарных соединений, вырезанные из объемных слитков параллельно определенной кристаллографической плоскости. Сравнительно редко применяют подложки из других материалов (кремний, сапфир).

Наиболее простым и доступным методом получения твердых растворов является жидкофазная эпитаксия. Подходящими объектами для этого метода являются системы $Al_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}Sb$, $Al_xGa_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As$ и др. Однако при всей своей простоте жидкофазная эпитаксия не обеспечивает высокой точности воспроизведения состава материала. Трудности в управлении составом слоев усиливаются летучестью металлоидных ком-

понентов и подрастворением подложек на начальных стадиях гетероэпитаксии. Кроме того, возникают дополнительные проблемы при осаждении сверхтонких слоев.

Более совершенными и надежными методами формирования эпитаксиальных структур на основе твердых растворов являются химическое осаждение из паров металлоорганических соединений и молекулярно-пучковая эпитаксия (см. подразд. 5.5). Химическое осаждение твердых растворов осуществляется в соответствии с реакциями следующего типа:

$$x\mathrm{Al}(\mathrm{C_2H_5})_3 + (1-x)\mathrm{Ga}(\mathrm{C_2H_5})_3 + \mathrm{AsH_3} \rightarrow \mathrm{Al}_x\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As} + 3\mathrm{C_2H_6}$$

$$\mathrm{Ga}(\mathrm{CH_3})_3 + y\mathrm{PH_3} + (1-y)\mathrm{AsH_3} \rightarrow \mathrm{GaP}_y\mathrm{As}_{1-y} + 3\mathrm{CH_4}$$

Изменяя давление алкилов и гидридов на входе в реакционный объем, можно легко управлять составом кристаллизуемой фазы и скоростью осаждения.

В методе молекулярно-пучковой эпитаксии состав синтезируемого материала зависит от плотности потоков веществ, испаряемых из эффузионных ячеек. Средства управления и диагностики позволяют контролируемо осаждать слои с требуемым содержанием компонентов толщиной менее одного периода кристаллической решетки.

Применение твердых растворов. Область применения твердых растворов достаточно многообразна, но преимущественно ориентирована на полупроводниковую оптоэлектронику. Именно с помощью твердых растворов удается получать самые высокоэффективные лазеры и светоизлучающие диоды. Исключительная роль твердых растворов в полупроводниковой технологии определяется прежде всего тем, что при их использовании появляются большие возможности для формирования высококачественных *гетеропереходов.* Под гетеропереходом понимается контакт двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. Композиции, сформированные из нескольких гетеропереходов, называются *гетероструктурами.* Различают изотипные и анизотипные гетеропереходы. Изотипный гетеропереход образуют материалы с одинаковым типом электропроводности, а в анизотипных гетеропереходах знак основных носителей заряда различен по обе стороны от гетерограницы.

Гетеропереход, в котором отсутствуют поверхностные состояния (дефекты) на гетерогранице, называют идеальным. В таком гетеропереходе скорость поверхностной рекомбинации ничтожно мала. Для создания гетероперехода со свойствами идеального контакта необходимо добиться строгого согласования периодов решеток сопрягаемых материалов. Допустимые несоответствия периодов $\Delta a/a$, как правило, не должны превышать 0,1 %. Только в этом случае удается избежать генерации дислокаций, обусловленных релаксацией возникающих упругих напряжений.

Если компоненты гетеропары обладают взаимной растворимостью во всем интервале концентраций, то появляется возможность создавать гетеропереходы между химическим соединением AC и твердым раствором $A_xB_{1-x}C$ на его основе. Среди композиций подобного типа следует выделить системы GaAs—$Al_xGa_{1-x}As$ и GaSb—$Al_xGa_{1-x}Sb$, которые наилучшим образом подходят для создания идеальных гетеропереходов. Преимущество указанных гетеропар заключается в том, что период решетки твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Al_xGa_{1-x}Sb$ очень слабо зависит от состава и близок к периоду решетки бинарного соединения (соответственно GaAs и GaSb).

На рис. 5.34 в качестве примера приведена схема инжекционного лазера с двойной гетероструктурой (ДГС). Области рекомбинации носителей заряда и канализации светового потока пространственно совпадают и локализованы в узкозонном активном слое (p-GaAs), который заключен между двумя широкозонными эмиттерами ($Al_xGa_{1-x}As$). При подаче прямого смещения в такой структуре происходит встречное движение носителей и накопление их в активном слое. Благодаря эффективному возбуждению удается добиться очень высокого (близкого к 100 %) внутреннего квантового выхода люминесценции и существенно снизить пороговую плотность тока, требуемую для генерации когерентного излучения (см. подразд. 4.7). Снижение порогового тока увеличивает срок службы приборов и позволяет осуществить непрерывный режим генерации при комнатной температуре, который не удается реализовать в инжекционных лазерах на гомогенных структурах с p—n-переходом.

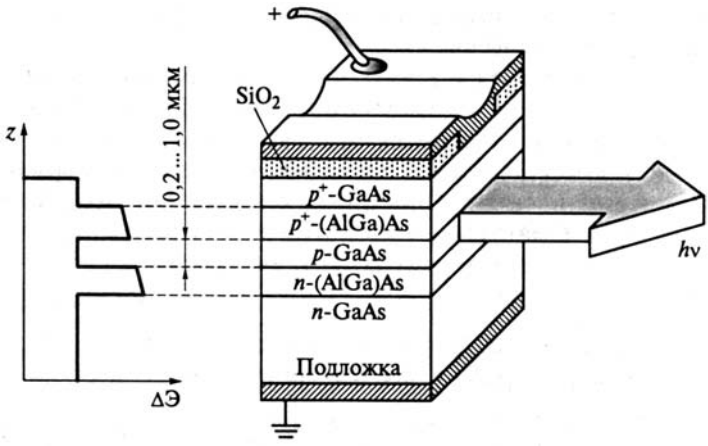


Рис. 5.34. Схема лазера с двойной гетероструктурой и полосковой геометрией контакта

Широкое применение для создания эффективно работающих источников и приемников излучения нашли четырехкомпонентные твердые растворы.

Четырехкомпонентные системы. Эти системы имеют две степени свободы для управления свойствами материала путем изменения состава. В частности, можно независимо изменять ширину запрещенной зоны и период кристаллической решетки, что представляет наибольший практический интерес. Различный характер изовалентного замещения позволяет выделить два типа четырехкомпонентных твердых растворов. К первому типу относятся материалы, в которых замещение происходит по узлам лишь одной из подрешеток. Состав таких твердых растворов выражают химической формулой вида $A_xB_yC_{1-x-y}D$, где A, B и C — атомы металлов, а D — атомы металлоида (или наоборот). Из формулы отчетливо видно, что подобные четверные системы фактически представляют собой однородную смесь трех бинарных соединений. С учетом этого период кристаллической решетки для любого заданного состава твердой фазы легко определить методом интерполяции параметров бинарных компонентов:

$$a(x,y) = xa_{AD} + ya_{BD} + (1 - x - y)a_{CD}. \qquad (5.3)$$

Если зафиксировать постоянство периода решетки в виде $a(x,y) = a_0$, то из формулы (5.3) легко получить следующее условие изопериодного замещения:

$$y = \frac{a_0 - a_{CD} - x(a_{AD} - a_{CD})}{a_{BD} - a_{CD}}. \qquad (5.4)$$

Особый интерес представляют те изопериодные составы, которые соответствуют подложкам бинарных соединений. Только при наличии подходящей подложки можно формировать высококачественные гетероструктуры.

В твердых растворах второго типа, описываемых химической формулой $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, замещение атомов происходит одновременно по узлам обеих подрешеток, но с сохранением общей стехиометрии. В качестве компонентов таких твердых растворов можно рассматривать четыре бинарных соединения: AC(1), BC(2), AD(3) и BD(4). При этом период решетки, как и в предыдущих случаях, является аддитивной функцией состава

$$a(x,y) = xya_1 + (1 - x)ya_2 + x(1 - y)a_3 + (1 - x)(1 - y)a_4, \quad (5.5)$$

где a_i — периоды решеток бинарных соединений.

Условие изопериодного замещения принимает вид

$$y = \frac{a_0 - a_4 - x(a_3 - a_4)}{a_2 - a_4 + x(a_1 + a_4 - a_3 - a_2)}, \qquad (5.6)$$

где a_0 — выбранное значение изопериода.

Для достижения высокого совершенства гетероэпитаксиальной структуры важно обеспечить согласование периодов решеток осаждаемого слоя и подложки при температуре эпитаксии.

Наиболее изученными системами подобного рода являются твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$. Вся совокупность составов таких материалов ограничивается фазовым пространством в виде концентрационного квадрата, вершины которого отражают состав исходных бинарных соединений. Изоэнергетические линии, приведенные на рис. 5.35 для обеих систем, позволяют составить представление о характере изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от содержания компонентов в твердой фазе. В четырехкомпонентной системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ можно выделить два изопериодных разреза, которые соответствуют подложкам бинарных соединений InP и GaAs. Условие согласования периодов решеток твердого раствора и подложки InP при температуре эпитаксии 650 °С определяется выражением

$$y = \frac{0{,}1933 - 0{,}4031x}{0{,}1933 + 0{,}0115x}.$$

Как видно из рис. 5.35, *а*, ширина запрещенной зоны вдоль изопериода InP изменяется в пределах 0,75... 1,35 эВ, что соответствует длине волны рекомбинационного излучения $\lambda = 1{,}65...0{,}92$ мкм. В этот спектральный диапазон попадают длины волн 1,30 и 1,55 мкм, которые соответствуют области минимальной дисперсии и мак-

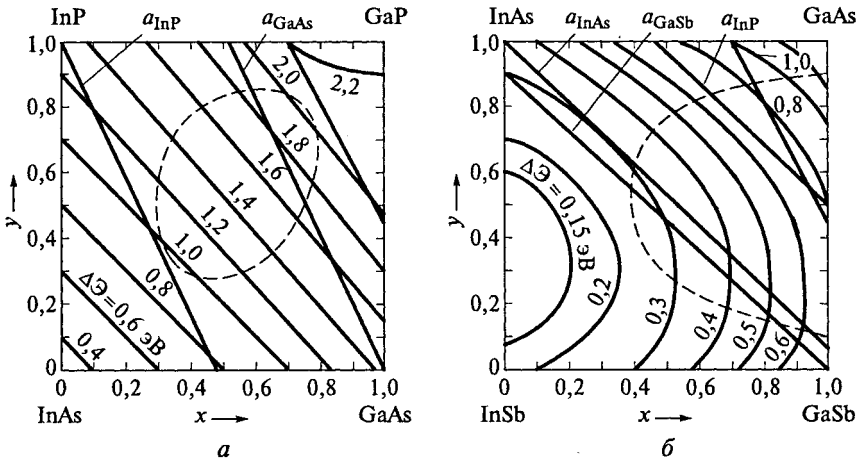


Рис. 5.35. Изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от состава в системе твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ (*а*) и $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ (*б*) при $T = 300$ К (пунктирные кривые ограничивают области несмешиваемости при типичных температурах эпитаксии; закрашенная область соответствует непрямозонным составам)

симальной прозрачности кварцевого волокна. Поэтому гетероструктуры InP/GaInPAs находят широкое применение при создании источников и приемников излучения для волоконно-оптических линий связи.

В системе $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ имеются четыре изопериодных ряда твердых растворов, отвечающих бинарным соединениям GaSb, InAs, AlSb и InP. Однако возможности практической реализации изопериодной гетероэпитаксии на этих подложках существенно ограничиваются существованием широкой области несмешиваемости, простирающейся со стороны тройного сплава $GaAs_ySb_{1-y}$ (рис. 5.35, *б*). При движении вдоль изопериодов наиболее значительные изменения ΔЭ от состава наблюдаются вблизи угла концентрационного квадрата GaSb. Гетеропереходы $GaSb/Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ используются при создании источников и приемников излучения, рассчитанных для работы в спектральном диапазоне 1,7... 2,5 мкм. В этот диапазон длин волн попадают интенсивные линии оптического поглощения большинства молекул промышленных и природных газов. Поэтому его выбирают при разработке систем экологического мониторинга окружающей среды.

В случае четверных систем типа $A_xB_yC_{1-x-y}D$ закономерности изменения свойств в зависимости от состава удобно анализировать с помощью концентрационного треугольника Гиббса — Розебома. Известно, что в равностороннем треугольнике сумма перпендикулярных отрезков, опущенных из любой точки на стороны треугольника, всегда равна его высоте. Поэтому отношение длины перпендикуляра к высоте треугольника характеризует концентрацию компонента, противолежащего выбранной стороне. К числу рассматриваемых твердых растворов относятся системы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$, $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ и др. На рис. 5.36 в качестве примера показано изменение ширины запрещенной зоны внутри фазового пространства для системы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$. Вблизи угла AlAs расположена область составов твердых растворов с непрямой зонной структурой. Однако основная часть концентрационного поля соответствует прямозонным материалам. Для создания гетеропереходов особый интерес представляет изопериодный разрез $a(x,y) = a_{InP}$. Полное соответствие периодов решеток достигается при выполнении условия

$$y = 0{,}47 - 0{,}98x.$$

По диапазону изменения ширины запрещенной зоны (0,75... 1,46 эВ), а соответственно, и по основным применениям в оптоэлектронике композиции $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As/InP$ практически эквивалентны системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$, т.е. на их основе также можно создавать источники и приемники излучения для волоконно-оптических линий связи.

Инжекционный лазер с раздельным ограничением. Реализация раздельного электронного и оптического ограничения (РО) в ла-

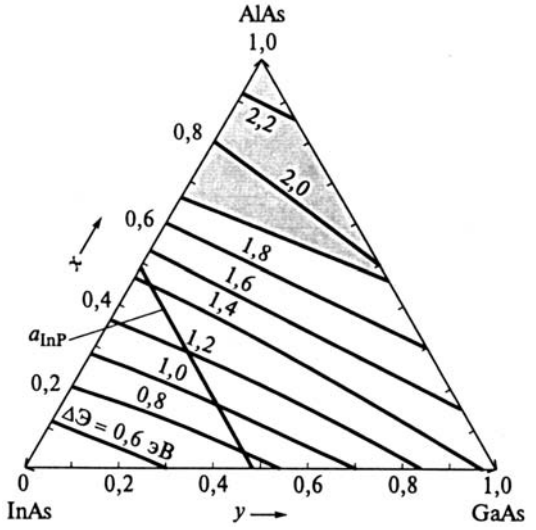


Рис. 5.36. Изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от состава в системе твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$ при T = 300 K (закрашена область непрямозонных составов)

зерных гетероструктурах позволяет существенно снизить пороговые плотности тока и уменьшить энергетическую нагрузку на торцевые грани резонатора, что в конечном итоге приводит к повышению надежности прибора и увеличению его срока службы. Структура полоскового РО-лазера с двойной гетероструктурой показана на рис. 5.37. Накопление неравновесных носителей заряда и последующая их излучательная рекомбинация происходят в тонкой активной области, сформированной из прямозонного полупроводника с требуемой запрещенной зоной. Эффективность локализации электронов и дырок в потенциальных ямах определяется разрывами энергетических зон на гетерограницах (см. подразд. 5.7). Чтобы исключить тепловые выбросы локализованных носителей заряда из ямы, высота барьеров, обеспечивающих электронное ограничение, должна быть не менее 3...4 kT. Два эпитаксиальных слоя, непосредственно прилегающих к активной области, выполняют функции оптического волновода, по которому распространяется световой поток параллельно гетерограницам. Каналирование света достигается благодаря эффекту полного внутреннего отражения на границах раздела с более широкозонным полупроводником. Чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника, тем меньше его показатель преломления. Распределение ширины запрещенной зоны и показателя преломления по высоте эпитаксиальной структуры показано в правой части рис. 5.37.

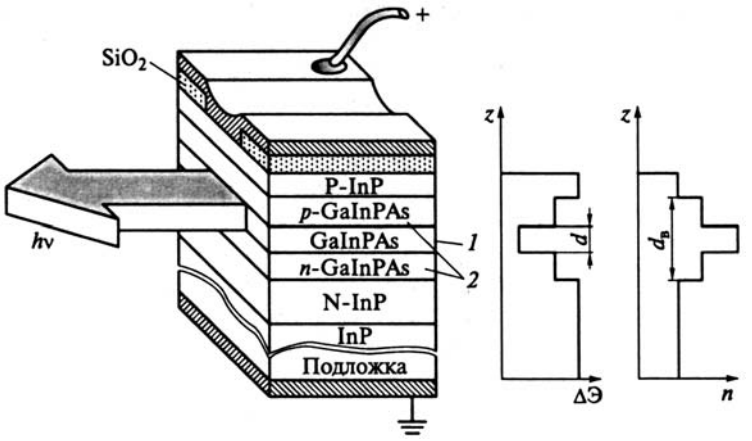


Рис. 5.37. Структура РО-лазера с двойной гетероструктурой, излучающего в области $\lambda = 1{,}3$ мкм:

1 — активная область состава $Ga_{0,31}In_{0,69}P_{0,34}As_{0,66}$ и толщиной $d = 30$ нм; *2* — волноводные слои состава $Ga_{0,1}In_{0,9}P_{0,78}As_{0,22}$, $d_в = 0{,}3$ мкм

Два слоя InP, обрамляющие двойную гетероструктуру (ДГС) и обладающие наиболее широкой запрещенной зоной, не только обеспечивают оптическое ограничение, но и одновременно служат эмиттерами носителей заряда при подаче прямого напряжения на структуру. В современных ДГС РО-лазерах толщину активной области d формируют настолько малой (менее 10 нм), что локализация объема сопровождается образованием дискретных энергетических уровней. Благодаря размерному квантованию удается еще более снизить пороговые токи, улучшить спектральные характеристики лазеров, повысить температурную стабильность их параметров.

5.7. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВЕРХРЕШЕТКИ

Общие сведения. *Сверхрешетками* (СР) принято называть полупроводниковые структуры, состоящие из периодической последовательности тонких монокристаллических слоев различного химического состава. В таких структурах период чередования слоев меньше длины свободного пробега электронов, но существенно превышает период кристаллической решетки. Периодическая модуляция состава твердого тела приводит к ряду особенностей энергетического спектра, которые влияют на электрические и оптические свойства получаемых композиций. Свойствами СР можно управлять как изменением состава слоев, так и изменением пери-

ода их чередования. Поэтому сверхрешетки следует рассматривать как особую группу синтетических полупроводниковых материалов, в которых отчетливо проявляются эффекты размерного квантования.

Различают два основных вида сверхрешеток — композиционные и легированные. *Композиционные* СР представляют собою периодическую последовательность слоев из полупроводниковых материалов с различной запрещенной зоной. Для формирования таких композиций обычно используют полупроводниковые соединения и твердые растворы с очень близкими периодами кристаллических решеток. Как правило, относительные рассогласования размеров элементарных ячеек сопрягаемых материалов $f = \Delta a/\overline{a}$ не превышают 0,1 %, благодаря чему можно пренебречь влиянием механических напряжений, обусловленных упругими искажениями структуры. Наиболее подходящими материалами для создания таких согласованных сверхрешеток являются четырехкомпонентные твердые растворы на основе бинарных соединений (типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ или $A_xB_yC_{1-x-y}D$), в которых путем изменения состава можно независимым образом управлять периодом кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны.

Однако высококачественные СР могут быть получены и на основе материалов с дилатационно несогласованными параметрами, когда $f \geq 0{,}01$. В таких напряженных структурах возникают большие упругие напряжения, приводящие к сжатию одного из слоев и растяжению другого. При этом величина деформаций не должна превосходить некоторого критического значения. В противном случае может произойти релаксация упругих напряжений путем образования так называемых дислокаций несоответствия на гетерограницах. Несогласованные СР с релаксированными упругими напряжениями вследствие своей дефектности непригодны для создания эффективно действующих полупроводниковых приборов. Несоответствие периодов решеток и допустимая толщина эпитаксиального слоя связаны друг с другом соотношением обратной пропорциональности.

В *легированных* СР периодическая структура образуется последовательностью очень тонких слоев с разным типом электропроводности из одного и того же полупроводника. Фактически легированная СР представляет собой периодическое чередование положительно и отрицательно заряженных примесных областей, сформированных в полупроводниковой матрице. Электронные свойства таких композиций зависят от толщины слоев и амплитуды модуляции легирования.

Композиционные сверхрешетки. Основу композиционных сверхрешеток составляют изотипные гетеропереходы, т.е. контакты монокристаллических слоев с одинаковым типом электропроводности. Как правило, используются нелегированные или слаболе-

гированные слои. Характерная особенность гетеропереходов заключается в существовании разрывов энергетических зон на гетерограницах. По знаку разрывов валентной зоны $\Delta Э_в$ и зоны проводимости $\Delta Э_c$ гетеропереходы подразделяются на два типа. К первому типу относятся гетеропереходы, у которых разрывы зон противоположны по знаку. В этом случае на гетерогранице имеет место полное взаимное перекрытие запрещенных зон сопрягаемых материалов ($\Delta Э_1$, $\Delta Э_2$), а сумма разрывов зон удовлетворяет условию

$$\Delta Э_в + \Delta Э_c = \Delta Э_1 - \Delta Э_2.$$

Композиционные СР, образованные гетеропереходами 1-го типа, получили название *контрвариантных* СР.

В гетеропереходах 2-го типа разрывы валентной зоны и зоны проводимости одноименны по знаку, вследствие чего на гетерогранице происходит лишь частичное перекрытие запрещенных зон и выполняется условие:

$$\Delta Э_c - \Delta Э_в = \Delta Э_1 - \Delta Э_2.$$

Такие гетеропереходы часто называют ступенчатыми, а сверхрешетки на их основе — *ковариантными*.

На рис. 5.38 показана энергетическая диаграмма контрвариантной СР. Легко заметить, что в этом случае узкозонные области образуют потенциальные ямы для электронов и дырок. Глубина этих ям определяется разрывами зон на гетерограницах. Если толщина узкозонных слоев d меньше длины волны де Бройля, то пространственная локализация носителей заряда сопровождается квантованием их энергии и квазиимпульса. Как показывает решение уравнения Шредингера, энергетические зазоры между уров-

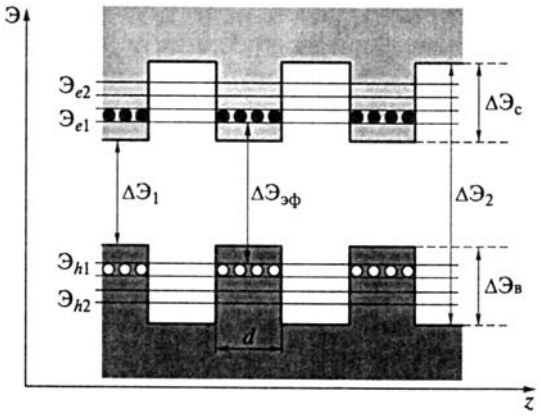


Рис. 5.38. Энергетическая диаграмма контрвариантной сверхрешетки с полным перекрытием запрещенных зон на гетерограницах

нями размерного квантования пропорциональны $1/(m^*d^2)$. Существенно отметить, что дискретные энергетические уровни образуются как для электронов в зоне проводимости, так и для дырок в валентной зоне.

Минимальная энергия электронов определяется положением нижнего уровня размерного квантования $Э_{e1}$. Энергетический зазор между уровнями $Э_{e1}$ и $Э_{h1}$ по физическому смыслу эквивалентен ширине запрещенной зоны $\Delta Э_{эф}$. Если туннельная прозрачность барьеров, разделяющих квантовые ямы, низка (т.е. широкозонные слои достаточно толстые), то соседние ямы практически не влияют друг на друга и эффекты, создаваемые каждой из них, оказываются аддитивными.

Подобные периодические композиции получили название гетероструктур с набором квантовых ям.

При малой толщине барьеров (менее 10 нм) появляется возможность туннельных переходов носителей заряда из ямы в яму, что сопровождается расщеплением дискретных энергетических уровней в энергетические подзоны, подобно тому, как это происходит с атомными уровнями в кристаллах.

Изменяя ширину квантовых ям d, можно регулировать положение энергетических подзон и тем самым управлять эффективной шириной запрещенной зоны $\Delta Э_{эф}$. Чем тоньше узкозонные слои, локализующие носители заряда, тем больше $\Delta Э_{эф}$. Ширина барьеров (широкозонных слоев) влияет на степень расщепления энергетических подзон, которая обычно соответствует десятым или сотым долям электронвольта. При слабом легировании и малой толщине слоев квантовые ямы и барьеры по форме близки к прямоугольным, т.е. изгибом энергетических зон вблизи гетерограницы можно пренебречь.

Контрвариантные сверхрешетки могут быть созданы на основе гетерогенных систем $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$, $GaSb/Al_xGa_{1-x}Sb$, $InP/Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, а также $GaAs/Ga_xIn_{1-x}As$, $GaAs/GaP_yAs_{1-y}$, $InP/Ga_xIn_{1-x}As$ и др. Подобные гетероструктуры наиболее часто применяются в качестве активных областей инжекционных лазеров. Для достижения высокой эффективности излучательной рекомбинации полупроводниковые слои, служащие квантовыми ямами, должны обладать прямой структурой энергетических зон.

Применение СР позволяет увеличить мощность излучения лазеров, уменьшить пространственную расходимость светового пучка, снизить пороговые плотности тока и благодаря этому увеличить срок службы приборов. Управление толщиной слоев создает дополнительные возможности для изменения длины волны рекомбинационного излучения.

Энергетическая диаграмма ковариантной СР приведена на рис. 5.39. В этом случае эффективная ширина запрещенной зоны может быть меньше запрещенной зоны узкозонного компонента. При

достаточно широких потенциальных ямах приблизительно выполняются соотношения

$$\Delta Э_{эф} = \Delta Э_1 - \Delta Э_в = \Delta Э_2 - \Delta Э_с.$$

Ступенчатая структура гетеропереходов в таких СР приводит к тому, что квантовые ямы для электронов и дырок оказываются пространственно разделенными. При этом электроны локализуются в материале с меньшей работой выхода, у которого запрещенная зона расположена выше по энергетической шкале. В результате получается многослойная композиция, обладающая «непрямой зонной структурой в реальном пространстве». Излучательная рекомбинация электронов и дырок может происходить лишь путем туннелирования через гетерограницу. Сверхрешетки подобного типа могут быть сформированы на основе изопериодных композиций $GaSb/Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, $InAs/InP_xAs_ySb_{1-x-y}$, GaSb/InAs, $Ga_xIn_{1-x}As/InP_yAs_{1-y}$ и др.

Следует обратить внимание на то, что во всех рассмотренных периодических гетероструктурах зонным энергетическим спектром характеризуется лишь движение носителей заряда вдоль нормали к границам раздела слоев. В направлениях, параллельных гетерограницам, электроны и дырки движутся как свободные носители заряда, т. е. имеют сплошной энергетический спектр.

Модулированное легирование. Особый интерес представляют композиционные СР с модулированным легированием. В качестве примера на рис. 5.40 показана энергетическая диаграмма периодической композиции i-GaAs/N-$Al_xGa_{1-x}As$. Легко заметить, что край зоны проводимости в нелегированном GaAs расположен по энергии ниже, чем донорные состояния в более широкозонном твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$. В этих условиях электроны покидают

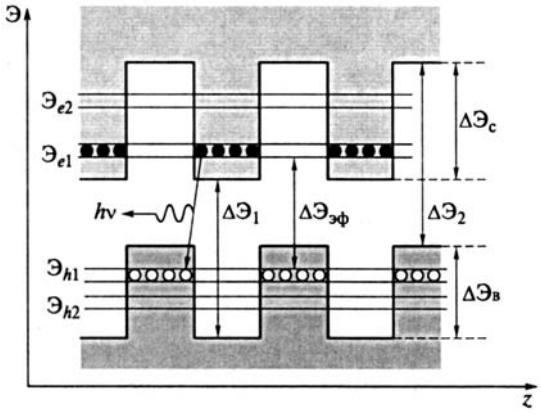


Рис. 5.39. Энергетическая диаграмма ковариантной сверхрешетки с частичным перекрытием запрещенных зон на гетерограницах

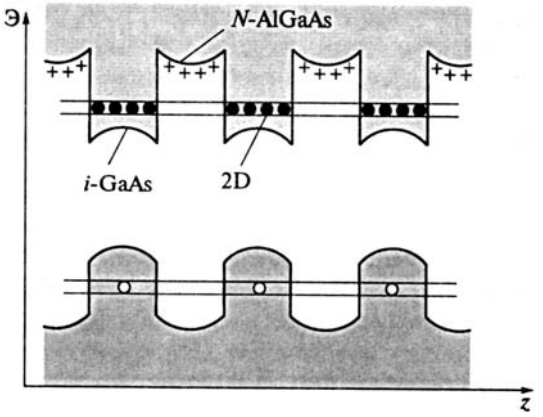


Рис. 5.40. Энергетическая диаграмма композиционной сверхрешетки с модулированным легированием (2D — двухмерный электронный газ)

широкозонную область и диффундируют в нелегированные слои GaAs, представляющие собой квантовые ямы. В результате происходит пространственное разделение носителей заряда с породившими их примесными атомами. В квантовых ямах формируется двухмерный (2D) электронный газ с необычными электрическими свойствами: при движении электронов параллельно гетерогранице при низких температурах реализуется сверхвысокая подвижность, достигающая значений выше 10^6 м^2/(В · с). Столь высокая подвижность обусловлена отсутствием рассеяния на ионизированных примесях в нелегированных областях. При высоких температурах в переносе носителей заряда главную роль играет рассеяние на тепловых колебаниях кристаллической решетки, поэтому эффекты модулированного легирования оказываются замаскированными. Максимальное значение низкотемпературной подвижности электронов ограничивается их рассеянием на неровностях гетерограницы и на «хвостах» кулоновского потенциала удаленных ионизированных примесей в широкозонном слое.

Наиболее удобным и распространенным методом формирования сверхрешеток является эпитаксия из молекулярных пучков (см. подразд. 5.5). Периодическое перекрытие потоков частиц, испаряемых из эффузионных ячеек, с помощью механических заслонок (см. рис. 5.31) позволяет получать любую последовательность слоев требуемой толщины с резкими границами раздела.

5.8. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{II}B^{VI}$

Строение, химическая связь и зонная структура. К соединениям типа $A^{II}B^{VI}$ относятся халькогениды цинка, кадмия и ртути. Среди

них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды. В эту группу не входят оксиды указанных металлов. Являясь алмазоподобными полупроводниками, соединения типа $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в структуре цинковой обманки кубического (сфалерит) или гексагонального (вюрцит) типа. Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. Тетраэдрическая координация атомов кристаллической решетки указывает на преобладание ковалентной составляющей связи. Однако по сравнению с полупроводниками типа $A^{III}B^{V}$ в халькогенидах сильнее выражена ионная компонента межатомного взаимодействия, что обусловлено значительными различиями в электроотрицательностях элементов, образующих химическое соединение. Основные параметры, характеризующие свойства этих полупроводников, систематизированы в Приложении 2.

С ростом средней атомной массы во всех трех гомологичных рядах наблюдается закономерное уменьшение ширины запрещенной зоны и температуры плавления соединений. Одновременно возрастает подвижность носителей заряда. Из-за увеличения межатомных расстояний прочность химических связей падает при переходе от сульфидов к селенидам и далее — к теллуридам. Теллурид ртути при всех температурах проявляет свойства полуметаллов.

Усиление ионного характера связи в соединениях $A^{II}B^{VI}$ по сравнению с их изоэлектронными аналогами $A^{III}B^{V}$ приводит к более высоким значениям ширины запрещенной зоны и заниженным подвижностям носителей заряда. Изоэлектронными аналогами называются вещества, имеющие одинаковую кристаллическую структуру и одинаковый суммарный заряд ядра двух атомов-партнеров. Например, изоэлектронными аналогами являются Ge, GaAs, ZnSe, а также Sn, InSb и CdTe.

Для большинства соединений типа $A^{II}B^{VI}$ характерно явление политипизма, при этом селенид и теллурид цинка обычно кристаллизуются в кубической структуре, а для сульфида и селенида кадмия основной является гексагональная модификация.

Все халькогениды подгруппы цинка имеют прямую структуру энергетических зон, проявляют эффективную краевую люминесценцию, а потому потенциально интересны для создания полупроводниковых лазеров. Особняком в этом ряду стоят халькогениды щелочноземельных металлов: магния и бериллия. Указанные соединения со структурой сфалерита не получены в чистом виде, поэтому свойства их не изучены, а приводимые значения параметров носят оценочный характер. В основном эти соединения представляют интерес как компоненты твердых растворов, используемых при формировании лазерных гетероструктур.

Поведение примесей. Этот процесс в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ в основном подчиняется тем же закономерностям, что и в полу-

проводниках типа $A^{III}B^{V}$, т.е. примеси замещения, имеющие валентность меньшую валентности вытесняемых атомов, играют роль акцепторов, а примеси с более высокой валентностью являются донорами. Состояние примесных атомов более устойчиво, если их вхождение в решетку не сопровождается образованием больших локальных зарядов. Например, примесные атомы элементов I группы (Cu, Ag, Au), замещая Zn или Cd в кристаллической решетке полупроводника, проявляют акцепторные свойства. При этом, как правило, они образуют глубокие энергетические уровни. Атомы элементов III группы (Al, Ga, In), также замещающие катионы, ведут себя как доноры с малыми энергиями ионизации. Соответственно акцепторные и донорные свойства проявляют элементы V и VII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, замещающие в решетке $A^{II}B^{VI}$ атомы халькогенов.

Особенности свойств. При повышенных температурах все соединения $A^{II}B^{VI}$ разлагаются в соответствии с реакцией

$$2A^{II}B^{VI}_{(тв)} \rightarrow 2A^{II}_{(газ)} + B^{VI}_{2\,(газ)}$$

Присутствие в паровой фазе молекул AB хотя полностью и не исключается, но для большинства соединений их концентрация мала и можно принять, что диссоциация является полной. Равновесное давление паров летучих компонентов сильно зависит от температуры.

Важная особенность полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ состоит в том, что многие из них проявляют электропроводность лишь одного типа независимо от условий получения и характера легирования кристаллов. Так, сульфиды и селениды цинка, кадмия и ртути всегда являются полупроводниками *n*-типа. В отличие от них теллурид цинка обладает только дырочной электропроводностью. И лишь CdTe и HgTe могут иметь электропроводность как *n*-, так и *p*-типа, в зависимости от условий изготовления и типа легирующих примесей. Отсутствие инверсии типа электропроводности существенно ограничивает возможности практического использования полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$.

Проводимость соединений типа $A^{II}B^{VI}$ может быть значительно (на несколько порядков) изменена путем термообработки в парáх собственных компонентов. Например, удельная проводимость сульфида кадмия при термообработке в парáх серы может изменяться на 10 порядков (рис. 5.41). Столь сильное изменение электрических свойств обусловлено нарушениями стехиометрического состава соединения. Поскольку полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ характеризуются значительной долей ионной связи, нестехиометрические дефекты ведут себя как электрически активные центры, в частности вакансии анионов и катионы в междоузлиях создают донорные уровни в запрещенной зоне, а катионные вакансии и

атомы халькогенов в междоузлиях ведут себя подобно акцепторам.

При термообработке преимущественно возникают те дефекты, энергия образования которых меньше. Теоретические оценки показывают, что основным типом нестехиометрических дефектов в ZnSe являются атомы цинка в междоузельных позициях, а в CdS — вакансии серы. Чтобы понять роль вакансий в сульфиде кадмия, зададим (для простоты анализа) атомам компонентов полный ионный заряд (рис. 5.42). Вакансии в анионных узлах образуются при недостатке серы. Последняя может покидать кристалл только в виде нейтральных атомов S^0, оставляя на вакансиях избыточные электроны. Каждая вакансия создает энергетический уровень вблизи зоны проводимости, заполненный электронами при низкой температуре. Достаточно небольшого воздействия, чтобы оторвать электроны от дефекта структуры, т.е. перевести их в зону проводимости.

В кристаллах ZnTe преимущественно образуются вакансии в подрешетке катионообразователя. Ионы цинка, покидая кристалл, отбирают недостающие электроны у ближайших ионов теллура, благодаря чему появляется дырочная электропроводность.

В отличие от CdS и ZnTe теллурид кадмия может быть электронным и дырочным полупроводником. Например, термообработка при температуре 900 °С в парáх кадмия под давлением больше $7 \cdot 10^4$ Па приводит к появлению электронной электропроводности. Если же давление паров кадмия при термообработке меньше указанного значения, то получается материал *p*-типа (рис. 5.43). Таким образом, химическая чистота является хотя и необходимым, но недостаточным условием для получения кристаллов с заданными свойствами. Требуется обязательно управлять степенью дефектности кристаллической решетки. Самокомпенсация сульфидов и селе-

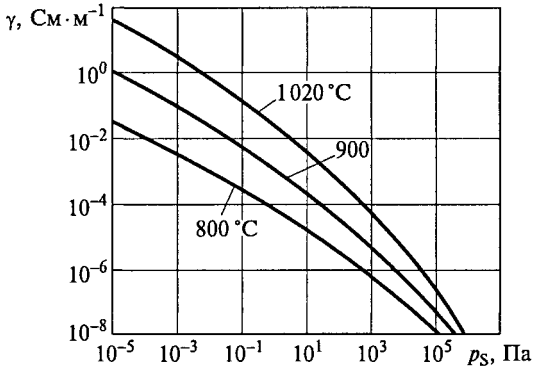


Рис. 5.41. Изменение удельной проводимости поликристаллического сульфида кадмия в зависимости от давления пара серы при термообработке

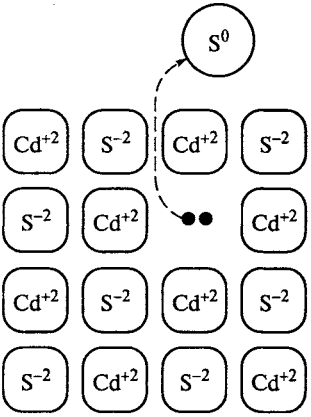


Рис. 5.42. Дефектообразование в кристаллах CdS при недостатке серы в газовой фазе

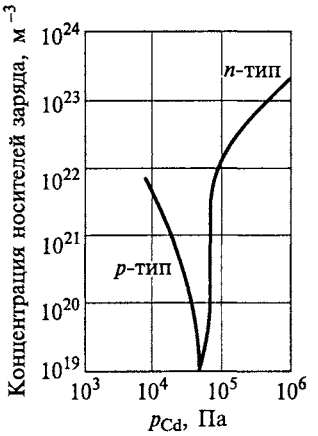


Рис. 5.43. Зависимость концентрации носителей заряда в теллуриде кадмия от давления паров кадмия при термообработке (температура отжига 900 °С)

нидов собственными точечными дефектами структуры является основной причиной, препятствующей обращению типа электропроводности при их легировании. К этому следует добавить, что акцепторы обладают малой растворимостью в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ и, как правило, образуют глубокие уровни. Изолированные природные дефекты весьма нестабильны и имеют тенденцию ассоциироваться с другими дефектами или образовывать скопления во время охлаждения кристаллов по окончании роста.

Применение. Из всех соединений типа $A^{II}B^{VI}$ по масштабам применения выделяются сульфид цинка ZnS, сульфид кадмия CdS и селенид цинка ZnSe. Первый является основой для многих промышленных *люминофоров*, а второй широко используется для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра. Именно на сульфиде цинка Г. Дестрио впервые наблюдал свечение вещества в переменном электрическом поле (см. подразд. 4.6). До сих пор люминофоры из ZnS превосходят другие материалы по внутреннему квантовому выходу.

В зависимости от условий синтеза ZnS кристаллизуется в двух модификациях: высокотемпературной гексагональной и низкотемпературной кубической. Точка фазового перехода лежит вблизи 1 020 °С. Предпочтение отдают люминофорам с кубической структурой ввиду повышенной яркости свечения. Однако практически почти всегда в сульфидных люминофорах присутствует смесь обеих модификаций. Важной особенностью судьфида цинка является то, что он образует непрерывный ряд твердых растворов с ZnSe,

CdS, CdSe. При этом добавка CdS стабилизирует гексагональную модификацию, а добавка ZnSe — кубическую.

Спектр излучения люминофоров определяется типом вводимых активаторов люминесценции. Наиболее широкое распространение получили электролюминофоры, активированные медью, которые излучают в зеленой и голубой областях спектра. Эффективные люминофоры с излучением в желтой области спектра получают при активации сульфида цинка марганцем.

Недостатком электролюминесцентных устройств на основе сульфида цинка является относительно высокая скорость деградации оптических характеристик приборов, обусловленная усилением ионного характера химической связи, стимулирующим процессы электролиза.

Примеси могут играть существенную роль и в механизме собственной фотопроводимости полупроводников $A^{II}B^{VI}$, поскольку от их природы и концентрации зависит время жизни неравновесных носителей заряда, а оно, в свою очередь, определяет фоточувствительность и скорость фотоответа. При этом важен не столько донорный или акцепторный характер примесных атомов, сколько принадлежность их центрам рекомбинации или ловушкам захвата. Введением специальных примесей, так называемых центров сенсибилизации, можно существенно повысить чувствительность собственных фоторезисторов.

В сульфиде кадмия очувствляющими центрами являются скомпенсированные (т. е. ионизированные) акцепторы, в качестве которых могут выступать вакансии кадмия. Концентрация последних возрастает при легировании донорами. Соответственно возрастает и собственная фотопроводимость. Высокой фоточувствительностью обладают также кристаллы сульфида кадмия, легированные медью. При сильном легировании медью доминирующую роль начинает играть примесная фотопроводимость, что находит отражение в смещении спектральной характеристики (рис. 5.44). Помимо сульфида кадмия для изготовления фоторезисторов, чувствительных к видимому излучению, используют пленки и поликристаллические слои CdSe.

Узкозонные полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ представляют интерес для создания приемников дальнего ИК-излучения. Особое внимание привлекают твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр фоточувствительности которых перекрывает атмосферное «окно прозрачности» в области 8... 14 мкм.

Пленки из селенида и теллурида ртути благодаря высокой подвижности электронов применяются для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Высокая эффективность излучательной рекомбинации в полупроводниках типа $A^{II}B^{VI}$ позволяет использовать монокристаллы этих соединений в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемых электронным

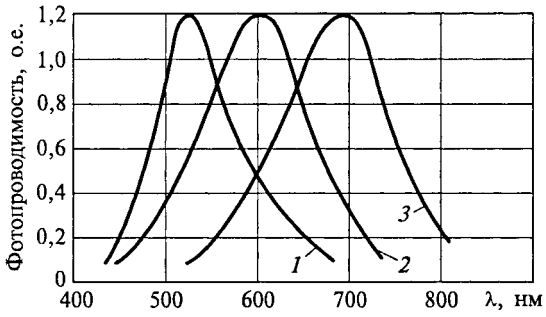


Рис. 5.44. Спектральные характеристики фоторезисторов на основе халькогенидов кадмия:
1 — CdS(Cl); *2* — CdS(Cu); *3* — CdSe(Cu)

пучком. Именно на сульфиде кадмия CdS был создан первый полупроводниковый лазер с электронным возбуждением.

Синтез и выращивание кристаллов. Технология выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ разработана менее полно, чем технология полупроводников типа $A^{III}B^{V}$. Широкозонные полупроводники $A^{II}B^{VI}$ представляют собой в технологическом отношении весьма трудные объекты, так как обладают высокими температурами плавления и высокими давлениями диссоциации в точке плавления. Синтез исходных соединений $A^{II}B^{VI}$, в частности порошка для люминофоров, чаще всего осуществляют по реакциям обменного разложения, протекающим в водной среде. Так, сульфид цинка осаждают из водного раствора сульфата $ZnSO_4$ пропусканием через него сероводорода H_2S. Для производства продуктов с малым содержанием оксидов синтез проводят путем взаимодействия соответствующих металлов II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева с серо- и селеноводородом. Выращивание монокристаллов тугоплавких соединений $A^{II}B^{VI}$ в большинстве случаев осуществляют перекристаллизацией предварительно синтезированного порошка соединения через паровую фазу в запаянных кварцевых ампулах.

Качественный скачок в получении монокристаллических слоев этих соединений с управляемыми свойствами произошел с освоением новых методов эпитаксии и прежде всего — эпитаксии из молекулярных пучков. Наибольшие успехи достигнуты в изготовлении высококачественных гетероструктур на основе селенида цинка.

Эпитаксия селенида цинка. Среди широкозонных полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, представляющих интерес для оптоэлектроники, лидирующее положение занимает ZnSe. Особое внимание к этому материалу обусловлено рядом обстоятельств. Во-первых, кубический селенид цинка хорошо согласуется по периоду решетки со стандартной подложкой GaAs, что открывает возмож-

ности формирования эпитаксиальных гетероструктур с минимальным числом дефектов на межфазной границе. Во-вторых, ZnSe оказывается единственным среди широкозонных халькогенидов, на котором достигнут существенный прогресс в управлении типом и концентрацией носителей заряда. В-третьих, это соединение образует изовалентные твердые растворы со своими аналогами в достаточно широком диапазоне концентраций, что позволяет плавно изменять ширину запрещенной зоны и период кристаллической решетки.

Наиболее высококачественные слои ZnSe получают на подложках GaAs (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. В качестве исходных испаряемых веществ используют высокочистые слитки цинка и селена. Высокая летучесть реактантов заставляет проводить эпитаксию при невысокой температуре подложки (порядка 300 °С). Использование источников особой чистоты в сочетании с глубоким вакуумом позволило снизить концентрацию остаточных примесей в пленках ZnSe до уровня 10^{20} м$^{-3}$. Это обстоятельство явилось одной из предпосылок успешного решения проблемы по инверсии типа электропроводности халькогенидных слоев.

Самым мелким акцептором в ZnSe является азот (энергия ионизации порядка 60 мэВ). Однако попытки его внедрения в эпитаксиальный слой с помощью паров N_2 или NH_3 не имели успеха. Настоящий прорыв в технике легирования был осуществлен при использовании плазменных источников легирующего вещества. Активирование молекул азота высокочастотной плазмой позволило довести концентрацию дырок в *p*-ZnSe до уровня свыше 10^{24} м$^{-3}$, причем степень легирования остается неизменной вплоть до температур порядка 400 °С. Успехи в инвертировании типа электропроводности открыли путь к созданию инжекционных лазеров и светодиодов, эффективно излучающих в зеленой области спектра.

5.9. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

К соединениям типа $A^{IV}B^{VI}$ относятся халькогениды германия, олова и свинца. Среди них наиболее изученными являются халькогениды свинца. Как узкозонные полупроводники они давно применяются в качестве детекторов ИК-излучения. Основные физические параметры этих материалов приведены в Приложении 2.

Все три соединения кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl. На одну элементарную ячейку приходится восемь атомов. Координационное число для обоих видов атомов равно шести. Поэтому рассматриваемые химические соединения не относятся к группе алмазоподобных полупроводников. Октаэдрической координации атомов в кристаллической решетке соответствует p^3-гиб-

ридизация химических связей. Последние носят смешанный характер с ярко выраженной ионной составляющей.

Все соединения халькогенов со свинцом являются прямозонными полупроводниками, однако максимум валентной зоны и главный минимум зоны проводимости расположены у них в кристаллографическом направлении [111], в отличие от соединений $A^{III}B^{V}$, в которых максимум валентной зоны находится при $\mathbf{k} = 0$ (см. подразд. 4.6). Семейство халькогенидов свинца отличается также от большинства остальных полупроводников необычной температурной зависимостью ширины запрещенной зоны (рис. 5.45). У всех трех полупроводников — PbS, PbSe, PbTe — ширина запрещенной зоны возрастает с повышением температуры, причем температурные коэффициенты ΔЭ очень близки друг другу. Неожиданным является и то обстоятельство, что ширина запрещенной зоны PbSe меньше, чем у PbTe.

Валентная зона и зона проводимости во всех этих трех полупроводниках оказываются по своей структуре практически зеркальным отражением друг друга. Такое подобие приводит к близким значениям эффективных масс и плотности состояний для электронов и дырок, а также их подвижностям. Следует отметить, что при комнатной температуре подвижность электронов в халькогенидах свинца заметно ниже, чем в алмазоподобных полупроводниках, имеющих приблизительно такую же ΔЭ. Однако с понижением температуры наблюдается резкое возрастание подвижности носителей заряда. Например, в PbTe при температуре 4,2 K подвижности электронов и дырок достигают рекордно высоких значений — порядка 100 $м^2/(В \cdot с)$.

