

Новые материалы в электронике

Лекция 1

Введение. Материаловедение как наука о свойствах, исследованиях, получении и применении материалов.

Изобретение радио великим русским ученым А. С. Поповым открыло новую эру в развитии науки и техники. Однако значение современной радиотехники не ограничивается только радиовещанием и связью. На базе радиотехники развивается радиофизика, радионавигация, радиолокация, радиотелемеханика, радиоастрономия, радиоспектроскопия, радиометеорология, электронная автоматика, вычислительная и ядерная ускорительная техника. Все перечисленное объединяется под общим термином *радиоэлектроника*.

О выдающихся достижениях радиоэлектроники свидетельствует создание сверхмощных синхрофазотронов и ускорителей, различных быстродействующих электронных вычислительных машин, приборов автоматизации производственных процессов и высокочастотной обработки материалов, радиотелескопов, молекулярных усилителей и квантовых генераторов.

Величественными событиями второй половины нашего века явились успешные запуски искусственных спутников Земли, космических кораблей с космонавтами и космических ракет на Луну, вокруг Луны, на Венеру, Марс и другие планеты, которые были выведены на орбиту и управлялись с помощью отечественных электронных приборов; с космическими кораблями поддерживалась регулярная радиосвязь. Чтобы обеспечить развитие радиоэлектроники, потребовалось огромное количество радиодеталей и радиокомпонентов. В послевоенное десятилетие резисторы, конденсаторы, индуктивные катушки, электронные лампы и полупроводниковые приборы стали изготавливаться в миллионных и миллиардных количествах.

Собираемая из разнородных деталей электронная аппаратура во многих случаях была громоздкой, тяжелой и недостаточно надежной. Так, средний телевизор содержал порядка тысячи радиодеталей и электронных приборов, занимая объем около 20 л. Плотность монтажа в нем составляла 0.05 дет/см², а надежность соединений была невысока главным образом из-за того, что осуществлялась с помощью пайки. При такой плотности радиоэлектронное оборудование большого самолета или баллистической ракеты должно было бы занять объем в несколько кубометров. Кроме того, создание современных электронных вычислительных машин из огромного количества «старых» деталей и «старыми» методами оказалось невозможным, так как не обеспечивалась надежность их эксплуатации.

В конструировании и производстве электронного оборудования возникло и интенсивно развивается новое направление — *микроэлектроника*. Научной задачей микроэлектронного материаловедения является обеспечение возможности создания сложнейших кибернетических систем для использования в народном хозяйстве, при освоении космоса, в области

биологии, медицины и т. д.

Экономическая задача материаловедения заключается в существенном сокращении потребляемых материалов, трудоемкости и капитальных вложений в производство электронной аппаратуры и приборов, а также в снижении энергетических затрат при