Электрические свойства халькогенидов свинца во многом определяются отклонениями от стехиометрии, которые при определенных условиях синтеза и термообработки материалов достигают

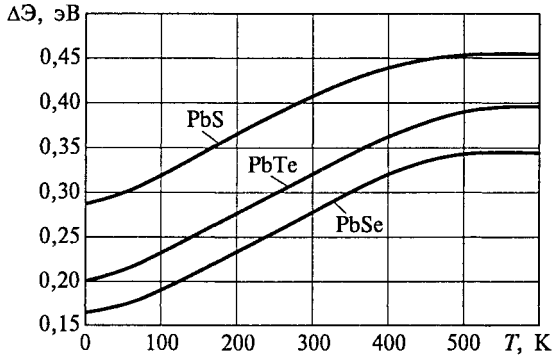


Рис. 5.45. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны халькогенидов свинца

значений порядка 10^{-3} ат. долей. Из-за большого вклада гетерополярного взаимодействия в химическую связь собственные точечные дефекты структуры оказываются заряженными, а потому проявляют электрическую активность. Избыток атомов свинца вызывает электронную электропроводность, а избыток халькогена — дырочную. При термообработке кристаллов p-типа в вакууме или в присутствии паров металлического свинца они приобретают электропроводность n-типа. Отжиг халькогенидов в парах халькогена стимулирует обращение в p-тип. Таким образом, изменяя условия термического отжига кристаллов, можно в широких пределах изменять концентрацию носителей заряда. Чем выше температура отжига, тем быстрее устанавливается состояние термодинамического равновесия.

Энергия ионизации собственных точечных дефектов невысока, поэтому кристаллы халькогенидов свинца, как правило, характеризуются высокой концентрацией электронов или дырок. На рис. 5.46 показана зависимость равновесной концентрации носителей заряда в достаточно чистом PbS от давления пара серы в процессе термообработки образцов при температуре 1 000 K. Даже при отсутствии легирующих примесей можно обеспечить концентрацию носителей заряда любого знака свыше 10^{24} м$^{-3}$. Термодинамическому $p-n$-переходу соответствует острый минимум при давлении пара серы порядка 10^2 Па.

Существуют большие трудности в получении кристаллов с малыми концентрациями носителей заряда. Фактически для изготовления приборов используют образцы со степенью легирования свыше 10^{23} м$^{-3}$. В случае очень большого количества избыточных атомов свинца в PbS возникают металлические мостики. Такие образцы в электрическом отношении ведут себя подобно металлическому свинцу. В них обнаруживается сверхпроводимость при температуре ниже 7,2 K.

Тип электропроводности материалов можно изменять и введением примесных атомов. Пределы растворимости примесей и их

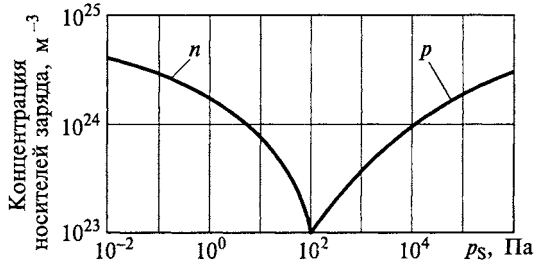


Рис. 5.46. Зависимость концентрации носителей заряда в сульфиде свинца от давления пара серы в процессе термообработки (температура отжига 1 000 K)

коэффициенты диффузии существенно зависят от концентрации собственных точечных дефектов структуры. При этом примесные атомы могут занимать в решетке как ее узлы, так и междоузельные позиции. Атомы элементов I группы (Na, Cu, Ag), замещая свинец, проявляют акцепторные свойства, а при вхождении в междоузлия ведут себя как доноры. Доминанта в поведении примесей зависит от условий легирования, которые, в свою очередь, определяют концентрацию вакансий свинца. Замена атомов свинца трехвалентным металлом (например, индием или висмутом) приводит к образованию донорных уровней (за исключением таллия). Донорные свойства проявляют также примеси элементов VII группы (галогены). Амфотерное поведение характерно для примесей V группы, т. е. в разных условиях легирования образуют либо акцепторные, либо донорные центры.

Энергетические уровни большинства примесей в халькогенидах свинца практически смыкаются с краем соответствующей зоны, т. е. их энергии ионизации очень малы. Такая особенность обусловлена аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости у этих материалов (на 1 — 2 порядка больше, чем у полупроводников $A^{III}B^{V}$). Она приводит к тому, что концентрация носителей заряда в рассматриваемых полупроводниках практически не зависит от температуры (от очень низких и до температур выше 300 К, когда наступает собственная электропроводность).

Тонкие пленки и поликристаллические слои халькогенидов свинца обладают высокой фоточувствительностью в далекой инфракрасной области спектра, причем «красная» граница внутреннего фотоэффекта с понижением температуры смещается в длинноволновую область. Фоточувствительность пленок PbS и PbSe может быть увеличена в сотни раз в результате их термообработки в кислородной среде. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам халькогениды свинца широко используются для изготовления фоторезисторов. Однако из-за большой диэлектрической проницаемости этих материалов создаваемые фотодетекторы характеризуются невысоким быстродействием.

При низких температурах в достаточно совершенных кристаллах возможна эффективная межзонная излучательная рекомбинация, что позволяет создавать на их основе лазеры инжекционного типа. Кроме того, халькогениды свинца обладают благоприятным сочетанием свойств для изготовления термоэлементов полупроводниковых термоэлектрических генераторов.

Наиболее однородные по свойствам и совершенные по структуре кристаллы халькогенидов свинца выращивают из газовой фазы в запаянных кварцевых ампулах. Метод вытягивания монокристаллов из расплава по Чохральскому (см. подразд. 5.2) для этих материалов не используется, так как халькогениды сильно диссоциируют вблизи температуры плавления. К тому же при выращи-

вании кристаллов из газовой фазы имеется возможность контролировать давления паров и, следовательно, управлять концентрацией собственных точечных дефектов.

Большой научный и практический интерес представляют твердые растворы на основе теллуридов свинца и олова. Подобно PbTe соединение SnTe кристаллизуется в структуре каменной соли NaCl с периодом решетки $a_0 = 0{,}6327$ нм. Поэтому система PbTe — SnTe характеризуется полной взаимной растворимостью. Совершенно необычный вид имеет зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, которая показана на рис. 5.47. Ее особенность состоит в том, что ΔЭ уменьшается при растворении как одного, так и другого бинарного компонента. При некотором соотношении между компонентами ширина запрещенной зоны обращается в нуль. Необычная (двухсторонняя) шкала для значений ΔЭ позволяет лучше проследить закономерности изменения свойств в зависимости от состава. Твердые растворы с преобладанием теллурида свинца имеют свойства, близкие к свойствам PbTe, включая положительный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны. Как видно из рис. 5.47, у твердых растворов, обогащенных SnTe, этот параметр имеет отрицательное значение.

В равновесном состоянии SnTe всегда содержит избыток теллура и неизменно проявляет проводимость *p*-типа при концентрации дырок порядка 10^{25} м$^{-3}$. Твердые растворы, обогащенные SnTe, характеризуются аналогичным поведением. Поэтому существует ограниченный диапазон составов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в пределах которого можно осуществлять инверсию типа электропроводности и получать *p* — *n*-переходы.

Одна из главных причин повышенного интереса к твердым растворам на основе халькогенидов свинца связана с использованием этих материалов для изготовления фотодетекторов с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне «атмосферного окна» 8... 14 мкм, которое соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300 К. Перспективно также использование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне от 6

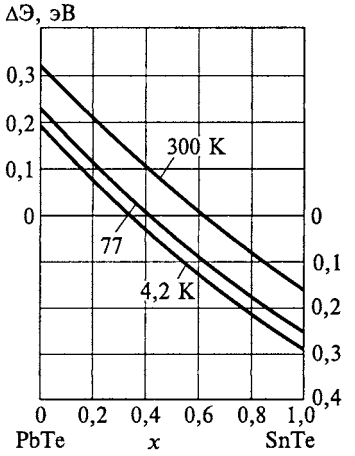


Рис. 5.47. Влияние состава на изменение ширины запрещенной зоны твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$

до 32 мкм. Последняя цифра соответствует максимальной длине волны излучения полупроводниковых лазеров ($\Delta Э \approx 0{,}04$ эВ). В материалах с меньшей запрещенной зоной усилению света препятствует сильное поглощение на свободных носителях заряда и малая плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости.

Одно из достоинств халькогенидных инжекционных лазеров заключается в возможности перестройки длины волны излучения путем изменения рабочей температуры.

Высокую эффективность излучения обеспечивают двойные гетероструктуры типа N-PbTe/n-$Pb_{1-x}Sn_xTe$/P-PbTe с полосковой геометрией контакта. Для формирования таких структур используют эпитаксию из жидкой или газовой фазы, а также эпитаксию из молекулярных пучков.

5.10. ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫЙ АМОРФНЫЙ КРЕМНИЙ

Структура. Аморфные пленки кремния, германия и целого ряда других полупроводников были получены различными методами напыления достаточно давно, однако не находили сколь либо серьезного практического применения из-за отсутствия реальных возможностей управления их электрическими свойствами. В отличие от аморфных металлов в аморфных полупроводниках (АП) нет плотной упаковки частиц. Они состоят из атомов, связанных ковалентными связями и образующих неупорядоченную открытую трехмерную сетку.

Полупроводники с аморфной структурой характеризуются неизменными расстояниями между ближайшими атомами, совпадающими с наблюдаемыми длинами межатомных связей в кристалле. Однако в расстояниях до атомов второй координационной сферы наблюдается значительный разброс, связанный с флуктуацией валентных углов. Даже небольшие отклонения в межатомных расстояниях и углах между связями приводят к полной потере трансляционной симметрии на расстояниях в несколько координационных сфер. Ближний порядок в расположении атомов определяет фундаментальные свойства материалов. Отсутствие дальнего порядка хотя и не исключает само существование энергетических зон, приводит, тем не менее, к существенному перераспределению в них разрешенных энергетических состояний.

Электронные состояния. Установлено, что чистый аморфный кремний пронизан оборванными ненасыщенными (свободными) связями. Их концентрация достигает $5 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$. Эти оборванные связи образуют локализованные состояния для электронов, которые лежат внутри запрещенной зоны (рис. 5.48). В АП запрещенная зона фактически не является «запрещенной» в полном смысле этого слова. Основными причинами образования локализованных

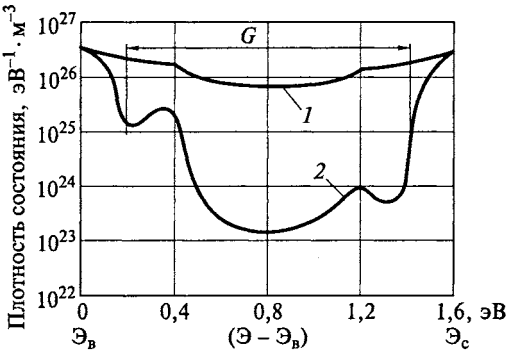


Рис. 5.48. Распределение плотности электронных состояний в аморфном кремнии:

1 — пленки *a*-Si, полученные конденсацией в вакууме; *2* — *a*-Si:H, полученные разложением силана в плазме тлеющего разряда ($T_п$ = 520 K); *G* — локализованные состояния внутри щели подвижности

состояний в АП являются отсутствие у них регулярной периодической решетки, а также наличие большого количества дефектов типа микропор.

Электроны, сконденсированные в локализованных состояниях, могут принимать участие в создании электрического тока по механизму прыжковой электропроводности. Такая электропроводность является термически активируемым процессом, поскольку для перескока носителей заряда от одного дефекта структуры к другому требуется преодоление некоторого энергетического барьера. Движение носителей заряда по локализованным состояниям характеризуется очень низкой подвижностью (10^{-5}... 10^{-8} м^2/(В · с)), что отличает их от состояний зоны проводимости, в которой происходит движение свободных электронов. Поэтому интервал энергий между $Э_с$ и $Э_в$ в аморфных полупроводниках часто называют *щелью подвижности*.

У простых АП уровень Ферми располагается вблизи середины запрещенной зоны, при этом аморфные пленки имеют высокое удельное сопротивление (10^6... 10^8 Ом · м). В таких материалах слабо выражена зависимость электрических свойств от содержания примесей. Проводимость оказывается практически одинаковой как у чистого аморфного кремния, так и у сильнолегированного материала. Одно из объяснений состоит в том, что в неупорядоченной сетке реализуется нормальная валентность примесных атомов, т. е. не образуется неустойчивых электронных конфигураций. Например, атомы бора в аморфном кремнии могут встраиваться в структурную сетку посредством трех ковалентных связей (а не четырех, как это имеет место в кристаллическом кремнии) и по-

этому становятся электрически неактивными. Кроме того, как видно из рис. 5.48, плотность локализованных состояний внутри щели подвижности слишком велика, чтобы сместить уровень Ферми путем введения легирующих примесей.

Особенности фазовых превращений. Полупроводники с ковалентными связями не могут быть получены в аморфном состоянии путем быстрой закалки расплава. Известно, что расплавы кремния и германия обладают металлической проводимостью, причем их ближний порядок отличается от ближнего порядка кристаллической фазы, т.е. кремний и германий в расплавленном состоянии вообще не обладают тетраэдрической координацией атомов, характерной для полупроводниковой фазы. Кроме того, закалку не удается выполнить со скоростью, достаточной для замораживания атомов в аморфном состоянии. Как правило, при быстром охлаждении образуется поликристаллический материал. Таким образом, аморфные кремний, германий и родственные им полупроводники не могут рассматриваться как стеклообразные материалы. К тому же они не размягчаются при нагревании.

Роль водорода. Отжиг АП не восстанавливает оборванные связи, а приводит к кристаллизации. Однако электрические свойства аморфного кремния коренным образом изменяются, если осаждение пленок из газовой фазы производить в атмосфере активированного водорода. Водород насыщает свободные связи, благодаря чему происходит залечивание дефектов структуры (рис. 5.49). Связи, насыщенные водородом, оказываются достаточно сильными и приводят к образованию электронных состояний, лежащих в глубине валентной зоны.

Аморфный кремний, содержащий водород, называют *гидрогенизированным* и обозначают как *a*-Si:H. Процесс нейтрализации оборванных связей не может произойти с участием молекулярного водорода, поскольку для разрыва связей H — H требуется весьма значительная энергия. Поэтому реакция гидрогенизации проводится в водородной плазме, содержащей много активного ато-

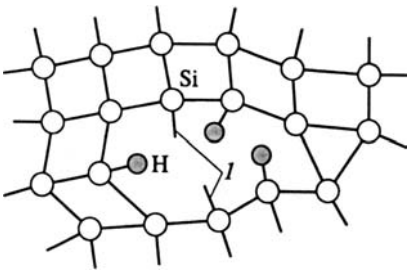


Рис. 5.49. Фрагмент структуры гидрогенизированного аморфного кремния:
1 — ненасыщенные связи

марного водорода. Размер атомов водорода достаточно мал, и при повышенных температурах они легко диффундируют в объем аморфной пленки, пассивируя оборванные связи на внутренних поверхностях микрополостей и на точечных дефектах структуры. Благодаря водородной пассивации ненасыщенных связей резко уменьшается (примерно на три порядка) плотность локализованных состояний внутри щели подвижности. Характерное распределение плотности таких состояний в *a*-Si:H, полученном из газовой фазы в тлеющем разряде, отражает кривая *2* на рис. 5.48. Как правило, нелегированные пленки *a*-Si:H оказываются сильно компенсированными с концентрацией глубоких уровней в пределах $10^{22}...10^{23}$ м$^{-3}$. Минимальная плотность локализованных состояний наблюдается при энергиях вблизи центра щели подвижности носителей заряда.

По данным оптических измерений, ширина запрещенной зоны нелегированного *a*-Si:H составляет 1,6... 1,8 эВ и зависит от содержания водорода в пленке. Увеличение ширины запрещенной зоны у сплавов *a*-Si:H по сравнению с кристаллическим кремнием можно объяснить более сильными связями типа Si — H, чем связи между самими атомами кремния.

Основной метод получения. Наиболее распространенным методом получения пленок *a*-Si:H является разложение моносилана SiH_4 в высокочастотной плазме тлеющего разряда. Высокочастотный тлеющий разряд способствует образованию химически активных радикалов и атомов, типа SiH, SiH_2, H и др. Для возбуждения и поддержания разряда используются установки с индуктивной и емкостной связью. В первом случае (рис. 5.50, *а*) плазма создается с помощью ВЧ-индуктора, расположенного снаружи

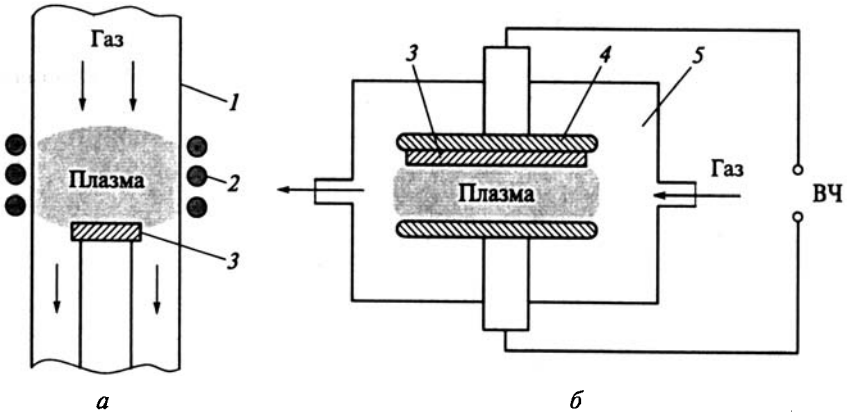


Рис. 5.50. Схема получения пленок *a*-Si:H методом тлеющего разряда:

а — индуктивное возбуждение плазмы; *б* — емкостное возбуждение плазмы; *1* — кварцевый реактор; *2* — высокочастотный индуктор; *3* — подложка; *4* — высокочастотные электроды; *5* — реакционный объем

рабочей камеры и питаемого напряжением с частотой от 0,5 до 13,5 МГц. Процесс проводят при низком давлении SiH_4 в рабочем объеме 10...100 Па и скорости подачи газа в реактор до 30 $см^3/с$. Требуемый уровень подводимой ВЧ-мощности (от 1 до 20 Вт) определяется только необходимостью поддержания устойчивого тлеющего разряда. В указанных условиях скорость осаждения пленок составляет от 10 до 100 нм/мин, возрастая с увеличением содержания SiH_4 в газовой фазе.

В емкостной системе тлеющего разряда (рис. 5.50, *б*) плазма возбуждается между двумя плоскопараллельными электродами, питаемыми, как правило, напряжением с частотой 13,5 МГц. Важное преимущество таких установок над индуктивными системами состоит в относительной легкости, с которой можно увеличить размеры плоских электродов и получать однородные образцы достаточно большой площади.

Основными материалами подложки являются пластины и ленты из нержавеющей стали и кварцевого стекла, а также полиамидная пленка. Минимальная плотность локализованных состояний в запрещенной зоне достигается при температурах осаждения 250...400 °С. Легирование пленок осуществляется добавлением в поток моносилана дозированных количеств диборана B_2H_6 или фосфина PH_3 при получении слоев *p*- и *n*-типов соответственно.

При нагревании пленок *a*-Si:H до температуры, превышающей температуру осаждения, происходит выделение водорода из гидрогенизированной пленки и число оборванных связей возрастает. Таким образом, диффузия водорода из пленок может снижать срок службы приборов, изготовленных на их основе. По этой же причине ограничиваются возможности применения таких методов модификации вещества, как диффузия примесей, отжиг структурных дефектов и т.д.

Электропроводность. Нелегированные пленки *a*-Si:H обладают электропроводностью *n*-типа. Удельное сопротивление в неотожженном состоянии существенно зависит от температуры подложки в процессе конденсации и принимает значения от 10^9 Ом · м при T_s = = 100 °С до 10^3 Ом · м и менее при T_s = 550 °С. На рис. 5.51 показана типичная температурная зависимость удельной проводимости нелегированной аморфной пленки, полученной в плазме тлеющего разряда. Энергия активации электропроводности хорошо прослеживается до температуры $T_{кр}$, которая отмечена на графике (кривая *1* на рис. 5.51). Нагревание образца до $T > T_{кр}$ приводит к необратимым изменениям электрических свойств, обусловленным кристаллизацией аморфного материала (кривая *2* на рис. 5.51). В результате фазового превращения проводимость пленки при комнатной температуре возрастает более чем на четыре порядка величины.

Поведение примесей. Легирование донорными и акцепторными примесями приводит к созданию дополнительных энергетических

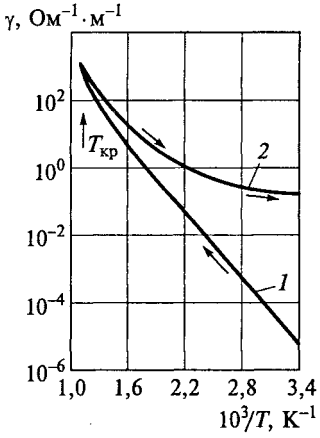


Рис. 5.51. Температурная зависимость удельной проводимости нелегированного *a*-Si:H, полученного в плазме тлеющего разряда:
1 — аморфное состояние пленки; *2* — после кристаллизации

уровней в окрестности соответствующих зон. Наиболее часто в качестве легирующих примесей используются бор, фосфор и мышьяк. На рис. 5.52 показана зависимость удельной проводимости пленок *a*-Si:H от состава газовой фазы в процессе конденсации. В правой части графика систематизированы результаты по легированию фосфором из паров фосфина, а слева представлены данные по легированию бором при использовании диборана в качестве источника легирующей примеси. Центральная часть рисунка характеризует свойства нелегированного материала.

Механизм легирования аморфного полупроводника отличается от легирования кристаллического материала прежде всего тем, что изменение электрических свойств АП связано с изменением

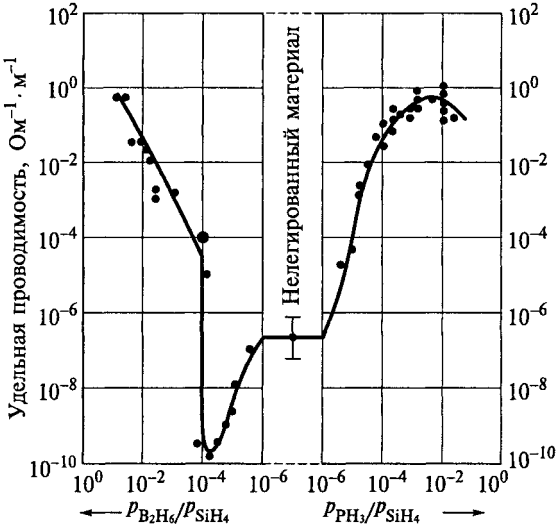


Рис. 5.52. Зависимость удельной проводимости легированных пленок *a*-Si:H от состава газовой фазы в процессе конденсации в плазме тлеющего разряда (средняя часть графика относится к нелегированным образцам)

степени заполнения локализованных состояний в щели подвижности. Например, при введении доноров практически все избыточные электроны конденсируются на свободных состояниях вблизи уровня Ферми, сдвигая его по направлению к $Э_c$ на величину $\Delta Э_F$. Для эффективного легирования величина сдвига $\Delta Э_F$ должна быть достаточно большой. Это возможно при малой плотности локализованных состояний в щели подвижности, что и обеспечивает гидрогенизация материала.

Как следует из рис. 5.52, с увеличением содержания PH_3 в газовой фазе наблюдается монотонное возрастание удельной проводимости *a*-Si:H, которая при высоких уровнях легирования достигает значений ~ 1,0 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. При введении бора уровень Ферми сдвигается в сторону валентной зоны, причем в случае малого содержания акцепторов имеет место эффект компенсации электрически активных центров, вследствие чего проводимость аморфных пленок падает до минимального уровня порядка 10^{-10} $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. Далее следуют инверсия типа электропроводности и возрастание дырочной проводимости по мере увеличения содержания диборана в исходной газовой смеси. Таким образом, с помощью легирования можно изменять удельное сопротивление пленок *a*-Si:H в пределах десяти порядков. Установлено, что из общего числа атомов фосфора, введенных в АП, лишь одна треть образует донорные центры. Остальные атомы фосфора не проявляют электрической активности, так как их валентные связи оказываются насыщенными в неупорядоченной структурной сетке АП.

Применение. Благодаря простой и воспроизводимой технологии плазмохимического осаждения тонкие пленки *a*-Si:H находят массовое применение при создании недорогих фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Принцип действия таких приборов основан на разделении носителей заряда, генерируемых при поглощении фотонов, внутренним полем $p—n$-перехода. Содержание водорода в слоях с хорошими фотоэлектрическими свойствами обычно составляет от 5 до 8 %. Ширина запрещенной зоны гидрированных аморфных пленок наилучшим образом соответствует спектру солнечного излучения.

Один из наиболее распространенных вариантов фотоэлектрических преобразователей реализуется на основе $p—i—n$-структур (рис. 5.53).

В такой структуре имеется нелегированный *i*-слой толщиной около 1 мкм и тонкие прослойки p^+- и n^+-типов, примыкающие к освещаемому и тыльному электродам. Нелегированный слой в действительности не является собственным, а обладает небольшой проводимостью *n*-типа. Для уменьшения сопротивления растекания используется прозрачный электрод на основе проводящих оксидов. Подобные фотоэлементы могут быть изготовлены на до-

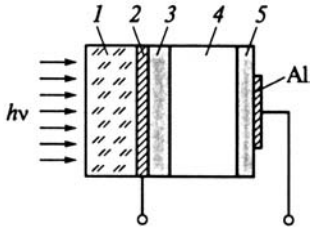


Рис. 5.53. Схема фотоэлектрического преобразователя на основе $p—i—n$-структуры из аморфного гидрогенизированного кремния:
1 — стеклянная подложка; *2* — прозрачный электрод (SnO_2); *3* — прослойка p^+ *a*-Si:H (8 нм); *4* — нелегированный слой *a*-Si:H (0,7 мкм); *5* — прослойка n^+ *a*-Si:H (20 нм)

статочно большой площади подложек (более 100 см^2). Их КПД в зависимости от метода нанесения пленок и площади рабочей поверхности составляет от 4 до 8 %. Они применяются в качестве маломощных источников питания в простейших калькуляторах, электронных часах, портативных магнитофонах и др.

Разработан и реализован непрерывный процесс изготовления гибких тонкопленочных элементов для солнечных батарей на *a*-Si:H. В этом случае слои с разным легированием наносятся на непрерывно движущуюся подложку (металлическую или полимерную), а готовая лента с фотоэлементами наматывается на приемный барабан.

Для расширения возможностей управления электрическими, оптическими и фотоэлектрическими свойствами аморфных полупроводников при изготовлении различных приборов наряду с гидрогенизированным кремнием применяют его сплавы с германием (*a*-Si_xGe_{1-x}:H), углеродом (*a*-Si_xC_{1-x}:H) и азотом (*a*-Si_xN_{1-x}:H). При получении этих материалов в поток моносилана добавляют гидриды соответствующих элементов сплава — GeH_4, CH_4, NH_3.

Контрольные вопросы

1. Назовите химические элементы, обладающие свойствами полупроводников. Какие из них имеют наибольшее значение для электронной техники?

2. Какое сочетание физических и химических свойств обеспечивает кремнию лидирующее положение среди материалов электронной техники?

3. Почему мелкие доноры и акцепторы в кремнии обладают более высокой энергией ионизации, чем в кристаллах германия? Как и почему изменяется подвижность носителей заряда в кремнии и германии при увеличении содержания легирующих примесей?

4. В связи с чем примеси, образующие глубокие уровни в Si и Ge, обладают меньшей растворимостью, чем простые доноры и акцепторы? Какая взаимосвязь существует между коэффициентами диффузии и растворимостью примесей в Si и Ge?

5. Что служит сырьем при получении полупроводниковых кремния и германия? Назовите основные технологические операции при получении кремния полупроводниковой чистоты.

6. Какое явление лежит в основе кристаллизационной очистки полупроводниковых материалов? Каким образом осуществляется кристаллизационная очистка германия? Какой метод получил наиболее широкое распространение для выращивания крупных монокристаллов кремния и германия?

7. В чем заключается принципиальное отличие зонной плавки кремния и германия?

8. Какие преимущества кремния обусловливают его применение в качестве базового материала ИМС?

9. Приведите примеры масштабного применения кремния в дискретных приборах электроники. Почему предельные рабочие температуры у кремниевых приборов существенно выше, чем у германиевых аналогов?

10. Обоснуйте перспективность применения кремния для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Какие другие полупроводниковые материалы обеспечивают высокий КПД таких преобразователей?

11. Назовите основные политипы карбида кремния. Что понимается под степенью гексагональности политипа?

12. Какие свойства карбида кремния позволяют использовать его в приборах экстремальной электроники?

13. Какой тип химической связи характерен для полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$? Какие закономерности в изменении свойств этих соединений вам известны? Какие из полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ имеют прямую структуру энергетических зон?

14. Приведите примеры влияния изовалентных примесей на электрические свойства соединений $A^{III}B^{V}$. Поясните механизм этого влияния.

15. Каким образом осуществляются синтез и выращивание монокристаллов разлагающихся соединений типа $A^{III}B^{V}$?

16. Назовите основные методы эпитаксии полупроводников $A^{III}B^{V}$ и твердых растворов на их основе. Какие вещества используются в качестве исходных реагентов в каждом из этих методов?

17. Приведите примеры практического использования арсенида галлия в приборах электроники. В каких применениях необходимы прямая структура энергетических зон и высокая подвижность электронов, свойственные этому материалу?

18. Как изменяется ширина запрещенной зоны полупроводниковых твердых растворов в зависимости от состава?

19. В чем состоит принципиальное отличие зависимостей подвижности носителей заряда от состава материала для полупроводниковых и металлических твердых растворов?

20. Приведите пример практического использования твердых растворов в инжекционных лазерах на основе двойных гетероструктур.

21. Что понимается под композиционными и легированными сверхрешетками? Каковы особенности их энергетического спектра? Какие материалы используются для создания периодических полупроводниковых структур?

22. Изобразите энергетическую диаграмму сверхрешетки, сформированной на основе гетеропереходов 1-го типа. Объясните влияние ширины квантовых ям на положение подзон размерного квантования.

23. Какие соединения $A^{II}B^{VI}$ используются для создания фоторезисторов, чувствительных к видимому излучению? Каков механизм сенсибилизации собственной фотопроводимости в этих соединениях?

24. Для каких целей перспективно применение полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе?

25. Как влияет гидрогенизация аморфного кремния на спектр его электронных состояний? Какой метод используется в основном для получения пленок *a*-Si:H? Назовите наиболее перспективные применения гидрогенизированного аморфного кремния.

Глава 6

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИЭЛЕКТРИКАХ

Термин «диэлектрики» впервые был введен английским физиком М. Фарадеем для обозначения веществ, пропускающих сквозь себя электромагнитное поле. Характерными особенностями любого диэлектрика являются поляризация в электрическом поле, высокое удельное сопротивление, незначительное рассеяние энергии электрического поля, а также электрическая прочность, т. е. способность противостоять сильным электрическим полям.

Свойства диэлектриков в существенной мере могут зависеть от температуры и влажности окружающей среды, от условий теплоотвода, частоты и равномерности электрического поля, степени однородности самого диэлектрика, его агрегатного состояния и других факторов. Все диэлектрики обладают изоляционными свойствами. Однако идеальных изоляторов в природе не существует. Проводимость реальных диэлектриков в $10^{13}...10^{23}$ раз меньше проводимости веществ, которые принято относить к проводниковым материалам. Такое различие свойств материалов обусловлено различием природы их химических связей. Электрическое поле, приложенное к диэлектрику, практически не приводит к переносу свободных носителей заряда, поскольку их концентрация в нормальных условиях в диэлектрике ничтожно мала. Однако при этом происходит смещение связанных зарядов, вызывающее появление поляризованного состояния.

В индуцированной электрическим полем поляризации принимают участие практически все заряженные частицы, входящие в состав диэлектрика. И только немногие из них переносят электрические заряды через весь диэлектрик, т. е. обусловливают электропроводность материала. Электрическая поляризация, свойственная диэлектрикам, не возникает в проводниках из-за высокой концентрации свободных электронов, которые экранируют внешнее электрическое поле.

6.2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные определения. *Поляризацией* называется состояние диэлектрика, которое характеризуется наличием электрического момента у любого элемента его объема.

Различают поляризацию, возникающую под действием внешнего электрического поля, и спонтанную (самопроизвольную) поляризацию, существующую в отсутствие поля. В некоторых случаях поляризация диэлектрика появляется под действием механических напряжений, сил трения или вследствие изменения температуры.

Поляризация не изменяет суммарного заряда в любом макроскопическом объеме внутри диэлектрика. Однако она сопровождается появлением на поверхности диэлектрика связанных электрических зарядов с поверхностной плотностью σ_1. Эти связанные заряды создают в диэлектрике дополнительное макроскопическое поле с напряженностью E_1, направленное против внешнего поля с напряженностью E_0. Результирующая напряженность поля E внутри диэлектрика определяется разностью

$$E = E_0 - E_1.$$

Характеристикой поляризации служит *поляризованность* P диэлектрика. Поляризованностью называется векторная физическая величина, равная отношению электрического момента $\mathrm{d}p$ элемента диэлектрика к объему $\mathrm{d}V$ этого элемента, Кл/м^2:

$$P = \mathrm{d}p/\mathrm{d}V.$$

На рис. 6.1 показан процесс поляризации бесконечного плоского однородного диэлектрика в равномерном электрическом поле. С макроскопической точки зрения рассматриваемый элемент объема эквивалентен диполю, образованному зарядами $+\sigma_1\Delta S$ и $-\sigma_1\Delta S$, отстоящими друг от друга на расстоянии L. Электрический момент единицы объема диэлектрика можно записать следующим образом:

$$P = \Delta p / \Delta V = \frac{\sigma_1 \Delta S L}{\Delta S L} = \sigma_1,$$

т. е. в этом случае поляризованность равна поверхностной плотности связанных зарядов.

Способность различных материалов поляризоваться в электрическом поле характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью ε. В изотропных диэлектриках ε является скалярной безразмерной величиной, которая показывает, во сколько раз ослабляется напряженность поля внутри диэлектрика E по сравнению с напряженностью поля в вакууме E_0 (при условии, что заряд на электродах остается неизменным):

$$\varepsilon = E_0/E.$$

Любой диэлектрик с нанесенными на него электродами можно рассматривать как конденсатор с определенной емкостью C.

Количество электричества на обкладках конденсатора Q слагается из двух составляющих: заряда Q_0, который присутствовал бы на электродах, если бы их разделял вакуум, и заряда Q_1, который удерживается благодаря поляризации диэлектрика. При постоянной разности потенциалов между электродами выполняется следующее соотношение:

$$\varepsilon = Q/Q_0 = \frac{Q_0 + Q_1}{Q_0} = \frac{C}{C_0}, \qquad (6.1)$$

где C — емкость конденсатора с диэлектриком; C_0 — емкость того же конденсатора в вакууме (т. е. геометрическая емкость пластин).

Отсюда следует, что благодаря поляризации диэлектрика емкость конденсатора увеличивается в ε раз.

Из формулы (6.1) следует, что относительная диэлектрическая проницаемость вещества всегда больше единицы и не зависит от выбора системы единиц. В отличие от нее абсолютная диэлектрическая проницаемость ε_a является величиной размерной и определяется соотношением $\varepsilon_a = \varepsilon_0\varepsilon$, где ε_0 — электрическая постоянная, Ф/м, $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$.

Для большинства диэлектриков в относительно слабых электрических полях (много меньше пробивного) ε практически не зависит от напряженности поля E. Поэтому поляризованность диэлектрика P изменяется пропорционально напряженности электрического поля:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E = \varepsilon_0\chi E, \qquad (6.2)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость, $\chi = (\varepsilon - 1)$.

В изотропных диэлектриках направления векторов **P** и **E** совпадают. Для анизотропных сред (кристаллы, текстуры) диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая восприимчивость являются тензорными характеристиками, поэтому направления векторов **P** и **E** в общем случае оказываются различными. В сильных электрических полях нарушается линейная зависимость между поляризованностью P и напряженностью E поля (нелинейные эффекты). Например, нелинейность поляризации можно на-

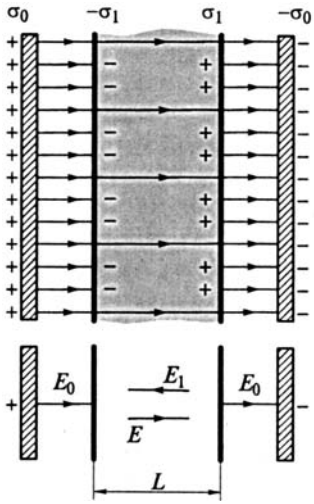


Рис. 6.1. Распределение зарядов при поляризации бесконечного плоского однородного диэлектрика

блюдать в оптическом диапазоне спектра в полях с напряженностью свыше 10^8 В/м, которые удается создавать с помощью излучения мощных лазеров.

Механизмы поляризации. Поляризацию, возникающую под действием электрического поля, часто называют *индуцированной поляризацией*. Она может быть обусловлена смещением электронов, ионов или диполей. Конкретный механизм индуцированной поляризации зависит от строения диэлектрика. Все виды индуцированной поляризации можно подразделить на *мгновенные* и *замедленные*. К числу мгновенных относят электронную и ионную поляризации диэлектриков. Эти механизмы поляризации часто называют упругими или деформационными, поскольку при смещении заряженных частиц внешним электрическим полем возникает упругая сила, которая после прекращения возмущающего воздействия быстро возвращает заряженные частицы в исходные равновесные положения.

Упругая сила возрастает пропорционально смещению частиц. Поэтому внешнее электрическое поле может привести лишь к очень малым (даже по сравнению с атомными размерами) отклонениям в положении этих частиц относительно равновесного состояния. Например, при напряженности поля порядка 10^7 В/м упругое смещение электронов в атоме относительно ядра не превышает 10^{-5} нм. Большая жесткость связей частиц, участвующих в упругой поляризации, обусловливает слабое влияние внешних условий на диэлектрическую проницаемость материала с подобными механизмами поляризации.

В случае замедленных видов поляризации большую роль играет тепловое движение частиц. Такие виды поляризации иначе называют ориентационными, или релаксационными. К их числу обычно относят дипольно-релаксационную, ионно-релаксационную и электронно-релаксационную поляризации. Одной из самых замедленных является миграционная поляризация, характерная для неоднородных диэлектриков. Во всех этих процессах обычно проявляется достаточно сильная температурная зависимость диэлектрической проницаемости.

Электронная поляризация представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов или ионов под действием электрического поля. В свободном атоме или ионе центр электронного облака, усредненного во времени, совпадает с ядром. Поэтому электрический момент атома при отсутствии внешнего воздействия равен нулю. Внешнее электрическое поле стремится сдернуть «электронную шубу» с атома, но силы кулоновского притяжения препятствуют такому разделению. В результате деформации электронных оболочек в каждом атоме (или ионе) индуцируется дипольный момент, как показано на рис. 6.2. Величина элементарного момента p_i пропорциональна поляризуе-

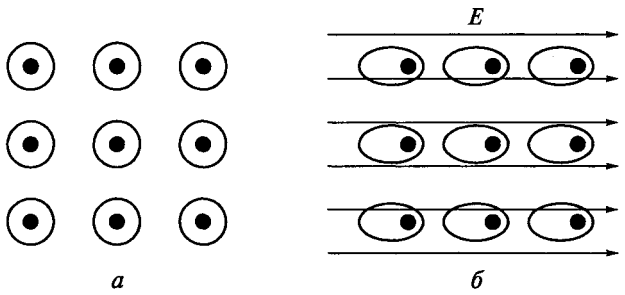


Рис. 6.2. Схема деформации электронных оболочек атомов при поляризации диэлектрика:
а — электрическое поле отсутствует; *б* — деформированное состояние атомов

мости (деформируемости) атома α_i и напряженности внутреннего локального поля $E_{лок}$, действующего на частицу:

$$p_i = \alpha_i E_{лок}.$$

Сумма всех элементарных моментов, находящихся в единице объема, определяет вклад в поляризованность диэлектрика, обусловленный упругим смещением связанных электронов. При этом основное участие в формировании дипольных моментов принимают валентные электроны, слабее связанные с ядром, нежели электроны внутренних оболочек.

Напряженность локального поля $E_{лок}$ обычно отличается от напряженности внешнего приложенного поля E, вызывающего поляризацию среды. В вакууме обе напряженности поля равны друг другу. В материальной среде кроме внешнего макроскопического поля на каждый атом или молекулу действуют поля, создаваемые соседними частицами.

Поляризуемость атомов возрастает с увеличением диаметра электронных оболочек. При прочих равных условиях поляризуемость отрицательных ионов, принимающих электроны на внешнюю оболочку, оказывается выше поляризуемости положительных ионов, которые отдают валентные электроны.

Время установления и спада электронной поляризации ничтожно мало ($10^{-15}...10^{-16}$ с). Эта поляризация является наименее инерционной среди всех видов поляризации и проявляется вплоть до частот оптического диапазона спектра электромагнитных колебаний. Благодаря отсутствию запаздывания относительно изменений внешнего поля электронная поляризация протекает без рассеяния энергии, вызывающего разогрев диэлектрика.

Поляризуемость частиц (атомов, молекул или ионов) при электронной поляризации не зависит от температуры, поскольку обусловлена внутриатомными процессами, на которые тепловое дви-

Рис. 6.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при электронной $\varepsilon_э$, дипольно-релаксационной $\varepsilon_{д\text{-}р}$ и ионно-релаксационной $\varepsilon_{и\text{-}р}$ поляризациях диэлектрика

жение не оказывает влияния. Тем не менее диэлектрическая проницаемость, обусловленная этим механизмом поляризации, несколько уменьшается с повышением температуры, что связано с тепловым расширением диэлектрика и уменьшением числа поляризуемых частиц в единице объема. Зависимость $\varepsilon(T)$ подобна температурному изменению плотности материала; наиболее резкие падения ε наблюдаются при фазовых переходах вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, как показано на рис. 6.3.

Изменение ε при изменении температуры принято характеризовать температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости α_ε, $К^{-1}$:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}. \qquad (6.3)$$

Электронная поляризация существует во всех диэлектриках, но в большинстве случаев на нее накладываются другие механизмы поляризации.

Ионная поляризация возникает при индуцированном смещении упруго связанных ионов на расстояния, существенно меньшие периода кристаллической решетки. Механизм ионной поляризации поясняет рис. 6.4. Внешнее электрическое поле стремится разделить кристаллическую решетку на катионы и анионы, однако упругие силы химической связи между ионами препятствуют этому разделению. При равновесии сил, действующих на каждую частицу, имеем

$$qE = k_{\text{упр}}\Delta x,$$

где $k_{\text{упр}}$ — коэффициент упругой связи (коэффициент жесткости); Δx — смещение ионов, индуцированное внешним полем.

Смещение двух разноименно заряженных ионов приводит к появлению элементарного электрического момента

$$p_{\text{и}} = q\Delta x = q^2E/k_{\text{упр}}. \qquad (6.4)$$

Сумма всех элементарных моментов, приходящихся на единицу объема, характеризует ионный вклад в поляризованность диэлектрика. С повышением температуры расстояния между ионами вследствие теплового расширения материала увеличиваются. В большинстве случаев это сопровождается ослаблением сил упругой связи и возрастанием как поляризованности, так и диэлектрической проницаемости материала.

После отключения внешнего поля упругие силы быстро возвращают ионы в исходные положения. Время установления и спада ионной поляризации обычно лежит в интервале $10^{-13}...10^{-12}$ с, что примерно на три порядка больше времени установления электронной поляризации. Такая особенность объясняется большей массой смещающихся ионов по сравнению с массой электронов. Тем не менее инерционность ионной поляризации очень мала, так что ионная составляющая диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{и}}$ остается неизменной вплоть до частот инфракрасного диапазона спектра.

В отличие от электронной ионная поляризация не является универсальной, т.е. свойственной всем диэлектрикам, а характерна только для тех материалов, в которых отчетливо проявляется ионная химическая связь.

Дипольно-релаксационная поляризация свойственна жидкостям, состоящим из полярных молекул. Такие мо-

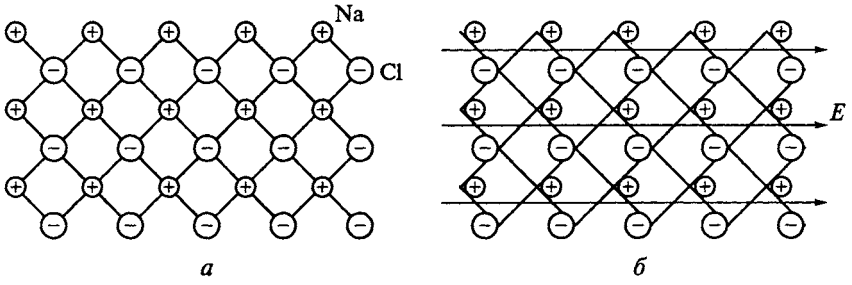


Рис. 6.4. Схема упругого смещения ионов при поляризации кристаллического ионного диэлектрика:

а — расположение ионов в отсутствие электрического поля; *б* — поляризованное состояние диэлектрика

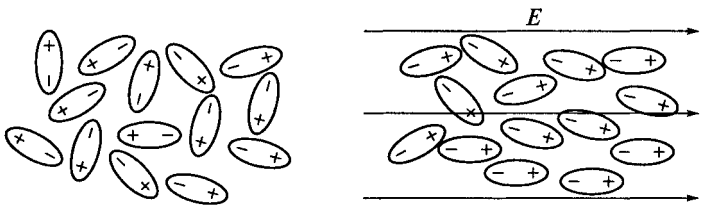


Рис. 6.5. Схема дипольно-релаксационной поляризации:
а — расположение диполей в отсутствие электрического поля; *б* — ориентированное расположение диполей при воздействии электрического поля

лекулы даже в отсутствие внешнего поля обладают постоянным электрическим моментом, т. е. являются диполями (см. подразд. 1.2). Простейшими диполями являются несимметричные двухатомные молекулы. Они образуются из атомов, обладающих разной электроотрицательностью. В многоатомных молекулах величина дипольного момента определяется структурой молекулы и ее электронной симметрией.

Если внешнее воздействие отсутствует, дипольные моменты вследствие непрерывного теплового движения частиц распределены хаотично, так что электрический момент любого макроскопического объема вещества равен нулю. Внешнее электрическое поле вызывает поворот диполей и стимулирует их преимущественную ориентацию в направлении силовых линий. Тепловые колебания частиц препятствуют формированию упорядоченности. Средний угол поворота диполей, а соответственно, и поляризованность диэлектрика возрастают с увеличением напряженности поля. На рис. 6.5 схематично показано расположение дипольных молекул в отсутствие поляризующего поля (*а*) и при его воздействии на диэлектрик (*б*).

Поворот диполей в направлении силовых линий требует преодоления вязкого сопротивления среды («молекулярного трения»). Поэтому дипольно-релаксационная поляризация протекает замедленно и связана с потерями энергии электрического поля, которые рассеиваются в форме теплоты. В быстропеременных полях диполи не успевают ориентироваться в направлении поля, следствием чего является уменьшение диэлектрической проницаемости и поляризованности диэлектрика с ростом частоты.

После отключения внешнего воздействия упорядоченность в расположении диполей постепенно исчезает. Восстановление деполяризованного состояния диэлектрика происходит путем тепловой дезориентации молекул. Изменение дипольной составляющей поляризованности диэлектрика во времени $P_{д\text{-}р}(t)$ описывают формулой

$$P_{\text{д-р}}(t) = P_{\text{д-р}}(0)\exp(-t/\tau_0), \qquad (6.5)$$

где $P_{\text{д-р}}(0)$ — поляризованность в момент отключения поля; τ_0 — время релаксации диполей.

Временем релаксации τ_0 называется характеристическое время, в течение которого электрический момент макроскопического объема диэлектрика уменьшается вследствие теплового движения частиц в 2,72 раза относительно первоначального значения. Время релаксации экспоненциально зависит от температуры. Чем выше температура, тем меньше силы молекулярного сопротивления повороту диполей в вязкой среде, а следовательно, меньше время релаксации. В нормальных условиях для различных дипольных диэлектриков $\tau_0 = 10^{-10}...10^{-5}$ с, т.е. инерционность дипольно-релаксационной поляризации должна проявляться в диапазоне радиочастот.

Для температурной зависимости диэлектрической проницаемости дипольных диэлектриков характерно наличие максимума (см. рис. 6.3). Обычно эту зависимость снимают при фиксированной частоте изменения поля. При низких температурах время релаксации диполей достаточно велико, много больше времени полупериода изменения поля. Из-за большой вязкости среды диполи не успевают ориентироваться вдоль поля за время полупериода. Поэтому дипольная поляризация выражена слабо, т.е. средний угол поворота диполей очень мал. Иначе говоря, при низких температурах диполи находятся как бы в замороженном состоянии.

С повышением температуры уменьшается структурная вязкость среды, соответственно уменьшается время релаксации, система диполей становится менее инерционной. В результате средний угол поворота диполей возрастает, поляризация получает большее развитие, что находит свое отражение в увеличении диэлектрической проницаемости материала. Вместе с тем при повышении температуры возрастает интенсивность теплового колебательного движения частиц. Взаимные тепловые толчки диполей препятствуют их упорядоченному расположению в диэлектрике. Фактор тепловой дезориентации диполей при повышенных температурах оказывается доминирующим. Поэтому диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Дипольно-релаксационная поляризация может наблюдаться не только в полярных жидкостях, но и в твердых полярных веществах органического происхождения. Но в этом случае поляризация обычно обусловлена поворотом не всей молекулы, а лишь имеющихся в ней полярных радикалов. Такую поляризацию называют также дипольно-радикальной. Примером вещества с этим видом поляризации является целлюлоза, полярность которой объясняется наличием гидроксильных групп ОН и кислорода.

Ионно-релаксационная поляризация может проявляться только в твердых диэлектриках с ионным характером хи-

мической связи. В отличие от упругой ионной поляризации она играет определяющую роль в веществах с явно выраженными нерегулярностями структуры. К их числу, в первую очередь, относятся неорганические стекла, керамика, стеклокристаллические материалы. В некоторых случаях ионно-релаксационная поляризация возникает и в монокристаллах, если концентрация структурных дефектов в них достаточно велика.

Основную роль в рассматриваемом механизме поляризации играют слабо связанные ионы, которые при тепловом возбуждении могут срываться с мест закрепления и перемещаться на значительные расстояния, превышающие межатомные промежутки. При упрощенном описании такого процесса полагают, что слабо связанные ионы могут иметь несколько эквивалентных положений равновесия, разделенных потенциальным барьером (рис. 6.6, *а*). Вероятность перескока иона через барьер экспоненциально возрастает с повышением температуры. В отсутствие внешних сил все направления перескока ионов из одного локального положения в другое равновероятны. Поэтому участвующие в перемещениях частицы равномерно распределяются в макрообъеме диэлектрика, так что электрический момент вещества равен нулю.

Внешнее электрическое поле нарушает симметрию потенциальной кривой, что приводит к асимметрии в распределении зарядов. В этом случае среди хаотических тепловых перебросов слабосвязанные ионы получают преимущественные перебросы в направлении действующих сил электрического поля (рис. 6.6, *б*). Каждый избыточно переброшенный ион приводит к формированию электрического момента. В результате индуцируется поляризованность, возрастающая пропорционально напряженности поля, поскольку последняя вызывает уменьшение высоты потенциального барьера на величину $\Delta Э_п = qE\delta/2$. После снятия возмущения

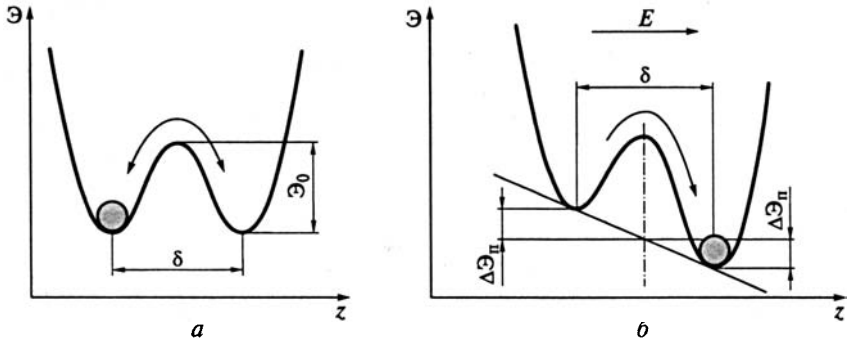


Рис. 6.6. Изменение потенциальной энергии слабосвязанных ионов при наличии нескольких положений равновесия:

а — в отсутствие электрического поля; *б* — при наложении внешнего поля

избыточно переброшенные ионы за счет обратной диффузии возвращаются в исходные позиции. Инерционность процесса сильно зависит от температуры. Поляризация сопровождается необратимым рассеянием энергии.

На рис. 6.3 показано температурное изменение диэлектрической проницаемости. Несмотря на релаксационный характер поляризации максимума в температурной зависимости $\varepsilon(T)$ не наблюдается. Это объясняется тем, что с ростом температуры экспоненциально увеличивается число ионов, участвующих в «прыжковой» поляризации, т.е. частиц, способных преодолеть потенциальный барьер.

Необходимо подчеркнуть, что перемещение ионов при тепловых перескоках происходит на расстояния, во много раз превышающие смещения частиц при упругой ионной поляризации. При этом длина перескоков не зависит от напряженности поляризующего поля, а определяется только особенностями структуры: числом и распределением дефектов и ловушек.

Электронно-релаксационная поляризация может возникать в кристаллических диэлектриках при тепловом возбуждении слабосвязанных электронов. По сути протекающих процессов она во многом подобна ионно-релаксационной поляризации. Слабосвязанные электроны, локализованные на примесных ионах или собственных точечных дефектах структуры, тоже могут иметь несколько эквивалентных устойчивых позиций, разделенных потенциальным барьером. Приложение внешнего электрического поля стимулирует однонаправленность электронных переходов, которая и является причиной появления электрического момента в диэлектрике. Такой механизм поляризации характерен для соединений, содержащих ионы переменной валентности. Примером подобных соединений могут служить оксиды титана, циркония, ниобия, тантала и др. Керамические материалы, синтезируемые на основе этих соединений, как правило, содержат высокую концентрацию кислородных вакансий, которые и являются ловушками для электронов.

Диэлектрики, обладающие электронно-релаксационной поляризацией, отличаются повышенной диэлектрической проницаемостью. Отчасти это обусловлено высокой поляризуемостью дефектов, содержащих слабосвязанные электроны, поскольку при слабой связи радиус электронной оболочки оказывается значительным. Как и ионно-релаксационная поляризация, процесс электронных перескоков носит активационный характер: его инерционность резко возрастает при понижении температуры.

Миграционная поляризация также свойственна только твердым диэлектрикам при наличии в них макроскопических неоднородностей структуры. Такими неоднородностями в технических диэлектриках могут быть проводящие и полупроводящие

включения, поры, волокна, слои с различной проводимостью и т. п. При воздействии на материал электрического поля происходит направленное перемещение свободных электронов и ионов в пределах каждого проводящего и полупроводящего включения, что приводит к образованию электрического момента в макрообъеме вещества. В этом случае замкнутая фазовая неоднородность с разделенными зарядами становится подобной гигантской поляризованной молекуле.

В слоистых диэлектриках миграция электронов и ионов приводит к накоплению зарядов на границах неоднородностей и в приэлектродных областях. Среди всех видов поляризации миграционная оказывается самой замедленной. В зависимости от характера неоднородностей и температуры время ее установления и спада может составлять $10^{-5}...10^{4}$ с, т.е. в определенных условиях она может протекать на протяжении нескольких минут или нескольких часов. В переменных полях поляризация происходит со значительным рассеянием электрической энергии.

При большом размере неоднородностей диэлектрическая проницаемость на разных участках диэлектрика оказывается различной. Поэтому для характеристики поляризационных свойств неоднородных материалов используют эффективную (усредненную) диэлектрическую проницаемость.

Резонансная поляризация наблюдается во всех диэлектриках в условиях, когда частота электрического поля близка к собственной частоте колебаний упруго связанных ионов или электронов. По мере приближения к резонансной частоте резко возрастает поглощение электромагнитной энергии. В ионных кристаллах резонансная поляризация наступает при частотах, соответствующих инфракрасному диапазону спектра электромагнитных колебаний.

Доменная поляризация наблюдается только в *сегнетоэлектриках* и связана с перестройкой их доменной структуры под действием электрического поля. Особенностью доменной поляризации является существование температурного порога и наличие диэлектрического гистерезиса. Площадь гистерезисной петли характеризует потери энергии на переполяризацию сегнетоэлектриков. Доменную поляризацию можно наблюдать при относительно низких частотах изменения электрического поля, поскольку процессы зарождения доменов и смещения доменных границ проявляют значительную инерционность.

Эквивалентная схема диэлектрика и диэлектрическая дисперсия. Для более наглядного представления процессов индуцированной поляризации изобразим эквивалентную схему виртуального диэлектрика, обладающего всеми рассмотренными выше механизмами поляризации. В природе такого диэлектрика не существует, поскольку некоторые виды поляризации несовмести-

мы друг с другом (например, ионно-релаксационная и дипольно-релаксационная). Тем не менее в реальных диэлектриках в подавляющем большинстве случаев имеет место наложение нескольких видов поляризации, различающихся по степени инерционности.

На эквивалентной схеме вклад того или иного механизма поляризации в суммарный заряд на обкладках характеризуют в виде параллельно подключаемой емкости, как показано на рис. 6.7. В этом случае емкость $C_э$ отражает вклад электронной поляризации, $C_и$ — ионной, $C_{д\text{-}р}$ — дипольно-релаксационной, $C_м$ — миграционной и т.д., а емкость C_0 соответствует геометрической емкости пластин, т.е. емкости конденсатора в отсутствие диэлектрика (в вакууме). Если поляризация протекает с потерями энергии, то в соответствующую ветвь эквивалентной схемы последовательно с емкостью подключается эквивалентное активное сопротивление. Например, сопротивление $r_{и\text{-}р}$ на рис. 6.7 отражает потери на ионно-релаксационную поляризацию, а сопротивление $r_{дом}$ характеризует потери на гистерезис при доменной поляризации сегнетоэлектриков. Все составляющие емкости конденсатора шунтированы сопротивлением изоляции $R_{из}$, которое представляет собой сопротивление диэлектрика току сквозной электропроводности.

При воздействии постоянного напряжения в формировании электрического заряда на обкладках конденсатора принимают участие как быстрые, так и медленные процессы поляризации диэлектрика. Однако в переменных полях с повышением частоты электрического поля начинает сказываться инерционность различных механизмов поляризации, что приводит к изменению диэлектрической проницаемости.

Зависимость $\varepsilon(f)$ называется *диэлектрической дисперсией*. В соответствии с механизмами поляризации различают релаксационную и резонансную дисперсии. Релаксационной называется дисперсия, выражающаяся в монотонном снижении диэлектрической проницаемости с ростом частоты. При резонансной дисперсии ε сначала растет, а затем уменьшается, проходя через минимум, и

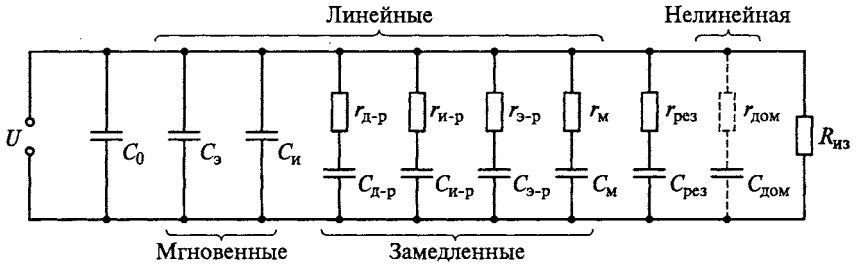


Рис. 6.7. Эквивалентная схема виртуального диэлектрика со всеми механизмами поляризации

достигает высокочастотного значения. Для релаксационной дисперсии $d\varepsilon/d\omega < 0$, а в случае резонансной дисперсии $d\varepsilon/d\omega$ изменяет знак. В окрестности резонансной дисперсии диэлектрическая проницаемость может принимать любое, в том числе и отрицательное значение.

На рис. 6.8 приведен полный диэлектрический спектр виртуального диэлектрика со всеми механизмами поляризации. Низкочастотное значение ε часто называют статической диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{ст}$. Дисперсия $\varepsilon(f)$ от низкочастотного значения $\varepsilon_{ст}$ до высокочастотного значения ε_∞, определяемого только электронной поляризацией, происходит в тех диапазонах частот, в которых сказывается инерционность того или иного механизма поляризации. В частности, частота релаксационной дисперсии определяется из условия $\omega_{рел} = 2\pi f_{рел} = 1/\tau$, где τ — время релаксации поляризации.

Как следует из рис. 6.8, за пределами радиочастотного диапазона, т.е. при частотах выше 10^{11} Гц реализуются только упругие механизмы поляризации, причем в инфракрасной области электромагнитных колебаний наблюдается резонансная дисперсия, связанная с запаздыванием смещений ионных остовов кристаллической решетке. Частота ионного резонанса зависит от массы частиц. При сильно различающейся массе ионов разных сортов можно наблюдать несколько ионных резонансов. В ультрафиолетовой и видимой областях спектра диэлектрики обладают только электронной поляризацией. Ее вклад в диэлектрическую проницаемость можно оценить через показатель преломления n, который определяет фазовую скорость распространения электромагнитной волны. Из уравнений Максвелла следует, что $n = c/v = \sqrt{\varepsilon\mu}$, но на оптических частотах для всех веществ магнитная проницаемость $\mu = 1$. Поэтому можно считать, что $\varepsilon_\infty = \varepsilon_э + 1 = n^2$.

По мере приближения к электронному резонансу ε_∞ также начинает зависеть от частоты. Этим объясняется дисперсия света,

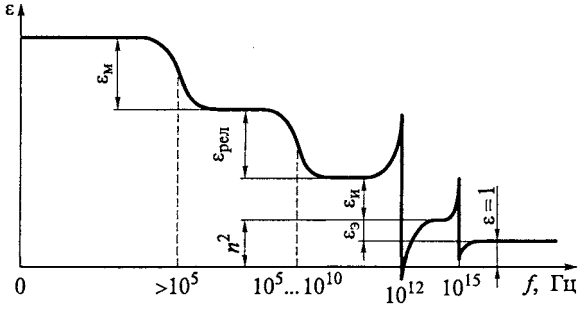


Рис. 6.8. Полный спектр диэлектрической проницаемости виртуального диэлектрика со всеми видами поляризации

т. е. зависимость $n(\lambda)$. Для всех прозрачных веществ с уменьшением длины волны λ (с увеличением частоты) показатель преломления n и диэлектрическая проницаемость ε_∞ увеличиваются со все возрастающей скоростью, так что дисперсия вещества $dn/d\lambda$ отрицательна и растет по модулю с увеличением частоты (см. рис. 6.8). Это явление, наблюдаемое при резонансном характере электронной поляризации, получило название *нормальной дисперсии.*

Если вещество поглощает электромагнитную энергию, то в области поглощения и вблизи нее ход зависимости $n(\lambda)$ обнаруживает аномалию: на некотором участке спектра дисперсия вещества $dn/d\lambda$ оказывается положительной. Такое явление называется *аномальной дисперсией.*

На частотах выше 10^{16} Гц (например, при воздействии рентгеновского излучения, когда длина волны сравнима с размерами атомов) какая-либо макроскопическая поляризация вещества отсутствует, а диэлектрическая проницаемость равна единице.

6.3. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

По реакции на внешнее электрическое поле диэлектрики подразделяют на *линейные* и *нелинейные.* К линейным относят диэлектрики, у которых диэлектрическая проницаемость не зависит от напряженности поля. В таких материалах электрическая индукция D и поляризованность P изменяются пропорционально напряженности поля. При постоянной ε емкость конденсатора с диэлектриком также постоянна. Поэтому заряд на обкладках конденсатора Q связан линейной зависимостью с приложенным напряжением U (рис. 6.9, *а*).

В нелинейных диэлектриках диэлектрической проницаемостью и емкостью можно управлять с помощью электрического поля. Нелинейными свойствами обладают сегнетоэлектрики. У этих материалов зависимость заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса (рис. 6.9, *б*). Аналогичным образом изменяется и поляризованность диэлектрика. Нелинейные свойства сегнетоэлектриков обусловлены присущей им доменной поляризацией (см. подразд. 8.2).

Если в основу классификации положить доминирующий механизм поляризации, то среди линейных материалов можно выделить неполярные, полярные и ионные диэлектрики. *Неполярными* называются диэлектрики, которые обладают в основном электронной поляризацией. Ими могут быть газы, жидкости и твердые вещества (как в кристаллическом, так и аморфном состояниях). Поскольку электронная поляризация является самой слабой, не-

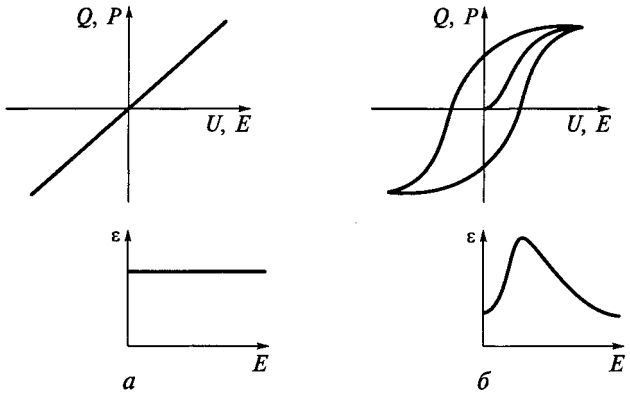


Рис. 6.9. Зависимости заряда на обкладках конденсатора от напряжения, поляризованности диэлектрика и диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля:

а — для линейных диэлектриков; *б* — для сегнетоэлектриков

полярные диэлектрики обладают наименьшей диэлектрической проницаемостью.

Полярными являются жидкости и газы, состоящие из дипольных молекул. К этой же группе примыкает значительная часть органических полимеров, у которых молекулярные цепочки содержат подвижные дипольные группы. В формировании электрических свойств полярных полимеров и жидкостей доминирующую роль играет дипольно-релаксационная поляризация (или ее разновидности).

Наиболее многочисленной оказывается группа *ионных* диэлектриков. Сюда входят не только кристаллические вещества, но также неорганические стекла, керамика, стеклокристаллические материалы. Ионные диэлектрики могут обладать либо только упругими видами поляризации, либо сочетают в себе упругие и релаксационные механизмы. В зависимости от этого существенно различаются их электрические свойства и возможности практического применения.

Большое влияние на диэлектрическую проницаемость диэлектриков оказывает их агрегатное состояние, так как при фазовых переходах происходит изменение плотности и вязкости вещества, характера химической связи, степени упорядоченности и однородности.

Диэлектрическая проницаемость газов. Газообразные вещества характеризуются весьма малыми плотностями из-за больших расстояний между молекулами. Поэтому поляризованность газов всегда незначительна, а их диэлектрическая проницаемость ε очень

близка к единице. В частности, для неполярных газов ее можно рассчитать по выражению

$$\varepsilon = 1 + \alpha_э N/\varepsilon_0,$$

где $\alpha_э$ — электронная поляризуемость молекул; N — число частиц в единице объема, определяемое температурой и давлением газа (для нормальных условий $N = 2{,}7 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$). Неполярными газами являются водород, азот, кислород, этилен, аргон и др. В частности, для молекул азота N_2 электронная поляризуемость $\alpha_э = 1{,}96 \cdot 10^{-40}$ Ф · м^2, что приводит к диэлектрической проницаемости в нормальных условиях $\varepsilon = 1{,}0006$. Такая же величина характерна и для воздуха.

С увеличением давления при неизменной температуре величина диэлектрической восприимчивости ($\varepsilon - 1$) линейно возрастает, так как увеличивается число частиц в единице объема. Например, при увеличении давления в 10 раз относительно атмосферного диэлектрическая проницаемость воздуха увеличится на 0,54 %. Наоборот, нагревание газа при постоянном давлении сопровождается небольшим уменьшением ε из-за уменьшения плотности вещества. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε воздуха в изобарных условиях составляет около $-2 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$.

Электронная поляризуемость $\alpha_э$ возрастает с увеличением размера молекул. У полярных газов диэлектрическая проницаемость возрастает благодаря ориентации дипольных молекул. Однако и в этом случае ее значение едва превышает единицу. Например, для сильнополярного газа HCl, молекулы которого обладают дипольным моментом $p = 3{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, диэлектрическая проницаемость ε составляет всего 1,003. При нагревании полярного газа в постоянном замкнутом объеме, в котором сохраняется неизменным число молекул, диэлектрическая проницаемость уменьшается вследствие ослабления ориентационной способности дипольных молекул. Этой особенностью полярные газы отличаются от неполярных.

Диэлектрическая проницаемость жидких диэлектриков. Подобно газам жидкие диэлектрики могут состоять из полярных и неполярных молекул. К семейству неполярных жидкостей относятся трансформаторное и конденсаторное масла, бензол, толуол, бензин, четыреххлористый углерод, стирол и др. Диэлектрическая проницаемость ε этих диэлектриков определяется электронной поляризацией и не превышает значения 2,5, причем дисперсии диэлектрической проницаемости не наблюдается вплоть до частот оптического диапазона. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости выражена слабо и обусловлена в основном тепловым расширением вещества. Поэтому температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε по численному значению близок к температурному коэффициенту объемного расширения α_V (порядка 10^{-3} К$^{-1}$), но противоположен по знаку.

Все особенности свойств полярных жидких диэлектриков проистекают от их способности к дипольно-релаксационной поляризации. Эта поляризация по самой своей природе связана с тепловым движением частиц. Поэтому ее надо рассматривать не как простой поворот диполей под действием электрических сил, а как внесение электрическим полем некоторой упорядоченности в положение полярных молекул, непрерывно совершающих хаотические тепловые колебания. Простой расчет показывает, что при воздействии электрического поля с напряженностью $E = 100$ В/м на такой сильнополярный диэлектрик, как вода ($\varepsilon = 80$), создаваемый эффект поляризации эквивалентен ориентации в направлении поля всего одной полярной молекулы с электрическим моментом $p = 6{,}1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м на каждые 3 млн неориентированных диполей. Помимо воды в качестве примера полярной жидкости можно указать нитробензол, глицерин, эпоксидные смолы, этиленгликоль, хлороформ, кремнийорганические соединения, хлорированный дифенил и др. К этой же группе материалов следует отнести и *жидкие кристаллы*, в которых имеет место частичное упорядочение дипольных молекул даже в отсутствие электрического поля, причем наблюдаемое упорядочение может быть как одномерным, так и двухмерным (см. подразд. 8.7).

Для всех полярных жидкостей характерна релаксационная дисперсия диэлектрической проницаемости, проявляющаяся в радиочастотном диапазоне. Частота изменения поля сказывается и на температурной зависимости ε. В качестве примера на рис. 6.10 приведены зависимости $\varepsilon(T)$ для глицерина, снятые на различных частотах. С увеличением частоты максимум диэлектрической проницаемости смещается в область более высоких температур. Это связано с тем, что максимуму ε соответствует температура, при которой время релаксации примерно совпадает с полупериодом изменения поля. С увеличением частоты уменьшается длительность

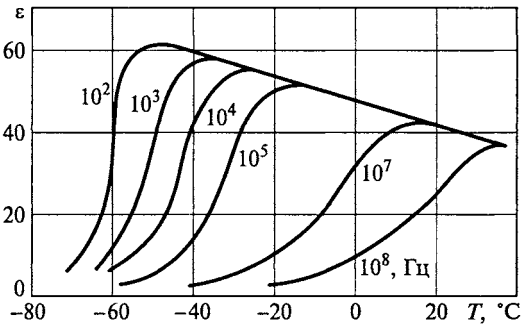


Рис. 6.10. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости глицерина на различных частотах

полупериода, и его совпадение с временем релаксации может произойти только при более высокой температуре.

Диэлектрическая проницаемость твердых диэлектриков. Она может принимать самые различные значения в зависимости от структурных особенностей материала. При этом в твердых диэлектриках возможны все виды линейной и нелинейной поляризаций, систематизированные на рис. 6.7.

Как и в случае жидкостей, наименьшей диэлектрической проницаемостью обладают неполярные твердые диэлектрики. Среди них имеются вещества органического и неорганического происхождения. Свойства некоторых неполярных твердых диэлектриков охарактеризованы в табл. 6.1.

Как видно из табл. 6.1, диэлектрическая проницаемость указанных материалов хорошо удовлетворяет соотношению $\varepsilon = n^2$, при этом показатель преломления n можно измерить с большей степенью точности, чем диэлектрическую проницаемость.

Твердые диэлектрики, представляющие собой ионные кристаллы с низкой плотностью дефектов, как правило, обладают электронной и ионной поляризациями. В большинстве случаев значение их диэлектрической проницаемости в 2—4 раза превосходит квадрат оптического показателя преломления. Например, для кристаллов каменной соли NaCl оно составит $\varepsilon/n^2 = 2{,}53$, а для кристаллов кварца SiO_2 это отношение составляет 2,11. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε ионных кристаллов в большинстве случаев положителен вследствие того, что при повышении температуры наблюдаются не только уменьшение плотности вещества, но и возрастание упругого смещения ионов, причем влияние последнего фактора сказывается на величине ε сильнее, чем изменение плотности. Исключением из этого правила являются *тиконды* (титансодержащие конденсаторные диэлектрики). К ним, в частности, относятся кристаллы рутила TiO_2, перовскита $CaTiO_3$, титаната стронция $SrTiO_3$ и др. В этих кристаллах большую роль играют ковалентные связи,

Таблица 6.1

Диэлектрическая проницаемость неполярных твердых диэлектриков (T = 20 °C)

Материал	n	n^2	ε	Материал	n	n^2	ε
Парафин	1,43	2,06	1,9...2,2	ПТФЭ*	1,43	2,1	1,9...2,2
Полистирол	1,55	2,40	2,4...2,6	Сера	1,92	3,09	3,5...4,0
Полиэтилен	1,55	2,40	2,3...2,4	Алмаз	2,40	5,76	5,6...5,8

* ПТФЭ — политетрафторэтилен.

в них сильно выражена электронная поляризация ($\varepsilon_\infty > 5$). Вклад электронной поляризации в индуцированный электрический момент определяется не только электронной поляризуемостью ионов, но и их числом в единице объема. Кроме того, в тикондах благодаря малой жесткости связей между ионами титана и кислорода имеет место сильная поляризация ионного смещения. Совокупность отмеченных факторов обеспечивает этим материалам повышенную диэлектрическую проницаемость (табл. 6.2).

Специфика взаимодействия электронных оболочек ионов титана и кислорода такова, что с повышением температуры коэффициент упругой связи $k_{упр}$ между ионами в решетке рутила или перовскита не уменьшается, а, наоборот, возрастает. Соответственно затрудняется смещение ионов под действием поля. Поэтому у тикондов температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε отрицателен.

Диэлектрическая проницаемость ε различных неорганических стекол, у которых пространственная сетка не имеет дальнего порядка, лежит в сравнительно узких пределах: примерно от 4 до 20, причем α_ε стекол, как правило, положителен. Для большинства стекол, также как и для стеклокристаллических материалов, определяющей является ионно-релаксационная поляризация.

Твердые диэлектрики могут обладать и дипольно-релаксационной поляризацией. Это касается, главным образом, полярных органических полимеров. Их диэлектрическая проницаемость существенно зависит от температуры и частоты приложенного напряжения и подчиняется тем же закономерностям, что и ε дипольных жидкостей.

Диэлектрическая проницаемость композиционных диэлектриков. Многие диэлектрики, широко применяемые на практике, являются неоднофазными материалами, т.е. представляют собой механическую смесь двух или большего числа компонентов, химически не взаимодействующих друг с другом. К диэлектрикам подобного типа относятся различные виды технических пластмасс, керамические и волокнистые материалы, слоистые пластики и др. Поляризационные свойства таких композиционных материалов

Таблица 6.2

Диэлектрические параметры ионных кристаллов ($T = 20$ °C)

Кристалл	ε	$\alpha_\varepsilon \cdot 10^6$, K^{-1}	Кристалл	ε	$\alpha_\varepsilon \cdot 10^6$, K^{-1}
Каменная соль NaCl	6	+150	Рутил TiO_2	80	–800
Корунд Al_2O_3	10	+100	Перовскит $CaTiO_3$	150	–1 500

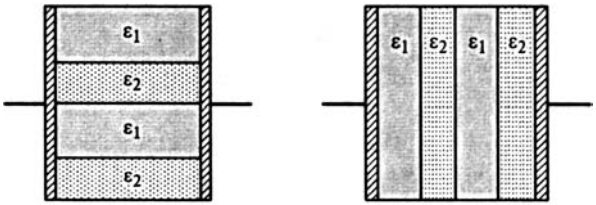


Рис. 6.11. Схема композиционного слоистого диэлектрика с различной ориентацией слоев относительно направления электрического поля:
а — слои параллельны полю; *б* — слои перпендикулярны полю

принято характеризовать эффективной (усредненной по объему) диэлектрической проницаемостью ε^*. Ее значение зависит не только от свойств исходных компонентов, но и от характера их распределения по объему диэлектрика.

Слоистые композиционные материалы отличаются анизотропией электрических свойств. В частности, если электрическое поле направлено параллельно плоскости слоев (рис. 6.11, *а*), то имеет место сложение емкостей отдельных компонентов и эффективная диэлектрическая проницаемость ε^* является аддитивной функцией состава:

$$\varepsilon^* = \theta_1\varepsilon_1 + \theta_2\varepsilon_2, \tag{6.6}$$

где θ_1, θ_2 — объемные доли компонентов; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — относительные диэлектрические проницаемости отдельных компонентов.

При воздействии поля перпендикулярно плоскости слоев емкости компонентов включаются последовательно (рис. 6.11, *б*). Используя правило сложения емкостей при их последовательном включении, легко получить следующий результат:

$$1/\varepsilon^* = \theta_1/\varepsilon_1 + \theta_2/\varepsilon_2. \tag{6.7}$$

Формула (6.7) может быть использована, например, для расчета эффективной диэлектрической проницаемости бумажного или пленочного конденсатора с пропиткой.

На практике часто встречаются диэлектрические композиции с хаотическим, т.е. статистически равномерным распределением компонентов. Для расчета поляризационной способности таких смесей можно использовать формулу, предложенную К.Лихтенеккером:

$$\ln\varepsilon^* = \theta_1\ln\varepsilon_1 + \theta_2\ln\varepsilon_2. \tag{6.8}$$

Дифференцирование по температуре выражения (6.8) позволяет найти температурный коэффициент диэлектрической проницаемости двухкомпонентной статистической смеси:

$$\frac{1}{\varepsilon^*}\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\theta_1}{\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon_1}{dT} + \frac{\theta_2}{\varepsilon_2}\frac{d\varepsilon_2}{dT}; \qquad (6.9)$$

$$\alpha_\varepsilon = \theta_1\alpha_{\varepsilon 1} + \theta_2\alpha_{\varepsilon 2}.$$

Таким образом, логарифмический закон смешивания для диэлектрических проницаемостей компонентов соответствует линейному закону смешивания для их температурных коэффициентов. Если коэффициенты $\alpha_{\varepsilon 1}$ и $\alpha_{\varepsilon 2}$ противоположны по знаку, то при некотором содержании компонентов $\alpha_\varepsilon = 0$. Такие статистические смеси получили название *термокомпенсированных*. Их эффективная диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры. На основе термокомпенсированных диэлектриков создают термостабильные конденсаторы.

6.4. ТОКИ СМЕЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные понятия. Поляризационные процессы смещения любых зарядов в веществе, протекая во времени до момента установления равновесного состояния, обусловливают появление поляризационных токов в диэлектриках, иначе называемых *токами смещения*. Токи смещения упруго связанных зарядов при электронной и ионной поляризациях настолько кратковременны, что их обычно не удается зафиксировать прибором.

Токи смещения при различных видах замедленной поляризации, наблюдаемые у многих технических диэлектриков, называют абсорбционными токами или токами абсорбции $I_{абс}$.

При постоянном напряжении абсорбционные токи, меняя свое направление, проходят только в периоды включения и выключения напряжения. При переменном напряжении они имеют место в течение всего времени нахождения материала в электрическом поле.

Наличие в технических диэлектриках небольшого числа свободных зарядов, а также инжекция их из электродов приводят к возникновению небольших токов *сквозной электропроводности*, или сквозных токов.

Таким образом, полная плотность тока в диэлектрике, называемого *током утечки* $J_{ут}$, представляет собой сумму плотностей токов абсорбционного $J_{абс}$ и сквозного $J_{скв}$:

$$J_{ут} = J_{абс} + J_{скв}.$$

Плотность тока смещения определяется скоростью изменения вектора электрического смещения (индукции) **D**, включающего

в себя мгновенные (электронное, ионное) и замедленные смещения зарядов:

$$J_{см} = dD/dt \approx J_{абс}.$$

На рис. 6.12 показана зависимость от времени плотности тока и емкости конденсатора с диэлектриком, характеризующимся наличием мгновенных и замедленных (релаксационных) механизмов поляризации, при мгновенном и длительном приложении электрического поля. Из рис. 6.12 видно, что после завершения процессов поляризации через диэлектрик проходит только сквозной ток.

Проводимость диэлектрика при постоянном напряжении определяется по сквозному току, который сопровождается выделением и нейтрализацией зарядов на электродах. Если при поляризации диэлектрика имеет место смещение большого числа зарядов на ничтожно малые расстояния, то процесс электропроводности представляет собой перемещение относительно небольшого числа заряженных частиц, но на макроскопические расстояния.

В большинстве случаев носителями зарядов в диэлектриках являются ионы, гораздо реже — электроны. Дело в том, что в газах и жидкостях электроны обычно «прилипают» к нейтральным молекулам и, образуя заряженные комплексы, перемещаются в электрическом поле вместе с ними. В твердых диэлектриках электроны захватываются дефектами структуры. Однако в сильных электрических полях, когда развиваются процессы ударной ионизации, электроны с высокой энергией не могут быть захвачены нейтральными молекулами или кристаллической решеткой, и элект-

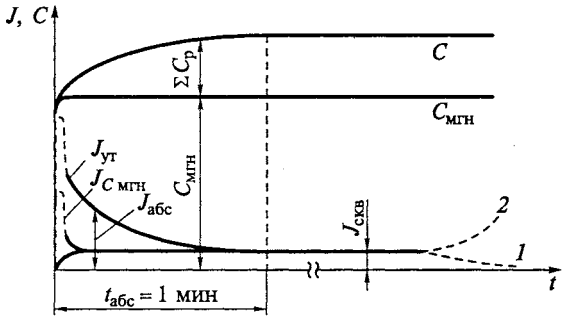


Рис. 6.12. Изменения плотности тока и емкости во времени при включении конденсатора на постоянное напряжение:

$\sum C_р$ — емкость, обусловленная релаксационными механизмами поляризации; $C_{мгн}$ — вклад в емкость мгновенных механизмов поляризации; *1* — процесс электрической очистки; *2* — процесс старения

ронный вклад в создание электрического тока становится преобладающим.

Сопротивление диэлектрика, заключенного между двумя электродами, при постоянном напряжении, т.е. сопротивление изоляции $R_{из}$, можно вычислить по формуле

$$R_{из} = U/(I_{ут} - \sum I_{пол}),$$

где U — приложенное напряжение; $I_{ут}$ — наблюдаемый ток утечки; $\sum I_{пол}$ — сумма токов, вызванных замедленными механизмами поляризации, $\sum I_{пол} = I_{абс}$.

У твердых изоляционных материалов различают *объемную* и *поверхностную электропроводности.*

Для сравнительной оценки объемной и поверхностной электропроводности разных материалов используют также удельное объемное ρ_V и удельное поверхностное ρ_S сопротивления.

Удельное объемное сопротивление ρ_V численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно выделенного из исследуемого материала, если ток проходит через две противоположные грани этого куба, Ом · м. В случае плоского образца материала при однородном поле удельное объемное сопротивление рассчитывают по формуле

$$\rho_V = R\frac{S}{h},$$

где R — объемное сопротивление; S — площадь электрода; h — толщина образца.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S численно равно сопротивлению квадрата (любых размеров), мысленно выделенного на поверхности материала, если ток проходит через две противоположные стороны этого квадрата, Ом:

$$\rho_S = R_S\frac{d}{l},$$

где R_S — поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной d, отстоящими друг от друга на расстоянии l (рис. 6.13).

Полная проводимость твердого диэлектрика, соответствующая его сопротивлению $R_{из}$, складывается из объемной и поверхностной проводимостей:

$$1/R_{из} = 1/R + 1/R_S. \qquad (6.10)$$

В реальных диэлектриках поверхностная утечка тока может превышать объемную, так как на поверхности повышена концентрация дефектов, адсорбируются различные примеси и загрязнения.

Произведение сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость называют *постоянной времени* τ_0 конденсато-

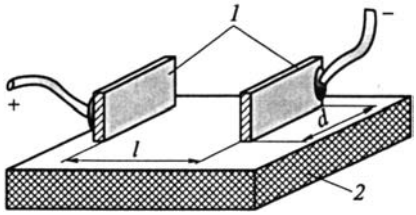


Рис. 6.13. Схема расположения электродов при измерении поверхностного сопротивления диэлектрика:

1 — электроды; *2* — диэлектрик

ра. Величина τ_0 характеризует время, в течение которого напряжение на обкладках уединенного конденсатора, отключенного от источника питания, уменьшается вследствие разрядки в **e** раз от первоначального значения. Чем лучше изоляционные свойства диэлектрика, тем медленнее идет процесс разрядки. Легко показать, что в системе СИ

$$\tau_0 = R_{из} C = 8{,}85 \cdot 10^{-12} \rho\varepsilon. \qquad (6.11)$$

Электропроводность диэлектриков зависит от их агрегатного состояния, а также от влажности и температуры окружающей среды. При длительной работе под напряжением сквозной ток через твердые или жидкие диэлектрики с течением времени может уменьшаться или увеличиваться, как показано на рис. 6.12. Уменьшение плотности сквозного тока со временем говорит о том, что электропроводность материала была обусловлена ионами посторонних примесей и уменьшалась за счет электрической очистки образца (кривая *1*). Увеличение тока со временем (кривая *2*) свидетельствует об участии в нем зарядов, которые являются структурными элементами самого материала, и о протекающем в диэлектрике необратимом процессе старения под напряжением, способном постепенно привести к разрушению — пробою диэлектрика.

Электропроводность газов. Газы при небольших значениях напряженности электрического поля обладают очень малой проводимостью. Ток в газах может возникнуть только при наличии в них ионов или свободных электронов. Ионизация нейтральных молекул газа возникает либо под действием внешних факторов, либо вследствие соударений ионизированных частиц самого газа, ускоренных электрическим полем, с молекулами газа. Этот процесс называется *ударной ионизацией.*

Внешними факторами, вызывающими ионизацию газа, являются рентгеновское, ультрафиолетовое, радиоактивное излучения, а также термическое воздействие (сильный нагрев газа).

Одновременно с процессом ионизации, при котором происходит образование положительных и отрицательных ионов или электронов, часть положительных ионов, соединяясь с отрицательными частицами, образует нейтральные молекулы. Этот процесс называется *рекомбинацией.*

Наличие рекомбинации препятствует безграничному росту числа ионов в газе и объясняет установление их определенной концентрации спустя короткое время после начала действия внешнего ионизатора.

Предположим, что частично ионизированный газ находится между двумя плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии d друг от друга. Пусть в какой-то момент времени в единице объема газа содержится n_+ положительных и n_- отрицательных ионов, причем в стационарном режиме $n_+ = n_- = n$. Число ионов, рекомбинирующих в единице объема в единицу времени,

$$n_i = \nu n_+ n_- = \nu n^2,$$

где ν — коэффициент рекомбинации.

Под действием внешних ионизаторов ежесекундно в каждой единице объема образуется N новых пар ионов. В состоянии равновесия число вновь образующихся ионов равно числу рекомбинирующих:

$$N = \nu n^2. \tag{6.12}$$

При наложении внешнего поля заряженные частицы приобретают некоторую скорость направленного движения. Часть из них достигает электродов и нейтрализуется на них, создавая электрический ток. Другая часть ионов исчезает по-прежнему в результате объемной рекомбинации. Уравнение баланса заряженных частиц можно представить в виде

$$Nd = \nu n^2 d + J/q, \tag{6.13}$$

где J — плотность тока; q — заряд ионов.

В слабых полях скорость дрейфа ионов в направлении поля очень мала, доминирует процесс объемной рекомбинации, т.е. выполняется неравенство $J/q \ll \nu n^2 d$. В этих условиях концентрация ионов в объеме газа сохраняется практически неизменной, т.е. не зависит от напряженности поля.

Тогда, учитывая что $n = \sqrt{N/\nu}$, для удельной проводимости газа имеем

$$\gamma = q\sqrt{N/\nu}(\mu_+ + \mu_-), \tag{6.14}$$

где μ_+ и μ_- — подвижности ионов.

Для воздуха в нормальных условиях значения параметров, входящих в формулу (6.14), составляют: $\nu = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ м^3/с; $N = (3 \ldots 5) \cdot 10^6$ м$^{-3} \cdot$ с$^{-1}$; $\mu_+ = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ м^2/(В $\cdot$ с); $\mu_- = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ м^2/(В $\cdot$ с). Подставив эти параметры в формулу (6.14), получим для воздуха $\gamma \approx 10^{-13}$ См/м.

В более сильных электрических полях ситуация кардинально изменяется: исчезновение вновь образующихся ионов связано только с их нейтрализацией на электродах, а рекомбинация в объеме ничтожно мала. В этом случае

$$J = qNd = J_{\text{нас}}, \tag{6.15}$$

т.е. плотность тока уже не зависит от напряженности внешнего поля, имеют место нарушения закона Ома.

Прямая пропорциональность между плотностью тока насыщения $J_{\text{нас}}$ и расстоянием между электродами объясняется достаточно легко: при неизменной мощности ионизатора с возрастанием d увеличивается число ионов, ежесекундно возникающих в межэлектродном пространстве. При стандартном расстоянии $d = 1$ см и стандартных условиях для воздуха $J_{\text{нас}} \approx 6 \cdot 10^{-15}$ А/м^2. Таким образом, газы в нормальных условиях являются хорошими изоляторами.

На рис. 6.14 показана зависимость плотности тока от напряженности поля для межэлектродного промежутка, заполненного газом. Как видно из рис. 6.14, закон Ома, устанавливающий линейное соотношение между J и E, выполняется только на начальном участке характеристики. При расстоянии между электродами $d = 1$ см насыщение тока наступает уже в полях при $E_{\text{нас}} \approx 1$ В/м. В сильных полях, с напряженностью большей $E_{\text{кр}}$, в газах развиваются процессы ударной ионизации, приводящие к лавинообразному росту числа заряженных частиц. Началу ударной ионизации соответствует напряженность поля порядка 10^6 В/м. Эти цифры показывают, что участок насыщения тока простирается в очень широком диапазоне напряженностей.

Таким образом, любой газ, применяемый в качестве изолятора, практически всегда находится в состоянии насыщения тока. Поэтому изоляционные свойства газов не характеризуются удельным сопротивлением или удельной проводимостью, так как эти параметры зависят от величины приложенного напряжения.

Электропроводность жидких диэлектриков. Подавляющее большинство жидких диэлектриков характеризуется *ионной электропроводностью.* Кроме того, в коллоидных системах может наблюдаться молионная электропроводность, связанная с движением достаточно крупных заряженных частиц.

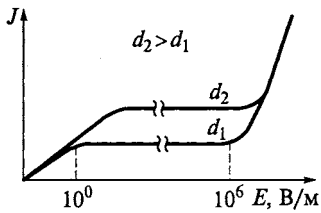


Рис. 6.14. Зависимость плотности тока от напряженности поля для газообразного диэлектрика

Различают собственную и примесную ионную электропроводности. Собственная электропроводность обусловлена движением ионов, образующихся вследствие диссоциации основных молекул жидкости. Степень диссоциации молекул тем выше, чем больше диэлектрическая проницаемость жидкой среды. Поэтому полярные жидкости всегда имеют повышенную проводимость по сравнению с проводимостью неполярных веществ. Сильнополярные жидкости (вода, спирт, ацетон) обладают настолько высокой проводимостью, что их следует рассматривать уже не как диэлектрики, а как жидкие полупроводники с ионной электропроводностью.

В неполярных и слабополярных жидкостях электропроводность в основном определяется примесями, так как диссоциация собственных молекул очень мала. Очистка жидких диэлектриков от примесей заметно повышает их удельное сопротивление. Например, техническое трансформаторное масло при 80 °С имеет $\rho \approx 10^{10}$ Ом · м, а тщательно очищенное — около 10^{13} Ом · м.

Удельная проводимость жидких диэлектриков сильно зависит от температуры. При нагревании возрастает подвижность ионов вследствие уменьшения вязкости среды, а также увеличивается степень диссоциации молекул. Оба эти фактора приводят к экспоненциальному возрастанию проводимости с температурой:

$$\gamma = A\exp(-b/T),$$

где A и b — эмпирические константы, характеризующие материал. Для большинства жидких диэлектриков $b = (3...6) \cdot 10^3$ К, что значительно меньше, чем в твердых диэлектриках (см. далее).

В коллоидных системах носителями заряда являются макроскопические частицы — *молионы*, которые адсорбируют из жидкого диэлектрика свободные ионы и электроны. Примерами коллоидных систем могут служить эмульсии (две несмешиваемые жидкости) и суспензии (нерастворимые твердые частицы в жидкости), которые составляют основу лаков, эмалей и компаундов. Закономерности, установленные для ионной электропроводности, проявляются и при молионном электропереносе.

Электропроводность твердых диэлектриков. Электропроводность твердых тел обусловлена как передвижением ионов самого диэлектрика, так и ионов случайных примесей, а у некоторых материалов может быть вызвана наличием свободных электронов.

Вид электропроводности устанавливают экспериментально, используя закон Фарадея. Ионная электропроводность сопровождается переносом вещества на электроды. При электронной электропроводности это явление не наблюдается.

В процессе прохождения электрического тока через твердый диэлектрик содержащиеся в нем ионы примесей могут частично удаляться, выделяясь на электродах, что с течением времени приводит к уменьшению проводимости и тока (см. рис. 6.12).

В твердых диэлектриках ионного строения электропроводность обусловлена главным образом движением ионов, вырываемых из узлов решетки в результате теплового возмущения. Направленное движение ионов происходит путем их перескока по междоузлиям или по вакантным узлам решетки. В обоих случаях концентрация носителей заряда определяется концентрацией дефектов структуры. Эстафетное перемещение ионов по вакансиям можно рассматривать как дрейф вакансий в противоположном направлении.

В самом общем случае для удельной проводимости справедливо выражение

$$\gamma = qN_{\text{т}}\mu_{\text{т}}, \tag{6.16}$$

где $N_{\text{т}}$ — концентрация носителей заряда; $\mu_{\text{т}}$ — подвижность носителей заряда.

При относительно невысоких напряженностях электрического поля концентрация носителей заряда и подвижность не зависят от E, т.е. скорость их перемещения v пропорциональна напряженности поля E: $v = \mu E$ — соблюдается закон Ома.

Подвижность электронов на много порядков больше, чем подвижность ионов. В диоксиде титана, например, подвижность электронов составляет около 10^{-4} м^2/(В · с), тогда как подвижность ионов в алюмосиликатной керамике всего $10^{-13}...10^{-16}$ м^2/(В · с). В диэлектрике с электронной электропроводностью концентрация электронов в $10^9...10^{12}$ раз меньше, чем концентрация носителей в диэлектрике с ионной электропроводностью при одинаковом заряде носителей и одинаковом значении удельной проводимости.

Вероятность образования точечного дефекта структуры экспоненциально зависит от температуры. Поэтому концентрация слабосвязанных ионов $N_{\text{т}}$, способных участвовать в переносе заряда, также по экспоненте возрастает с температурой:

$$N_{\text{т}} = N\exp[-Э_{\text{д}}/(kT)],$$

где N — общее число ионов в 1 м^3; $Э_{\text{д}}$ — энергия диссоциации (образования дефекта).

Температурная зависимость подвижности ионов при прыжковом механизме их перемещения тоже описывается экспоненциальной функцией вида

$$\mu_{\text{т}} = \mu_{\max}\exp[-Э_{\text{пер}}/(kT)],$$

где $\mu_{\max}$ — эмпирическая константа с размерностью подвижности; $Э_{\text{пер}}$ — энергия перемещения иона, характеризующая высоту барьера между соседними эквивалентными положениями частицы.

Подставляя $N_{\text{т}}$ и $\mu_{\text{т}}$ в формулу для удельной проводимости (6.16) и объединяя постоянные q, N и $\mu_{\max}$ одним коэффициентом A, получим

$$\gamma = A\exp(-b/T), \qquad (6.17)$$

где $b = (Э_д + Э_{пер})/k$.

Сумма $(Э_д + Э_{пер})$ называется *энергией активации электропроводности.*

Таким образом, процесс электропроводности в твердых диэлектриках носит активационный характер, причем с увеличением энергии активации возрастает крутизна температурной зависимости проводимости.

Ввиду того что обычно $Э_д \gg Э_{пер}$, температурная зависимость проводимости определяется, главным образом, концентрацией носителей заряда. Величина b для твердых веществ лежит в пределах 10 000...22 000 К, что в несколько раз больше, чем для жидких диэлектриков.

Если ток в диэлектрике обусловлен перемещением разнородных ионов, то выражение (6.17) примет вид

$$\gamma = \sum A_i \exp[-Э_i/(kT)].$$

С этим связано появление изломов на температурных зависимостях удельной проводимости, как показано на рис. 6.15. При низких температурах в создании тока участвуют, главным образом, примесные ионы, которые слабее закреплены в узлах кристаллической решетки или находятся в ее междоузлиях. Низкотемпературная проводимость возрастает с увеличением содержания примесных ионов. При повышенных температурах определяющий вклад в проводимость вносят собственные ионы решетки. По наклону прямолинейных отрезков зависимости $\gamma(T)$, построенной в указанных на рис. 6.15 координатах, можно легко рассчитать энергию активации примесной и собственной электропроводности. В некоторых случаях изломы на графиках объясняются тем, что разным ионам основного вещества соответствуют различные энергии активации.

В сравнительно узком температурном диапазоне температурные зависимости удельной проводимости и удельного сопротивления можно аппроксимировать выражениями вида:

$$\gamma = \gamma_0 \exp[\alpha_\gamma (T - T_0)]; \qquad (6.18)$$

$$\rho = \rho_0 \exp[\alpha_\rho (T - T_0)],$$

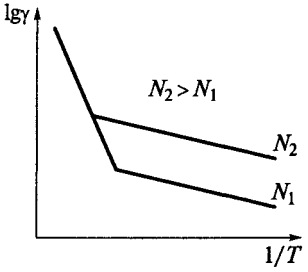


Рис. 6.15. Температурная зависимость удельной проводимости твердого диэлектрика:

N_1, N_2 — концентрация примесных ионов

где γ_0 и ρ_0 — удельная проводимость и удельное сопротивление при температуре T_0 соответственно; α_γ и α_ρ — соответствующие температурные коэффициенты, которые при выполнении приближения (6.18) не зависят от температуры, численно равны по величине, но противоположны по знаку.

Для кристаллов низкой симметрии характерна анизотропия электропроводности. Например, в кристаллах кварца удельная проводимость вдоль главной (гексагональной) оси примерно в 1 000 раз больше, чем в перпендикулярном направлении.

Ионная электропроводность оказывается преобладающей и в твердых аморфных диэлектриках. В частности, рассмотренные закономерности характерны для органических полимеров, компаундов, стекол. У керамических материалов, многие из которых содержат кристаллическую и стекловидную фазы, проводимость в основном определяется стекловидной фазой. Очень малой удельной проводимостью отличаются неполярные полимеры. Утечка тока в них обусловлена в основном миграцией ионов примесей. Повышение степени чистоты сопровождается ростом удельного сопротивления.

Как и в жидкостях, в органических полимерах прослеживается четкая корреляция между значениями диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления: чем больше ε, тем выше степень диссоциации молекул на ионы, тем меньше удельное сопротивление материала.

У твердых пористых диэлектриков проводимость существенно зависит от влажности окружающей среды. Даже при незначительном содержании влаги в порах наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления. Высушивание пористых материалов улучшает их изоляционные свойства, но если высушенные материалы снова поместить во влажную среду, то вновь начнется процесс влагопоглощения и обусловленное этим процессом уменьшение удельного сопротивления диэлектрика. Для защиты пористых материалов от увлажнения их подвергают пропитке различными смолами, лаками, маслами, воскообразными веществами. Наиболее часто пропитке подвергают бумагу и текстильные волокнистые материалы.

В области сильных электрических полей, с напряженностью порядка $10^7 ... 10^8$ В/м, во всех твердых диэлектриках возможно появление электронного тока, обусловленного прежде всего процессами ударной ионизации. Электронный ток резко (сверхлинейно) возрастает с увеличением напряженности поля, в результате чего наблюдаются отступления от закона Ома.

Поверхностная электропроводность твердых диэлектриков. Поверхностная электропроводность обусловлена наличием влаги, загрязнениями и различными дефектами поверхности диэлектрика. Как уже отмечалось, вода, являясь сильнополярной жидко-

стью, обладает заметной проводимостью. Достаточно тончайшего слоя влаги на поверхности твердого диэлектрика, чтобы в значительной мере зашунтировать его высокое объемное сопротивление. Адсорбция влаги на поверхности диэлектрика зависит прежде всего от относительной влажности окружающей среды. Вместе с тем поведение материала во влажной атмосфере во многом определяется и особенностями его внутреннего строения. Поэтому удельную поверхностную проводимость обычно рассматривают как параметр самого диэлектрика.

По характеру взаимодействия с влагой все вещества, в том числе и диэлектрики, подразделяют на гидрофобные и гидрофильные материалы. *Гидрофобными* называются вещества, поверхность которых не смачивается водой. В эту группу входят неполярные и слабополярные диэлектрики. Поверхность таких диэлектриков не заряжена, поэтому ее взаимодействие с диполями воды оказывается слабым. Под действием сил поверхностного натяжения конденсируемая на поверхности влага собирается в виде разрозненных капель (рис. 6.16, *а*), краевой угол смачивания θ оказывается большим (более $\pi/2$). Поэтому даже в условиях очень высокой влажности не происходит образование сплошной водяной пленки на поверхности диэлектрика. У таких материалов удельное поверхностное сопротивление, как правило, велико ($\rho_s \sim 10^{17}$ Ом) и слабо зависит от влажности окружающей среды.

Гидрофильными называются материалы с малым углом смачивания, т.е. менее $\pi/2$, как показано на рис. 6.16, *б*. Ими являются главным образом полярные органические и ионные диэлектрики. В таких материалах энергия межфазного взаимодействия оказывается больше энергии взаимодействия между диполями воды. В условиях сильной влажности вода растекается по поверхности гидрофильного диэлектрика, образуя достаточно проводящую пленку. Удельное поверхностное сопротивление таких диэлектриков в значительной мере зависит от влажности воздуха. Особенно заметное снижение ρ_S наблюдается при относительной влажности

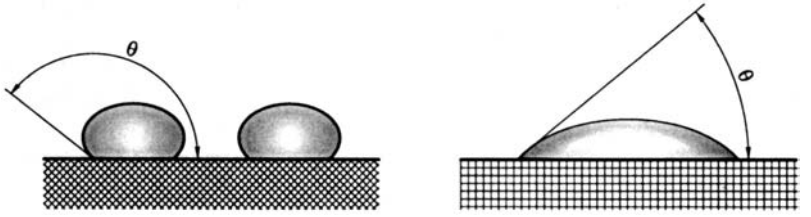


Рис. 6.16. Форма капель воды на поверхности гидрофобного (*а*) и гидрофильного (*б*) диэлектриков:

θ — краевой угол смачивания

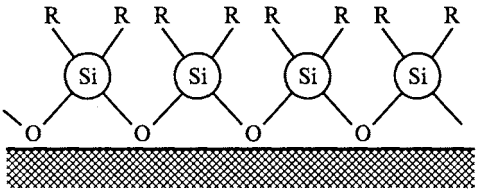


Рис. 6.17. Схема гидрофобизации поверхности диэлектрика пленкой кремнийорганического лака:

R — углеводородные радикалы

более 60 %. Вместе с тем в сухой атмосфере ρ_S у ионных кристаллов может быть достаточно большим и достигать значений, близких к 10^{17} Ом.

Если твердый диэлектрик частично растворим в воде, то в условиях высокой влажности на поверхности образуется пленка водного раствора электролита. Подобная ситуация характерна для многих неорганических стекол. В таких материалах влияние влажности окружающей среды на изоляционные свойства выражено особенно сильно.

Для уменьшения поверхностной электропроводности применяют различные приемы очистки поверхности: промывку спиртом, ацетоном, водой с последующей сушкой и т. п. Наиболее эффективным способом очистки достаточно нагревостойкого изделия, не впитывающего воду, является продолжительное кипячение в дистиллированной воде.

Поверхностное сопротивление гидрофильных материалов повышают путем нанесения гидрофобизирующих (водоотталкивающих) покрытий. В электроизоляционной технике гидрофобизацию поверхности наиболее часто осуществляют с помощью кремнийорганических лаков. При нанесении полиорганосилоксана на стекло, керамику или какой-либо другой материал, поверхность которого содержит дипольные группы, молекулы кремнийорганического полимера располагаются таким образом, что полярные силоксановые связи Si—O оказываются вблизи обрабатываемой поверхности, а неполярные углеводородные радикалы R образуют наружную гидрофобную пленку (рис. 6.17). К сожалению, кремнийорганические полимеры относительно дороги, имеют низкую механическую прочность и обладают слабой адгезией ко многим материалам.

6.5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Основные понятия. *Диэлектрическими потерями* называют электрическую мощность, затрачиваемую на нагрев диэлектрика, находящегося в электрическом поле.

Потери энергии в диэлектриках наблюдаются как при переменном, так и при постоянном напряжениях, поскольку в технических материалах обнаруживается сквозной ток утечки, обусловленный электропроводностью. При постоянном напряжении, когда нет периодической поляризации, качество материала характеризуется, как указывалось, значениями удельных объемного и поверхностного сопротивлений, которые определяют значение $R_{из}$ (см. рис. 6.7).

При воздействии переменного напряжения на диэлектрик в нем кроме сквозной электропроводности могут проявляться другие механизмы превращения электрической энергии в тепловую. Поэтому качество материала недостаточно характеризовать только сопротивлением изоляции.

В инженерной практике чаще всего для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют угол диэлектрических потерь, а также тангенс этого угла.

Углом диэлектрических потерь δ называется угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз φ между током и напряжением в емкостной цепи.

В случае идеального диэлектрика вектор тока в такой цепи опережает вектор напряжения на угол 90°, при этом угол δ равен нулю. Чем больше рассеивается в диэлектрике мощность, тем меньше угол сдвига фаз φ и тем больше угол диэлектрических потерь δ и его функция $\operatorname{tg}\delta$.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ непосредственно входит в формулу для рассеиваемой в диэлектрике мощности, поэтому практически наиболее часто пользуются этой характеристикой.

Рассмотрим схему, эквивалентную конденсатору с диэлектриком, обладающим потерями. Эта схема должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы активная мощность, расходуемая в данной схеме, была равна мощности, рассеиваемой в диэлектрике конденсатора, а ток был бы сдвинут относительно напряжения на тот же угол, что и в рассматриваемом конденсаторе.

Поставленную задачу можно решить, заменив конденсатор с потерями идеальным конденсатором с параллельно включенным активным сопротивлением (параллельная схема) или конденсатором с последовательно включенным сопротивлением (последовательная схема). Такие эквивалентные схемы, конечно, не дают объяснения механизма диэлектрических потерь и введены только условно.

Параллельная и последовательная эквивалентные схемы представлены на рис. 6.18. Там же даны соответствующие диаграммы токов и напряжений. Обе схемы эквивалентны друг другу, если при равенстве полных сопротивлений $Z_1 = Z_2 = Z$ равны соответ-

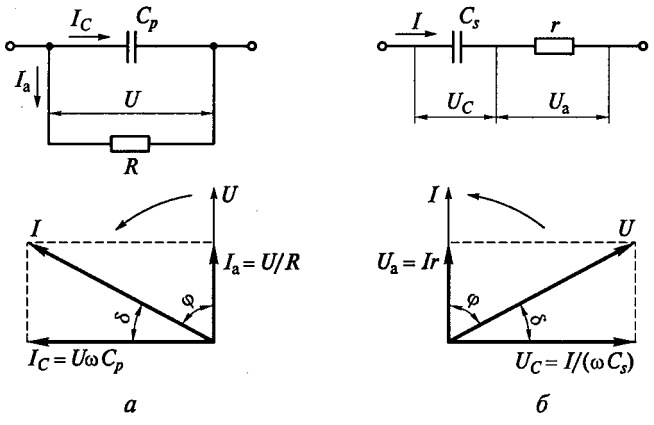


Рис. 6.18. Параллельная (*а*) и последовательная (*б*) эквивалентные схемы диэлектрика с потерями и соответствующие им векторные диаграммы

ственно их активные и реактивные составляющие. Это условие будет соблюдено, если углы сдвига тока относительно напряжения равны и значения активной мощности одинаковы.

Для параллельной схемы из векторной диаграммы имеем:

$$\operatorname{tg}\delta = I_a / I_C = 1/(\omega C_C R); \tag{6.19}$$

$$P_a = UI_a = U^2 \omega C_p \operatorname{tg}\delta, \tag{6.20}$$

для последовательной схемы:

$$\operatorname{tg}\delta = U_a / U_C = \omega C_s r; \tag{6.21}$$

$$P_a = IU_a = I^2 r = \frac{U^2 r}{x^2 + r^2} = \frac{U^2 r}{x^2(1 + r^2/x^2)} = \frac{U^2 \omega C_s \operatorname{tg}\delta}{1 + \operatorname{tg}^2\delta}. \tag{6.22}$$

Приравнивая выражения (6.20) и (6.22), а также (6.19) и (6.21), найдем взаимосвязь между параметрами параллельной и последовательной эквивалентных схем:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2\delta}; \tag{6.23}$$

$$R = r\left(1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2\delta}\right). \tag{6.24}$$

Для высококачественных диэлектриков можно пренебречь значением tgδ по сравнению с единицей в формуле (6.23) и считать

$C_p \approx C_s = C$. Выражения для мощности, рассеиваемой в диэлектрике, в этом случае будут также одинаковы у обеих схем:

$$P_a = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta. \tag{6.25}$$

Следует отметить, что при переменном напряжении в отличие от постоянного емкость диэлектрика с большими потерями становится условной величиной и зависит от выбора той или иной эквивалентной схемы. Отсюда и диэлектрическая проницаемость материала с большими потерями при переменном напряжении также условна.

Для большинства диэлектриков параметры эквивалентной схемы зависят от частоты. Поэтому, определив каким-либо методом значения емкости и эквивалентного сопротивления для данного конденсатора при некоторой частоте, нельзя использовать эти параметры для расчета угла потерь при другой частоте. Такой расчет справедлив только в отдельных случаях, когда эквивалентная схема имеет определенное физическое обоснование. Так, если для данного диэлектрика известно, что потери в нем определяются только потерями от сквозной электропроводности в широком диапазоне частот, то угол потерь конденсатора с таким диэлектриком может быть вычислен для любой частоты, лежащей в этом диапазоне, по формуле (6.19). Потери в таком конденсаторе определяются выражением

$$P_a = U^2 / R, \tag{6.26}$$

где R — эквивалентное сопротивление потерь (в данном случае имеет смысл сопротивления изоляции).

Если же потери в конденсаторе обусловлены главным образом сопротивлением подводящих и соединительных проводов, а также сопротивлением самих электродов (обкладок), например тонким слоем серебра в слюдяном или керамическом конденсаторе, то рассеиваемая мощность в нем возрастет пропорционально квадрату частоты:

$$P_a = UI_a = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta = U^2 \omega^2 C^2 r. \tag{6.27}$$

Из выражения (6.27) можно сделать весьма важный практический вывод: конденсаторы, предназначенные для работы на высокой частоте, должны иметь по возможности малое сопротивление как электродов, так и соединительных проводов и переходных контактов.

В большинстве случаев механизм потерь в конденсаторе сложный и его нельзя свести только к потерям от сквозной электропроводности или к потерям в контакте. Поэтому параметры эквивалентной схемы конденсатора необходимо определять при той частоте, при которой он будет использован.

Диэлектрические потери, отнесенные к единице объема диэлектрика, называются *удельными потерями.* Их можно рассчитать по формуле

$$p_{\text{уд}} = \frac{P_{\text{а}}}{V} = \frac{U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta}{Sh} = \frac{U^2 \omega \varepsilon \varepsilon_0 S \operatorname{tg}\delta}{Shh} = \omega \varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{tg}\delta E^2, \qquad (6.28)$$

где V — объем диэлектрика между плоскими электродами; E — напряженность электрического поля.

Произведение $\varepsilon \operatorname{tg}\delta = \varepsilon''$ называется *коэффициентом диэлектрических потерь.*

Из выражения (6.28) следует, что при заданных частоте и напряженности электрического поля удельные диэлектрические потери в материале пропорциональны коэффициенту потерь.

В электродинамике при описании взаимодействия электромагнитного поля с веществом часто используется величина, называемая комплексной диэлектрической проницаемостью:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'', \qquad (6.29)$$

где ε' и ε'' — действительная и мнимая составляющие соответственно.

Чтобы объяснить это понятие, воспользуемся одним из фундаментальных уравнений электродинамики (первым уравнением Максвелла), устанавливающим связь между изменениями электрического и магнитного полей:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{J} + \mathbf{J}_{\text{см}} = \gamma E + \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}. \qquad (6.30)$$

Приведенное уравнение подтверждает тот факт, что магнитное поле отлично от нуля как при перемещении электрических зарядов (т.е. при наличии тока сквозной электропроводности через вещество), так и при изменении напряженности электрического поля во времени (т.е. при наличии тока смещения).

В однородных идеальных диэлектриках сквозной ток отсутствует, т.е. $\gamma = 0$. Для случая гармонического изменения поля уравнение (6.30) можно записать в комплексной форме:

$$\operatorname{rot} \dot{H} = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon \dot{E}. \qquad (6.31)$$

Если же имеем дело с несовершенным диэлектриком, обладающим заметными диэлектрическими потерями, то уравнение полного тока приобретает более сложный вид:

$$\operatorname{rot} \dot{H} = (\gamma_f + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon)\dot{E}, \qquad (6.32)$$

где γ_f — полная удельная активная проводимость на данной частоте, учитывающая как сквозную электропроводность, так и активные составляющие поляризационных токов.

Задачу о распространении электромагнитного поля в частично проводящей среде можно свести к случаю идеального диэлектрика, если в уравнение (6.2) ввести комплексную диэлектрическую проницаемость $\tilde{\varepsilon}$:

$$\mathrm{rot}\dot{H} = j\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\dot{E}, \tag{6.33}$$

где

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - j\gamma_f/(\omega\varepsilon_0). \tag{6.34}$$

Из сопоставления формул (6.29) и (6.34) следует, что действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = \varepsilon$, а мнимая $\varepsilon'' = \gamma_f/(\omega\varepsilon_0)$.

Ранее было показано, что $\mathrm{tg}\delta$ — это отношение активной составляющей проводимости к емкостной составляющей (см. рис. 6.18, *а*). Поэтому для плоского конденсатора при данной частоте справедливо соотношение

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{\gamma_f S/h}{\omega\varepsilon_0\varepsilon S/h} = \frac{\gamma_f}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}.$$

Из выражений (6.25) и (6.28) ясно, что диэлектрические потери имеют важное значение для материалов, используемых в установках высокого напряжения, в высокочастотной аппаратуре и особенно в высоковольтных, высокочастотных устройствах, поскольку значение диэлектрических потерь пропорционально квадрату приложенного к диэлектрику напряжения и частоте. Большие диэлектрические потери в электроизоляционном материале вызывают сильный нагрев изготовленного из него изделия и могут привести к его тепловому разрушению.

Если диэлектрик используется в колебательном контуре, то диэлектрические потери препятствуют достижению высокой добротности (острой настройки на резонанс), так как с увеличением эквивалентного сопротивления потерь усиливается затухание колебаний в контуре.

Виды диэлектрических потерь. Диэлектрические потери по их физической природе и особенностям подразделяют на следующие виды:

- потери на электропроводность;
- релаксационные потери;
- ионизационные потери;
- резонансные потери;
- потери на гистерезис.

Потери на электропроводность обнаруживаются в диэлектриках, имеющих заметную электропроводность, объемную или поверхностную. Если при этом потери от других механизмов несущественны, то частотные зависимости P_a и tgδ, как упоминалось, могут быть получены при использовании параллельной эквивалентной схемы замещения реального диэлектрика. Они показаны на рис. 6.19, *а*. Диэлектрические потери этого вида не зависят от частоты приложенного напряжения: tgδ уменьшается с частотой по гиперболическому закону. Значение тангенса угла диэлектрических потерь при данной частоте может быть вычислено по формуле

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1{,}8 \cdot 10^{10}}{\varepsilon f \rho}. \qquad (6.35)$$

Потери сквозной электропроводности (рис. 6.19, *б*) возрастают с ростом температуры по экспоненциальному закону:

$$P_a(T) = A\exp(-b/T),$$

где A, b — постоянные для данного материала.

В зависимости от температуры tgδ изменяется по тому же закону, так как можно считать, что реактивная мощность $P_p = U^2\omega C$ от температуры практически не зависит.

Релаксационные потери обусловлены активными составляющими поляризационных токов. Они характерны для диэлектриков, обладающих замедленными видами поляризации, и проявляются в области достаточно высоких частот, когда сказывается отставание поляризации от изменения поля. Рассмотрим происхождение релаксационных потерь на примере дипольно-релаксационной поляризации полярных жидкостей, где физическая картина более проста и отчетлива.

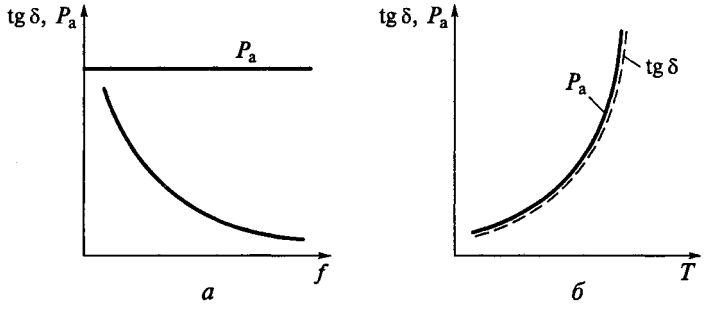


Рис. 6.19. Частотные (*а*) и температурные (*б*) зависимости потерь на электропроводность

При действии на диэлектрик синусоидального напряжения высокой частоты дипольные молекулы не успевают ориентироваться в вязкой среде и следовать за изменением поля. Отставание поляризации можно охарактеризовать зависимостями, показанными на рис. 6.20, *а*. Оно выражается в появлении некоторого угла фазового запаздывания ψ между дипольно-релаксационной поляризованностью диэлектрика $P_{\text{д-р}}$ и напряженностью поля E.

С помощью кривых, представленных на рис. 6.20, *а*, легко показать, что зависимость $P_{\text{д-р}}(E)$ при наличии фазового сдвига между ними имеет форму эллипса (рис. 6.20, *б*). Интеграл по замкнутому контуру 0-*б*-*г*-*е*-0, т.е. площадь петли переполяризации, характеризует энергию, затрачиваемую электрическим полем на поляризацию единицы объема диэлектрика за один период:

$$Э_{\text{д-р}} = \oint P_{\text{д-р}} \mathrm{d}E \sim \varepsilon''.$$

При неизменной амплитуде напряженности поля площадь петли зависит от амплитудного значения поляризованности $P_{\text{д-р}}$ и угла фазового сдвига ψ, которые, в свою очередь, определяются соотношением времени релаксации τ_0 и периода изменения поля. Если выполняется условие $\tau_0 \ll 1/\omega$, то за время каждого полупериода поляризация получает полное развитие, ее отставание от изменения поля практически отсутствует. При этом эллипс, характери-

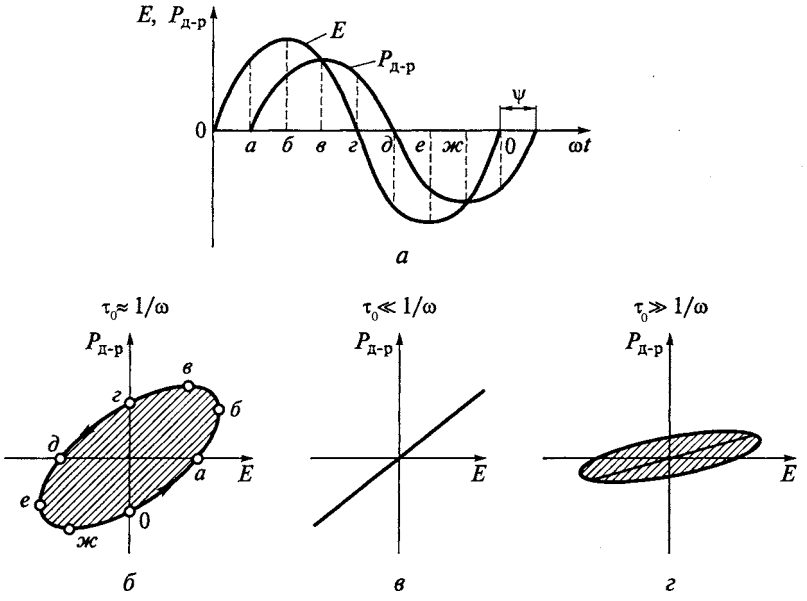


Рис. 6.20. Пояснения механизма релаксационных потерь (*а*, ..., *г*) в диэлектриках

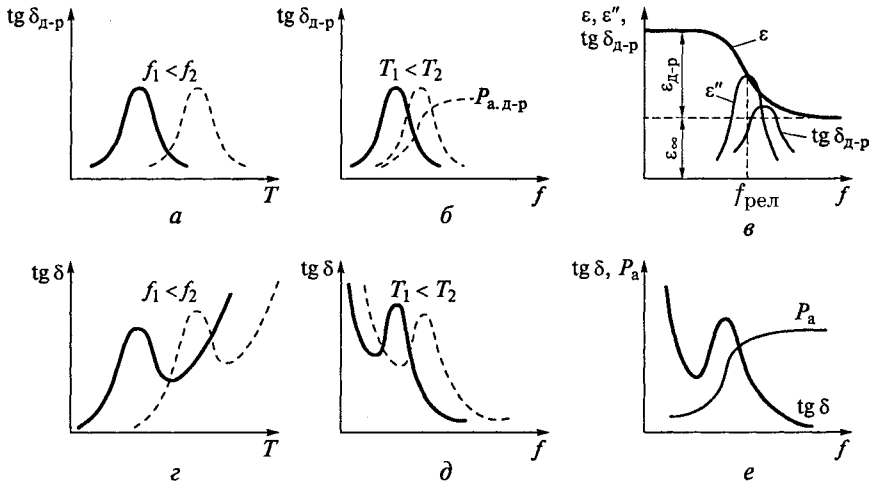


Рис. 6.21. Особенности релаксационных потерь (*а*, ..., *е*) в диэлектриках

зующий зависимость $P_{д\text{-}р}(E)$, вырождается в прямую линию (рис. 6.20, *в*), т.е. $\oint P_{д\text{-}р}\mathrm{d}E \approx 0$. Таким образом, если нет запаздывания поляризации по отношению к полю, то нет и релаксационных потерь.

В противоположном случае, когда $\tau_0 \gg 1/\omega$, релаксационная поляризация выражена очень слабо, т.е. средний угол поворота диполей за короткое время полупериода оказывается весьма незначительным. Поэтому потери энергии за период будут также малы (рис. 6.20, *г*). Максимуму потерь соответствуют такие условия, при которых период изменения поля сравним со временем установления поляризации τ_0 (см. рис. 6.20, *б*).

Рассмотренный механизм релаксационных потерь позволяет объяснить температурную и частотную зависимости $\mathrm{tg}\delta_{д\text{-}р}$, которые отличаются наличием взаимосвязанных максимумов (рис. 6.21, *а*, *б*).

При низкой температуре из-за большой вязкости жидкого диэлектрика велико время релаксации поляризации ($\tau_0 \gg 1/\omega$), возможности поворота диполей в вязкой среде крайне ограничены. Поэтому амплитудное значение поляризованности $P_{д\text{-}р}$ оказывается незначительным, соответственно мал и тангенс угла диэлектрических потерь. С повышением температуры вязкость жидкости уменьшается, а время релаксации приближается к времени периода изменения поля. Дипольно-релаксационная поляризация получает большее развитие, благодаря чему возрастает $\mathrm{tg}\delta_{д\text{-}р}$. При еще более высоких температурах время релаксации становится существенно меньше времени периода изменения напряженности поля. Поэтому практически исчезает запаздывание поляризации

относительно поля (т.е. уменьшается угол отставания по фазе ψ) и уменьшаются релаксационные потери.

С повышением частоты максимум $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$ смещается в область более высокой температуры. Это связано с тем, что при меньшем времени полупериода инерционность поворота диполей будет сказываться даже при малых τ_0, т.е. при более высоких температурах.

На рис. 6.21, *б* приведены два максимума частотной зависимости $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$ при двух температурах; еще раз подчеркивается различие в частотных зависимостях $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$ и активной мощности $P_{\text{а.д-р}}$ (на рисунке кривая $P_{\text{а.д-р}}$ дана только для температуры T_2). Возрастание потерь с ростом частоты обусловлено усиливающимся отставанием поляризации от изменения поля (возрастает угол ψ). Когда же частота становится настолько велика, что $\tau_0 \gg 1/\omega$, дипольно-релаксационная поляризация выражена очень слабо, т.е. амплитудное значение поляризованности $P_{\text{д-р}}$ оказывается незначительным. Поэтому малы потери энергии за период $Э_{\text{д-р}}$, а соответственно, мало значение $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$, характеризующего эти потери. Однако на высоких частотах велико число циклов поляризации диэлектрика в единицу времени и активная мощность, выделяющаяся в диэлектрике, остается практически постоянной несмотря на уменьшение $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$ с ростом частоты, что находится в соответствии с формулой (6.25).

На рис. 6.21, *в* показано взаимное расположение частотных зависимостей трех параметров диэлектрика $\varepsilon_{\text{д-р}}$, ε'' и $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$, характеризующих дипольно-релаксационную поляризацию. Рис. 6.21, *в* представляет собой выборку узкого частотного диапазона из широкого спектра частот, представленного на рис. 6.8. При частоте релаксации, определяемой из условия $2\pi f_{\text{рел}} = 1/\tau$, высота ступеньки $\varepsilon_{\text{д-р}}$ уменьшается вдвое, а коэффициент потерь достигает своего максимального значения $\varepsilon''_{\max} = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{д-р}}/2$. Величина $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$ также проходит через максимум, но при частоте ω_m несколько большей, чем частота релаксации:

$$\omega_m = \omega_{\text{рел}} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{д-р}} + \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty}}.$$

Положение частотных максимумов ε'' и $\mathrm{tg}\delta_{\text{д-р}}$ зависит от температуры.

На рис. 6.21, *г...е* представлены изменения потерь с учетом вкладов релаксационного механизма и электропроводности диэлектрика.

Релаксационные потери наблюдаются и у линейных диэлектриков с ионно-релаксационным и электронно-релаксационным механизмами поляризации. В неорганических стеклах за релаксацию ответственны слабосвязанные ионы, совершающие перескоки из одной ячейки пространственной структурной сетки в дру-

гую. Потенциальные барьеры, ограничивающие движение слабосвязанных ионов, неодинаковы вследствие локальных неоднородностей структуры стекла. Поэтому релаксационные потери в стеклах определяются широким *набором времен релаксации*, что приводит к расширению и некоторому сглаживанию максимумов в температурной и частотной зависимостях tgδ (рис. 6.22). Чем больше набор времен релаксации, тем меньше значение релаксационного максимума, так как уменьшается число релаксаторов каждого типа. Сглаженные максимумы релаксационных потерь могут в значительной мере маскироваться потерями на электропроводность и не проявляться в явном виде.

Потери, обусловленные миграционной поляризацией, характерны для неоднородных диэлектриков. Простейшей моделью такого диэлектрика является двухслойный листовой материал, компоненты которого обладают различающимися удельными проводимостями и диэлектрическими проницаемостями. Конденсатор с таким диэлектриком и его эквивалентная схема показаны на рис. 6.23. Теоретический анализ, выполненный Вагнером на основе представлений Д. К. Максвелла, показал, что эффективная емкость и активная проводимость неоднородного слоистого диэлектрика зависят от частоты, при этом суммарные потери можно определить по формуле

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{C_1 \mathrm{tg}\delta_1 + C_2 \mathrm{tg}\delta_2}{C_1 + C_2},$$

где индексы 1 и 2 относятся к соответствующим слоям диэлектрика. Частотная зависимость tgδ в этом случае оказывается такой же, как у диэлектрика с релаксационной дисперсией (см. рис. 6.21, *д*), хотя каждый из слоев может и не обладать релаксационной поляризацией. Частота релаксации миграционной поля-

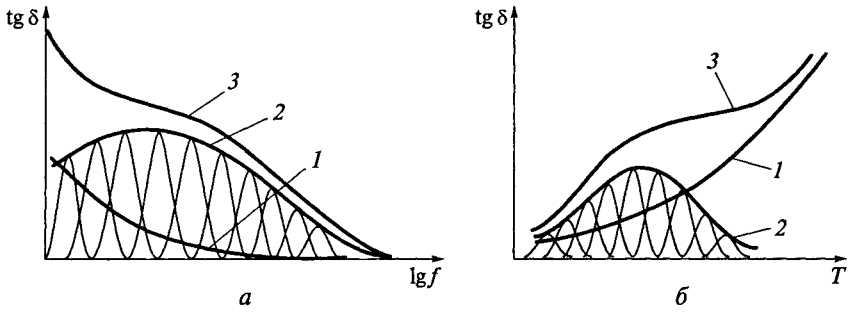


Рис. 6.22. Частотная и температурная зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для неорганического стекла:

1 — потери на электропроводность; *2* — релаксационные потери; *3* — суммарные потери

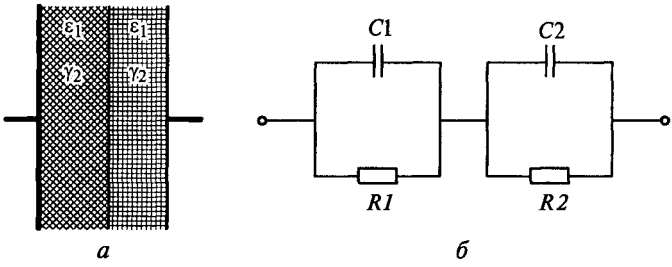


Рис. 6.23. Конденсатор с двухслойным диэлектриком (*а*) и его эквивалентная схема замещения (*б*)

ризации зависит от параметров слоев. В частности, если в диэлектрике содержатся проводящие включения, то $\omega_{рел}$ и соответствующий ей максимум tgδ попадают в радиочастотный диапазон. Картина качественно не изменяется при большем числе слоев и при произвольной форме проводящих или полупроводящих включений.

Миграционные потери удается наблюдать в таких слоистых диэлектриках, как гетинакс, текстолит, слюдопласты, неоднофазная керамика, композиционные пластмассы. Они проявляются также и в гигроскопичных (влагопоглощающих) материалах при их увлажнении.

Ионизационные потери свойственны газообразным веществам и твердым диэлектрикам, содержащим газовые включения (поры). Газы в нормальных условиях, в слабых электрических полях являются почти идеальными диэлектриками. Потери в них в этом случае обусловлены только электропроводностью. Даже в полярных газах ориентация диполей при поляризации не дает вклада в потери из-за ничтожно малой вязкости среды. Для вычисления tgδ можно использовать формулу (6.35). Например, у воздуха в слабых полях, где соблюдается закон Ома, $\rho \approx 10^{13}$ Ом · м, и на частоте 50 Гц расчет дает $\text{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-5}$.

Однако при высоких напряженностях (более 10^6 В/м) в газообразной среде развиваются процессы ударной ионизации (см. подразд. 6.6). Ионизация молекул газа связана с поглощением энергии электрического поля, вследствие чего tgδ резко возрастает. Приближенно активные ионизационные потери в порах $P_{а.и}$ можно рассчитать по формуле

$$P_{а.и} = A_1 f(U - U_и)^3,$$

где A_1 — эмпирическая константа; f — частота поля; $U_и$ — пороговое напряжение ионизации, зависящее от размера пор и давления газа.

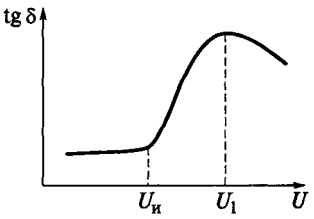


Рис. 6.24. Изменение tgδ в зависимости от напряжения для твердого пористого диэлектрика

Формула справедлива при $U \geq U_и$. С увеличением давления газа относительно атмосферного пороговое напряжение $U_и$ возрастает, так как сокращается длина свободного пробега электронов, производящих ударную ионизацию. Ионизация газа происходит особенно интенсивно в диапазоне радиочастот.

Зависимость tgδ от приложенного к диэлектрику напряжения называется *кривой ионизации*. Такая кривая для твердого пористого диэлектрика показана на рис. 6.24. При напряжении выше U_1 газ во всех порах полностью ионизован, энергия тратится лишь на поддержание ионизованного состояния. В этом случае рассеиваемая мощность линейно возрастает с увеличением напряжения. Соответственно tgδ должен уменьшаться с нарастанием U, что непосредственно следует из выражения (6.25).

Ионизационные потери приводят к разогреву поверхности пор, так как при столкновении с ней ускоренные электроны теряют накопленную кинетическую энергию. Наиболее опасны крупные поры размером более 0,1 мм, так как в них легче происходит образование электронных лавин (см. подразд. 6.6). В хрупких материалах возникающие перепады температур порождают упругие напряжения, которые могут разрушить диэлектрик. Органическая изоляция может быть подвержена химическому разрушению посредством взаимодействия с озоном и активными оксидами азота, образующимися при ионизации воздуха.

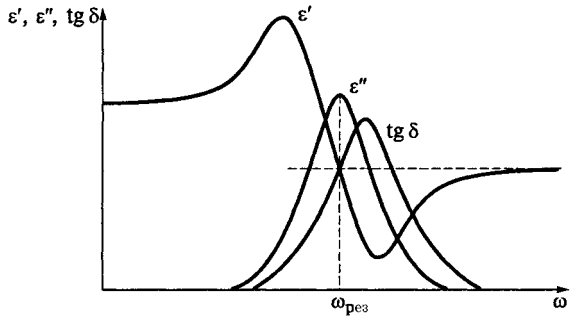


Рис. 6.25. Изменение диэлектрической проницаемости ε′, коэффициента потерь ε″ и tgδ в области резонансной дисперсии

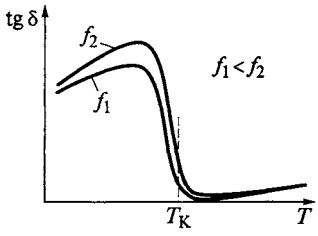


Рис. 6.26. Температурные изменения tgδ в сегнетоэлектриках

Резонансные потери связаны с резонансной поляризацией и проявляются в том случае, когда частота электрического поля совпадает с собственной частотой колебаний осцилляторов (упруго связанных ионов или электронов). Резонансной частоте $\omega_{рез}$ соответствует область аномальной дисперсии, в которой диэлектрическая проницаемость ε' уменьшается с частотой (рис. 6.25). При резонансе коэффициент потерь ε'' проходит через максимум. Фактически в этих условиях конденсатор проявляет себя как активное сопротивление. В частотной зависимости tgδ также наблюдается максимум, но на частоте, несколько превышающей $\omega_{рез}$.

В отличие от частоты релаксации $\omega_{рел}$, резонансная частота $\omega_{рез}$ стабильна и не зависит от температуры. С понижением температуры наблюдаются лишь обострения максимума в частотной зависимости ε''.

Резонансное поглощение энергии, связанное с ионной поляризацией, происходит в инфракрасном диапазоне спектра на частотах $10^{12}...10^{13}$ Гц. Масса электронов на три порядка меньше. Поэтому электронный резонанс можно наблюдать на частотах $10^{14}...10^{15}$ Гц, т.е. в видимой или ультрафиолетовой областях.

Потери на гистерезис характерны только для сегнетоэлектриков и обусловлены присущей им доменной поляризацией. Последняя в переменных полях сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Из-за потерь на гистерезис сегнетоэлектрики отличаются большими значениями tgδ, которые могут доходить до уровня 0,1...0,2. Потери на гистерезис, как и доменная поляризация, существуют лишь до характеристической температуры, называемой точкой Кюри T_K. При нагревании выше этой температуры доменная структура исчезает и наблюдается резкое снижение tgδ, как показано на рис. 6.26 Плавное возрастание tgδ при дальнейшем нагревании относительно точки Кюри связано с потерями на электропроводность или ионно-релаксационную поляризацию (подробнее см. гл. 8).

6.6. ПРОБОЙ ГАЗОВ И ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные понятия о пробое. Диэлектрик, находясь в электрическом поле, может потерять свойства изоляционного материала,

если напряженность поля превысит некоторое критическое значение. Явление образования проводящего канала в диэлектрике под действием электрического поля называют пробоем.

Минимальное приложенное к диэлектрику напряжение, приводящее к его пробою, называется *пробивным напряжением* $U_{пр}$.

Предпробойное состояние диэлектрика характеризуется резким возрастанием тока, отступлением от закона Ома в сторону увеличения проводимости. Формально за пробивное принимают такое напряжение, при котором $dI/dU = \infty$, т.е. дифференциальная проводимость становится бесконечно большой (рис. 6.27).

Значение пробивного напряжения зависит от толщины диэлектрика h и формы электрического поля, обусловленной конфигурацией электродов и самого диэлектрика. Поэтому оно характеризует не столько свойства материала, сколько способность конкретного образца противостоять сильному электрическому полю. Для сравнения свойств различных материалов более удобной характеристикой является электрическая прочность. *Электрической прочностью* называется минимальная напряженность однородного электрического поля, приводящая к пробою диэлектрика: $E_{пр} = U_{пр}/h$.

Отсюда следует, что пробивное напряжение возрастает с увеличением толщины диэлектрика или расстояния между электродами. Рабочее напряжение, действующее на диэлектрик в конкретном изделии или устройстве, естественно, должно быть меньше $U_{пр}$. Отношение пробивного напряжения к номинальному рабочему напряжению называют коэффициентом запаса по электрической прочности. Пробивное напряжение возрастает также при импульсном воздействии электрического поля. Отношение импульсного пробивного напряжения к его статическому значению называют коэффициентом импульса.

Если пробой произошел в газообразном диэлектрике, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливает свою электрическую прочность. В противоположность этому пробой твердых диэлектриков при его полном развитии заканчивается разрушением изоляции. Однако разрушение материала можно предупредить, ограничив нарастание тока при пробое допустимым пределом. Жидкие ди-

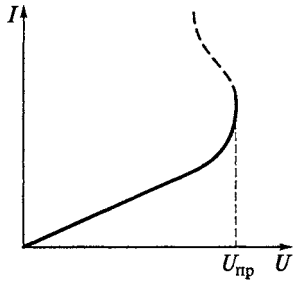


Рис. 6.27. Изменение тока при пробое электрической изоляции

электрики также обладают способностью к восстановлению электрической прочности, однако это восстановление в большинстве случаев оказывается неполным.

Пробой диэлектриков может возникать в результате чисто электрических, тепловых, а в некоторых случаях и электрохимических процессов, обусловленных действием электрического поля.

Рассмотрим механизмы пробоя диэлектриков в зависимости от их агрегатного состояния.

Пробой газов. Воздух является изоляционной средой для различной электронной аппаратуры. Обычно физические процессы в воздухе протекают при нормальном атмосферном давлении. Однако в исследовательской практике, а также при создании целого ряда электронных приборов приходится встречаться со свойствами воздуха и других газов в разреженном состоянии или при сильно повышенных давлениях.

Пробивная напряженность воздуха в нормальных условиях невелика по сравнению с $E_{пр}$ большинства жидких и твердых диэлектриков. Пробой воздуха и других газов следует рассматривать как следствие развития процессов ударной ионизации и внутренней фотоионизации.

Механизмы пробоя газов. Вследствие воздействия внешних ионизаторов в газе всегда находится некоторое число ионов и электронов, совершающих беспорядочное тепловое движение. При наложении внешнего поля заряженные частицы получают добавочную скорость упорядоченного перемещения. В процессе своего направленного движения к электродам ускоренные электроны и ионы сталкиваются с атомами или молекулами газа и передают им накопленную кинетическую энергию. Добавочная кинетическая энергия, которую получают заряды под действием поля напряженностью E, может быть выражена произведением

$$Э = qE\bar{l}, \tag{6.36}$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега частиц.

Если напряженность поля достаточно велика, то начинается ударная ионизация, т.е. в результате столкновений частиц происходит расщепление молекул на электроны и положительно заряженные ионы. Необходимым условием для развития ударной ионизации является выполнение неравенства

$$qE\bar{l} \geq Э_и, \tag{6.37}$$

где $Э_и$ — энергия ионизации атомов или молекул газа, которая в зависимости от природы последнего может принимать значения от 4 до 25 эВ.

Необходимо отметить, что ударная ионизация производится главным образом электронами, хотя ионы имеют намного боль-

шую массу. Это объясняется тем, что электроны благодаря меньшей массе обладают в 100—1 000 раз большей подвижностью. Поэтому за одинаковый промежуток времени они пройдут в 100—1 000 раз большее расстояние и, соответственно, произведут большее число ионизаций. Ударная ионизация вызывает лавинообразное размножение заряженных частиц, которое можно охарактеризовать экспоненциальной зависимостью вида

$$n = n_0 \exp(\alpha_и h), \tag{6.38}$$

где n_0 — начальная концентрация электронов; $\alpha_и$ — коэффициент ударной ионизации; h — длина прорастающей лавины.

Лавина распространяется к аноду со скоростью около 10^5 м/с и вблизи анода достигает своего наибольшего развития. Однако прорастание одной электронной лавины еще не приводит к формированию проводящего канала, поскольку образовавшиеся электроны быстро уходят из разрядного промежутка на анод. Для полного развития пробоя ударной ионизации должны сопутствовать другие процессы, обеспечивающие восполнение и накопление числа заряженных частиц между электродами. В зависимости от характера этих сопутствующих процессов в газах различают *лавинный* и *лавинно-стримерный пробой.*

При лавинном пробое большую роль играют вторичные процессы на катоде. Среди них следует выделить ионную бомбардировку поверхности катода, приводящую к выбиванию вторичных электронов (ионная ударная ионизация). Вновь рождаемые электроны, ускоряясь полем, образуют новые, более интенсивные лавины. Последовательное наложение нескольких электронных и ионных лавин сопровождается прогрессирующим нарастанием тока и в конечном итоге приводит к насыщению зарядами межэлектродного пространства, газ переходит в проводящее состояние. Однако для полного развития такого многолавинного процесса требуется сравнительно большой промежуток времени, определяемый прежде всего скоростью пересечения межэлектродного расстояния положительными ионами, обладающими низкой подвижностью. Как правило, время формирования лавинного пробоя составляет $10^{-5}...10^{-4}$ с.

Лавинный пробой возникает при малом расстоянии между электродами h или при пониженном давлении газа p, т.е. в условиях низкого значения произведения ph, когда мало общее число молекул в разрядном промежутке. Величина пробивного напряжения в этом случае зависит от материала катода, что подтверждает важную роль вторичных процессов на катоде в формировании проводящего канала.

При больших значениях ph пробой в газах носит лавинно-стримерный характер. Под *стримером* понимают область скопления заряженных частиц, которая по степени ионизации существенно

превосходит прилегающие области межэлектродного пространства. Лавинно-стримерный пробой развивается за время $10^{-7}...10^{-6}$ с, т.е. гораздо быстрее лавинного механизма. Ускорению формирования разряда в значительной мере способствует внутренняя фотоионизация газа. Суть ее заключается в следующем. Часть электронов, ускоренных полем, при столкновениях с молекулами газа может не ионизировать их, а переводить в возбужденное состояние. При возбуждении атома или молекулы связанные с ними электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Время жизни атома или молекулы в возбужденном состоянии очень мало ($\sim 10^{-8}$ с), и в следующий момент времени такая возбужденная частица, возвращаясь в основное состояние, испускает фотон. Фотоны распространяются во все стороны, в том числе по пути следования основной электронной лавины. Некоторые из фотонов имеют энергию, превышающую энергию ионизации молекул $Э_и$. Такие фотоны рождаются при ударном возбуждении электронов, находящихся на внутренних оболочках атомов. Аналогичный результат может быть получен при возбуждении уже образовавшегося иона.

Фотоны высокой энергии легко поглощаются другими атомами или молекулами. Фотопоглощение, как правило, сопровождается ионизацией частиц. В результате возникают новые электроны и обусловленные ими новые очаги ионизации. На рис. 6.28 показана схема формирования отрицательного стримера, т.е. потока электронов, направленного к аноду. Электронные лавины, образующиеся вследствие ударной ионизации, показаны в виде заштрихованных конусов, а волнистыми линиями изображены направления распространения фотонов.

Отдельные лавины нагоняют друг друга и сливаются в сплошной канал ионизированного газа. Благодаря внутренней фотоионизации газа образование первичной лавины электронов происходит за очень короткое время. Однако роль процесса фотоионизации еще более важна при формировании положительного стримера, т.е. встречного потока заряженных частиц, направленного от анода к катоду. Механизм образования положительного

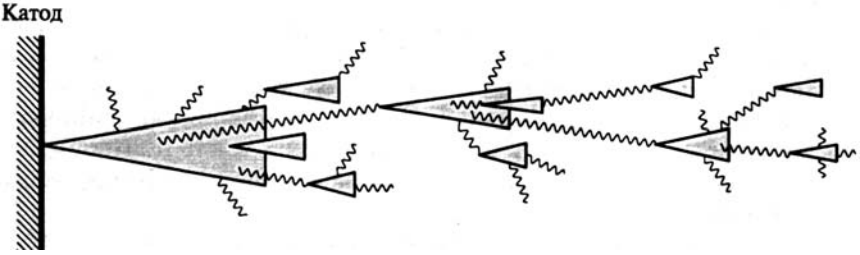


Рис. 6.28. Схема развития отрицательного стримера при пробое газа

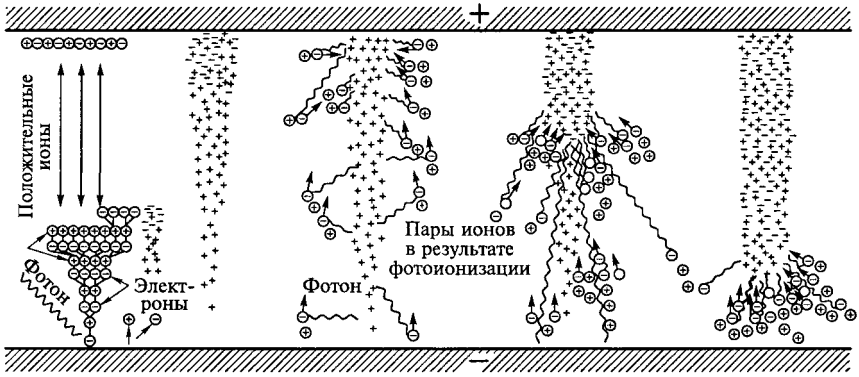


Рис. 6.29. Схема развития лавинно-стримерного пробоя газа

стримера поясняет рис. 6.29. По мере продвижения электронной лавины от катода позади нее остается объемный положительный заряд, так как за короткое время развития пробоя малоподвижные ионы не успевают уйти из разрядного промежутка, а быстрые электроны устремляются к аноду. Именно здесь лавины получают наибольшее развитие, именно здесь наиболее интенсивны столкновения частиц и связанные с ними процессы фотоионизации. Вновь рождаемые электроны втягиваются в область максимальной напряженности поля, т.е. в область максимальной плотности объемного заряда. Начинается формирование плазменного канала в направлении от анода к катоду.

По мере насыщения прианодной области положительными и отрицательными зарядами происходит перераспределение напряженности электрического поля. Максимальная напряженность E перемещается в головку стримера, т.е. на границу с областью не полностью ионизированного газа. Благодаря этому обеспечивается дальнейшее прорастание плазменного канала путем всасывания фотоэлектронов вплоть до полного перекрытия разрядного промежутка.

После завершения формирования газоразрядной плазмы от катода распространяется мощная электронная волна, которая проявляется в виде искры. Образовавшаяся искра может перерасти в электрическую дугу, если мощность источника питания достаточна, чтобы поддержать испарения катода. Чем больше напряжение, приложенное к электродам, тем быстрее развивается пробой. Пробивное напряжение зависит от формы электродов и расстояния между ними, частоты электрического поля, температуры и давления газа, а также от его химического состава.

Пробой газа в однородном поле протекает иначе, чем в неоднородном. Однородное электрическое поле в разряд-

ном промежутке можно получить между плоскими электродами с закругленными краями, а также между двумя сферами, если расстояние между ними не превышает их диаметра. В однородном поле пробой происходит внезапно без каких-либо предварительных стадий. Даже в этом случае электрическая прочность газа не является величиной постоянной Она зависит не только от параметров состояния газа, но и от расстояния между электродами, достигая высоких значений в малых зазорах.

На рис. 6.30 показана подобная зависимость для воздуха в нормальных условиях, т. е. при температуре 20 °С и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.). При стандартном расстоянии между электродами в 1 см пробивная напряженность воздуха составляет около 3,2 МВ/м, а для межэлектродного промежутка в 0,1 мм она возрастает в три раза. При достаточно больших расстояниях между электродами электрическая прочность изменяется очень незначительно. Соответственно в этих условиях пробивное напряжение практически линейно возрастает с увеличением h. Возрастание $E_{пр}$ в малых зазорах объясняется трудностью формирования электронных лавин из-за малого числа частиц между электродами.

Экспериментально установлено, что пробивное напряжение $U_{пр}$ в однородном электрическом поле закономерно изменяется в зависимости от произведения давления газа p на расстояние между электродами h. Эта зависимость, известная как закон Пашена, представлена на рис. 6.31 для воздуха и водорода. Если длина разрядного промежутка и давление газа изменяются так, что их произведение остается постоянным, то и пробивное напряжение не изменяется.

Как видно из рис. 6.31, для каждого газа существует минимальная величина пробивного напряжения $U_{пр\ min}$, отвечающая определенному для данного газа значению произведения ph. Для разных газов $U_{пр\ min}$ = 280...420 В, в частности у воздуха — 330 В. Этому значению соответствует ph = 0,006 мм рт. ст.·м (0,75 Па · м). В области малых значений ph реализуется лавинный пробой с до-

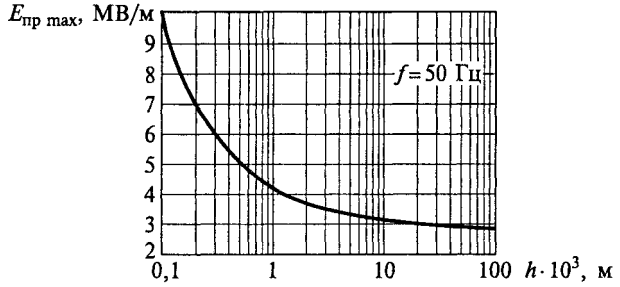


Рис. 6.30. Зависимость электрической прочности воздуха от расстояния между электродами в случае однородного поля

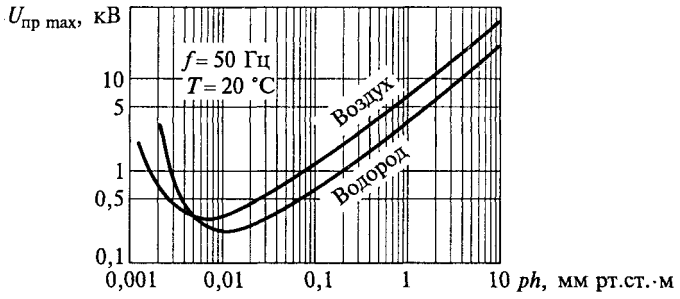


Рис. 6.31. Зависимость пробивного напряжения в однородном поле от произведения давления газа p на межэлектродное расстояние h для воздуха и водорода

статочно большим временем формирования разряда, которое к тому же возрастает при уменьшении h. Наоборот, области больших значений ph соответствует лавинно-стримерный пробой, длительность развития которого на два порядка меньше и определяется процессами фотоионизации. В воздухе при атмосферном давлении в случае однородного электрического поля изменение характера пробоя (от лавинного к лавинно стримерному) происходит при длине разрядного промежутка h = 1 мм.

При неизменном расстоянии между электродами кривые, представленные на рис. 6.31, характеризуют зависимость электрической прочности газов от давления, т.е. от плотности среды, если температура постоянна. Необходимо отметить, что точка, соответствующая нормальным условиям, лежит на восходящей части кривой, т.е. справа от минимума. При расстоянии между электродами в 1 см минимальная электрическая прочность воздуха наблюдается при давлении 0,567 мм рт. ст. (75 Па), т.е. в слаборазреженной среде. Возрастание электрической прочности при увеличении давления относительно указанного значения объясняют сокращением длины свободного пробега электронов вследствие повышения плотности газа. Как следует из формулы (6.37), при уменьшении $\overline{l}$ для развития ударной ионизации требуется более высокая напряженность поля.

Возрастание пробивной напряженности в области низких давлений обусловлено уменьшением вероятности столкновений электронов с молекулами газа вследствие разреженности среды. Малое число столкновений препятствует лавинообразному размножению заряженных частиц. В случае очень высокого вакуума средняя длина свободного пробега становится больше расстояния между электродами. Поэтому ударная ионизация становится невозможной. В таких условиях пробой можно объяснить холодной эмиссией электронов с катода — вырыванием электронов с поверхности катода

силами электрического поля (см. подразд. 2.9). Электрическая прочность в этом случае достигает очень больших значений (~ 10^2 МВ/м), приближаясь к электрической прочности твердых диэлектриков, и зависит от материала электродов, степени их чистоты. Повышенную электрическую прочность вакуума используют в технике при создании высокочастотных вакуумных конденсаторов, рассчитанных на повышенные напряжения. В противоположность этому зажигание разряда в газе с небольшой степенью разреженности широко используется в различных газоразрядных приборах: газотронах, тиратронах, стабилитронах, игнитронах, газоразрядных лазерах, индикаторных устройствах и т. п.

Пробивное напряжение газа существенно зависит от частоты приложенного поля. Дисперсия электрической прочности особенно заметна в диапазоне радиочастот. На рис. 6.32 показано частотное изменение пробивного напряжения для воздуха в нормальных условиях. Следует отметить, что ввиду кратковременности электронного разряда пробивное напряжение при воздействии переменного поля определяется амплитудным, а не действующим значением.

При небольших частотах (до 10 кГц) амплитудное значение пробивного напряжения совпадает со значением пробивного напряжения в постоянном поле. На более высоких частотах $U_{пр}$ уменьшается и приходит в минимум на частоте около 5 МГц, после чего вновь начинает возрастать. Уменьшение пробивного напряжения с ростом частоты объясняется искажениями поля, обусловленными образованием объемного заряда в газе вследствие различной подвижности электронов и ионов. Протекающие при этом процессы отражает диаграмма на рис. 6.33. Ионизация газа и прорастание электронных лавин происходит лишь в те промежутки времени, когда мгновенное значение напряжения превосходит порог ионизации $U_и$ (интервалы $t_1 - t_2$, $t_3 - t_4$). При снижении напряжения до уровня, ниже порогового, ионизация прекращается и начинается рассасывание образовавшегося объемного заряда в межэлектродном пространстве. Скорость рассасывания определяется скоростью дрейфа ионов в направлении к

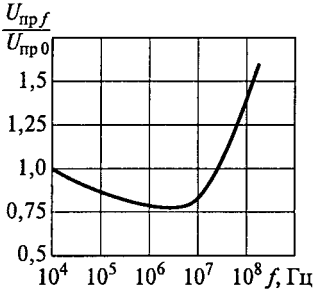


Рис. 6.32. Зависимость пробивного напряжения воздуха от частоты однородного электрического поля (пробивное напряжение на каждой частоте $U_{пр\,f}$ нормировано к пробивному напряжению на постоянном токе $U_{пр\,0}$)

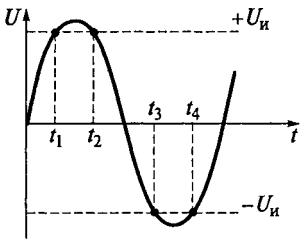


Рис. 6.33. Диаграмма, поясняющая особенности ионизации газа в переменном электрическом поле

катоду. На высоких частотах время полупериода настолько мало, что ионы не успевают нейтрализоваться на катоде. Накопление объемного положительного заряда усиливает градиенты потенциала, что облегчает дальнейшую ионизацию и снижает напряжения пробоя.

В области еще более высоких частот продолжительность полупериода изменения поля становится соизмеримой со временем формирования электронных лавин. Поэтому для полного развития и завершения процесса ударной ионизации необходимо повысить напряжение на электродах, так как с увеличением напряжения сокращается время формирования стримера. Глубина минимума на частотной зависимости тем больше, чем больше расстояние между электродами.

Пробой газа в неоднородном поле характеризуется меньшими значениями пробивного напряжения, чем в однородном поле при одинаковых межэлектродных зазорах. Сильно неоднородное поле возникает между двумя остриями, острием и плоскостью, между двумя проводами и т.п. Главной особенностью пробоя газа в неоднородном поле является возникновение частичного разряда, называемого *короной*. Корона предшествует полному разряду между электродами и возникает в местах максимальной неоднородности поля, где его напряженность в первую очередь достигает критических значений (например, вблизи острия или острой кромки электрода). При дальнейшем возрастании напряжения корона превращается в искровой разряд или в электрическую дугу.

Для неоднородного поля различают начальное напряжение ионизации $U_{нач}$ (иначе называемое напряжением короны) и пробивное напряжение $U_{пр}$. В случае однородного поля эти напряжения равны. Чем сильнее выражена электрическая неоднородность, тем больше отношение $U_{пр}/U_{нач}$. При появлении короны возрастает ток утечки, резко увеличиваются диэлектрические потери. Корона характеризуется свечением, которое обусловлено испусканием фотонов возбужденными атомами или молекулами.

Лазерный (оптический) пробой газа происходит под действием мощного лазерного излучения плотностью поряд-

ка 10^{15} Вт/м^2, получаемого от импульсного лазера. При мощном лазерном излучении становятся возможными процессы многофотонного поглощения, когда происходит сложение энергий фотонов. В результате многофотонного поглощения некоторые из молекул газа ионизируются и возникают первичные электроны. Под действием сильного электрического поля световой волны электроны увеличивают свою кинетическую энергию и при упругих столкновениях с молекулами газа производят их ударную ионизацию. Для развития процесса плотность светового потока должна превосходить некоторое пороговое значение. В результате ударной ионизации и фотоионизации в фокусе лазерного излучения образуется сгусток газоразрядной плазмы — искра. Механизм образования искры аналогичен лавинно-стримерному пробою газов на высоких частотах.

Явление лазерного пробоя носит взрывной характер и сопровождается яркой вспышкой света в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, а также сферической ударной волной. Последняя обусловлена резким повышением давления газа при быстром нагревании небольшого объема. Распространяясь навстречу лучу, ударная волна способствует ионизации газа, облегчая условия пробоя. За счет этого происходит расширение образовавшейся искры в направлении лазера. Точечный взрыв при лазерном пробое газа по сути многих физических процессов является гидродинамической моделью взрыва атомной бомбы.

Плазма хорошо поглощает лазерное излучение, вследствие чего в небольшом объеме, занимаемом ею, выделяется значительная световая энергия. Поэтому температура плазмы может превышать 10^6 К.

Влияние химического состава газа. При равных условиях одинаковую с воздухом электрическую прочность имеют азот и кислород, а у водорода она на 40 % меньше. Очень низкой электрической прочностью обладают инертные газы (гелий, аргон, неон), используемые для заполнения газоразрядных приборов и источников света. Например, у гелия в нормальных условиях $E_{пр}$ в три раза меньше, чем у воздуха, а у неона она отличается в семь раз. Повышенной пробивной напряженностью отличаются некоторые тяжелые газы с большой молекулярной массой и высокой поляризуемостью. К их числу относятся, в частности, фреон CCl_2F_2 и элегаз SF_6, у которых $E_{пр}$ примерно в 2,5 раза выше, чем у воздуха. Достоинства элегаза в том, что он не токсичен, химостоек, не разлагается при нагревании до 800 °С, его можно сжать без сжижения до давления 2 МПа при комнатной температуре.

Еще большей электрической прочностью обладают пары перфторированных углеводородов. Например, пары фторфенантрена $C_{14}F_{24}$ имеют $E_{пр}$ в 10 раз больше, чем у воздуха.

В жидком состоянии такие газы, как азот, аргон, водород, гелий, широко используемые при проведении различных исследо-

ваний, являются хорошими диэлектриками с электрической прочностью 30...33 МВ/м.

Пробой жидких диэлектриков. Электрическая прочность жидких диэлектриков в значительной мере зависит от их чистоты. Пробой тщательно очищенных жидкостей имеет чисто электронный характер и обусловлен процессами ударной ионизации. Длительность формирования электрического разряда в этом случае не превышает 10^{-6} с. Начальные электроны, образующие лавину, возникают вследствие их инжекции из катода. Наблюдается корреляция между значением $E_{пр}$ и работой выхода электрона из металла, используемого в качестве катода.

Плотность жидкостей, используемых в электроизоляционной технике, примерно в 10^3 раз больше плотности газов в нормальных условиях. Соответственно в жидкостях электроны, производящие ударную ионизацию, обладают намного меньшей длиной свободного пробега. Поэтому пробивная напряженность у чистых жидких диэлектриков на один-два порядка выше, чем у газов. Например, тщательно очищенное трансформаторное масло имеет $E_{пр} = 40$ Мв/м. Формально жидкие очищенные углеводороды можно рассматривать как газы, сжатые до давления ~2 000 атм ($2 \cdot 10^8$ Па).

При пробое загрязненных и технически чистых жидкостей определяющую роль играют так называемые *вторичные процессы*, связанные с движением и перераспределением примесных включений. Эти процессы в корне изменяют механизм пробоя и приводят к снижению электрической прочности диэлектриков. Формы проявления вторичных процессов могут быть весьма многообразны. Например, если в жидком диэлектрике присутствуют твердые достаточно проводящие микровключения, то под действием электрического поля они поляризуются, притягиваются друг к другу и образуют «мостики», замыкающие электроды. По этим мостикам проходит электрический разряд.

При эксплуатации трансформаторного и других нефтяных масел трудно избежать их загрязнения атмосферной влагой. Даже незначительная добавка воды (~0,01 %) в несколько раз уменьшает пробивное напряжение очищенного трансформаторного масла. При этом вода может существовать в масле как в виде раствора, так и в виде эмульсии (маленьких взвешенных капелек). Растворенная вода практически не влияет на пробивное напряжение, а образование водной эмульсии сопровождается резким снижением электрической прочности. Капельки полярной жидкости (воды), находящиеся в неполярной среде (масле) с малой диэлектрической проницаемостью, в сильном электрическом поле теряют сферическую форму и вытягиваются в эллипсоиды. Образовавшиеся макродиполи взаимодействуют между собой и выстраиваются вдоль силовых линий поля, формируя межэлектродные мостики с повышенной проводимостью. При изменении тем-

пературы изменяется растворимость воды, что приводит к изменению соотношения ее количеств в молекулярной и эмульсионной формах. Соответственно изменяется и электрическая прочность масла.

Вторичные процессы могут проявляться в виде образования газовых пузырьков, инициированных вскипанием жидкости. Разогрев может быть обусловлен разными причинами, например большими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот или же локальным выделением теплоты в местах наиболее резких неоднородностей электрического поля. В любом случае возникающие газовые пузырьки при их слиянии образуют между электродами сплошной канал с пониженной электрической прочностью. Следует также учитывать возможность химического разложения жидких диэлектриков при развитии ударной ионизации в газовых пузырьках.

Рассмотренные вторичные явления, возникающие в жидкостях под действием сильного электрического поля, протекают сравнительно медленно. Например, образование проводящих мостиков может затягиваться на несколько секунд. Поэтому пробивное напряжение зависит от длительности воздействия электрического поля. При кратковременном приложении напряжения (импульсами) пробой даже не очень чистых жидкостей носит преимущественно электронный характер, а электрическая прочность имеет порядок 10^7 В/м. В случае больших экспозиций $E_{пр}$ изменяется в широких пределах ($10^7 ... 10^5$ В/м) и определяется типом примесных включений, их количеством, условиями пробоя и различными случайными факторами.

6.7. ПРОБОЙ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Виды и стадии пробоя. Пробой твердых диэлектриков может происходить как при весьма высоких, так и при низких напряжениях. Например, в полупроводниковых интегральных схемах для изоляции элементов используют диэлектрические пленки толщиной порядка 100 нм. В этом случае при рабочем напряжении всего 10 В в диэлектрике создается напряженность поля ~10^8 В/м, что очень близко к критическим значениям. Таким образом, даже в низковольтных элементах электронной аппаратуры пробой ограничивает предельные рабочие напряжения и может являться одной из причин выхода из строя диэлектрической изоляции.

В развитии пробоя твердых диэлектриков принято выделять, по крайней мере, две важные стадии: предварительную (начальную) и завершающую. На предварительной стадии происходит нарушение стационарного режима электропроводности, приводящее к потере диэлектриком электрической прочности и резко-

му возрастанию тока. Завершающую стадию связывают с образованием проводящего канала и последующим разрушением материала. Вторую стадию пробоя можно предупредить, если ограничить нарастание тока в разрядной цепи. По природе процессов, определяющих развитие подготовительной стадии, различают три основных механизма пробоя:

- электрический;
- тепловой;
- электрохимический.

Каждый из выделенных механизмов пробоя может иметь место в одном и том же диэлектрике в зависимости от характера приложенного напряжения — постоянного или переменного, низкочастотного, высокочастотного или импульсного; а также от длительности воздействия поля; степени однородности и дефектности диэлектрика, его толщины, наличия в нем закрытых пор; условий охлаждения материала и др.

Электрический пробой твердых диэлектриков является чисто электронным процессом, в котором основную роль играет ударная ионизация. Начальные электроны появляются в результате их инжекции с металлических электродов в зону проводимости или вследствие стимулированного полем освобождения носителей заряда с ловушек. В свою очередь, инжекция может осуществляться по механизму полевой эмиссии Шоттки либо путем квантово-механического туннелирования электронов сквозь барьер, сформированный у катода (см. подразд. 2.9).

Ударная ионизация начинается в том случае, когда ускоренные электроны приобретают от поля энергию, превышающую ширину запрещенной зоны. Тогда при взаимодействии первичных электронов с узлами решетки образуются вторичные электроны путем перевода последних из валентной зоны в зону проводимости. Упрощая картину взаимодействия, можно полагать, что при каждом акте ионизации вместо одного быстрого электрона, уже ускоренного полем, образуется два медленных электрона, которые затем также разгоняются полем и вновь производят ионизации, как показано на рис. 6.34. В результате формируется электронная лавина. Время пролета электронов до анода обычно не превышает нескольких пикосекунд.

При сильном развитии лавин у анода после ухода электронов остается объемный положительный заряд достаточно большой плотности. Благодаря ему начинается формирование встречного стримера, прорастающего к аноду с участием процессов фотоионизации. Потеря материалом электрической прочности при такой последовательности процессов происходит за время порядка $10^{-7}...10^{-8}$ с. Предварительная стадия пробоя завершается образованием тонких проводящих каналов диаметром около одного микрометра. Плотность тока в этих каналах при отсутствии ограничений может достигать

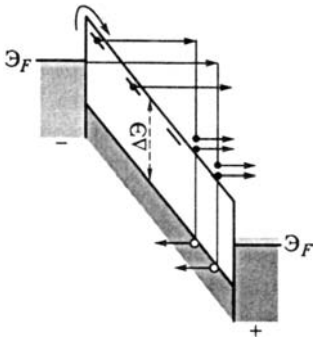


Рис. 6.34. Схема формирования электронной лавины за счет ударной ионизации

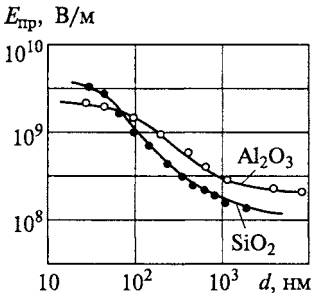


Рис. 6.35. Зависимость пробивной напряженности в однородном поле от толщины диэлектрических пленок

10^9 А/м^2. На завершающей стадии происходит плавление диэлектрика в объеме канала. Возникающее при этом давление может привести к появлению трещин или полному разрушению материала.

Рассмотренный механизм пробоя твердых диэлектриков во многом аналогичен лавинно-стримерному пробою газов. Он характерен для объемных образцов толщиной $h > 100$ мкм. В этом случае пробивная напряженность в однородном поле практически не зависит от толщины диэлектрика. Однако тонкие пленки, как правило, обладают более высокой электрической прочностью, чем массивные образцы. Это свойство получило название *электрического упрочнения материалов*.

В тонких пленках изменяется механизм электрического пробоя. Одна электронная лавина при малой длине разрядного промежутка не может создать у анода достаточно мощный положительный заряд, который способен инициировать формирование встречного стримера. Вместе с тем такой объемный заряд могут образовать несколько последовательных лавин, развивающихся в одной и той же области пленки. Таким образом, в тонких слоях лавинно-стримерный пробой превращается в многолавинный, как в случае газов при малых значениях ph. Вследствие этого на один-два порядка возрастает длительность пробоя, так как между лавинами всегда существует некоторая статистическая задержка в развитии процесса.

Чтобы электронные лавины в тонких слоях приобрели достаточную мощность, необходимо увеличивать напряженность прикладываемого поля. Явление электрического упрочнения обычно наблюдается в пленках толщиной менее 1 мкм. Пробивная напряженность высококачественных тонких диэлектрических пленок может достигать 10^{10} В/м. В качестве примера на рис. 6.35 приведе-

ны экспериментальные данные по электрической прочности аморфных пленок SiO_2 и Al_2O_3, используемых в электронике в структурах типа металл—диэлектрик—металл (МДМ) и металл—диэлектрик—полупроводник (МДП).

Чисто электрический пробой имеет место в тех случаях, когда исключено влияние электропроводности и диэлектрических потерь, обусловливающих нагрев диэлектрика, а также отсутствует ионизация газовых включений. Такие условия соблюдаются в монокристаллах различных оксидов, щелочно-галоидных соединений и некоторых полимеров. Экспериментальные данные позволяют выявить ряд характерных признаков электрического пробоя.

1. В сильных полях перед электрическим пробоем доминирует электронная электропроводность, наблюдается нарушение закона Ома в сторону более резкого возрастания тока.

2. Пробивная напряженность различных твердых диэлектриков (как органических, так и неорганических) изменяется в сравнительно узких пределах (от 10^8 до 10^9 В/м), что близко к электрической прочности сильно сжатых газов или тщательно очищенных жидкостей.

3. Значение $E_{пр}$ для данного диэлектрика при электрическом пробое намного выше, чем при других видах пробоя.

4. Электрическая прочность материала несколько возрастает с температурой, что можно объяснить уменьшением длины свободного пробега электронов.

5. Значения $E_{пр}$ не зависят от длительности воздействия напряжения и частоты поля (по крайней мере до $f \sim 10^6$ Гц).

6. Электрический пробой наблюдается у большинства диэлектриков при кратковременном (импульсном) воздействии напряжения, так как в области малых экспозиций не успевают развиваться ни тепловые, ни электрохимические процессы.

Таким образом, при электронной форме пробоя значение $E_{пр}$ в однородном поле в однородном диэлектрике практически не зависит от параметров окружающей среды и многих побочных факторов. Поэтому пробивная напряженность, соответствующая таким условиям, является наиболее надежной и воспроизводимой характеристикой электрической прочности самого вещества.

Тепловой пробой характерен только для твердых диэлектриков и обусловлен нарушением теплового равновесия в них при воздействии достаточно сильного электрического поля. Диэлектрические потери вызывают разогрев материала. Если количество тепловой энергии, выделяющейся в диэлектрике за счет потерь, превысит количество теплоты, отводимой в окружающее пространство, то начнется прогрессирующий разогрев изолятора вплоть до полной потери им электрической прочности. Тепловой пробой по сравнению с электрическим разрядом характеризуется меньшим

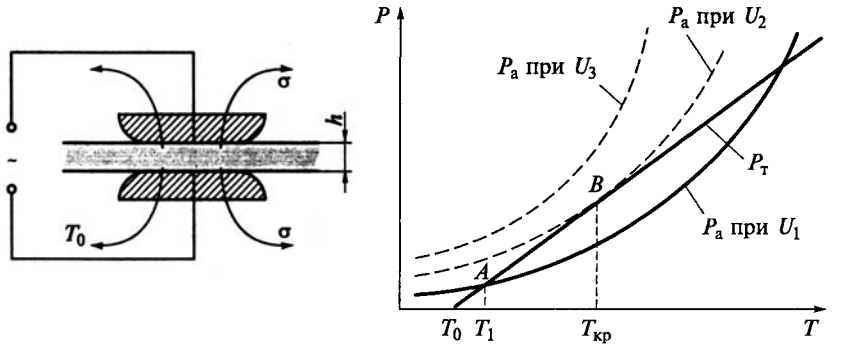
значением $E_{пр}$ и существенно большей длительностью предварительной стадии.

Интенсивность теплоотвода во многом зависит от формы и габаритных размеров диэлектрика, а также условий его эксплуатации. Поэтому пробивная напряженность при тепловом пробое в большей мере характеризует свойства конкретного изделия, чем материала, из которого оно изготовлено. Для теплового пробоя характерно уменьшение $U_{пр}$ с ростом температуры окружающей среды, а также снижение электрической прочности с увеличением времени выдержки диэлектрика в электрическом поле (при относительно малом t) и увеличением толщины изолятора.

Чтобы объяснить закономерности теплового пробоя, выполним расчет $U_{пр}$ для наиболее простого случая. Пусть тонкая пластина однородного диэлектрика заключена между двумя плоскими электродами, имеющими одинаковую площадь S и создающими однородное электрическое поле (рис. 6.36, *а*). К электродам приложено переменное напряжение частотой f, под действием которого диэлектрик разогревается в пространстве между электродами. Как показывает формула (6.25), выделяемая мощность пропорциональна квадрату напряжения. Тепловой пробой может возникать лишь в условиях, когда диэлектрические потери возрастают с температурой. Во многих случаях эту температурную зависимость можно аппроксимировать экспоненциальной функцией вида

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_0 \exp[\alpha(T - T_0)], \qquad (6.39)$$

где $\operatorname{tg}\delta_0$ — тангенс угла потерь в диэлектрике при температуре окружающей среды T_0; α — температурный коэффициент потерь,



а *б*

Рис. 6.36. Пояснения к расчету пробивного напряжения при тепловом пробое:

а — модель теплоотвода; *б* — температурные зависимости мощностей потерь и теплоотвода; $U_1 < U_2 < U_3$

который можно определить экспериментальным путем при малых напряжениях.

Подставив формулу (6.39) в выражение (6.25), для мощности, рассеиваемой в диэлектрике, получим

$$P_a = \frac{U^2 \varepsilon f S \operatorname{tg}\delta_0 \exp[\alpha(T - T_0)]}{1{,}8 \cdot 10^{10} h}, \qquad (6.40)$$

где U — приложенное напряжение; ε — относительная диэлектрическая проницаемость; T — температура материала в пространстве между электродами; T_0 — температура окружающей среды; h — толщина диэлектрика.

Предполагается, что в рабочем объеме диэлектрик разогревается однородно, а теплоотвод во внешнюю среду осуществляется главным образом через металлические электроды. Возможным перепадом температуры по толщине листа можно пренебречь, если эта толщина достаточно мала. По этой же причине не учитывается охлаждение через боковую поверхность рабочего объема. С учетом указанных допущений мощность теплоотдачи $P_т$ от диэлектрика в соответствии с законом Ньютона будет определяться выражением

$$P_т = 2\sigma S(T - T_0), \qquad (6.41)$$

где σ — суммарный коэффициент теплопередачи от диэлектрика в окружающую среду.

На рис. 6.36, *б* приведены температурные зависимости диэлектрических потерь при трех различных напряжениях. Если на диэлектрик воздействовать напряжением U_1, то в результате разогрева за счет диэлектрических потерь его состояние придет в точку A, которой соответствует устойчивое тепловое равновесие. Случайное повышение температуры относительно значения T_1 вызовет смещение равновесия в сторону усиления теплоотвода, поэтому диэлектрик будет охлаждаться до тех пор, пока его состояние снова не придет в точку A. Таким образом, напряжение U_1 является безопасным для диэлектрика, если разогрев до температуры T_1 не приводит к деградации материала, т. е. к необратимым изменениям его свойств и структуры.

При напряжении U_2 состоянию теплового равновесия отвечает точка B, однако такое равновесие характеризует неустойчивый тепловой режим. Незначительная флуктуация температуры может привести к тому, что потери превысят теплоотвод, и тогда начнется прогрессирующий разогрев материала. При напряжении $U_3 > U_2$ теплового равновесия вообще не существует, поэтому неизбежно лавинообразное повышение температуры рабочего объема, которое при отсутствии ограничений нарастающего электрического тока заканчивается тепловым разрушением диэлектрика. Отсюда следует, что напряжение U_2 является критическим и его можно при-

нять за напряжение теплового пробоя. Для расчета $U_{пр}$ воспользуемся следующими двумя условиями, определяющими критический тепловой режим:

$$P_а(T_{кр}) = P_т(T_{кр}), \tag{6.42}$$

кроме того, при $T = T_{кр}$

$$\partial P_а / \partial T = \partial P_т / \partial T. \tag{6.43}$$

Используя выражения (6.40) и (6.41), получим:

$$\frac{U_{пр}^2 \varepsilon f S \operatorname{tg}\delta_0 \exp[\alpha(T_{кр} - T_0)]}{1{,}8 \cdot 10^{10} h} = 2\sigma S (T_{кр} - T_0); \tag{6.44}$$

$$\frac{\alpha U_{пр}^2 \varepsilon f S \operatorname{tg}\delta_0 \exp[\alpha(T_{кр} - T_0)]}{1{,}8 \cdot 10^{10} h} = 2\sigma S. \tag{6.45}$$

Деление выражения (6.44) на (6.45) приводит к следующему результату:

$$1/\alpha = T_{кр} - T_0. \tag{6.46}$$

Подставляя формулу (6.46) в уравнение (6.45) и решая его относительно $U_{пр}$, найдем

$$U_{пр} = 1{,}15 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{\sigma h}{\alpha \varepsilon f \operatorname{tg}\delta_0}}, \tag{6.47}$$

где все величины, имеющие размерности, следует выражать в единицах СИ.

Полученное выражение показывает, что напряжение теплового пробоя тем выше, чем меньше потери $\operatorname{tg}\delta_0$, слабее их температурная зависимость (α меньше) и чем лучше теплоотвод (σ больше). Значение $U_{пр}$ возрастает также с увеличением толщины диэлектрика, однако эта зависимость, как видно из формулы (6.47), имеет сублинейный характер, что отличает тепловой пробой от электрического. В рамках рассматриваемой модели отмеченную особенность можно объяснить тем, что с увеличением толщины диэлектрика пропорционально ей возрастает разогреваемый объем, а поверхность теплоотвода остается практически неизменной.

В общем случае напряжение теплового пробоя несколько уменьшается с ростом частоты. Если же потери в диэлектрике определяются в основном потерями на электропроводность, произведение $f\operatorname{tg}\delta_0$ при изменении частоты не изменяется.

При перегреве диэлектрика, обусловленном только потерями на электропроводность, выражение (6.47) с помощью формул (6.35) и (6.18) можно привести к виду

$$U_{\text{пр}} = 0{,}86\sqrt{\sigma h / (\alpha_\gamma \gamma_0)},$$

где α_γ — температурный коэффициент удельной проводимости диэлектрика; γ_0 — удельная проводимость при температуре T_0.

Следует отметить, что температура $T_{\text{кр}}$, соответствующая неустойчивому тепловому режиму, в некоторых диэлектриках может очень незначительно отличаться от температуры окружающей среды. Например, у изоляторов из радиофарфора $\alpha_\rho \approx -0{,}07$ К$^{-1}$, и в соответствии с выражением (6.46) допустимый перегрев материала за счет потерь составляет $T_{\text{кр}} - T_0 = 14$ К.

При изменении условий эксплуатации диэлектрика может изменяться и механизм пробоя. Если при кратковременном приложении напряжения пробой, как правило, развивается по лавинному механизму, то при увеличении длительности воздействия поля он превращается в тепловой (рис. 6.37, *а*). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при тепловом пробое приблизительно выполняется соотношение

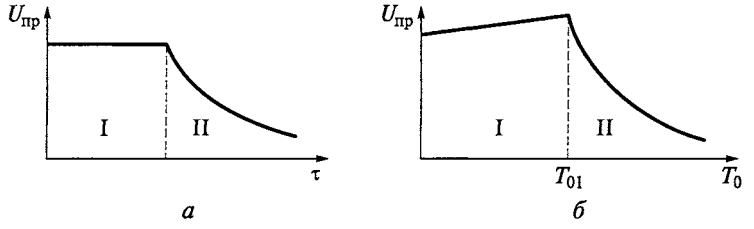
$$U_{\text{пр}}^2 \tau = \text{const},$$

где τ — длительность импульса прикладываемого напряжения.

Чем больше τ, тем больше энергии выделяется в диэлектрике, тем меньше напряжение пробоя, т.е. напряжение, при котором наступает критический тепловой режим.

Аналогичная трансформация механизма пробоя происходит при изменении температуры окружающей среды (рис. 6.37, *б*). При низких T_0 диэлектрические потери малы, поэтому тепловые процессы не играют определяющую роль. В этих условиях пробой протекает по лавинному механизму, причем некоторое возрастание пробивного напряжения с ростом T_0 обусловлено сокращением длины свободного пробега электронов.

По мере нагревания окружающего пространства диэлектрические потери возрастают, и выше температуры T_{01} электрическая прочность изолятора определяется перегревом рабочего объема.



а *б*

Рис. 6.37. Изменение напряжения пробоя твердых диэлектриков в зависимости от длительности воздействия поля (*а*) и температуры окружающей среды (*б*):

I — область электрического пробоя; II — область теплового пробоя

В соответствии с выражениями (6.39) и (6.47) значение $U_{пр}$ при тепловом пробое экспоненциально понижается по мере возрастания температуры T_0.

Электрохимический пробой обусловлен химическими реакциями, протекающими под действием электрического поля в объеме и на поверхности твердого диэлектрика и приводящими к необратимому ухудшению его свойств. Это явление принято называть *электрическим старением* материала. Одной из фундаментальных причин электрического старения является ионная электропроводность, которая связана с переносом массы и приводит к постепенному изменению химического состава вещества. При электрохимическом пробое электрическая прочность диэлектриков оказывается существенно меньше, чем при тепловом, а тем более при электрическом пробое. Именно эта форма пробоя во многих случаях определяет надежность электрической изоляции.

Время развития электрохимического пробоя называется *временем жизни* диэлектрика. Оно может составлять от десятков минут до многих месяцев и тем меньше, чем больше величина приложенного напряжения. Электрическое старение особенно заметно при воздействии постоянного напряжения и в меньшей степени проявляется в переменных полях. При высоких напряженностях время жизни диэлектриков уменьшается с ростом температуры, причем эта зависимость обычно имеет экспоненциальный характер. Электрическому старению подвержены как органические, так и неорганические диэлектрики, хотя механизмы старения этих материалов существенно различаются.

Среди неорганических диэлектриков следует выделить различные виды титансодержащей конденсаторной керамики (на основе TiO_2, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и др.). Необратимые явления в этих материалах связывают с восстановительными процессами, которые инициируются постоянным электрическим полем. Восстановление происходит путем выхода атомов кислорода из узлов кристаллической решетки на поверхность твердой фазы, в результате чего образуются анионные вакансии. Такой переход наиболее вероятен вблизи всякого рода дефектов — трещин, пор, границ зерен. Анионные вакансии захватывают электроны и становятся донорными центрами. В результате резко увеличивается электронная проводимость материала, которая способствует его прогрессирующему разогреву.

В органических полимерах старение происходит главным образом в переменных полях за счет частичных разрядов в газовых включениях, которые являются распространенным видом дефектов высоковольтной полимерной изоляции. Диэлектрическая проницаемость газа меньше, чем у полимера, поэтому в переменных полях газовые поры оказываются электрически более нагруженными, чем полимерная основа. К тому же пробивная напряжен-

ность газа гораздо меньше электрической прочности полимеров. Отсюда следует, что при повышении напряжения разряды в газовых включениях будут возникать задолго до электрического пробоя полимера. Частичными эти разряды называют потому, что они не закорачивают полностью электроды. В результате образования плазмы напряжение на газовом промежутке падает до нуля и разряд прерывается. Однако после восстановления электрической прочности газа разряд загорается вновь.

Разрушительное действие частичных разрядов на полимер обусловлено многими факторами, среди которых можно выделить окисление материала, его химическое разрушение активными продуктами разряда (например, озоном или активными оксидами азота), электронную бомбардировку поверхности пор, тепловое воздействие перегретого газа и др.

Поверхностный пробой. При испытании и эксплуатации твердых диэлектриков с высокой электрической прочностью может наблюдаться явление поверхностного пробоя, под которым понимают пробой газа или жидкости вблизи поверхности твердого диэлектрика. В случае поверхностного пробоя электрическая прочность твердого диэлектрика не нарушается, однако образование проводящего канала на поверхности существенно ограничивает рабочие напряжения изолятора.

Значение напряжения поверхностного пробоя во многом определяется конфигурацией электродов, габаритными размерами и формой твердого диэлектрика. Если изолятор эксплуатируется на воздухе, то напряжение поверхностного пробоя зависит от давления, температуры, относительной влажности воздуха, частоты электрического поля. В некоторых конструкциях напряжение поверхностного пробоя может быть даже ниже напряжения пробоя газа в тех же условиях. Одной из причин подобного эффекта является искажение однородности электрического поля, вызываемое перераспределением зарядов в адсорбированной пленке влаги. В результате смещения ионов по поверхности твердого диэлектрика сильно возрастает напряженность поля у электродов.

Чем резче выражены гидрофильные свойства диэлектрика, тем сильнее падает поверхностное пробивное напряжение в условиях повышенной влажности. Однако влияние влажности воздуха на это пробивное напряжение слабо сказывается в радиочастотном диапазоне, когда поверхность диэлектрика подсушивается благодаря повышенным диэлектрическим потерям в адсорбированной пленке.

Для предотвращения поверхностного пробоя необходимо по возможности увеличивать длину разрядного пути вдоль поверхности твердого диэлектрика. Этому способствует создание ребристой (гофрированной) поверхности изоляторов, проточка разного рода канавок, изготовление конструкций с утопленными элек-

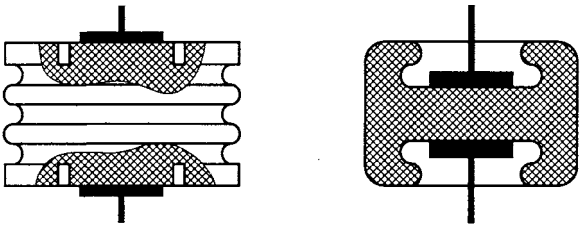


Рис. 6.38. Схемы конструкций керамических изолятора (*а*) и конденсатора (*б*) с повышенным напряжением поверхностного разряда

тродами (рис. 6.38). В конденсаторах для повышения рабочих напряжений оставляют неметаллизированные закраины диэлектрика. Повышение рабочих напряжений достигается также сглаживанием неоднородностей электрического поля путем изменения формы электродов или благодаря оптимизации конструкции изолятора. Аналогичный эффект достигается при нанесении на поверхность изолятора полупроводящих покрытий или диэлектрических пленок с повышенной диэлектрической проницаемостью. Полупроводящие покрытия снижают напряженность поля вблизи кромки электродов при действии постоянного напряжения. Диэлектрические пленки с повышенной ε играют ту же роль в переменных полях.

Эффективной мерой борьбы с поверхностным пробоем является замена воздуха жидким диэлектриком, например трансформаторным маслом. Как известно, многие жидкости обладают более высокой электрической прочностью, нежели газы. Кроме того, повышенная по сравнению с воздухом диэлектрическая проницаемость жидкостей способствует снижению напряженности поля на поверхности твердого диэлектрика. Поэтому погружением изолятора в жидкий диэлектрик можно добиться существенного повышения предельных рабочих напряжений. Такой же эффект достигается путем герметизации электрической изоляции компаундами с высокой электрической прочностью.

Контрольные вопросы

1. Что называют поляризацией диэлектрика? Какие воздействия приводят к ее появлению? Какая физическая величина используется для характеристики поляризованного состояния и в каких единицах ее измеряют?

2. Какие виды поляризации диэлектриков можно считать мгновенными, а какие являются замедленными? Какой из механизмов поляризации присущ любому диэлектрику?

3. В чем отличие между ионно-релаксационной и ионной поляризациями? Что характеризует время релаксации и от каких факторов оно зависит?

4. Что называют температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости? У каких диэлектриков он имеет отрицательное значение?

5. Что понимают под линейными и нелинейными, полярными и неполярными диэлектриками?

6. Какие виды поляризации характерны для газов?

7. Приведите пример композиционного диэлектрика матричного типа. Как для этого диэлектрика можно рассчитать эффективные значения ε и α_ε?

8. Какая взаимосвязь существует между механизмами поляризации диэлектрика и его гидрофильными свойствами? Какие вещества используются в качестве гидрофобизирующих покрытий?

9. Что называют током абсорбции? Как изменяется этот ток во времени при воздействии на диэлектрик постоянного поля?

10. В каких единицах измеряются удельное объемное и удельное поверхностное сопротивления твердых диэлектриков? Каким образом эти физические величины связаны с сопротивлением изоляции материала?

11. У какой группы диэлектриков поверхностное сопротивление слабо зависит от влажности окружающей среды? Приведите пример такого диэлектрика и объясните механизм его взаимодействия с влагой.

12. Назовите основные виды диэлектрических потерь. Какой из них является универсальным, т. е. присущ любому диэлектрику?

13. При каком механизме потерь частотные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ и активной мощности можно описать параллельной эквивалентной схемой? Какой физический смысл в этом случае имеет эквивалентное сопротивление потерь?

14. В каких диэлектриках и при каких условиях важную роль играют потери на ионизацию? Какие виды поляризации не связаны с релаксационными потерями? Изобразите температурную и частотную зависимости $\operatorname{tg}\delta$ для таких потерь.

15. Что называют пробоем диэлектриков? В каких единицах измеряют электрическую прочность материалов и как ее экспериментально определяют?

16. Почему ударная ионизация молекул газа в сильном электрическом поле производится главным образом электронами, а не ионами? Объясните роль внутренней фотоионизации газа в формировании стримера, направленного к катоду. Чем отличается лавинный пробой газа от лавинно-стримерного пробоя?

17. Как влияет давление газа на его электрическую прочность? Чем отличается пробой газа в однородном и неоднородном электрических полях?

18. Приведите пример вторичных процессов, определяющих пробой жидких диэлектриков.

19. Объясните механизм электрического пробоя твердых диэлектриков. В каких материалах реализуется этот вид пробоя?

20. От каких факторов зависит напряжение теплового пробоя твердых диэлектриков?

21. Какие причины могут привести к электрохимическому пробою твердых диэлектриков? Приведите конкретный пример развития электрохимического пробоя.

22. Как влияет длительность воздействия электрического поля на пробивное напряжение твердых диэлектриков при различных механизмах пробоя?

23. Какие способы увеличения напряжения поверхностного пробоя вам известны? Почему на радиочастотах напряжение поверхностного пробоя слабо зависит от влажности окружающей среды?

24. Почему напряжение поверхностного пробоя изолятора, погруженного в жидкость, выше, чем на воздухе?

Глава 7

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

По функциям, выполняемым в электронной аппаратуре, диэлектрики подразделяются на *пассивные* и *активные*. К пассивным диэлектрикам относятся электроизоляционные и конденсаторные материалы. Совершенно очевидно, что никакая, даже самая простая электрическая цепь не может быть выполнена без электрической изоляции. Последняя окружает токоведущие части электрических устройств, а также отделяет друг от друга элементы схемы или конструкции, находящиеся под различными электрическими потенциалами. Благодаря своим изоляционным свойствам диэлектрики часто применяются в качестве конструкционных материалов. С их помощью обеспечивают композиционную целостность приборов и устройств, а также их защиту от различных внешних воздействий. В частности, электроизоляционные материалы широко используются в качестве конструктивной основы монтажных плат, защитных корпусов приборов, формообразующей основы резисторов, конденсаторов, электронагревательных устройств, каркасов катушек индуктивностей, плат переключателей, опорных изоляторов и др.

Применение диэлектриков в конденсаторах позволяет получать требуемое значение емкости, а в некоторых случаях обеспечивает определенный характер зависимости этой емкости от внешних факторов, например от температуры. Диэлектрик конденсатора может запасать, а потом отдавать обратно в цепь запасенную электрическую энергию. Такие емкостные накопители используются, в частности, для питания лазерных пушек. Довольно часто конденсаторы применяются в качестве фильтра, который служит для разделения цепей постоянного и переменного тока, в колебательных контурах с определенной резонансной частотой, для изменения угла фазового сдвига между током и напряжением и т.д.

Некоторые диэлектрики могут быть использованы для создания как электроизоляционного, так и конденсаторного материалов. К их числу относятся определенные виды керамики, стекол, многие органические полимеры, некоторые неорганические пленки. Тем не менее требования к электроизоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Если от электроизоляционного материала требуется прежде всего высокое удель-

ное сопротивление, то диэлектрик конденсатора должен обладать повышенной диэлектрической проницаемостью и малым значением tgδ. Роль диэлектрика в конденсаторе еще нельзя считать активной, но конденсатор уже является функциональным элементом в электрической схеме.

К активным диэлектрикам относятся материалы с управляемыми свойствами. Конденсаторы с управляемыми диэлектриками могут быть использованы для усиления сигналов по мощности, создания различных преобразователей, датчиков ряда физических величин, элементов памяти, модуляторов сигналов и генераторов колебаний. На основе активных диэлектриков создаются также излучающие и управляющие оптические среды. В самом общем виде активные диэлектрики можно классифицировать по виду управляющего воздействия, как показано на рис. 7.1. Более подробная классификация этих материалов рассмотрена в подразд. 8.1.

Пассивные диэлектрики можно классифицировать по разным признакам: по химическому составу, агрегатному состоянию, электрическим или физико-химическим свойствам. Однако наиболее наглядной и полной является классификация их по внутреннему строению. Именно такая классификация пассивных диэлектриков и представлена на рис. 7.1. Внутреннее строение материалов во многом определяется их химическим составом и особенностями технологии получения. Группы материалов, выделенные в классификационной схеме, включают в себя как кристаллические, так и аморфные вещества, однофазные и многофазные, волокнистые и слоистые, органические и неорганические. В отдельную группу выделены тонкие неорганические пленки, которые играют важную роль в приборах и устройствах микроэлектроники. В частности, они широко применяются в транзисторных структурах типа металл—диэлектрик—полупроводник, в качестве изоляции элементов интегральных схем, пленочных конденсаторов, в качестве активного слоя в переключающих и запоминающих устройствах, диффузионных масок, просветляющих, отражающих и защитных покрытий, а также для создания контактов Джозефсона, квантовых интерферометров, маломощных перестраиваемых генераторов СВЧ-колебаний и др. При этом свойства пленок могут существенно отличаться от свойств объемных диэлектриков.

Наиболее широко используются пленки аморфных диэлектриков, которые можно легко получать различными технологическими методами. В отличие от поликристаллов свойства аморфных пленок не зависят от состояния границ между зернами. К тому же по сравнению с кристаллами они обладают значительно меньшей чувствительностью к примесям, что обусловливает их более высокую технологичность в условиях массового производства.

Несмотря на то что большинство природных материалов обладает диэлектрическими свойствами, в электронной технике при-

Рис. 7.1. Классификация диэлектриков по функциональному назначению и внутреннему строению

меняются практически исключительно искусственные и синтетические диэлектрики, т.е. получаемые либо путем переработки природного сырья, либо путем сложного химического синтеза. Одни и те же материалы в разных условиях их эксплуатации могут использоваться либо как активные диэлектрики, изменяющие свои свойства под влиянием внешних воздействий, либо как конденсаторные или электроизоляционные материалы.

7.2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Реакции образования полимеров. Подавляющее большинство органических материалов, используемых для изготовления электрической изоляции, относится к группе полимеров. *Полимерами* называются молекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев — мономеров. Молекулярная масса полимеров достигает 10^6, а геометрические размеры молекул могут быть настолько велики, что растворы этих веществ по свойствам приближаются к коллоидным системам.

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов элементарных звеньев, называют *сополимерами*. По строению макромолекул сополимеры подразделяются на следующие основные типы:

статистические — —A—B—A—B—B—A—A—A—B—A—
чередующиеся — —A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—
блок-сополимеры — —A—A—A—B—B—B—A—A—B—B—B—
привитые — —A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—
|
B—B—B—B—

|
B—B—B—B—B—

Содержание звеньев каждого из мономеров в макромолекуле определяется соотношением исходных веществ при синтезе сополимера и их реакционной способностью. Свойства сополимеров существенно отличаются от свойств механической смеси отдельных полимеров. Синтез сополимеров с разным составом и строением молекулярных цепей обеспечивает большое многообразие свойств получаемых диэлектриков.

Реакцию образования полимера из мономеров называют *полимеризацией*. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояний в состояние весьма густой жидкости или в твердую массу. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов, при этой реакции полимер и мономер характеризуются одинаковым элементным составом. В полимериза-

цию вступают мономеры, содержащие кратные связи, например связи типа $-C\equiv C-$, $=C=C=$, $=C=O$, $=C=N-$, $-N=C=O$ и др. Как правило, реакция полимеризации протекает по цепному механизму. Для начала цепной реакции необходимо, чтобы в исходной массе зародились активные частицы. В цепных реакциях одна активная частица вовлекает в реакцию тысячи неактивных молекул, образующих длинную цепь. Первичными активными центрами являются свободные радикалы и ионы.

Радикалы — это части молекулы, образующиеся при разрыве электронной пары и содержащие неспаренный электрон (например, метил CH_3-, фенил C_6H_5-, этиловая группа C_2H_5- и т.д.). Образование первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, различных ионизирующих излучений, специально вводимых катализаторов.

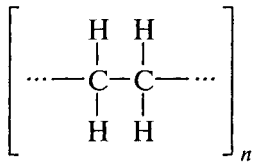
Рассмотрим в качестве примера полимеризацию этилена $CH_2=CH_2$, который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Предположим, что инициатором полимеризации является некоторый свободный радикал R—, который, имея свободную валентность, обладает большой реакционной способностью. Такой радикал присоединяется к молекуле этилена, раскрывая двойную связь, и тем самым превращает ее в новый радикал со свободной валентной связью на конце:

$$(R-) + CH_2 = CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-$$

Образовавшийся комплекс очень активен и, в свою очередь, способен присоединить новую молекулу с образованием более длинного радикала. Реакция полимеризации продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв полимерной цепочки. В реакционной системе вблизи от растущей полимерной цепи может оказаться другой свободный радикал или другая растущая полимерная цепь. Тогда происходит их соединение друг с другом, и полимерная цепь прекращает дальнейший рост:

$$R-CH_2-CH_2-\ldots-CH_2-CH_2-R_1$$

Структурную формулу полиэтилена можно записать в более компактном виде:



где n — степень полимеризации, т.е. число молекул мономера, объединяющихся в молекулу полимера.

По мере увеличения n полиэтилен становится все более вязкой жидкостью, а при n = 1 250 и молекулярной массе M = 35 000 он

представляет собой твердый диэлектрик (молекулярная масса мономера C_2H_4 составляет 28).

В реальных условиях полимерные материалы — это смеси веществ с различной степенью полимеризации, так что практически можно говорить лишь о средней степени полимеризации. Степень полимеризации во многом определяет возможности применения полимеров (лаки, пластмассы, пленки, волокна, стекла).

Помимо реакции полимеризации могут быть более сложные случаи образования высокомолекулярных соединений. Такова, например, *поликонденсация* — реакция, связанная с перегруппировкой атомов полимеров и выделением из сферы реакции воды или других низкомолекулярных веществ. Наиболее широко в практике поликонденсационного синтеза применяют мономеры с функциональными группами —OH, —NH_2, —COOH. Встречаются реакционные системы, в которых взаимодействие функциональных групп не приводит к образованию побочных низкомолекулярных продуктов. К таким системам относится, в частности, эпоксидная смола.

Поликонденсация может протекать как в присутствии, так и в отсутствие катализатора. Полимеры, полученные путем поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, получаемыми по реакции полимеризации. Основной причиной этого является наличие в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных низкомолекулярных веществ (воды, кислот, спирта), которые распадаясь на ионы, увеличивают проводимость материала. Кроме того, молекулы конденсационных полимеров содержат полярные группы, которые увеличивают диэлектрические потери и гигроскопичность материала.

Для некоторых сравнительно давно полученных высокомолекулярных соединений при всем разнообразии их происхождения и свойств в обиходе и технической документации сохранилось еще прежнее название *искусственных смол.*

Путем поликонденсации получают фенолоформальдегидные и полиэфирные смолы, а также полиамиды, полиуретаны, поликарбонаты и др. К числу веществ, получаемых по реакции полимеризации, кроме полиэтилена, относятся полистирол, полипропилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиметакрилаты и др.

Линейные и пространственные полимеры. В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры подразделяются на два основных типа — линейные и пространственные. В *линейных полимерах* макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины макромолекулы к ее поперечным размерам очень велико и может быть порядка 1 000. Так, молекула полистирола имеет дли-

ну около $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ м при поперечных размерах $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ м, а молекулы каучука и целлюлозы имеют длину $(4...8) \cdot 10^{-7}$ м при поперечных размерах $(3...7{,}5) \cdot 10^{-10}$ м. Молекулы линейных полимеров химически инертны по отношению друг к другу и связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса.

В *пространственных полимерах* макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы, которая характеризует уже не отдельную макромолекулу, а некоторую область полимера. В таких пространственно-структурированных материалах отдельные макромолекулы теряют индивидуальность. Поэтому иногда пространственные полимеры называются полимерными телами.

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные отличия. Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчается и расплавляется. Пространственные полимеры обладают большой жесткостью, расплавление их происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются, разлагаются и т. п.).

В связи с такими свойствами линейные полимеры в практике называются *термопластичными* материалами, а пространственные — *термореактивными*. Название последних происходит от высокой реакционной способности макромолекул, которая резко возрастает при нагревании. В таких веществах молекулы активно взаимодействуют не только друг с другом, но и с поверхностями инородных тел. Поэтому термореактивные полимеры в отличие от термопластичных обладают высокой адгезионной способностью, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий, клеев и связующих веществ в композиционных пластмассах. В частности, полимерные материалы широко применяют для герметизации изделий электронной техники, а также при создании электроизоляционных и влагозащитных покрытий поверхностей полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Благодаря слабому молекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные пленки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима. Типичными пространственными полимерами являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

Промежуточными свойствами по отношению к линейным и пространственным структурам обладают разветвленные полимеры. Примерами веществ с разветвленными макромолекулами мо-

гут служить привитые сополимеры, полиэтилен, полученный при высоком давлении и др.

Гибкость и химическая связь. Высокая гибкость линейных полимеров определяется двумя одинаково важными факторами: размером макромолекул и природой химической связи между атомами. Например, в полиэтилене, как и в других насыщенных углеводородах, каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи, направленные к углам правильного тетраэдра. Равновесное значение валентного угла между углеродными связями равно 109°47′, и поэтому выпрямленная цепь макромолекулы полиэтилена выглядит как змейка (рис. 7.2). Растянуть такую змейку, не разрушив ее, нельзя, так как ковалентные связи имеют одинаковую длину и направленность. Чтобы изменить валентные углы (109°47′) или длину связей (1,54 Å), нужна весьма большая энергия. Однако ковалентные связи между атомами углерода обладают цилиндрической симметрией: при повороте одной части молекулы относительно другой вокруг оси С—С перекрытие электронных оболочек не изменяется и, следовательно, не изменяется прочность связей. Поэтому молекулярные змейки способны изгибаться благодаря свободному вращению в углеродных узлах («суставах») без изменения валентных углов или длины связей и без затраты энергии. Межмолекулярное взаимодействие ограничивает гибкость полимерных макромолекул.

Тепловые толчки не в состоянии вызвать движение всей макромолекулы в структуре полимера. Однако благодаря гибкости молекулярных цепей в тепловом движении могут участвовать отдельные участки макромолекулы, называемые *сегментами.* Чем меньше размер сегментов, способных к самостоятельному перемещению, тем больше гибкость макромолекулы. У линейных полимеров сегменты обычно состоят из нескольких десятков звеньев. Сегментальная подвижность молекулярных цепей является одной из причин релаксационных диэлектрических потерь в полимерах.

Структурные формы и физические состояния полимеров. Макромолекулы могут быть регулярными и нерегулярными. Полимер

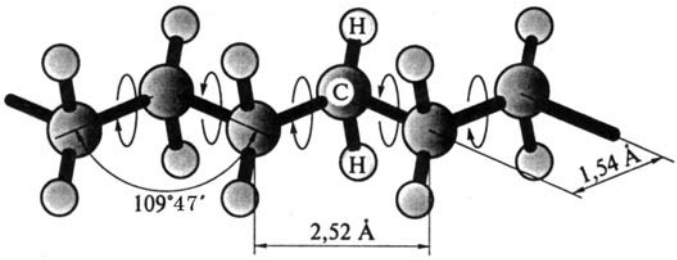
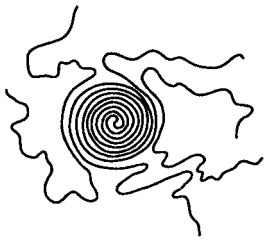


Рис. 7.2. Фрагмент макромолекулы полиэтилена

Рис. 7.3. Схема глобулярной структуры молекулы линейного полимера



построен регулярно, если соблюдается дальний порядок расположения звеньев по цепи. Гибкие нерегулярные макромолекулы имеют тенденцию сворачиваться в сфероподобные структуры, называемые *глобулами* (рис. 7.3). Поверхность глобулы намного меньше поверхности вытянутой макромолекулы, поэтому межмолекулярное взаимодействие при контакте глобул оказывается слабым.

Жестким полимерным цепям трудно сворачиваться в глобулы. За счет сил межмолекулярного взаимодействия несколько соседних макромолекул могут организоваться в *пачки*, представляющие собой пучки параллельных молекул. Полимеры с гибкими макромолекулами обладают способностью кристаллизоваться. В *кристаллической фазе* обычно наблюдается складывание молекулярных цепей, т.е. их изгиб через определенные интервалы под углом 180° и встраивание в плоскости в виде гармошки (рис. 7.4, *а*).

При кристаллизации сильно разбавленных растворов можно получить небольшие пластинчатые кристаллы некоторых полимеров с правильной огранкой (например, полиэтилена). В кристаллическом полимере макромолекулы плотно упакованы и им трудно проявлять свою гибкость. Такие полимеры обычно являются жесткими материалами с высоким модулем упругости и малой деформируемостью. Однако на практике чаще образуются более сложные структуры — фибриллы и сферолиты, в которых имеет место чередование кристаллических и аморфных прослоек. Сферолиты представляют собой «сборные молекулярные конструкции» из симметрично расположенных лучей, как показано на рис. 7.4, *б*. В этом случае молекулярные цепи в кристаллических областях ориентируются перпендикулярно направлению луча, причем многие макромолекулы пронизывают сразу несколько чередующихся прослоек, благодаря чему обеспечивается монолитность вещества в целом.

В полимерах с фибриллярным строением основными элементами надмолекулярных структур являются микрофибриллы, которые похожи на неразветвленные лучи сферолитов, но отличающиеся от них большей длиной и ориентацией молекулярных цепей в кристаллитах (рис. 7.4, *в*). Кристаллизующиеся гибкоцепные полимеры, как правило, не бывают полностью кристаллическими. Поэтому их часто называют аморфно-кристаллическими. Сте-

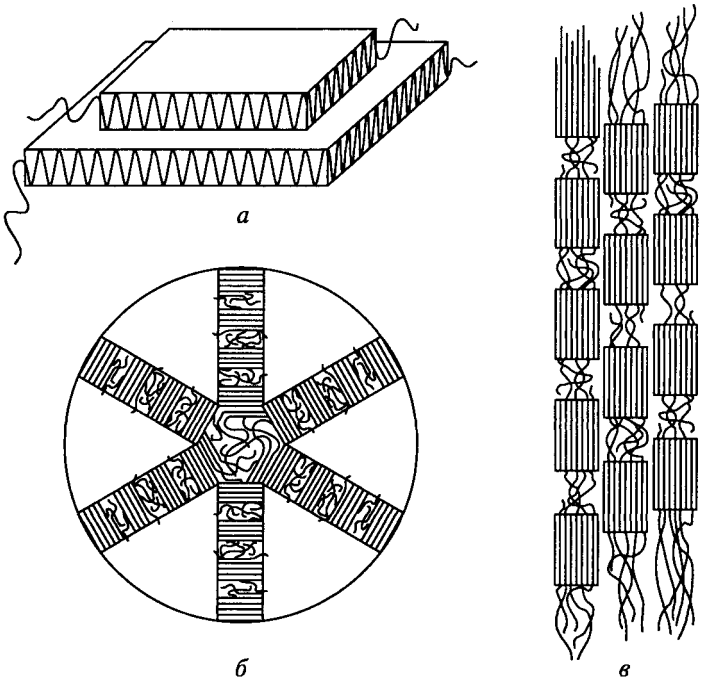


Рис. 7.4. Структурные формы кристаллических и аморфно-кристаллических полимеров:

а — складчатая структура макромолекул в пластинчатом кристалле; *б* — сферолит с радиальной периодичностью в аморфно-кристаллических материалах; *в* — схема фибриллярного строения полимеров

пень кристалличности полимера, т.е. объемная доля кристаллических прослоек тем выше, чем более регулярной оказывается структура макромолекул, т.е. чем меньше число разного рода ответвлений.

Деформационные свойства таких материалов определяются аморфными сочленяющими участками, состоящими из сшивающих («проходных») макромолекул. Их доля редко превышает 30 %, а из этих 30 % примерно лишь десятая часть непосредственно реагирует на нагрузку. Именно по этой причине реальная механическая прочность аморфно-кристаллических полимеров намного меньше прочности монокристаллов.

Аморфные полимеры характеризуются отсутствием трехмерного дальнего порядка в расположении макромолекул, хотя и в этом случае полимеры не являются полностью неупорядоченными (например, возможно образование пачек, глобул и других надмолекулярных структур). Элементы упорядоченности в аморфных сре-

дах носят флуктуационный характер, т.е. они постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других. Время их существования зависит от температуры. Если не учитывать флуктуирующую надмолекулярную структуру, то для аморфных полимеров подходящей оказывается модель хаотически переплетенных молекулярных цепей.

В зависимости от температуры аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях, существенно различающихся по термомеханическим свойствам. Эти различия можно отчетливо увидеть на рис. 7.5, где представлена стандартная термомеханическая кривая для линейного полимера, отражающая изменение относительной деформации при постоянной нагрузке в процессе нагревания материала. С каждым из трех состояний связан определенный комплекс физических свойств, и каждому состоянию соответствует своя область технического и технологического применения.

1. Стеклообразное состояние. Материал в этом состоянии имеет внутреннюю структуру жидкости и механические свойства твердого тела. Подобно твердому телу полимер в стеклообразном состоянии обладает устойчивостью формы, жесткостью и хрупкостью. Даже при весьма больших механических напряжениях он лишь незначительно деформируется перед разрушением. Температуру, при которой полимер в процессе нагревания перестает быть стеклообразным или, наоборот, при которой он переходит в стеклообразное состояние, называют температурой стеклования T_c. Ниже температуры стеклования процессы структурной релаксации тормозятся огромной вязкостью среды и малой подвижностью молекул.

2. Высокоэластичное состояние. В этом состоянии у полимеров наблюдается большая обратимая деформация при сравнительно небольших механических напряжениях. Высокоэластичная деформация связана с ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей при незначительных изменениях межатомных расстояний в молекулах и слабой деформации валентных углов.

Полимеры, которые находятся в высокоэластичном состоянии в условиях их эксплуатации, называются *эластомерами.* Типичными примерами эластомеров являются каучуки и резины. Такие материалы способны восстанавливать свою форму после снятия

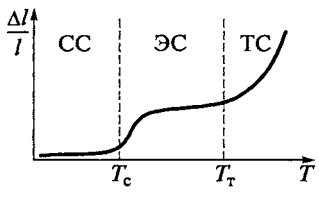


Рис. 7.5. Зависимость относительной деформации линейного некристаллического полимера от температуры в условиях фиксированной нагрузки:

СС — стеклообразное состояние; ЭС — высокоэластичное состояние; ТС — вязкотекучее состояние

нагрузки, как это свойственно упругим твердым телам. Как правило, эластомеры обладают небольшим модулем упругости и хорошими амортизирующими свойствами. Каучуки могут удлиняться при растяжении почти в 10 раз.

Состояние высокой эластичности является промежуточным между жидкостью и твердым телом. Перемещение участков цепей под влиянием теплового движения приближает это состояние к жидкому, а связи между молекулами, препятствующие перемещению целых цепочек, роднят его с твердым телом. При нагревании вещества, находящегося в высокоэластичном состоянии, до определенной температуры силы сцепления между макромолекулами исчезают, они получают возможность перемещения друг относительно друга. В результате полимер переходит в состояние текучести. Температура, при которой совершается такой переход, называется температурой текучести $T_т$.

3. Вязкотекучее состояние. Это одно из структурно-жидких состояний полимеров, при котором воздействие механических сил приводит преимущественно к развитию необратимых (пластических) деформаций. Текучесть системы зависит от вязкости вещества, которая, в свою очередь, характеризует внутреннее трение и сопротивление деформированию среды. При переходе от стеклообразного состояния в текучее или наоборот вязкость различных систем может изменяться на несколько порядков. Необратимость деформаций вязкой среды в состоянии текучести и фиксация формы при последующем охлаждении материала используется в технике при формовке изделий из термопластичных полимеров.

Показанные на рис. 7.5 переходы полимера из одного состояния в другое не связаны с изменением структуры, т.е. не являются фазовыми, а имеют чисто кинетическую (релаксационную) природу. Эти состояния не могут находиться в равновесии друг с другом при одной и той же температуре.

Аморфно-кристаллические полимеры по термомеханическим свойствам во многом подобны аморфным материалам. В частности, они также обладают способностью к большим обратимым деформациям в определенном интервале температур (интервале размягчения). Высокоэластичная деформация таких материалов обусловлена «распрямлением» спутанных молекулярных цепей в аморфных межкристаллитных прослойках, как показано на рис. 7.6. Вследствие разной длины цепочек наиболее нагруженными при растяжении оказываются самые короткие из них. Именно эта неравномерность распределения нагрузки между молекулярными цепями и является причиной низкой механической прочности линейных полимеров.

С увеличением степени кристалличности полимеров или числа сшивок (поперечных мостиков) между макромолекулами проис-

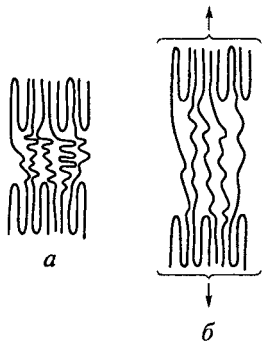


Рис. 7.6. Схема деформации молекулярных цепей аморфно-кристаллического полимера в высокоэластичном состоянии:

а — исходное состояние; *б* — растяжение молекулярных цепей при внешней нагрузке

ходит ужесточение цепей и постепенно утрачивается способность к большим необратимым деформациям. Соответственно сглаживаются границы между тремя различными физическими состояниями, отмеченными на рис. 7.5. Пространственные полимеры на высокой стадии полимеризации полностью инертны к изменениям температуры окружающей среды.

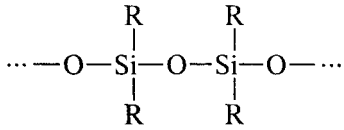
Твердые линейные полимеры обладают еще одной важной особенностью. В отличие от обычных твердых тел они при больших механических напряжениях подвергаются так называемому *холодному течению* или вынужденной эластической деформации, которая приводит к формированию ориентированного состояния полимеров. При деформировании полимеров происходит изменение взаимного расположения молекул, форм надмолекулярной организации. Ориентация элементов структуры в направлении действия силы приводит к появлению анизотропии свойств.

Одним из основных способов улучшения механических свойств линейных полимеров является их вытяжка, которая может быть одноосной, двухосной, плоскосимметричной и др. Одноосное ориентирование используют для получения высокопрочных полимерных волокон, а плоскосимметричную вытяжку применяют для увеличения механической прочности пленок и мембран.

Состав полимерных цепей. По химическому составу полимеры можно подразделить на органические и элементоорганические. К *органическим* полимерам относят такие высокомолекулярные соединения, у которых главная цепь построена из атомов углерода или представляет собой комбинацию углерода с кислородом, азотом, серой или фосфором. Исключительная способность углерода образовывать молекулярные цепи из собственных атомов обусловлена его одинаковой склонностью к реакциям окисления и восстановления, т. е. одинаковой способностью отдавать или принимать электроны.

Элементоорганическими называются такие полимеры, у которых главная цепь не содержит атомов углерода, но обрамляется органическими группами (CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и др.) или атомами

водорода. Наиболее распространенными представителями этих материалов являются кремнийорганические соединения (полиорганосилоксаны). Основу таких материалов составляет очень устойчивая силоксановая группировка атомов:



Свойства полиорганосилоксанов можно изменять путем изменения степени полимеризации и состава углеводородных радикалов R. При этом могут быть получены жидкие, эластичные или твердые диэлектрики. В зависимости от состава и структуры молекулярных цепей они могут быть как термопластичными, так и термореактивными материалами. В частности, линейные и разветвленные полиорганосилоксаны с невысокой молекулярной массой в нормальных условиях представляют собой бесцветные жидкости с полярными свойствами.

Электрические свойства. Строение макромолекул во многом определяет электрические свойства полимеров. Все химические связи углерода с другими элементами в той или иной степени полярны из-за различия электроотрицательностей атомов, участвующих в образовании связи. Суммарный дипольный момент молекулы определяется векторной суммой дипольных моментов отдельных связей. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей могут уравновешивать друг друга, благодаря чему суммарный дипольный момент молекулы равен нулю.

Вещества с несимметрично построенными звеньями полимерных молекул являются дипольными и обычно обладают повышенной гигроскопичностью, невысокими или средними электрическими характеристиками. Высокомолекулярные углеводороды с симметрично построенными молекулами практически неполярны или слабополярны, проявляют гидрофобные свойства, отличаются малыми значениями $\mathrm{tg}\delta$ и низкой удельной проводимостью.

Во всех линейных полимерах различают два типа релаксационных потерь: *дипольно-сегментальные* и *дипольно-групповые*. Первый тип отражает существование специфической формы тепловых колебаний, присущих высокомолекулярным веществам. Как уже отмечалось, из-за цепного строения макромолекул в условиях их ослабленного взаимодействия становится возможным взаимообусловленное движение крупномасштабных сегментов, которое можно представить как изгибные колебания основной молекулярной цепи. Размер сегментов может составлять десятки и даже сотни мономерных единиц.

Второй тип релаксационных потерь обусловлен вращением малых полярных групп (радикалов), содержащихся в боковых ветвях макромолекулы. Если в боковой цепи полимера содержатся две различные полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга, то на температурной зависимости tgδ можно наблюдать два максимума дипольно-групповых потерь.

Сегментальное движение в полимерах проявляется при температурах выше температуры стеклования, так как ниже температуры T_c переход сегмента из одного положения равновесия в другое требует практически бесконечно большого времени. Для большинства полимеров температурный максимум tgδ для дипольно-сегментальных потерь превышает его значение для дипольно-групповой релаксации (рис. 7.7). Увеличение длины углеводородных (алкильных) радикалов всегда вызывает смещение максимума дипольно-сегментальных потерь в область более низких температур.

Кристаллизация полимеров сопровождается заметным уменьшением как диэлектрической проницаемости, так и tgδ. Однако и в этом случае сохраняется диэлектрическая релаксация двух разновидностей, обусловленных сегментальным движением макромолекул в аморфных прослойках и вращением полярных групп в боковых ветвях.

Как видно из рис. 7.7, уменьшение количества аморфной фазы в кристаллизующемся полиэтилентерефталате приводит к снижению максимума tgδ, связанного с дипольно-сегментальной релаксацией. Одновременно при кристаллизации наблюдается возрастание удельного сопротивления полимеров, поскольку уменьшается подвижность ионов, участвующих в электропроводности.

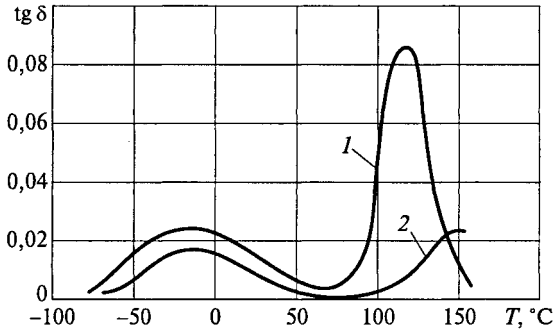


Рис. 7.7. Температурная зависимость tgδ для полиэтилентерефталата на частоте 10^3 Гц:

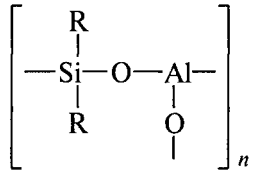
1 — аморфно-кристаллическое состояние; *2* — кристаллическое состояние

Существенное влияние на релаксационные потери оказывает также пластификация полимеров. С увеличением содержания пластификатора уменьшается структурная вязкость полимера, что приводит к уменьшению времени релаксации и обусловленному этим фактором сдвигу максимума релаксационных потерь в сторону более низких температур.

Теплофизические свойства. Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100 °С. Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала, т.е. необратимое ухудшение его свойств. Поэтому одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений всегда являлась разработка более нагревостойких материалов, сохраняющих одновременно гибкость, эластичность и другие ценные свойства органической изоляции. К полимерам с повышенной нагревостойкостью относятся фторуглероды (см. подразд. 7.3), *кремнийорганические соединения*, *полиимиды*.

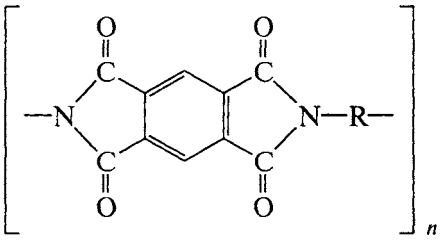
В кремнийорганических соединениях энергия силоксановой связи Si—O значительно больше энергии связи между атомами углерода C—C, что и определяет более высокую нагревостойкость полиорганосилоксанов, доходящую до 250...300 °С. Эти соединения занимают промежуточное положение между органическими веществами и силикатными стеклами. Их отличает высокая устойчивость к действию влаги, химическая инертность, стойкость к окислению, способность противостоять продолжительному воздействию солнечного света. Повышенную стойкость полиорганосилоксанов к окислению объясняют тем обстоятельством, что атомы кремния в полимерной цепи уже связаны с кислородом; атомы же углерода находятся только в боковых ветвях, и поэтому окисление углерода не вызывает разрушения основной молекулярной цепи, как это имеет место в органических полимерах.

По сравнению с кремнийорганическими соединениями еще более высокой нагревостойкостью обладают *полиалюмоорганосилоксаны*, у которых основная цепь построена из чередующихся атомов кремния, кислорода и алюминия:



Такие полимеры способны выдерживать температуры до 500 °С, могут переходить в нерастворимое неплавкое состояние.

К числу наиболее нагревостойких органических полимеров относятся *полиимиды*, замечательные свойства которых во многом определяются ароматической природой молекул:



Полиимидная пленка работоспособна при температуре 300 °С в течение 1 000 часов. Даже при 500 °С ее кратковременная прочность вдвое превосходит прочность пленки из полиэтилена при 20 °С. Благодаря химической и тепловой стабильности полиимидные пленки применяются в качестве гибких печатных плат, шлейфов и подложек гибридных интегральных схем, а также в конденсаторах, нагревостойких кабельных изделиях, в изоляции электрических машин.

Наряду с высокой нагревостойкостью полиимиды обладают исключительной холодостойкостью. Критерием устойчивости к холоду для полимеров является отсутствие хрупкости и сохранение эластичных свойств. Для повышения холодостойкости полимеров, эксплуатируемых в стеклообразном состоянии, их часто подвергают пластификации. У полиимидов механические свойства практически не изменяются вплоть до криогенных температур.

Характеризуя теплофизические свойства полимеров, необходимо отметить, что все эти материалы отличаются малой теплопроводностью. У линейных полимеров она обычно составляет 0,1...0,3 Вт/(м · К), что примерно на три порядка величины меньше, чем у металлов. Поэтому полимеры являются хорошими теплоизоляторами. Вследствие относительной подвижности цепей и смены конформаций (способов укладки макромолекул) при нагревании полимеры имеют относительно высокий температурный коэффициент линейного расширения (10^{-5}... 10^{-4} $К^{-1}$). Однако высокая эластичность линейных полимеров позволяет сопрягать их с поверхностью любого твердого тела.

Для многих линейных полимеров характерна химическая инертность по отношению к неорганическим веществам и гораздо меньшая химическая устойчивость при контакте с органическими реактивами. В принципе все полимеры неустойчивы в средах, обладающих резко выраженными окислительными свойствами. Особенность полимеров состоит еще и в том, что по своей природе они не являются вакуумплотными материалами. Молекулы газообразных и жидких веществ, особенно воды, могут проникать в микропустоты, образующиеся при движении отдельных сегментов. Таким образом, герметизирующие возможности полимеров

ограничены, а пассивирующее их действие не универсально. Поэтому полимерная пассивация применяется в неответственных случаях. Вместе с тем для полимерных покрытий характерны отсутствие макропористости и хорошая адгезия к материалу основы.

Деструкция полимеров. Этим термином объединяют совокупность химических процессов, приводящих к необратимому изменению структуры и молекулярной массы полимеров, ухудшению их механических, электрических, теплофизических и других свойств. Деструкция может происходить как в процессе изготовления изделий, так и при их эксплуатации под воздействием нагревания, облучения, ультразвука, химических агрессивных сред, микроорганизмов и др. Вследствие ухудшения эксплуатационных свойств сокращается ресурс работы полимеров, что может привести к выходу изделий из строя.

В зависимости от природы воздействия различают разные виды деструкции: термическую, термоокислительную, световую, радиационную, механическую, биологическую и др. Наиболее распространенный ее вид — термоокислительная деструкция — происходит под действием окислителей при повышенной температуре. Для борьбы с деструкцией в состав полимеров вводят различные стабилизаторы, в частности антиоксиданты, которые замедляют термоокислительные реакции. Иногда деструкция применяется для частичного уменьшения молекулярной массы полимеров в целях облегчения их переработки.

7.3. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

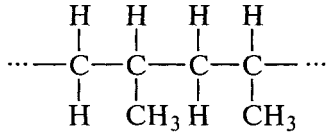
Материалы с малыми диэлектрическими потерями (неполярные). К неполярным относятся такие полимеры, у которых мономерные звенья макромолекул не обладают дипольным моментом. Из материалов этой группы наиболее важное техническое значение имеют полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен. Их основные электрические свойства приведены в Приложении 3.

Полиэтилен, рассмотренный в подразд. 7.2, является продуктом полимеризации этилена в присутствии катализаторов. В промышленных условиях полимеризацию проводят при низком (около 1 МПа), среднем (3...4 МПа) и высоком (порядка 200 МПа) давлениях этилена. Повышение давления одновременно сопровождается повышением температуры процесса с 80 до 200...300 °С. Материалы, получаемые в различных условиях, обладают разной степенью кристалличности, различной механической прочностью и пластичностью. Так, если у полиэтилена высокого давления предел прочности на растяжение в среднем составляет около 14 МПа, а относительное удлинение при разрыве близко к 600 %, то у полиэтилена среднего и низкого давления они равны соответствен-

но 30 МПа и 400 %. Таким образом, полиэтилен высокого давления оказывается материалом более эластичным, но менее прочным. С понижением давления при полимеризации увеличивается доля кристаллической фазы (до 80...90 %), плотность и молекулярная масса полиэтилена, повышается его химическая стойкость, уменьшается газо- и влагопроницаемость.

Полиэтилен практически безвреден и при эксплуатации не выделяет в окружающую среду веществ, вредных для здоровья человека. Вредное действие могут оказывать лишь продукты его разложения. Для всех видов полиэтилена характерно слабое изменение свойств в широком диапазоне температур и частот. Свойства полиэтилена можно модифицировать смешиванием его с другими полимерами или сополимерами. Одним из наиболее прогрессивных методов обработки полиэтилена является радиационное сшивание его цепей, происходящее под действием пучков ускоренных электронов. Облучение полиэтилена приводит к заметному повышению его механической прочности, модуля упругости, термостойкости, а также химической стойкости к растворителям.

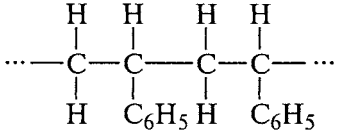
Полипропилен относится к числу линейных термопластичных полимеров изотактического типа, которые отличаются регулярностью строения молекулярных цепей. В изотактическом полипропилене все органические радикалы CH_3 расположены по одну сторону от плоскости основной углеродной цепи:



В молекуле метана CH_4 вследствие симметричности ее строения электрический момент метильной группы CH_3 уравновешивается электрическим моментом углеводородной связи CH. Именно поэтому в молекуле пропилена $CH_2{=}CHCH_3$ происходит компенсация дипольных моментов отдельных связей несмотря на отсутствие строгой симметрии в расположении атомов.

По своим физическим и химическим свойствам полипропилен очень близок к полиэтилену, но в сравнении с ним обладает меньшей теплопроводностью, несколько большей нагревостойкостью, хуже переносит низкие температуры, более стоек, чем полиэтилен, к истиранию и многократным изгибам. Наряду с этим он отличается от полиэтилена большей стойкостью к органическим растворителям (особенно к углеводородным) и более высокой чувствительностью к действию кислорода, особенно при повышенных температурах. Поэтому в процессе переработки полипропилена в него надо обязательно добавлять стабилизаторы.

Полистирол получают из мономера стирола $CH_2{=}CHC_6H_5$, который представляет собой легкую бесцветную синтетическую жидкость с характерным запахом. Полистирол легко перерабатывается в изделия обычными методами, характерными для термопластов, но наиболее широко — литьем под давлением. Строение макромолекул полистирола отражает следующая химическая формула:

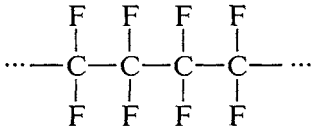


В зависимости от условий полимеризации молекулярная масса M может доходить до 600 000. Наибольшее применение находят полимеры с M в диапазонах 30 000...70 000 (основа для лаков) и 200 000...300 000 (пластмассы). С уменьшением M понижаются механическая прочность и нагревостойкость материала, но одновременно уменьшается хрупкость и увеличивается текучесть.

Стирол может самопроизвольно полимеризоваться при комнатной температуре во время хранения. Чтобы исключить этот нежелательный процесс, в жидкую массу добавляют специальные вещества, замедляющие реакцию полимеризации. Такие вещества получили название ингибиторов. Неравномерная полимеризация вызывает появление внутренних напряжений в материале. Поэтому у изделий из полистирола может наблюдаться образование тончайших трещин. Чтобы предотвратить это явление и уменьшить хрупкость полистирола, к нему иногда добавляют некоторые виды синтетических каучуков. Еще одним недостатком полистирола является низкая устойчивость к действию органических растворителей. Толуол, бензол, четыреххлористый углерод легко растворяют этот полимер. Этот недостаток удается существенно ослабить путем синтеза сополимера стирола с мономерами виниловой группы.

Несмотря на то что молекула стирола имеет несимметричное строение, она тем не менее почти неполярна, поскольку дипольный момент углеводородной связи уравновешивается дипольным моментом фенильной группы C_6H_5. Подобная ситуация является следствием симметрии молекулы бензола C_6H_6.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) в отечественной практике часто называют фторопластом-4. Широкое распространение получило также американское название тефлон. Этот полимер получают эмульсионной полимеризацией тетрафторэтилена $F_2C{=}CF_2$ в присутствии инициаторов. Макромолекула ПТФЭ имеет регулярное симметричное строение



Такие регулярность и симметрия в расположении звеньев молекулярной цепи обеспечивают неполярные электрические свойства и высокую степень кристалличности получаемого полимера (до 90 %). Для технических целей используют ПТФЭ с молекулярной массой от нескольких сотен тысяч до 10 млн. Среди всех органических полимеров ПТФЭ выделяется высокой нагревостойкостью (около 300 °С) и очень высокой стойкостью к действию химических реактивов. Так, на него не действуют концентрированные серная, соляная, азотная и плавиковые кислоты, щелочи, сильные окислители и другие агрессивные среды. Он устойчив к длительному воздействию морского тумана, солнечной радиации, плесневых грибков, тропического климата. Некоторое действие на него оказывают лишь расплавленные щелочные металлы и атомарный фтор при повышенных температурах. По стойкости к химически активным веществам ПТФЭ превосходит золото и платину.

Он негорюч на воздухе, при нагреве в вакууме не выделяет газообразных продуктов, не растворяется ни в одном из известных растворителей, практически негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

Высокие нагревостойкость и химическую стойкость фторопласта по сравнению с углеводородами можно объяснить тем, что атомы фтора более крупные, чем атомы водорода. Поэтому они создают сильное поле, экранирующее углеродный скелет от внешнего воздействия. Сама оболочка из атомов фтора также проявляет инертность по отношению к внешним воздействиям из-за большой энергии связи C—F.

Фторопласт обладает также высокой радиационной стойкостью и применяется для изготовления проводов, используемых на атомных электростанциях. Такие провода не боятся попадания масел, керосина и гидравлических жидкостей даже при повышенных температурах. Поэтому их широко применяют для изоляции бортовых кабелей.

При нагревании до температуры 415 °С ПТФЭ разлагается с выделением ядовитого газа — фтора. Но даже при этой температуре полимер не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому обычные методы формовки термопластичных масс для ПТФЭ непригодны. Он перерабатывается в изделия методом спекания. Предварительно из порошка формуют изделие определенной формы путем прессования, а затем проводят спекание при температуре 360...380 °С.

К недостаткам ПТФЭ следует отнести плохую адгезию к различным материалам, низкую короностойкость, а также его ползучесть при сравнительно небольших механических нагрузках даже при комнатной температуре. Механические свойства удается улучшить путем радиационного модифицирования или введением специальных наполнителей.

Все неполярные полимеры характеризуются небольшой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот, высокой электрической прочностью и весьма высоким удельным сопротивлением. Диэлектрическая проницаемость неполярных полимеров в основном определяется *электронной поляризацией*. Поэтому значение ε не зависит от частоты и слабо уменьшается с повышением температуры (рис. 7.8), что находится в соответствии с уменьшением плотности полимера при нагревании. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости неполярных полимеров отрицателен по знаку и близок по численному значению удвоенному коэффициенту линейного расширения.

Благодаря высокому удельному сопротивлению потери на электропроводность в рассматриваемых материалах при нормальных условиях играют далеко не главную роль. Расчет потерь на электропроводность по формуле (6.35) с использованием значений ε и ρ из Приложения 3 дает для частоты 10^6 Гц $\mathrm{tg}\delta \approx 10^{-10}...10^{-12}$, что ничтожно мало по сравнению с экспериментальными значениями этого параметра. Отсюда можно сделать вывод, что даже в неполярных полимерах главными являются релаксационные потери, хотя они и малы.

На рис. 7.9 приведена температурная зависимость tgδ для ПТФЭ, на которой отчетливо проявляются два релаксационных максимума, связанных с дипольно-сегментальными и дипольно-групповыми потерями. Положение этих максимумов зависит от частоты и структурной вязкости материала. Кроме того, диэлектрические

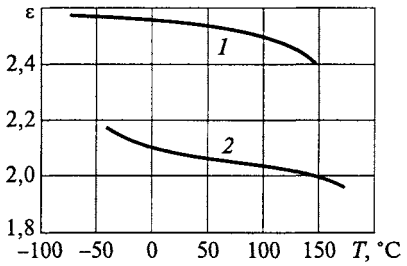


Рис. 7.8. Зависимости диэлектрической проницаемости неполярных полимеров от температуры:

1 — полистирол; *2* — политетрафторэтилен

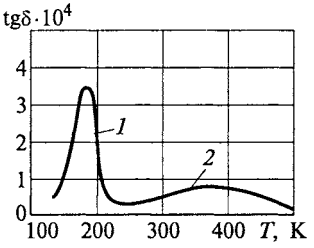


Рис. 7.9. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для политетрафторэтилена на частоте 200 Гц:

1 — дипольно-групповые потери; *2* — дипольно-сегментальные потери

потери в неполярных полимерах очень чувствительны к полярным примесям, таким как гидроксильные (ОН) или карбонильные (СО) группы, которые всегда присутствуют в технических материалах вследствие частичного окисления, захвата катализатора полимеризации, молекул растворителя и других причин. Тщательной очисткой материала удается снизить релаксационные потери и достигнуть значений $\mathrm{tg}\delta \approx 10^{-4}$.

Благодаря малым потерям неполярные полимеры широко применяются в технике высоких и сверхвысоких частот. Примерно 20 % производства полиэтилена потребляет кабельная промышленность. Его используют для изоляции силовых кабелей с напряжением от 220 до 3 000 В, а также для изоляции радиочастотных, телевизионных, подводных кабелей, кабелей телефонной связи. Полиэтилен хорошо зарекомендовал себя в качестве материала для влагозащитных кабельных оболочек. В кабельной промышленности применяется главным образом полиэтилен высокого давления благодаря своей более высокой эластичности.

Тонкие пленки из полистирола и политетрафторэтилена применяются для изготовления термостабильных высокочастотных конденсаторов с достаточно большой емкостью и весьма высоким сопротивлением изоляции. Ценным свойством таких пленок является высокая электрическая прочность, достигающая 200...250 МВ/м.

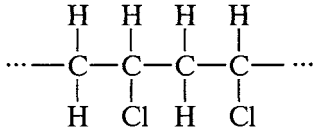
Полиэтилен благодаря химической инертности используется как вспомогательный материал в технологии полупроводников. В частности, из него изготавливают соединительные шланги в установках для очистки различных газов, трубопроводы для подачи и разлива особо чистой воды. Широко распространена полиэтиленовая посуда для хранения чистых химических реактивов.

Материалы с повышенными диэлектрическими потерями (полярные). У полярных линейных полимеров из-за асимметрии строения молекул сильно выражена дипольно-релаксационная поляризация. Поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами по сравнению с неполярными полимерами, особенно на высоких частотах. Наиболее распространенными материалами этой группы являются поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и полиамидные смолы. Их свойства можно охарактеризовать следующими усредненными параметрами:

относительная диэлектрическая проницаемость ..... 3...6
удельное объемное сопротивление ..... $10^{11}...10^{14}$ Ом · м
тангенс угла диэлектрических потерь ($f = 10^6$ Гц) ... 0,01...0,06
электрическая прочность ..... 15...80 МВ/м

Поливинилхлорид (ПВХ) — твердый продукт полимеризации газообразного винилхлорида $H_2C{=}CH{-}Cl$, представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом H замещен атомом Cl. Название *винилхлорид* от слова «винил» для группы атомов $H_2C{=}CH{-}$ (по этой логике стирол может быть назван *винилбензолом*).

Поливинилхлорид имеет состав $(C_2H_3Cl)_n$ и следующее строение:



Из-за сильных полярных межмолекулярных связей, прочно сцепляющих молекулярные цепи, поливинилхлорид является материалом жестким и негибким. Температура текучести ПВХ тем выше, чем ниже температура полимеризации. Для придания пластичности к ПВХ добавляют пластификаторы, в качестве которых используют органические полярные жидкости с высокой температурой кипения. Пластификатор раздвигает молекулярные цепи, ослабляет взаимодействие между ними, благодаря чему макромолекулы приобретают возможность перемещаться друг относительно друга; иными словами, пластификатор играет роль своеобразной «молекулярной смазки». Введение полярного пластификатора приводит к значительному снижению удельного сопротивления и возрастанию диэлектрических потерь. В зависимости от количества введенного пластификатора и характера переработки ПВХ из него получают винипласты, пластикаты, пенопласты или электроизоляционные лаки.

Полиэтилентерефталат (лавсан) — это термопластичный полимер, получаемый из этиленгликоля и терефталевой кислоты и имеющий строение

$$...{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}...$$

при молекулярной массе M около 30 000. Он обладает значительной механической прочностью и относительно высокой температурой размягчения. По электрическим свойствам лавсан относится к группе дипольных диэлектриков. Он применяется для изготовления волокон, пленок и для других целей. При повышенных температурах лавсан быстро окисляется на воздухе, так что обработку размягченного разогревом материала производят в атмосфере нейтрального газа (азота).

Полиамидные смолы также имеют линейное строение молекул и являются термопластичными веществами. Они отличаются высокой механической прочностью и эластичностью, растворимы лишь в незначительном числе растворителей (в частности, в крезоле и расплавленном феноле). Эти смолы применяются для изготовления искусственных волокон и пластических масс. Из этих смол особенно распространен капрон, строение которого выражается формулой

$$\ldots-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-\ldots$$

Полиамиды стареют под действием света, влаги, температурных изменений. Это проявляется в ухудшении пластичности, снижении механической прочности. Полиамидам присуща относительно высокая гигроскопичность, легкая деформируемость при повышенных температурах.

У всех полярных полимеров диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом частоты и сложным образом зависит от температуры. Диэлектрические потери определяются процессами *дипольно-сегментальной* и *дипольно-групповой релаксации*, следствием чего является наличие максимумов в температурной зависимости $\mathrm{tg}\delta$ (см. рис. 7.7). При повышенных температурах, когда полимер находится в пластичном состоянии, существенную роль начинают играть потери, обусловленные электропроводностью.

Полярные полимеры, по сравнению с неполярными, характеризуются примерно на два порядка бóльшим значением $\mathrm{tg}\delta$ и заметно меньшим удельным объемным сопротивлением. Поэтому они используются в основном как изоляционные и конструкционные материалы в диапазоне относительно низких частот. Следствием полярности является сильная зависимость удельного поверхностного сопротивления от влажности окружающей среды.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Из непластифицированного ПВХ изготовляют изделия, способные работать в химически агрессивных средах. Пленки из полиэтилентерефталата (лавсана) используются в качестве несущей основы при изготовлении ленты магнитной записи. Из этого материала можно получать тонкие пленки для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и других подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру от –60 до +150 °С. Конденсаторы на основе лавсановых пленок обладают более высокими предельными температурами (до 150 °С) по сравнению с бумажными конденсаторами и меньше последних по размерам.

7.4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ПЛАСТМАССЫ И СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Композиционные порошковые пластмассы. Они предназначены для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества (искусственные смолы — пространственные или линейные полимеры) и наполнителей (древесная мука, кварцевый песок, бумага, слюдяная крошка, каолин, асбестовое или стеклянное волокно и т. д.). Кроме того, в пластмассу добавляют красители, стабилизаторы и пластификаторы.

Наполнитель удешевляет пластмассу, улучшает ее механические (а иногда и электрические) свойства. Стабилизаторы повышают ее стойкость к термоокислительным процессам, воздействию излучений и микроорганизмов, а пластификаторы уменьшают хрупкость изделий, способствуют улучшению технологических параметров формуемой композиции. При массовом производстве изделий одинаковой формы и размеров применение пластических масс позволяет обеспечить высокую производительность труда.

В качестве связующих веществ используются фенолоформальдегидные, анилиноформальдегидные, крезолоформальдегидные, карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные, кремнийорганические и другие смолы. Изделия на основе фенолоформалдегидных смол часто называются фенопластами. В зависимости от соотношения между компонентами и условий синтеза могут быть получены пластмассы как с термопластичными, так и с термореактивными свойствами (термопласты и реактопласты).

Фенолоформальдегидные смолы синтезируют путем реакции поликонденсации, происходящей при взаимодействии водного раствора фенола C_6H_5OH с формалином (т. е. водным раствором формальдегида CH_2O) в присутствии катализатора. Если в ходе реакции обеспечивается избыток формальдегида, то получается термореактивная смола, называемая бакелитом. Последний имеет несколько стадий полимеризации, причем в начальной стадии, называемой резолом, бакелит еще обладает плавкостью и легко растворяется в спирте.

При дальнейшем нагревании резол подвергается дополнительной полимеризации и переходит в неплавкую стадию — резит. В этой стадии полимеризации бакелит обладает пространственной структурой, повышенной механической прочностью, улучшенными электроизоляционными свойствами, практически нерастворим ни в воде, ни в спирту, ни в каких-либо органических растворителях. В электронике фенолоформальдегидные смолы широко применяются для изготовления слоистых пластиков и электроизоляционных покрытий. Все разновидности бакелита относятся к силь-

нополярным диэлектрикам из-за наличия в макромолекулах гидроксильных групп —ОН. Для бакелита в стадии резита среднее значение удельного сопротивления составляет около 10^{10} Ом·м, при этом на частоте 1 МГц диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 4{,}5 \ldots 5{,}0$, а $\operatorname{tg}\delta = 0{,}01 \ldots 0{,}02$.

При замене фенола (в реакции с формальдегидом) анилином $C_6H_5NH_2$ получают анилиноформальдегидные смолы (аминопласты). Их полярные свойства выражены менее сильно в сравнении с фенопластами, так как аминная группа $—NH_2$ обладает меньшим дипольным моментом, нежели гидроксильные комплексы —ОН. Благодаря меньшей полярности аминопласты выделяются улучшенными электрическими свойствами среди прочих композиционных пластмасс. Они также ценны еще и тем, что позволяют придавать изделиям любую яркую окраску, тогда как фенопласты из-за темно-коричневого цвета самой фенолоформальдегидной смолы могут принимать только темные цвета.

Использование кремнийорганических смол позволяет получать пластмассы с нагревостойкостью до 300 °С и более. Как уже отмечалось в подразд. 7.2, эти вещества отличаются повышенной химической стойкостью, малой гигроскопичностью, они практически не смачиваются водой. Однако кремнийорганические материалы сравнительно дороги, кроме того, они, как правило, имеют невысокую механическую прочность.

Тип связующего вещества определяет особенности технологии изготовления изделий из пластических масс. Исходное сырье тщательно измельчается и перемешивается. Изготовленный таким образом пресс-порошок идет на формовку изделий. Формование термореактивных пластмасс обычно проводят путем прессования в стальных пресс-формах с помощью гидравлических прессов. Если требуется одновременно нагрев и давление, то пластины пресса или сама пресс-форма снабжаются электронагревательным устройством.

Литье под давлением применяется для получения изделий из термопластичных пластмасс. В этом случае исходную композицию подогревают и размягчают вне пресс-формы и затем вдавливают в нее с помощью плунжера. Для фиксирования формы изделия литьевая масса должна охладиться непосредственно в пресс-форме до снятия давления.

Композиционные пластмассы широко применяются в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов. В частности, из них изготовляют корпусы радиоприемников, телевизоров, музыкальных центров, компьютерных мониторов, телефонов, а также клавиатуры, штепсельные разъемы, разного рода выключатели и ручки управления и др. Изготовление таких изделий обычной механической обработкой было бы весьма трудоем-

ко, а формование из пластмассы позволяет получать их за одну технологическую операцию.

Слоистые пластики. Разновидностью композиционных пластмасс являются *слоистые пластики*, в которых в качестве наполнителя используют листовые волокнистые материалы. К слоистым пластикам относят гетинакс, текстолит и стеклотекстолит.

Гетинакс получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной феноло-формальдегидной смолой в стадии резола или другими смолами этого же типа. Для производства используется прочная и нагревостойкая пропиточная бумага. Пропитку производят с помощью водной суспензии формальдегидной смолы. Листы бакелизированной бумаги после их сушки собирают в пакеты и эти пакеты прессуют на гидравлических прессах при температуре 160 °С под давлением 10...12 МПа. Во время прессования смола сначала размягчается, заполняя поры между листами и волокнами, а затем затвердевает, переходя в неплавкую стадию резита. В результате волокнистая основа связывается в прочный монолитный материал.

Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как и связующее вещество (бакелит), и наполнитель (целлюлоза) обладают полярными свойствами. Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Так, его удельное объемное сопротивление ρ_V поперек слоев в 50...100 раз выше, чем ρ_V в продольном направлении. Перпендикулярно плоскости слоев наблюдаются также более высокая электрическая прочность и меньшие диэлектрические потери ($E_{пр}$ = 30 МВ/м, tgδ = 0,04...0,08 на частоте 1 МГц).

Гетинакс используется для изготовления наиболее дешевых печатных плат. Последние являются типовыми несущими конструкциями радиоэлектронной аппаратуры. В состав печатной платы входит диэлектрическое основание и печатные проводники из тонкой медной фольги толщиной от 30 до 100 мкм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путем избирательного травления.

Текстолит во многом аналогичен гетинаксу, но его получают из пропитанной хлопчатобумажной ткани. Он обладает худшими электрическими свойствами, чем гетинакс, к тому же в 5—6 раз дороже гетинакса, поскольку стоимость ткани существенно выше стоимости бумаги. Однако текстолит отличается повышенной стойкостью к истиранию и хорошо переносит ударные нагрузки. Поэтому текстолит применяют также в качестве конструкционного материала (крепежные планки, щитки, панели). Соответственно, его выпускают не только в виде листов, но и плит толщиной до 50 мм.

Стеклотекстолит представляет собой листовой материал с повышенной нагревостойкостью и механической прочностью,

который изготовляют путем прессования бесщелочной стеклянной ткани, пропитанной термореактивным связующим. Благодаря ценным свойствам наполнителя стеклотекстолит обладает минимальным влагопоглощением, имеет лучшую стабильность формы и размеров, а его электрические свойства остаются достаточно хорошими даже во влажной среде (например, на частоте 1 МГц $\mathrm{tg}\delta$ не превышает 0,04). Поэтому стеклотекстолит является одним из лучших материалов для оснований печатных плат.

В качестве связующих веществ при изготовлении слоистых пластиков помимо феноло-формальдегидных смол применяются также эпоксидные и кремнийорганические смолы. Замена связующего не изменяет название пластика, а лишь определяет его промышленную марку. Введение эпоксидных или кремнийорганических смол способствует улучшению теплофизических и электрических свойств слоистых композиций.

7.5. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

Общие сведения. Стекла представляют собой квазиаморфные изотропные твердые вещества, в которых при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц.

Неорганические стекла по химическому составу подразделяют на элементарные, халькогенидные, галогенидные и оксидные. Лишь два последних вида проявляют диэлектрические свойства, причем среди галогенидных стекол наибольший практический интерес представляют фторидные системы. Основу оксидных стекол составляет стеклообразующий оксид. К числу стеклообразующих оксидов относятся соединения SiO_2, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, As_2O_3. Как отмечалось в подразд. 1.4, такие системы характеризуются достаточно сильными химическими связями между частицами в расплаве и низкой симметрией кристаллической фазы. Вследствие этого кинетика кристаллизации оказывается замедленной, а стеклообразование протекает сравнительно легко. Этому процессу способствует высокая вязкость расплавов, которая сильно снижает скорость движения и переориентировки частиц, необходимых для зарождения центров кристаллической фазы. Понижение температуры приводит к объединению частиц в комплексы (кластеры), которые, в свою очередь, вызывают дальнейшее повышение вязкости расплава вплоть до полного его затвердения. Целый ряд оксидов образует стекловидное состояние при их сплавлении с другими оксидами. Примерами таких смешанных стеклообразующих оксидных систем могут служить композиции $CaO—Al_2O_3$, $P_2O_5—V_2O_5$ и др.

Наибольшее распространение в электронной технике получили силикатные стекла (на основе SiO_2) благодаря их высокой хи-

мической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Для придания определенных физических свойств, а также из технологических соображений в состав силикатных стекол вводят оксиды различных металлов (наиболее часто — щелочных и щелочно-земельных), которые называются *модификаторами*. Они не способны самостоятельно формировать стекловидное состояние вещества. В состав промышленных стекол электронного назначения обычно входит не менее пяти оксидных компонентов, а оптические стекла могут содержать до десяти различных добавок к стеклообразующему оксиду.

Сырьевые компоненты измельчают в мельницах тонкого помола, отвешивают в необходимых количествах и тщательно перемешивают; полученную таким способом шихту загружают в стекловаренную печь. В крупном производстве применяют ванные печи, а для получения небольшого количества стекла с точно выдержанным составом используют горшковые печи. При нагреве происходит плавление шихты, из нее удаляются летучие фракции (H_2O, CO_2, SO_2 и др.), а оставшиеся оксиды, реагируя между собой, образуют стекломассу, которая идет на выработку листового стекла или стеклоизделий требуемой формы.

Стекла не имеют определенной температуры плавления, а при нагревании размягчаются в интервале температур. Для любого стекла на графике температурной зависимости вязкости выделяют две характерные точки, соответствующие температурам текучести $T_т$ и стеклования $T_с$. При температурах выше $T_т$ у стекла проявляются свойства текучести, типичные для жидкого состояния. Вязкость различных оксидных стекол при температуре $T_т$ различается незначительно и обычно находится в интервале $10^7 ... 10^8$ Па · с. Температуре стеклования $T_с$, ниже которой проявляется хрупкость стекла, соответствует вязкость порядка 10^{12} Па · с.

Интервал температур между $T_т$ и $T_с$ называется *интервалом размягчения*, в котором стекла обладают пластичными свойствами. Для большинства применяемых в технике силикатных стекол $T_с$ = 400...600 °С, а $T_т$ =700...900 °С, т.е. интервал размягчения составляет несколько сотен градусов. Чем шире интервал размягчения, тем технологичнее стекло, поскольку легче отформовать изделия требуемой формы. Для формования широко используются методы прессования, штамповки, вытяжки, центробежного литья, выдувания и др. При формовании стекломасса проходит через всю температурную область размягчения вплоть до затвердевания стекла, благодаря чему фиксируется форма изделия.

Важно отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. Как отмечалось в подразд. 3.6, для каждого расплава существует минимально возможная скорость охлаждения, способная привести к стеклообразованию. В случае медленного охлаждения начинается частич-

ная кристаллизация, силикатное стекло теряет прозрачность из-за нарушения фазовой однородности, а отформованные изделия обладают при этом невысокой механической прочностью.

При быстром и неравномерном охлаждении в изготовленных изделиях из стекла обязательно будут возникать локальные механические напряжения, сравнимые с пределом прочности на разрыв. Такие напряжения таят в себе опасность растрескивания изделий. Для устранения этого фактора изготовленные стеклоизделия обязательно подвергают стабилизирующему *отжигу* путем нагревания их до определенной температуры, изотермической выдержки до полной релаксации механических напряжений и последующего медленного равномерного охлаждения. Максимально возможная температура отжига всегда несколько ниже температуры стеклования с тем, чтобы избежать возможных деформаций изделий, вызываемых случайными колебаниями теплового режима.

В некоторых случаях в целях повышения механической прочности стекол их подвергают *термической закалке*. Ее осуществляют путем нагревания стекла до температуры, лежащей в интервале $T_c ... T_т$, с последующим быстрым и равномерным охлаждением в потоке воздуха или жидкости. В результате закалки в стекле появляются равномерно распределенные остаточные механические напряжения — сжимающие в поверхностных (охлаждаемых) слоях и растягивающие во внутренних. У силикатных стекол предел прочности на сжатие в несколько раз превышает предел прочности на разрыв. Поэтому в закаленных изделиях благодаря компенсации напряжений повышается стойкость к растягивающим, изгибным и ударным нагрузкам. Однако закалка оказывается достаточно эффективной только в отношении к стеклам с достаточно большим температурным коэффициентом линейного расширения. В частности, закалке подвергают стеклянные изоляторы высоковольтных линий электропередач. В случае повреждения таких изоляторов они рассыпаются на мелкие осколки за счет внутренних механических напряжений, что существенно облегчает нахождение поврежденного участка изоляции.

Зависимость свойств силикатных стекол от их химического состава. Силикатные стекла по составу и электрическим свойствам принято подразделять на три основные группы.

1. Бесщелочные стекла (отсутствуют оксиды натрия и калия). В эту группу входит чистое кварцевое стекло (плавленый кварц). Такие стекла, содержащие до 99,99 % SiO_2, обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно формовать изделия сложной конфигурации и с малыми допусками по размерам.

2. Щелочные стекла без оксидов тяжелых металлов или с малым их содержанием. Эта группа стекол состоит из двух подгрупп: а) натриевые; б) калиевые или

калиево-натриевые композиции. Сюда входит большинство обычных стекол. Они отличаются пониженной нагревостойкостью, легко обрабатываются при нагревании, т. е. технологичны, но имеют пониженные электрические свойства.

3. Щелочные стекла с высоким содержанием оксидов тяжелых металлов (например, силикатно-свинцовые или силикатно-бариевые стекла). Такие стекла характеризуются удовлетворительной обрабатываемостью, но при этом имеют улучшенные электрические свойства, приближающиеся при комнатной температуре к электрическим свойствам стекол первой группы.

Большинство силикатных стекол устойчиво к действию кислот, за исключением плавиковой кислоты HF, которая их растворяет; стойкость этих стекол к щелочам значительно ниже.

Кварцевое стекло получают плавлением чистого кварцевого песка при температурах выше 1 700 °С. Такая стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1 700 °С характеризуется весьма высокой вязкостью. Поэтому из нее удается получать изделия только простейшей конфигурации. Существенно повысить чистоту исходного сырья удается путем газофазного синтеза диоксида кремния из тетрахлорида (или силана SiH_4) в пламени кислородно-водородной горелки по реакции

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Основу микроструктуры кварцевого стекла составляют кремнийкислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, которые соединяются друг с другом через «мостиковые» кислородные ионы (рис. 7.10, *а*) и образуют замкнутые пространственные сетки, как схематично показано на рис. 7.10, *б*. В отличие от кристаллов дальний порядок в расположении частиц отсутствует, что роднит стекла с аморфными веществами. Однако стекла нельзя представлять как бесструктурные материалы, поскольку в них соблюдается ближний порядок, т. е. сохраняется неизменным число атомов в первой координационной сфере. Пространственная сетка стекла напоминает искаженную кристаллическую решетку из-за некоторой деформации валентных углов между связями Si—O—Si. В результате все кислородные полиэдры оказываются несколько повернутыми относительно друг друга. Кварцевое стекло можно рассматривать как неорганический пространственный полимер.

Кварцевое стекло имеет наименьшее значение температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha_l = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) среди всех веществ вообще; у остальных стекол по сравнению с плавленым кварцем значения α_l в 10—20 раз больше. Кварцевое стекло обладает очень высоким пределом прочности на сжатие (до 2 100 МПа), который в 4—5 раз превышает аналогичный предел

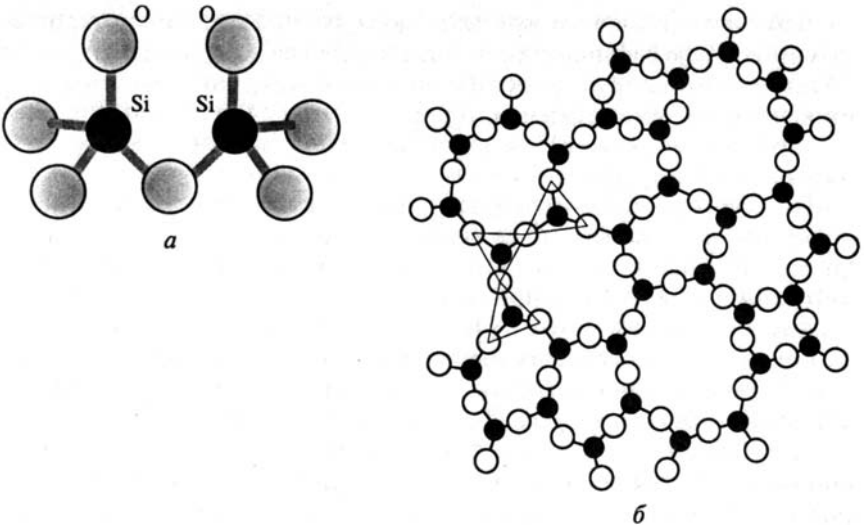


Рис. 7.10. Схема микроструктуры кварцевого стекла:

а — сочленение структурных тетраэдров через мостиковые кислородные ионы; *б* — схема пространственной неупорядоченной структурной сетки силикатного стекла

у других стекол. Прочность на растяжение, как и у всех других стекол, в несколько раз ниже прочности на сжатие. Из-за малого α_l на основе кварцевого стекла невозможно получить согласованный спай с каким-либо металлом.

Высокая механическая прочность в сочетании с малым температурным коэффициентом линейного расширения обусловливают высокую стойкость кварцевого стекла к тепловым импульсам. Нагретое докрасна кварцевое стекло можно моментально погружать в холодную воду, не вызывая его разрушения. К этому следует добавить, что кварцевое стекло способно длительное время без размягчения выдерживать температуру до 1 500 К. Благодаря высокой нагревостойкости и химической инертности к действию большинства реактивов кварцевое стекло получило широкое применение в технологии производства чистых веществ в качестве конструкционного материала. В частности, особо чистое кварцевое стекло используют для изготовления тиглей и лодочек при выращивании полупроводниковых монокристаллов, а также для создания реакторов при аппаратурной реализации процессов диффузии и эпитаксии в полупроводниковых структурах (см. подразд. 5.2). Недостатком кварцевого стекла как нагревостойкого материала является сравнительно невысокий срок службы, ограничиваемый процессами частичной рекристаллизации.

Кварцевое стекло отличается высокой прозрачностью для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра вплоть до длины волны порядка 4 мкм. Поэтому оно является ценным оптическим материалом; из него изготовляют линзы, призмы, оптические окна, оптические волокна и кабели, баллоны ламп ультрафиолетового излучения и др.

По электрическим свойствам кварцевое стекло относится к хорошим высокочастотным диэлектрикам ($\varepsilon = 3{,}8$; $\rho \geq 10^{15}$ Ом · м; $\mathrm{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ на частоте 10^6 Гц). Поэтому из него изготовляют изолирующие детали СВЧ-приборов.

Для улучшения технологических характеристик стекломассы (понижения температуры варки, расширения интервала размягчения, уменьшения вязкости и поверхностного натяжения) в состав исходной композиции вводят оксиды щелочных металлов. При этом существенно ухудшаются электрические свойства стекол: снижается удельное сопротивление, возрастают диэлектрические потери. Отрицательное влияние щелочных добавок на электрические свойства силикатных стекол обусловлено изменениями в структуре материала, сводящимися к разрыхлению пространственной сетки и образованию тупиковых ветвей (рис. 7.11, *а*). Разрых-

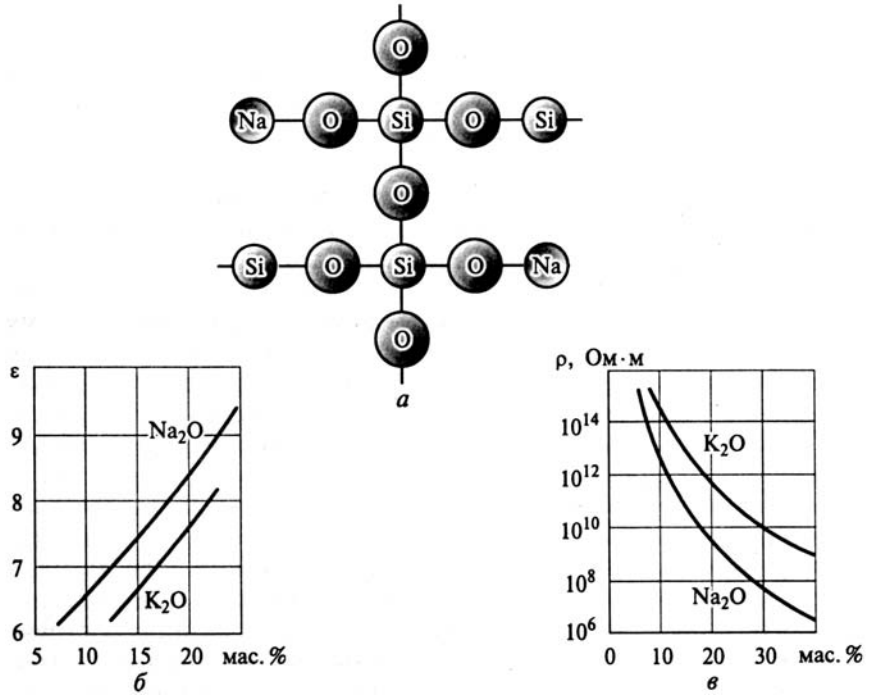


Рис. 7.11. Влияние добавок щелочных оксидов на структуру (*а*) и свойства (*б*, *в*) силикатных стекол

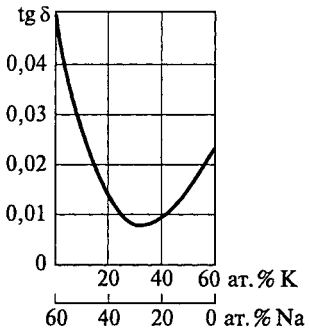


Рис. 7.12. Зависимость tgδ от состава щелочного боросиликатного стекла (по оси абсцисс отложено отношение числа атомов K и Na к числу «молекулярных» единиц B_2O_3; сумма концентраций щелочных добавок во всех случаях сохраняется неизменной)

ление кислородного каркаса (обрыв связей) вызывает, с одной стороны, понижение температуры размягчения стекла. С другой стороны, слабо связанные ионы щелочных металлов под действием теплового движения могут срываться с мест закрепления и перемещаться из одной ячейки пространственной сетки в другую. При этом усиливается ионно-релаксационная поляризация, что сопровождается увеличением диэлектрической проницаемости среды (рис. 7.11 *б*) и тангенса угла диэлектрических потерь. Одновременно наблюдается уменьшение удельного сопротивления материала (рис. 7.11 *в*), так как возрастает число ионов, участвующих в процессе электропроводности.

Изменение электрических свойств стекла при введении в него щелочной добавки зависит от размера частиц. Чем меньше радиус щелочных ионов, тем больше их подвижность, тем больший вклад вносят они в удельную проводимость материала. Поскольку ион натрия имеет меньший размер, чем ион калия, отрицательное влияние Na_2O на электрические свойства стекла сказывается сильнее, чем влияние K_2O.

Экспериментально установлено, что при одновременном присутствии двух различных щелочных оксидов в составе стекла его электрические свойства могут быть значительно лучше, чем при введении только одного щелочного оксида в количестве, равном суммарному содержанию двух щелочных добавок (рис. 7.12). Это явление называют *нейтрализационным*, или *полищелочным эффектом.*

Силикатные стекла, содержащие в больших количествах оксиды тяжелых металлов (бария, титана, свинца) характеризуются невысокими значениями tgδ при существенном содержании щелочной добавки. Атомы многовалентного металла, встраиваясь в структурную сетку стекла, не образуют тупиковых ветвей. Поэтому увеличение их концентрации не приводит к возрастанию релаксационных потерь. Более того, они могут соединять концы оборванных ветвей и таким способом укреплять пространственную сетку.

Благодаря ионной и ионно-релаксационной поляризации диэлектрическая проницаемость силикатных стекол возрастает с повышением температуры. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости различных технических стекол находится в пределах $(30...500) \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, возрастая с увеличением содержания щелочных оксидов. Вследствие неупорядоченного строения пространственной сетки все силикатные стекла характеризуются невысокой теплопроводностью, которая в сотни раз меньше теплопроводности металлов. Например, при комнатной температуре удельная теплопроводность кварцевого стекла составляет всего лишь 1,25 Вт/(м · К), тогда как у чистой меди она превышает 400 Вт/(м · К). Низкая теплопроводность стекол ограничивает рассеиваемую в них предельную электрическую мощность, определяет напряжение теплового пробоя, стойкость материала к тепловым импульсам и др.

При кратковременном действии сильного электрического поля в стеклах, как правило, реализуется электрический пробой, причем пробивная напряженность в этом случае мало зависит от их состава. Решающим фактором оказывается влияние воздушных включений — пузырей в толще стекла. В однородном электрическом поле электрическая прочность стекол достаточно велика и в некоторых случаях может достигать 500 МВ/м. На высоких частотах из-за повышенных потерь пробой стекол обычно протекает по тепловому механизму, а при повышенных температурах тепловой пробой может развиваться и на низких частотах (и даже при воздействии постоянного напряжения).

Разновидности технических стекол. Электровакуумные стекла применяются для изготовления баллонов и ножек электронных ламп, газоразрядных приборов, колб рентгеновских и электронно-лучевых трубок. Важнейшим параметром таких стекол является температурный коэффициент линейного расширения. Он во многом обусловливает качество сваривания различных по составу стекол, а также возможности получения надежного спая металла со стеклом. Значения α_l стекла и соединяемых с ним материалов должны быть примерно одинаковыми, так как иначе при изменении температуры может произойти растрескивание стекла, а также нарушение герметичности в месте ввода металлической проволоки в стекло. Кроме того, для высокочастотных приборов используются стекла с низкими диэлектрическими потерями.

Электровакуумные стекла подразделяются и маркируются по численным значениям температурного коэффициента линейного расширения, который у оксидных стекол, как правило, меньше, чем у металлов. Для последних прослеживается закономерное уменьшение значений α_l с повышением температуры плавления проводника (см. Приложение 1). Поэтому согласованные спаи можно получать лишь между стеклом и тугоплавкими металлами. Вме-

сто тугоплавких металлов для этих же целей могут быть использованы металлические сплавы с эквивалентным значением α_l (платинит, ковар и др.). Электровакуумные стекла принято подразделять на:

платиновые ..... $\alpha_l = (85...100)10^{-7}$ K^{-1}
молибденовые ..... $\alpha_l = (46...60)10^{-7}$ K^{-1}
вольфрамовые ..... $\alpha_l = (35...45)10^{-7}$ K^{-1}

По химическому составу электровакуумные стекла относятся к группе боросиликатных ($B_2O_3 + SiO_2$) или алюмосиликатных ($Al_2O_3 + SiO_2$) материалов с добавками щелочных оксидов. Названия «платиновое», «молибденовое», «вольфрамовое» определяются не составом стекол, а только тем, что значения α_l этих стекол близки к α_l соответственно платины, молибдена и вольфрама. Температурный коэффициент линейного расширения стекол возрастает при увеличении содержания щелочных оксидов. В обозначении марки электровакуумного стекла после буквы С указывают значение α_l и серию разработки. Например, марка С 89-5 характеризует стекло с $\alpha_l = 89 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} серии 5.

При создании электровакуумных приборов наибольшее применение находят боросиликатные стекла молибденовой группы С 48, С 49, С 52, которые хорошо спаиваются не только с молибденом, но также с коваром и другими электровакуумными сплавами. Недостатком таких стекол является относительно высокая проницаемость для атмосферного гелия, что приводит к снижению вакуума внутри рабочего объема при длительной эксплуатации прибора.

Изоляторные стекла широко используются для изготовления штыревых и проходных изоляторов простой формы. Они отличаются доступностью сырья, несложной технологией и низкой стоимостью. В качестве материала изоляторов наиболее часто выбирают щелочное силикатное стекло. Благодаря тому что стекла легко металлизируются, их часто применяют для герметизации вводов в металлические корпусы различных электронных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.).

С помощью тонких стеклянных пленок осуществляют защиту поверхности кремниевых кристаллов от механических повреждений и от проникновения случайных примесей в $p-n$-переход. Такие же изолирующие пленки стекла часто наносят на поверхность интегральных схем для защиты алюминиевой токоразводки от коррозии. Естественно, для исключения механических напряжений необходимо при этом обеспечить соответствие температурных коэффициентов линейного расширения кремния и наносимого покрытия. Лучше всего этому требованию удовлетворяют легкоплавкие свинцово-силикатные и свинцово-боросиликатные щелочные стекла.

Светотехнические стекла изменяют спектральный состав светового потока. Они обладают повышенной прозрачностью в отношении ультрафиолетового, инфракрасного и рентгеновского излучений. Эти стекла используются для изготовления колб осветительных ламп, оптических окон и линз, в качестве светофильтров и т. п. К светотехническим относят алюмосиликатные, боросиликатные и фосфатные стекла с небольшим содержанием оксидов щелочных металлов. Модифицирующие добавки оксидов различных металлов придают стеклам желаемую окраску: CoO, CuO — синюю; Cr_2O_3, Pr_2O_3 — зеленую; NiO, Mn_2O_3, Nd_2O_3 — фиолетовую; CrO_3, Fe_2O_3, Ce_2O_3 — желтую; MnO, Er_2O_3 — розовую; FeS, Bi_2S_3, TiO_2 — коричневую и т.д. Окрашивание стекол применяется не только для управления спектром пропускания светофильтров, но и при изготовлении цветных эмалей и глазурей.

Особой разновидностью светотехнических стекол являются фотохромные стекла. Они отличаются обратимыми изменениями светопропускания при воздействии активного излучения. После прекращения облучения прозрачность стекла самопроизвольно полностью восстанавливается. Такие стекла применяются в качестве светофильтров с переменным светопропусканием. Фотохромный эффект проявляется в щелочных силикатных стеклах. Его усилению способствует добавление в исходную стекломассу оксидов церия, европия, марганца, циркония и др.

Лазерные стекла наряду с кристаллами применяются в качестве оптически активных сред твердотельных диэлектрических лазеров (см. подразд. 8.6). Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической прозрачной матрице. Как правило, в стеклах отсутствуют ограничения в растворимости активирующих добавок. Тип активного иона определяет спектр излучения лазера. На практике наиболее часто применяют баритовый крон $BaO-K_2O-SiO_2$, активированный ионами Nd^{3+}. Такие стекла имеют характерную сиреневую окраску. Все оптически активные среды с неодимом генерируют излучение на длине волны 1,06 мкм. Оптимальная концентрация активирующей добавки Nd_2O_3 обычно не превышает 1...3 % и ограничивается концентрационным тушением люминесценции.

Основные преимущества стекол, используемых в лазерах, перед монокристаллами заключаются в их высокой технологичности, оптической однородности, изотропности свойств. Из стекла можно сравнительно легко изготовить однородные стержни большого размера (длиной до 2 м), что необходимо для достижения высокой выходной мощности лазерного излучения. Однако отсутствие дальнего порядка вызывает уширение линий люминесценции активированного стекла. Следствием этого является снижение степени монохроматичности выходного излучения и увеличение пороговой мощности оптической накачки. К тому же стекла

по сравнению с монокристаллами обладают невысокой теплопроводностью, что создает дополнительные трудности для осуществления непрерывного режима генерации. Поэтому лазеры на стекле лучше подходят для генерации импульсов с высокой энергией излучения.

На активных элементах из неодимового стекла длиной около 1 м получены световые импульсы пикосекундной длительности мощностью более 10^{13} Вт при угле расходимости светового пучка на уровне 40 мкрад. К недостаткам стекол относятся их сравнительно слабая фотохимическая стабильность и невысокая термостойкость.

Стекловолокно получают из расплавленной стекломассы методом вытягивания через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан. Таким образом можно получать тонкие волокна, обладающие хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью. Последняя обусловлена снижением количества дефектов и трещин в поверхностном слое стекла при его формовании через фильеру. При непрерывной намотке на барабан длина волокон достигает сотен и даже нескольких тысяч метров. Эти волокна используются для изготовления материалов с хорошими электро-, тепло- и звукоизоляционными свойствами. По внешнему виду стекловолокно напоминает шелковую нить.

Весьма тонкие стеклянные волокна (диаметром 4... 7 мкм) имеют настолько высокую гибкость, что могут подвергаться текстильной переработке. Из стеклянных нитей, получаемых скручиванием волокон, ткут ткани, ленты и шланги. Стеклоткани служат полуфабрикатами при изготовлении стеклолакотканей и стеклотекстолитов. Крученые стеклянные нити применяются также для непосредственной изоляции монтажных и обмоточных проводов. Преимуществами стекловолокнистой изоляции перед органическими волокнистыми диэлектриками являются негорючесть, высокая нагревостойкость, механическая прочность, малая гигроскопичность, стойкость к химическому и биологическому воздействиям. Недостатком их является повышенная хрупкость и низкая стойкость к истиранию.

Провода со стекловолокнистой изоляцией могут длительное время эксплуатироваться при температурах до 600 °С. Значительно более высокие рабочие температуры (до 1 200 °С) имеют провода, изолированные нитями из кварцевого волокна. Такие провода устойчиво работают в условиях высокой влажности и агрессивности окружающей среды.

Световоды представляют собой тонкие стеклянные волокна, которые используются для передачи сигнала между источником и приемником излучения. Световоды увеличивают эффективность оптического канала связи, являясь направляющими системами. Направляющее действие волокон достигается благодаря эффекту многократного полного внутреннего отражения, как по-

казано на рис. 7.13. Волоконно-оптический элемент имеет цилиндрическую форму и в простейшем исполнении состоит из световедущей жилы, окруженной прозрачной оболочкой из стекла с меньшей оптической плотностью ($n_1 < n_2$). Число типов оптических колебаний (называемых *модами*), которые могут распространяться по волокну, пропорционально квадрату диаметра сердцевины и разности показателей преломления материалов жилы и оболочки. Уменьшая произведение этих величин, можно получить одномодовый световод. Обычно Δn составляет от десятых долей процента до 1...2 %.

В зависимости от профиля распределения показателя преломления различают ступенчатые и градиентные световоды. В последних изменение показателя преломления по диаметру сердечника подчиняется параболической зависимости. Диаметр световедущей жилы (5...50 мкм) в несколько раз превышает длину волны проходящего излучения.

Светопропускание оптического волокна ограничивается потерями при отражении света, а также оптическим поглощением и рассеянием излучения материалом сердцевины. Светопропускание существенно падает с уменьшением поперечных размеров световода, так как сильно возрастает число отражений. У волокон из чистого кварцевого стекла в окрестности длин волн 1,3 и 1,55 мкм наблюдаются окна оптической прозрачности (рис. 7.14), в которых коэффициент затухания светового сигнала составляет менее 1 дБ/км (что соответствует коэффициенту оптического поглощения материала менее $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ м$^{-1}$). Именно на этих длинах волн работают волоконно-оптические линии дальней связи (см. подразд. 5.6). Достигнутый минимум оптических потерь равен 0,154 дБ/км на длине волны 1,55 мкм, что близко к теоретическому пределу.

Такие волокна нашли широкое применение в системах дальней оптической связи, для передачи телеметрической информации, построения компьютерных и телефонных сетей, в бортовых системах связи и др.

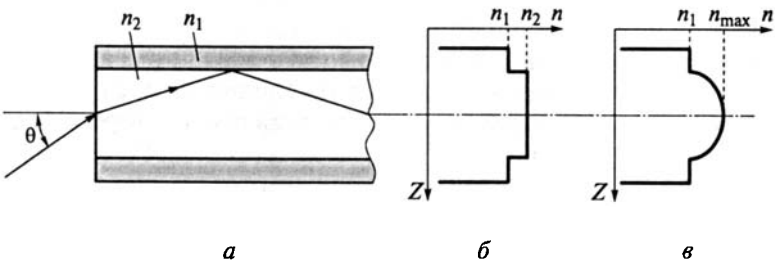


Рис. 7.13. Схема распространения светового луча по цилиндрическому волокну (*а*) и распределение показателя преломления по сечению ступенчатого (*б*) и градиентного (*в*) световодов

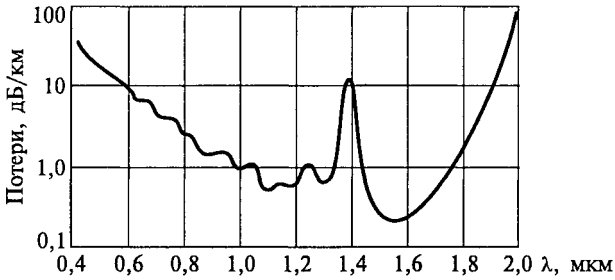


Рис. 7.14. Спектральная характеристика оптических потерь в кварцевом световоде

Отдельные волокна со светоизолирующими оболочками могут быть соединены в световые кабели (жгуты). С их помощью осуществляется поэлементная передача изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, определяемой диаметром волокна. При этом изображение можно транслировать даже по искривленному пути, как показано на рис. 7.15. Световой кабель диаметром 5...6 мм содержит несколько сотен тысяч волоконных жил. Для правильной передачи изображения требуется регулярная укладка волокон в жгуте, т.е. относительное расположение волокон на входном и выходном торцах передающего кабеля должно быть одинаковым.

Волоконные жгуты широко используются в технических и медицинских эндоскопах, т.е. оптических приборах, предназначенных для наблюдения и диагностики труднодоступных объектов, например таких как внутренние поверхности труб, полости механизмов, активная зона ядерного реактора или внутренние органы человека.

Специальные технологические приемы (ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготовить плоские стеклянные световоды, которые являются основой оптических интегральных схем.

Теоретические оценки показывают, что в области длин волн от 2 до 10 мкм весьма низкими оптическими потерями должны

Рис. 7.15. Схема передачи изображения с помощью волоконно-оптического жгута

обладать волокна на основе фторидных стекол. Например, волокна из стекла состава $AlF_3 - BaF_2 - CaF_2 - YF_3$ характеризуются теоретическим пределом оптических потерь менее 0,001 дБ/км на длине волны вблизи 2,5 мкм. Такие стекла перспективны для создания длинных волоконно-оптических линий связи нового поколения, однако теоретический предел прозрачности пока не достигнут.

7.6. СИТАЛЛЫ

Ситаллы — это стеклокристаллические материалы, получаемые путем стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. Недостатком этих стекол считают возможные процессы локальной кристаллизации — расстекловывание, что приводит к появлению неоднородностей и ухудшению свойств стеклянных изделий. Если в состав стекол, склонных к кристаллизации, ввести одну или несколько добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации, то удается стимулировать процесс кристаллизации стекла равномерно по всему объему изделия и получить материал с однородной микрокристаллической структурой.

Технология получения ситаллов включает в себя несколько операций. Сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, которые используют для формовки обычных стекол. Затем отформованное изделие подвергается чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500...700 °С и 900...1 100 °С. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй — развитие кристаллических фаз. Во избежание деформации или расплавления изделий температура на первой стадии термообработки не должна превышать температуру стеклования отформованного изделия. Длительность и температура второго этапа кристаллизации обусловливают размеры кристаллических зерен.

Свойства ситаллов определяются природой оксидов, образующих кристаллическую и стекловидную фазы, а также количественным соотношением объемов этих фаз. Содержание кристаллической фазы может составлять от 25 до 95 %, а размеры оптимально развитых кристаллитов должны находиться в пределах 0,05...1 мкм. Усадка изделий при кристаллизации обычно не превышает 1...2 %.

Таким образом, ситаллы отличаются от стекол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики — значительно меньшим размером кристаллических зерен и отсутствием пористости. Благодаря мелкозернистой кристаллической струк-

туре ситаллы обладают высокой механической прочностью (прочность на изгиб и растяжение в несколько раз больше, чем у щелочных силикатных стекол), высокой твердостью и устойчивостью к истиранию.

Кристаллизация стекла может быть обусловлена фотохимическими и каталитическими процессами. В первом случае центрами кристаллизации служат мельчайшие частички металлов (серебра, золота, меди, алюминия и др.), выделяющиеся из соответствующих оксидов, входящих в состав стекла, под влиянием облучения с последующей термообработкой для проявления изображения. Для инициирования фотохимической реакции обычно используют ультрафиолетовое излучение. При термообработке происходит образование и рост кристаллитов вокруг металлических частиц. Одновременно при проявлении материал приобретает определенную окраску. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют *фотоситаллами.*

Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определенные участки, то можно вызвать локальную кристаллизацию в заданном объеме. Закристаллизованные участки значительно легче растворяются в плавиковой кислоте, нежели примыкающие к ним стеклообразные области. Это позволяет травлением получать в изделиях отверстия, выемки и т. п.

Технология изготовления ситаллов упрощается, если в качестве катализаторов кристаллизации использовать соединения, ограниченно растворимые в стекломассе или легко кристаллизующиеся из расплава. К числу таких соединений относятся TiO_2, P_2O_5, B_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, ZrO_2, SnO_2, FeS, а также фториды и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. При каталитической кристаллизации необходимость в предварительном облучении отпадает. Получаемые при этом стеклокристаллические материалы называются *термоситаллами.*

По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы белого и от светло-бежевого до коричневого цветов. Они могут иметь как большой, так и очень незначительный температурный коэффициент линейного расширения, являются водоустойчивыми и газонепроницаемыми материалами, характеризуются достаточно высокой теплопроводностью и удовлетворительными электрическими свойствами. Сведения о них систематизированы в Приложении 3.

Ситаллы с малыми значениями α_l отличаются высокой нагревостойкостью. Механическая прочность их мало изменяется при нагревании до температуры 700...800 °С. Диэлектрические потери в ситаллах во многом определяются свойствами остаточной стекловидной фазы.

Ситаллы на основе системы $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ прозрачны в оптическом диапазоне спектра, а ситаллы типа $CdO—In_2O_3—SiO_2$

обладают повышенной стойкостью к радиации, активно поглощают нейтроны. Недостатком многих ситаллов является относительно невысокая химическая стойкость, что связано с неоднородностью структуры и наличием оксидов щелочных металлов.

Путем изменения состава исходного стекла ситаллам удается придавать самые разнообразные свойства. Поэтому области их применения весьма многообразны: от конструкционных и строительных объектов (например, конусы обтекателей ракет или трубы для газотурбинных двигателей) до микродеталей радиоэлектроники. Ситаллы, применяемые в электронике, по техническому назначению подразделяются на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используются в качестве подложек тонкопленочных и гибридных интегральных схем, панелей печатных плат, высоковольтных изоляторов, подложек дискретных пассивных элементов (например, тонкопленочных резисторов), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий из ситаллов.

Достоинством ситалловых конденсаторов является повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

7.7. КЕРАМИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Общие сведения. Под *керамикой* понимают большую группу материалов с разнообразными свойствами, объединенных общностью технологического цикла.

Слово «керамика» произошло от греческого «керамос», что значит «горшечная глина». Раньше все материалы, содержащие глину, называли керамическими. В настоящее время под словом «керамика» понимают не только глиносодержащие, но и другие неорганические материалы, обладающие сходными свойствами. При изготовлении изделий из них требуется высокотемпературный обжиг.

Достоинствами керамических диэлектриков являются высокая нагревостойкость, малая гигроскопичность, достаточно высокая механическая прочность, хорошие электрические свойства и богатые возможности управления ими путем изменения состава исходной шихты.

При массовом производстве керамических изделий основные операции технологического процесса могут быть полностью автоматизированы. Важными факторами являются доступность и дешевизна исходного сырья и отсутствие ограничений на изготовление изделий необходимых размеров и форм.

В общем случае керамический материал состоит из нескольких фаз. Основными фазами являются кристаллическая и стекловид-

ная. *Кристаллическую фазу* образуют различные химические соединения (чаще всего оксидные) или твердые растворы этих соединений. Основные свойства керамики — диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая проводимость, механическая прочность, теплопроводность — во многом зависят от особенностей кристаллической фазы. В структуре некоторых видов керамики может содержаться не одна, а сразу несколько кристаллических фаз. Изменяя объемное соотношение между ними, можно в широких пределах управлять свойствами материала.

Стекловидная фаза представляет собой прослойки стекла, связывающего кристаллическую фазу. Технологические свойства керамики — температура спекания, степень пластичности керамической массы при формовании — в значительной мере определяются количеством стекловидной фазы. От ее содержания зависят также плотность, степень пористости и гигроскопичность материала. Некоторые виды радиокерамики вообще не содержат стекловидной фазы.

Наличие *газовой фазы* (газы в закрытых порах) обусловлено способом обработки массы и приводит к снижению механической и электрической прочности керамических изделий, а также вызывает диэлектрические потери при повышенных напряженностях поля вследствие ионизации газовых включений.

При изготовлении радиокерамики в качестве основных кристаллообразующих компонентов наряду с природными минералами, такими как кварц, глинозем, тальк, широко используют специально получаемые оксиды и карбонаты различных металлов. Для получения керамики с особыми свойствами в качестве основы используют тугоплавкие бескислородные соединения. К их числу относятся нитриды, бориды, силициды и карбиды различных металлов.

Особенности технологического цикла. Выбор метода изготовления керамического изделия зависит от свойств применяемого материала, особенностей конструкции изделия и массовости заказа. Однако любая технологическая схема керамического производства в качестве обязательных включает в себя следующие операции:

- тонкое измельчение и тщательное смешивание исходных компонентов;
- пластификация массы и образование формовочного полуфабриката;
- формование заготовок из пластифицированной массы;
- спекание изделий (высокотемпературный обжиг).

Измельчение и смешивание сырьевых компонентов производят в ротационных шаровых и вибрационных мельницах. В производстве радиокерамики применяют тонкодисперсные по-

рошки с размером частиц порядка 1 мкм. Характеристики порошков оказывают существенное влияние на последующие стадии технологического цикла.

Мельница тонкого помола представляет собой стальной барабан, футерованный изнутри износостойкой керамикой (обычно глиноземистой) или износостойкой резиной. В качестве мелющих тел используются керамические или стальные шары различного диаметра (чаще всего 5...8 мм). Мелющие тела приводятся в движение относительно друг друга путем вращения или вибрации цилиндрического барабана. Измельчение шихты происходит в результате ударного воздействия шаров, раскалывания частиц или истирания массы между шарами.

Помол может быть «сухим» или «мокрым», т.е. с использованием водной среды. Более тонкое измельчение достигается при «мокром» помоле. Интенсивность измельчения повышается, если в водную среду вводят поверхностно-активные вещества. Последние препятствуют слипанию частиц, способствуют развитию трещин, т.е. оказывают расклинивающее действие на частицы. Процесс помола очень энергоемок, длительность его может составлять десятки часов.

Пластификация требуется для дальнейшего формования изделий. Для этого полученный тонкодисперсный порошок пластифицируют путем введения органических добавок, называемых пластификаторами. Их подразделяют на водорастворимые и расплавляемые. Наиболее часто используют поливиниловый спирт $[-C_2H_3OH-]_n$ и парафин.

Формование изделий осуществляется методами прессования, пластической протяжки (выдавливанием) через мундштук, горячим литьем под давлением, а также путем розлива жидкого шликера (формовочной суспензии) на движущуюся подложку (при получении пленок). Крупногабаритные изделия сложной конфигурации формуют путем литья водной суспензии в гипсовые формы, которые разбирают при извлечении заготовок.

Спекание (обжиг) изделий является наиболее ответственной технологической операцией, которую проводят в муфельных или туннельных электрических печах при температурах 1 300 °С и выше. Туннельные печи представляют собой конвейерные агрегаты непрерывного действия. В зависимости от состава материала спекание может производиться не только в окислительной, но и в нейтральной и даже в восстановительной атмосфере.

При спекании происходит выжигание пластификатора, завершаются химические реакции между компонентами. В результате слияния частиц фиксируется форма изделия, материал приобретает необходимую механическую прочность и заданные физические и электрические свойства. Спекание происходит за счет процессов вязкого пластического течения материала при высоких тем-

пературах, объемной и поверхностной диффузии частиц, переноса вещества через газовую фазу. Движущей силой спекания является уменьшение поверхностной энергии дисперсной системы. Поэтому скорость спекания возрастает при уменьшении размеров частиц. Спекание ускоряется также при наличии жидкой фазы, которая играет роль смазки, увеличивающей подвижность частиц. Жидкая фаза образуется либо при расплавлении легкоплавкого компонента, специально вводимого в шихту, либо в результате взаимодействия между исходными компонентами, сопровождающегося формированием эвтектического расплава.

Особенно высокая интенсивность спекания достигается в том случае, когда на спекаемый объект одновременно действует высокое внешнее давление. Такой метод изготовления керамических изделий получил название *горячего прессования*. Этим методом из порошковой композиции можно синтезировать материал плотностью, близкой к теоретической, т.е. практически без пористости. При этом в случае горячего прессования температура спекания, как правило, выбирается более низкой, чем при традиционных режимах спекания.

В процессе обжига вследствие испарения влаги, выгорания пластификатора и уплотнения материала происходит усадка изделий, т.е. уменьшение их размеров. В зависимости от состава шихты, количества пластификатора и режима обжига усадка изменяется в широких пределах и может превышать 20 %. Принимая во внимание это обстоятельство, необходимо при формовке заготовок давать им завышенные размеры. Заранее оценить усадку довольно трудно, поэтому допуски на размеры керамических изделий, особенно крупногабаритных, сравнительно велики (до 5 % от линейного размера).

В некоторых случаях керамические изделия (особенно фарфоровые) подвергают глазурованию, т.е. покрывают тонким слоем глазури толщиной 0,1 ... 0,3 мм. Глазурь по составу близка к стеклу, которое расплавляется при обжиге и, обволакивая изделие, формирует на нем глянцевую защитную поверхность. Нанесение глазури не только улучшает внешний вид изоляторов, но и повышает их механическую прочность, препятствует проникновению влаги в поры, способствует самоочищению поверхности изоляторов от атмосферных загрязнений в процессе их эксплуатации, залечиванию мелких трещин. Все это положительно отражается на удельном поверхностном сопротивлении и напряжении поверхностного разряда. Для надежной работы глазурь должна иметь согласованный с керамическим диэлектриком температурный коэффициент линейного расширения. Путем введения в шихту оксидов различных металлов глазурям придают желаемую окраску.

Классификация и свойства керамических материалов. Керамические материалы, относящиеся к диэлектрикам, по техническо-

му назначению можно подразделить на установочные и конденсаторные.

Установочную керамику применяют для изготовления разного рода изоляторов и конструкционных деталей: опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек гибридных ИС, микромодулей, корпусов интегральных микросхем, ламповых панелей, внутриламповых изоляторов, деталей СВЧ-приборов, корпусов резисторов, каркасов катушек индуктивности, оснований электрических печей и др.

По электрическим свойствам установочную керамику подразделяют на низкочастотную и высокочастотную. Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространен *изоляторный фарфор*. Сырьем для его изготовления служат специальные сорта глины, кварцевый песок и щелочной полевой шпат. При обжиге глина теряет кристаллизационную воду и, взаимодействуя с кварцем, образует основную кристаллическую фазу — муллит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Промежутки между кристаллическими зернами заполняются стекловидной фазой, возникающей после расплавления полевого шпата. Наличие стеклофазы обусловливает низкую пористость и высокую плотность фарфора, его водонепроницаемость, достаточно высокую электрическую и механическую прочность. Однако из-за большого содержания щелочных оксидов в стеклофазе материал обладает значительными диэлектрическими потерями ($tg\delta \approx 10^{-2}$ на частоте 50 Гц), что затрудняет его использование на высоких частотах. Из фарфора в широком ассортименте изготовляют низковольтные и высоковольтные изоляторы массового спроса, в частности подвесные изоляторы для линий электропередачи.

Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает *радиофарфор*. Улучшение его электрических свойств по сравнению с изоляторным фарфором достигается путем введения в состав исходной шихты оксида бария, резко снижающего диэлектрические потери и проводимость стекловидной фазы. На рис. 7.16 показаны две зависимости удельного объемного сопротивления от температуры, из которых следует, что по изоляционным свойствам радиофарфор превосходит обычный электротехнический фарфор примерно на два порядка величины удельного сопротивления.

В связи с высоким содержанием глины (до 40 %) радиофарфор отличается большой пластичностью массы, что позволяет изготавливать из него как мелкие, так и крупногабаритные изделия.

Дальнейшим усовершенствованием радиофарфора является *ультрафарфор*, относящийся к группе материалов с высоким содержанием глинозема (более 80 %). Глинозем, или оксид алюминия, существует в виде низкотемпературной γ- или высокотемпе-

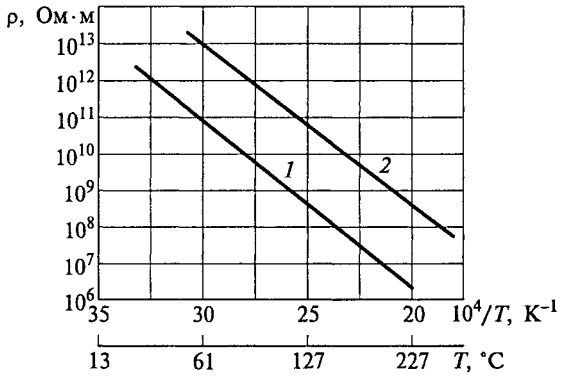


Рис. 7.16. Зависимость удельного объемного сопротивления керамических диэлектриков от температуры:

1 — изоляторный фарфор; *2* — радиофарфор

ратурной α-модификации. Лучшими свойствами обладает α-Al_2O_3 (корунд).

Ультрафарфор является высокочастотным диэлектриком, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными для промышленного производства технологическими параметрами. Такое сочетание свойств во многом объясняется наличием в нем бариевого стекла, которое, с одной стороны, способствует улучшению электрических свойств материала, а с другой — ускоряет спекание, образуя жидкую фазу в процессе обжига. В результате удается получить плотную керамику при сравнительно невысоких температурах спекания (1 360... 1 370 °С).

В качестве установочного материала большое распространение получил ультрафарфор УФ-46, отличающийся простотой технологии и высокой пластичностью массы.

Материал УФ-53 при достаточно хорошей пластичности обладает более высокими по сравнению с УФ-46 электрическими свойствами (рис. 7.17) и механической прочностью и предназначается для установочных деталей и конденсаторов, к которым предъявляются повышенные требования по надежности. Последующие разработки керамики типа ультрафарфор обладают еще более благоприятным комплексом электрических и физико-механических свойств.

Корундовая керамика с содержанием глинозема 95... 99 % получила название *алюминоксида.* Этот материал отличается низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот и при повышенных температурах (см. рис. 7.17) обладает весьма высокой нагревостойкостью (до 1 600 °С), а также большой механической

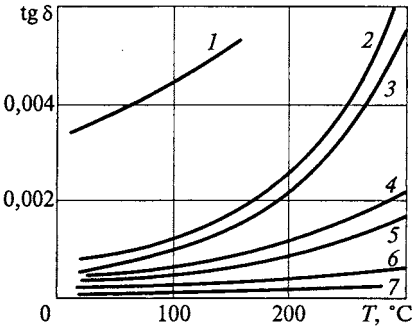


Рис. 7.17. Температурные зависимости tgδ плотной установочной керамики на частоте $f = 1$ МГц:

1 — радиофарфор; *2* — ультрафарфор УФ-46; *3* — стеатит; *4* — шпинелевая керамика; *5* — ультрафарфор УФ-53; *6* — цельзиановая керамика; *7* — алюминоксид

прочностью и хорошей теплопроводностью. Удельная теплопроводность алюминоксида в 10—20 раз выше, чем у изоляторного фарфора. Однако он имеет неблагоприятные технологические характеристики, обладает большой абразивностью, непластичен, отличается высокой температурой спекания (до 1 750 °С). Высокая абразивность затрудняет механическую обработку сырых заготовок и шлифование обожженных деталей.

Керамика из алюминоксида используется в качестве вакуумплотных изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов, подложек гибридных интегральных схем, из нее изготовляют корпуса интегральных микросхем и СВЧ-приборов, а также внутриламповые изоляторы с пористой структурой. Пористая керамика выгодна тем, что при конденсации металлического геттера, используемого для получения высокого вакуума, а также при осаждении паров бария и тория, образующихся при работе катодов электронных ламп, на поверхности керамических внутриламповых изоляторов не возникает сплошной токопроводящей пленки. Кроме того, пористая керамика легко выдерживает значительные перепады температур, которые неизбежны при изготовлении электровакуумного прибора.

Разновидностью алюминоксида является *поликор*, обладающий особо плотной мелкозернистой структурой (его плотность близка к рентгеновской плотности α-Al_2O_3). Кроме корунда в состав поликора входят небольшие модифицирующие добавки MgO (0,3 % по массе).

Такой состав предопределяет высокую температуру спекания (1 800... 1 900 °С). В отличие от обычной корундовой керамики поликор прозрачен. Поэтому его применяют для изготовления колб

некоторых специальных источников света и высокотемпературных оптических окон. Благодаря высокой плотности поликора можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности. Поэтому поликор является ценным материалом для осаждения пленочных пассивных элементов гибридных интегральных микросхем.

Существенным преимуществом керамических подложек по сравнению со стеклянными и ситалловыми является их высокая теплопроводность. Скорость отвода тепла от тонкопленочных элементов во многом определяет допустимые значения рассеиваемой в них электрической мощности. Среди неметаллических материалов наиболее высокой теплопроводностью (200...250 Вт/(м · К)) обладает оксид бериллия. Керамика на основе оксида бериллия (95...99 % BeO) получила название *брокерита*. Ее теплопроводность в 200—250 раз превышает теплопроводность стекол и стеклокристаллических материалов. К тому же она имеет высокие электрические параметры: $\rho = 10^{16}$ Ом · м; $\mathrm{tg}\delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоте 1 МГц). Металлизация изделий из брокерита обеспечивает получение вакуумных спаев керамики с медью и коваром.

Помимо подложек для интегральных микросхем брокеритовую керамику применяют в особо мощных СВЧ-приборах. Недостатком этого материала является токсичность порошкообразного BeO, что требует соблюдения строгих мер техники безопасности на всех этапах технологического цикла изготовления керамических изделий.

Низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот обладает также цельзиановая, стеатитовая и форстеритовая керамика. В состав *цельзиановой керамики* входят предварительно синтезированные соединения $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, называемое *цельзианом*, углекислый барий $BaCO_3$ и каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, которые при обжиге изделий образуют дополнительно кристаллическую фазу цельзиана и высокобариевое алюмосиликатное стекло.

Характерными особенностями цельзиановой керамики являются очень низкий температурный коэффициент линейного расширения ($2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}), незначительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ($6 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}) и повышенная по сравнению с другими материалами электрическая прочность (до 45 МВ/м). В нормальных условиях преобладает электронная электропроводность, ионная составляющая электропроводности становится заметной лишь при температурах свыше 600 °С.

Цельзиановую керамику используют для изготовления каркасов высокостабильных индуктивных катушек, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности. Недостатком цельзиановой керамики является сравнительно небольшая механическая прочность.

Стеатитовую керамику получают на основе природного минерала — талька $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, который отличается высокой

пластичностью. Основной кристаллической фазой, образующейся при обжиге заготовок, является клиноэнстатит $MgO \cdot SiO_2$. Преимуществами стеатитовой керамики являются ее малая абразивность и незначительная усадка при обжиге (1,0... 1,5 %). Поэтому из нее можно изготовлять мелкие детали с повышенной точностью в размерах. Стеатит применяют в качестве высокочастотных проходных изоляторов, опорных плат, изолирующих колец, деталей корпусов полупроводниковых приборов, а также в виде пористой вакуумной керамики для внутриламповых изоляторов.

Недостатками стеатита являются невысокая стойкость к резким перепадам температуры и очень узкий температурный интервал спекания (1 330... 1 350 °С). При низкой температуре обжига изделие получается пористым с пониженной механической прочностью. При превышении оптимальной температуры спекания наблюдается резкое возрастание количества жидкой фазы в черепке, сопровождаемое снижением ее вязкости. В результате спекаемое изделие деформируется в процессе обжига.

Форстеритовую керамику $2MgO \cdot SiO_2$ применяют для изготовления изоляторов вакуумных и полупроводниковых приборов, когда требуется вакуумплотный согласованный спай с металлом, обладающим повышенным температурным коэффициентом линейного расширения, например с медью. Вместе с тем из-за повышенного значения α_l форстеритовая керамика характеризуется недостаточной стойкостью к термоударам. Поэтому иногда ее изготовляют пористой для использования в электровакуумных приборах.

Некоторые сведения об электрических свойствах установочной керамики систематизированы в Приложении 3.

Особую группу материалов образуют установочные керамические диэлектрики с высокой нагревостойкостью. Такая керамика предназначена для использования в экстремальных условиях. Ее получают по обычной порошковой технологии из тугоплавких оксидов без добавления глинистых компонентов и минерализующих добавок. К числу наиболее тугоплавких оксидов (с температурой плавления 2 500... 3 000 °С) причисляют соединения ThO_2, BeO, UO_2, CeO_2, MgO, CaO, Al_2O_3. Как правило, тугоплавкая керамика обладает высокими электроизоляционными, механическими и теплофизическими свойствами. Она применяется, например, для футеровок камер сгорания, элементов ядерного реактора, магнитогидродинамических генераторов, изоляторов свечей зажигания авиационных двигателей и т. п. В сухом воздухе и в кислых средах керамика из чистых оксидов сохраняет стойкость почти до температуры плавления.

Тугоплавкие керамические диэлектрики могут быть синтезированы и на бескислородной основе. В качестве базовых соединений в этом случае используют карбид кремния SiC, а также нит-

риды алюминия AlN и бора BN. Все эти соединения имеют температуру плавления выше 3 000 °С, а керамика на их основе характеризуется не только высокой нагревостойкостью, но обладает также высокой устойчивостью к химически агрессивным средам, высокой твердостью и износоустойчивостью, стойкостью к термоударам. Керамика из карбида кремния по удельной теплопроводности превосходит алюминоксид и даже брокерит и лишь немного уступает меди. Нитридная керамика благодаря химической устойчивости широко применяется в технологии чистых веществ в качестве тигельного материала.

Конденсаторная керамика позволяет создавать емкостные элементы, выделяющиеся простотой конструкции, низкой стоимостью, высокой надежностью и работоспособностью в самых жестких условиях эксплуатации. Керамические конденсаторы позволяют перекрыть диапазон емкостей от долей пикофарада до сотен микрофарадов. На их долю в мировом производстве всех конденсаторов приходится свыше 60 %.

Подобно установочной керамике, конденсаторные керамические диэлектрики подразделяются на высокочастотные и низкочастотные материалы. К первой группе относят диэлектрики, у которых $\varepsilon = 10...260$, а значение $\mathrm{tg}\delta$ на частоте 1 МГц не превышает 0,0006. Для обеспечения температурной стабильности емкости желательно, чтобы конденсаторный материал обладал небольшим температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости α_ε. Высокочастотные конденсаторы предназначены прежде всего для использования в резонансных контурах, когда малые потери и температурная стабильность емкости играют определяющую роль.

Низкочастотные материалы характеризуются гораздо более высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon > 900$), но и существенно более высокими диэлектрическими потерями; для них на частоте 1 000 Гц $\mathrm{tg}\delta = 0,002...0,025$. На их основе создают конденсаторы, предназначенные для использования в цепях фильтрации, блокировки и развязки, где малые значения $\mathrm{tg}\delta$ и α_ε не имеют первостепенного значения.

Специально для применения в *высокочастотных конденсаторах* были разработаны титанатовые керамические диэлектрики, за которыми впоследствии закрепилось название *тикондов*. Кристаллическая фаза таких диэлектриков формируется на основе титаносодержащих оксидных химических соединений — рутила TiO_2, перовскита $CaTiO_3$, титаната стронция $SrTiO_3$, тетратитаната бария $BaO \cdot 4TiO_2$, титаната циркония $ZrTiO_4$ и др. Среди материалов этой группы наиболее широкое применение нашли керамические диэлектрики промышленных марок Т-80 и Т-150 (цифра указывает значение ε в нормальных условиях).

Керамика Т-80 представляет собой практически чистый рутил с небольшими минерализующими добавками диоксида циркония,

образующего твердый раствор с TiO_2. Минерализующие добавки вводятся для понижения температуры спекания и повышения пластичности формовочной массы. Важными достоинствами рутиловой керамики являются ее низкая стоимость и высокая технологичность. Спекание такой керамики осуществляется практически без образования стеклофазы, что предопределяет низкие диэлектрические потери. Один из существенных недостатков диэлектриков на основе TiO_2 связан с относительно низкой устойчивостью материала к электрохимическому старению при длительной выдержке под постоянным напряжением. Развивающиеся под действием электрического поля восстановительные процессы в прикатодной области ограничивают верхний предел рабочих температур значением 85 °С, а также снижают долговременную электрическую прочность до уровня порядка 10 МВ/м. Длительность процесса старения, а соответственно, и срок службы материала при заданной температуре зависят от напряженности поля, а при фиксированной напряженности поля сокращаются с повышением температуры.

Отмеченный недостаток характерен для всей титанатовой керамики, в том числе для керамики Т-150, формируемой на основе $CaTiO_3$ с малыми добавками ZrO_2. Кроме того, для всех материалов с большим содержанием рутила, а также титанатов кальция или стронция свойственно большое отрицательное значение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (от $-800 \cdot 10^{-6}$ до $-3\,000 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}). Поэтому такие материалы используются лишь в тех высокочастотных конденсаторах, к которым не предъявляются требования температурной стабильности емкости.

В отличие от тикондов цирконаты, станнаты и алюминаты, как правило, имеют положительный α_ε, но существенно уступают им по величине диэлектрической проницаемости. Синтезируя твердые растворы на основе соединений, характеризуемых различными по знаку значениями α_ε, можно получить керамику с термостабильными поляризационными свойствами. Такие керамические диэлектрики с малым значением α_ε получили название термокомпенсированных тикондов. Их применяют для изготовления высокочастотных термостабильных конденсаторов. Существенно подчеркнуть, что температурная стабильность достигается ценой уменьшения диэлектрической проницаемости тикондов, являющихся компонентами формируемых твердых растворов.

Принцип термокомпенсации может быть реализован в системах $TiO_2 - ZrO_2$, $CaTiO_3 - CaZrO_3$, $CaTiO_3 - CaSnO_3$, $LaAlO_3 - CaTiO_3$, $BaTi_4O_9 - TiO_2$ и др. В качестве примера на рис. 7.18 показано изменение электрических свойств от состава твердого раствора в системе $LaAlO_3 - CaTiO_3$. Как и в других подобных системах твердых растворов, в рассматриваемом случае наблюдается монотонное изменение ε и α_ε. Тем не менее концентрационное

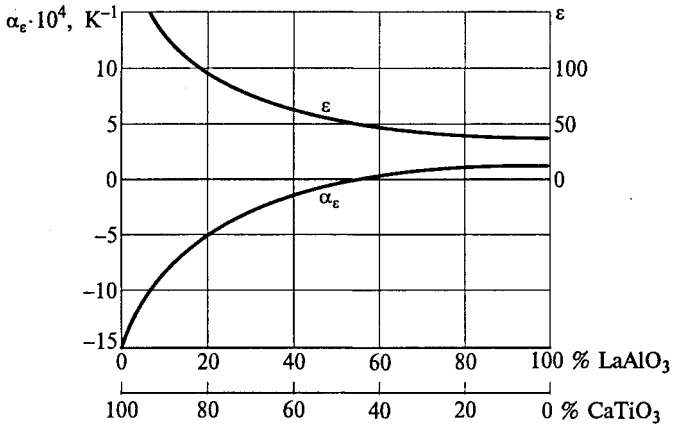


Рис. 7.18. Зависимость диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента от состава твердого раствора системы $CaTiO_3$—$LaAlO_3$

изменение этих параметров не удается описать какими-либо определенными математическими функциями, универсальными для всех систем. Незначительное содержание титанатов в термокомпенсированной керамике обеспечивает ей более высокую устойчивость к электрохимическому старению, что позволяет расширить верхний предел рабочих температур керамических конденсаторов до 300 °С и более.

Термостабильная керамика с пониженными температурами спекания (1 100... 1 150 °С) может быть изготовлена на основе полититанатов бария, среди которых наиболее перспективны для применения в высокочастотных конденсаторах соединения $BaTi_4O_9$ и $Ba_2Ti_9O_{20}$. Уникальным сочетанием свойств обладают керамические диэлектрики, у которых кристаллическую фазу формируют барийлантаноидные тетратитанаты. Состав таких соединений выражают общей формулой $BaTi_4O_9 \cdot Me_2O_3$, где под символом Me понимают редкоземельный элемент цериевой подгруппы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu). Оптимизируя состав исходной шихты, удается добиться не только пониженной температуры спекания (порядка 1 000... 1 100 °С), но и получить конденсаторный материал, сочетающий малое (близкое к нулю) значение α_ε с повышенной диэлектрической проницаемостью (на уровне 70... 90).

Следует отметить, что в ряде случаев для изготовления высокочастотных конденсаторов малой емкости, в особенности высоковольтных и подстроечных, применяются некоторые виды установочной керамики — цельзиановую, ультрафарфор, стеатит.

Основу *низкочастотной конденсаторной керамики* составляют титанат бария и твердые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами. Благодаря присущей сегнетоэлектрикам доменной поля-

ризации *конденсаторная сегнетокерамика* обладает весьма высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 900 ... 20\,000$), которая однако не отличается температурной стабильностью и зависит к тому же от частоты и напряженности электрического поля. Сегнетокерамику применяют для получения конденсаторов с большой удельной емкостью. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков достигает своего максимального значения при характеристической температуре, называемой *точкой Кюри*. Изменяя состав исходной шихты, добиваются такого соотношения между концентрациями компонентов в твердом растворе, чтобы точка Кюри примерно соответствовала температуре эксплуатации конденсатора.

Более подробно свойства сегнетокерамики рассмотрены в гл. 8.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные функции, выполняемые пассивными диэлектриками в электронной аппаратуре. Что понимают под активными диэлектриками?

2. Какие вещества называют полимерами? Чем отличается реакция полимеризации от реакции поликонденсации? Приведите пример веществ, получаемых по реакции того и другого типа.

3. Объясните различие свойств линейных и пространственных полимеров. Приведите примеры таких материалов. Какими особенностями химических связей можно объяснить гибкость линейных полимеров?

4. Опишите строение аморфно-кристаллических полимеров. Чем обусловлена низкая механическая прочность таких материалов? Дайте определения характеристическим температурам стеклования и текучести. Чем отличается переход полимера в состояние текучести от фазового перехода твердое тело — жидкость?

5. Объясните взаимосвязь между симметрией в строении мономерных звеньев молекулярной цепи и электрическими свойствами полимеров.

6. Раскройте природу дипольно-сегментальных и дипольно-групповых диэлектрических потерь в полимерах. В каких диэлектриках и в каком температурном диапазоне проявляются эти потери?

7. Как отражается пластификация полимера на температурной зависимости диэлектрических потерь в нем?

8. Укажите различия в свойствах полиэтилена низкого и высокого давлений.

9. Почему полистирол проявляет неполярные свойства несмотря на отсутствие симметрии в строении мономерных звеньев?

10. Почему кремнийорганические полимеры обладают более высокой стойкостью к окислению и более высокой термостойкостью по сравнению с полимерами на основе углеводородов?

11. Объясните природу высокой нагревостойкости и химической инертности политетрафторэтилена. Каким образом изготовляют изделия из этого материала? Какой из двух диэлектриков: политетрафторэтилен или по-

лиэтилентерефталат — применяется для изготовления термостабильных высокочастотных конденсаторов? Мотивируйте свой выбор.

12. Что понимают под деструкцией полимеров? Какой вид деструкции наиболее распространен? Назовите другие возможные виды деструкции.

13. Какие вещества используются в качестве связующих компонентов при производстве изделий из композиционных пластмасс? По какой технологии производят эти изделия?

14. К какому классу диэлектриков (по виду поляризации) относят слоистые пластики? Можно ли эти материалы использовать в диапазоне радиочастот? Какой из слоистых пластиков является наилучшим материалом для изготовления оснований печатных плат?

15. Какие вещества легко образуют стеклообразное состояние? В чем проявляется термодинамическая неустойчивость этого состояния?

16. Охарактеризуйте наиболее выдающиеся особенности свойств кварцевого стекла? Как эти особенности используются в технических целях? Объясните причину исключительно высокой стойкости кварцевого стекла к тепловым перепадам.

17. Объясните влияние добавок щелочных оксидов на электрические свойства и технологические характеристики силикатных стекол.

18. Как подразделяются и маркируются электровакуумные стекла? Какими особыми свойствами обладает молибденовое стекло и какие основные компоненты входят в его состав?

19. Какими преимуществами перед монокристаллами обладают активированные стекла при их использовании в качестве лазерного материала? От чего зависят спектр и мощность излучения таких лазеров?

20. Охарактеризуйте структуру оптического световода. Назовите основные факторы, ограничивающие светопропускание кварцевых волокон. Охарактеризуйте возможности использования для дальней оптической связи светоизолированных волокон на основе кварцевых и фторидных стекол.

21. В чем сходство и отличие между стеклом и ситаллом? Какова технология изготовления ситаллов и для каких целей они применяются? Какие вещества используются в качестве каталитических добавок при получении термоситаллов?

22. Охарактеризуйте основные операции технологического цикла при изготовлении керамических диэлектриков. Каковы достоинства керамического производства?

23. Каковы области применения высокочасточной установочной керамики? Какой из высокочастотных керамических диэлектриков обладает наименьшей абразивностью? Какими другими достоинства обладает этот материал?

24. Какие безоксидные керамические материалы используются в устройствах экстремальной электроники? Назовите керамический материал, который имеет самую высокую теплопроводность.

25. На каких принципах основано создание термостабильной конденсаторной керамики? Какие системы оксидных материалов позволяют реализовать этот принцип?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Основные физические свойства чистых металлов (при $T = 300$ К)

Металл	Тип структуры	Период решетки, нм		Плотность, Мг/м^3	Температура плавления, °С	Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha_l \cdot 10^6$, К$^{-1}$	Удельное сопротивление, $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_\rho \cdot 10^3$, К$^{-1}$	Работа выхода электронов, эВ	Абсолютная удельная термо-ЭДС, мкВ/К	Магнитное состояние
		a	*c*									
Алюминий	Г.ц.к.	0,404	-	2,71	660	218	21,0	2,65	4,1	4,25	–1,3	П
Ванадий	О.ц.к.	0,303	-	6,11	1 919	31	8,3	22,6	3,6	4,12	+0,9	П
Висмут	Ромбоэдр.	0,474	$\alpha = 57°41'$	9,80	271	8,4	13,4	1,07	4,2	4,4	–75,0	Д
Вольфрам	О.ц.к.	0,316	—	19,25	3 420	154	5,5	5,6	5,0	4,54	+2,0	П
Галлий	Ромбич.	0,453*	0,766	5,91	29,8	29,3	18	40,1	3,9	3,96	—	Д
Железо	О.ц.к.	0,286	—	7,87	1 539	74	11,7	9,7	6,6	4,31	+16,6	Ф769
Золото	Г.ц.к.	0,407	—	19,32	1 046	311	14,2	2,25	3,9	4,3	+1,5	Д
Индий	Тетраг.	0,458	0,494	7,31	156,8	85	33	8,4	4,9	3,8	—	Д
Иридий	Г.ц.к.	0,384	0,495	22,65	2 447	146	6,5	5,4	4,1	4,7	+1,0	П

Кадмий	Гекс.	0,296	0,563	8,65	321	97,6	29	7,6	4,0	4,1	+2,1	Д
Кобальт	Гекс.	0,251	0,409	8,84	1 494	70,9	13,4	4,3	6,0	4,4	20,1	Ф1131
Магний	Гекс.	0,321	0,530	1,74	651	167	26	4,5	2,6	3,64	+4,5	П
Медь	Г.ц.к.	0,361	—	8,93	1 084	406	16,6	1,68	4,3	4,4	+1,5	Д
Молибден	О.ц.к.	0,315	—	10,22	2 620	147	6,0	5,2	4,3	4,3	+6,3	П
Натрий	О.ц.к.	0,428	—	1,01	98	132	72	4,3	5,5	2,35	–8,7	П
Никель	Г.ц.к.	0,352	—	8,91	1 455	88,5	13,5	6,8	6,7	4,50	–19,3	Ф358
Ниобий	О.ц.к.	0,330	—	8,58	2 469	53,2	7,1	15,0	4,0	3,99	–0,7	П
Олово	Тетраг.	0,583	0,318	7,29	232	65	26,2	11,3	4,5	4,38	–1,1	П
Палладий	Г.ц.к.	0,388	—	12,02	1 554	76,2	12,5	10,2	3,8	4,8	–10,3	П
Платина	Г.ц.к.	0,392	—	21,47	1 772	76	9,0	9,8	3,9	5,32	–5,1	П
Рений	Гекс.	0,276	0,446	21,03	3 190	70	6,6	17,2	3,5	5,0	–7,5	П
Родий	Г.ц.к.	0,380	—	12,42	1 963	152	8,5	3,94	4,6	4,75	+1,6	П
Ртуть	Ромбоэд.	0,346	0,671	13,5×	–39	7,9×	182×	94,7×	0,9×	4,52×	+8,1×	Д
Рубидий	О.ц.к.	0,570	—	1,53	39,5	35,6	90	11,3	4,7	2,13	–8,2	П
Свинец	Г.ц.к.	0,495	—	11,34	327	35,0	28,5	19	4,2	4,0	–1,2	Д
Серебро	Г.ц.к.	0,409	—	10,50	962	453	18,8	1,50	4,1	4,3	+1,5	Д

Металл	Тип структуры	Период решетки, нм		Плотность, Мг/м^3	Температура плавления, °С	Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha_l \cdot 10^6$, К$^{-1}$	Удельное сопротивление, $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_\rho \cdot 10^3$, К$^{-1}$	Работа выхода электронов, эВ	Абсолютная удельная термо-ЭДС, мкВ/К	Магнитное состояние
		a	*c*									
Тантал	О.ц.к.	0,331	—	16,66	2 996	45,2	6,6	12,4	3,2	4,12	–2,5	П
Титан	Гекс.	0,295	0,468	4,51	1 670	22	9,2	47	3,0	3,95	+4,5	П
Торий	Г.ц.к.	0,509	—	11,72	1 750	35,3	11,3	13	3,3	3,36	–3,0	П
Хром	О.ц.к.	0,288	—	7,19	1 890	89	4,4	15	3,0	4,48	+18	А38
Цезий	О.ц.к.	0,614	—	1,90	28,4	18,4	97	18,3	5,0	1,81	+0,2	П
Цинк	Гекс.	0,266	0,495	7,13	419,5	113	39,7	5,45	4,2	4,24	+1,5	Д
Цирконий	Гекс.	0,323	0,515	6,51	1 855	29,5	5,9	41	4,4	4,0	+5,2	П

Примечания: $^\times$ — параметры даны для жидкого состояния; Д — диамагнетик; П — парамагнетик; Ф — ферромагнетик; А — антиферромагнетик, цифра указывает температуру Кюри; г.ц.к. — гранецентрированная кубическая; о.ц.к. — объемно-центрированная кубическая.

* b = 0,452 нм.

Приложение 2

Основные физические параметры полупроводниковых материалов (при $T = 20$ °C)

Полупроводник	Тип кристаллической структуры	Период решетки × 10, нм		Плотность, Мг/м³	Температура плавления, °C	Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha_l \cdot 10^6$, K^{-1}	Структура энергетических зон	Ширина запрещенной зоны, ΔЭ, эВ	Изменение запрещенной зоны, $d(\Delta Э)/dT \times 10^4$, эВ/К	Подвижность, см²/(В·с)		Статическая диэлектрическая проницаемость	Высокочастотная диэлектрическая проницаемость	Показатель преломления при $h\nu = \Delta Э$
		a	*c*								электронов	дырок			
Si	Алмаз	5,4307	—	2,33	1 414	150	2,6	Непрям.	1,12	–2,84	1 500	480	11,9	—	3,44
Ge	Алмаз	5,6575	—	5,327	937	60	5,8	Непрям.	0,67	–3,9	3 900	1 900	16,0	—	4,00
C	Алмаз	3,567	—	3,52	4 300	—	3,2	Непрям.	5,47	—	1 800	1 200	5,7	—	2,42
SiC	Сфалерит	4,3596	—	3,215	2 830	500	3,28	Непрям.	2,39	–5,8	1 000	60	9,72	6,52	2,68
SiC	Гексагон.	3,0809	1,5117	3,216	2 830	500	2,48	Непрям.	3,02	–5,5	360	60	10,0	6,70	2,75
BN	Сфалерит	3,615	—	3,49	3 000	500	3,5	Непрям.	7,5	—	—	—	7,1	4,5	2,1
BN	Гексагон.	2,504	6,661	2,26	2 700	80	—	Прямая	3,85	—	—	—	4,15	3,25	2,2
AlN	Вюрцит	3,111	4,978	3,26	2 400	200	4,8	Прямая	5,88	—	80	14	8,5	4,8	2,2
GaN	Вюрцит	3,189	5,186	6,11	1 700	130	4,4	Прямая	3,40	–6,0	440	30	9,0	5,35	2,3
InN	Вюрцит	3,533	5,693	6,88	1 100	80	3,5	Прямая	1,6	–8,3	50	—	15,0	8,4	2,9

Окончание прил. 2

Полупроводник	Тип кристаллической структуры	Период решетки × 10, нм		Плотность, Мг/м³	Температура плавления, °С	Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha_l \cdot 10^6$, K^{-1}	Структура энергетических зон	Ширина запрещенной зоны, ΔЭ, эВ	Изменение запрещенной зоны, $d(\Delta Э)/dT \times 10^4$, эВ/К	Подвижность, $см^2/(В \cdot с)$		Статическая диэлектрическая проницаемость	Высокочастотная диэлектрическая проницаемость	Показатель преломления при $h\nu = \Delta Э$
		a	*c*								электронов	дырок			
AlP	Сфалерит	5,4636	—	2,37	2 000	90	4,2	Непрям.	2,45	–3,5	80	30	9,9	7,6	3,0
GaP	Сфалерит	5,4509	—	4,13	1 467	110	5,9	Непрям.	2,27	–4,7	190	120	11,1	9,1	3,45
InP	Сфалерит	5,8688	—	4,78	1 070	67	4,6	Прямая	1,351	–2,8	4 600	150	12,4	9,5	3,45
AlAs	Сфалерит	5,6605	—	3,60	1 770	8	5,2	Непрям.	2,168	–4,0	280	-	10,1	8,16	3,5
GaAs	Сфалерит	5,6532	—	5,32	1 238	46	6,4	Прямая	1,424	–4,0	9 500	450	13,1	10,4	3,65
InAs	Сфалерит	6,0584	—	5,67	942	26	5,3	Прямая	0,360	–3,5	33 000	460	14,6	11,8	3,52
AlSb	Сфалерит	6,1355	—	4,28	1 065	56	4,2	Непрям.	1,61	–3,5	200	550	12,0	10,2	3,4
GaSb	Сфалерит	6,0959	—	5,61	712	35	6,2	Прямая	0,726	–3,7	4 000	1 400	15,7	14,4	3,82
InSb	Сфалерит	6,4794	—	5,78	525	18	4,9	Прямая	0,172	–3,0	78 000	750	17,7	15,7	3,96
BeO	Вюрцит	2,69	4,39	3,03	2 550	300	5,2	Прямая	6,0	—	—	—	—	—	1,71
ZnO	Вюрцит	3,253	5,213	5,68	2 300	30	5,4	Прямая	3,43	—	200	180	8,75	3,75	1,96

ZnS	Сфалерит	3,822	6,260	4,09	1 830	16	6,2	Прямая	3,74	–3,8	140	100	9,6	5,4	2,4
ZnS	Вюрцит	5,4102	—	4,10	1 020*	16	6,14	Прямая	3,68	–5,2	280	—	8,3	5,4	2,4
CdS	Сфалерит	4,136	6,714	4,82	1 750	20	5,4	Прямая	2,48	–5,0	300	50	8,8	5,3	2,5
HgS	Сфалерит	5,850	—	7,73	1 480	—	20	Прямая	2,0	—	700	—	31,0	—	—
ZnSe	Вюрцит	5,6687	—	5,26	1 520	19	7,14	Прямая	2,70	–4,5	600	28	8,1	5,4	2,89
CdSe	Сфалерит	4,299	7,011	5,81	1 264	4,5	4,3	Прямая	1,75	–4,6	900	50	9,7	6,2	—
HgSe	Сфалерит	6,084	—	8,25	790	2,0	1,8	Прямая	0,6	—	20 000	—	26,0	—	—
ZnTe	Сфалерит	6,1033	—	5,63	1 295	20	8,3	Прямая	2,28	–4,1	530	30	9,67	7,28	—
CdTe	Сфалерит	6,4834	—	5,86	1 098	6,5	6,2	Прямая	1,51	–4,1	1 200	60	10,2	7,1	—
HgTe	NaCl	6,463	—	8,09	670	2,2	6,8	Прямая	0,02	5,0	25 000	200	48,0	—	3,8
PbS	NaCl	5,936	—	7,61	1 078	144	19,4	Прямая	0,41	4,2	600	700	180	20	4,1
PbSe	NaCl	6,124	—	8,15	1 065	94	19,4	Прямая	0,28	4,0	1 200	1 000	227	24	4,6
PbTe	NaCl	6,462	—	8,16	920	115	19,8	Прямая	0,32	4,3	1 800	900	428	35	5,3
SnTe		6,303	—	6,45	805	—	21	Прямая	0,18	—	—	400	1700	45	—

* Температура фазового перехода.

Основные параметры диэлектрических материалов общего назначения (при $T = 20\,^{\circ}C$)

Материал	Плотность, Мг/м^3	Диэлектрическая проницаемость	Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, $\alpha_\varepsilon \cdot 10^6$, K^{-1}	Удельное объемное сопротивление, Ом · м	Тангенс угла диэлектрических потерь при $f = 1$ МГц	Электрическая прочность, МВ/м	Примечание
Полиэтилен	0,92 ... 0,97	2,2 ... 2,4	–(200 ... 300)	$10^{14} \ldots 10^{15}$	$(2 \ldots 4) \cdot 10^{-4}$	40 ... 150*	Нагревостойкость 90 ... 105 °C
Полипропилен	0,92 ... 0,93	2,0	–(200 ... 300)	$10^{12} \ldots 10^{15}$	$(3 \ldots 5) \cdot 10^{-4}$	30 ... 130*	Нагревостойкость 105 °C
Полистирол	1,05 ... 1,10	2,5 ... 2,6	–(150 ... 200)	$10^{14} \ldots 10^{15}$	$(2 \ldots 3) \cdot 10^{-4}$	20 ... 110*	Нагревостойкость 75 °C
Политетрафторэтилен	2,15 ... 2,2	1,9 ... 2,2	–(150 ... 300)	$10^{14} \ldots 10^{15}$	$(2 \ldots 3) \cdot 10^{-4}$	40 ... 250*	Нагревостойкость 300 °C
Поливинилхлорид	1,2 ... 1,3	3,5 ... 4,5	—	$10^{9} \ldots 10^{13}$	0,01 ... 0,05	20 ... 50	Нагревостойкость 60 ... 80 °C
Полиэтилентерефталат	1,4	3,0 ... 3,5	400 ... 600	$10^{12} \ldots 10^{14}$	$(2 \ldots 20) \cdot 10^{-3}$	20 ... 180*	Прочность при растяжении до 200 МПа
Поликарбонаты	1,17 ... 1,22	3,0 ... 3,2	50 ... 100	$10^{14} \ldots 10^{15}$	$(2 \ldots 60) \cdot 10^{-3}$	30 ... 150*	Холодостойкость ниже –100 °C
Поливинилиденфторид	1,76	6,6	—	10^{12}	0,17	40	Обладает пьезосвойствами

Полиметилметакрилат	1,18 ... 1,19	3,6	—	10^{10} ... 10^{11}	0,01 ... 0,02	15 ... 25	Прочность при изгибе 100 МПа
Полиамиды (капрон)	1,13 ... 1,16	4 ... 6	—	10^{11} ... 10^{12}	0,02 ... 0,1	20 ... 25	Прочность волокон при растяжении до 400 МПа
Полиимиды	1,3 ... 1,5	3,5	—	10^{15} ... 10^{16}	$(0,6 \ldots 2) \cdot 10^{-3}$	30 ... 200*	Кратковременная нагревостойкость до 500 °С
Полиуретаны	1,2	3 ... 4	—	10^{12} ... 10^{13}	0,02 ... 0,03	20 ... 25	Стойкость к окислителям
Фенопласты	1,4 ... 2,0	4 ... 6	—	10^{7} ... 10^{12}	0,01 ... 0,5	5 ... 17	Фенолоформальдегидная связка
Гетинакс	1,3 ... 1,4	6 ... 7	—	10^{8} ... 10^{11}	0,04 ... 0,08	15 ... 30	Вдоль слоев свойства хуже
Стеклотекстолит	1,6 ... 1,8	5,5 ... 6	—	10^{8} ... 10^{11}	0,02 ... 0,04	10 ... 16	Нагревостойкость 180 ... 300 °С
Эпоксидные компаунды	1,2 ... 1,9	4 ... 6,5	—	10^{12} ... 10^{14}	0,01 ... 0,02	20 ... 45	Возможно отверждение при 20 °С
Слюда	2,6 ... 2,8	6 ... 8	10 ... 20	10^{12} ... 10^{14}	$(1 \ldots 6) \cdot 10^{-4}$	100 ... 250*	Вдоль слоев свойства хуже
Кварцевое стекло	2,2	3,8	—	10^{14} ... 10^{15}	$(2 \ldots 3) \cdot 10^{-4}$	40 ... 400*	Низкая теплопроводность
Щелочные силикатные стекла	2,2 ... 3,0	6 ... 11	3 ... 500	10^{6} ... 10^{10}	$(2 \ldots 7) \cdot 10^{-3}$	40 ... 400*	Допускают спай с металлами

Материал	Плотность, Мг/м^3	Диэлектрическая проницаемость	Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, $\alpha_\varepsilon \cdot 10^6$, К$^{-1}$	Удельное объемное сопротивление, Ом · м	Тангенс угла диэлектрических потерь при $f = 1$ МГц	Электрическая прочность, МВ/м	Примечание
Ситаллы	2,4 ... 2,8	5 ... 10	—	$10^8 ... 10^{12}$	$(1 ... 80) \cdot 10^{-3}$	25 ... 85	Прочность при изгибе до 200 МПа
Изоляторный фарфор	2,4 ... 2,7	5 ... 8	—	$10^9 ... 10^{11}$	0,02 ... 0,03	25 ... 30	Щелочные оксиды в стеклофазе
Ультрафарфор	3,2 ... 3,4	8,0 ... 8,5	80 ... 140	$10^{13} ... 10^{15}$	$(1 ... 10) \cdot 10^{-4}$	20 ... 30	Не содержит щелочных добавок
Алюминоксид	3,9	8,5 ... 9,5	100 ... 120	$10^{14} ... 10^{15}$	$10^{14} ... 10^{15}$	25 ... 30	Нагревостойкость до 1 600 °С
Поликор	3,9	9	80 ... 100	10^{16}	$(1 ... 2) \cdot 10^{-4}$	30 ... 45	Оптически прозрачен
Брокерит	—	6 ... 7	40 ... 80	10^{16}	$(2 ... 3) \cdot 10^{-4}$	30 ... 45	Теплопроводность до 250 Вт/(м · К)
Стеатитовая керамика	2,9 ... 3,0	6 ... 8	70 ... 180	$10^{13} ... 10^{15}$	$(6 ... 8) \cdot 10^{-4}$	25 ... 40	Малая усадка при обжиге
Рутиловая керамика	3,8	70 ... 80	$-(700 \pm 100)$	$10^{10} ... 10^{12}$	$(4 ... 5) \cdot 10^{-4}$	10 ... 20	Электрохимическое старение

Перовскитовая керамика	3,8	140...150	$-(1300 \pm 200)$	$10^{11}...10^{13}$	$(3...4) \cdot 10^{-4}$	10...20	Электрохимическое старение
Сегнетокерамика	5...6	до 20000	—	$10^{9}...10^{11}$	0,05...0,3	4...10	Нелинейные свойства

* Верхние пределы электрической прочности указаны для тонких пленок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Обозначения основных величин 5
Введение 9

Глава 1. **Основные сведения о строении веществ** 13

1.1. Классификация материалов 13
1.2. Строение атомов 15
1.3. Основные виды химической связи 21
1.4. Особенности строения твердых тел 31
1.5. Элементы зонной теории твердого тела 40

Глава 2. **Физические процессы и явления в проводниковых материалах** 51

2.1. Общие сведения о проводниках 51
2.2. Физическая природа электропроводности металлов 52
2.3. Температурная зависимость удельного сопротивления металлических проводников 60
2.4. Влияние примесей и других структурных дефектов на удельное сопротивление металлов 65
2.5. Электрические свойства металлических сплавов 70
2.6. Сопротивление проводников на высоких частотах 73
2.7. Сопротивление тонких металлических пленок. Размерные эффекты 76
2.8. Контактные явления и термоэлектродвижущая сила 80
2.9. Эмиссионные свойства металлов 85

Глава 3. **Основные свойства и применение проводниковых материалов** 92

3.1. Классификация проводниковых материалов 92
3.2. Материалы высокой проводимости 93
3.3. Сверхпроводящие металлы и сплавы 99
3.4. Материалы высокотемпературной сверхпроводимости 113
3.5. Сплавы высокого сопротивления и сплавы для термопар 119

3.6. Аморфные металлические сплавы 124
3.7. Фуллерены, фуллериды, графит и другие модификации углерода 131
3.8. Композиционные и оксидные проводящие материалы 142

Глава 4. **Физические процессы и явления в полупроводниковых материалах** 146

4.1. Общие сведения о полупроводниках 146
4.2. Собственные и примесные полупроводники. Основные и неосновные носители заряда 147
4.3. Температурная зависимость концентрации носителей заряда 158
4.4. Механизмы рассеяния и подвижность носителей заряда в полупроводниках 164
4.5. Температурная зависимость удельной проводимости полупроводников 168
4.6. Неравновесные носители заряда и механизмы рекомбинации 171
4.7. Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках 180
4.8. Электропроводность полупроводников в сильном электрическом поле 195

Глава 5. **Основные свойства, особенности технологии и применение полупроводниковых материалов** 205

5.1. Классификация полупроводниковых материалов 205
5.2. Кремний 208
5.3. Германий 232
5.4. Карбид кремния 240
5.5. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{V}$ 246
5.6. Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^{V}$ 263
5.7. Полупроводниковые сверхрешетки 274
5.8. Полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ 279
5.9. Полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ 286
5.10. Гидрогенизированный аморфный кремний 291

Глава 6. **Физические процессы и явления в диэлектрических материалах** 301

6.1. Общие сведения о диэлектриках 301
6.2. Поляризация диэлектриков 301
6.3. Поляризация и агрегатные состояния диэлектриков 315
6.4. Токи смещения и электропроводность диэлектриков 322
6.5. Диэлектрические потери 333
6.6. Пробой газов и жидких диэлектриков 346

6.7. Пробой твердых диэлектриков 358

Глава 7. **Основные свойства, особенности технологии и применение диэлектриков** 371

7.1. Классификация диэлектриков 371
7.2. Основные сведения о строении и свойствах органических полимеров 374
7.3. Линейные полимеры 388
7.4. Композиционные порошковые пластмассы и слоистые пластики 396
7.5. Неорганические стекла 399
7.6. Ситаллы 412
7.7. Керамические диэлектрики 414

Приложения 429

Приложение 1 430
Приложение 2 433
Приложение 3 436

Валерий Сергеевич СОРОКИН,
Борис Львович АНТИПОВ,
Нина Павловна ЛАЗАРЕВА

МАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ПРОВОДНИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ

У ч е б н и к

Том 1

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией физико-математической литературы
Н. Р. Нигмадзянова
Выпускающие *Т. С. Симонова, Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 22.06.15.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 $^{1}/_{16}$.
Печать офсетная. Усл. п. л. 28,00. Тираж 700 экз.

Заказ № .

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор» в полном соответствии
с качеством предоставленных материалов
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10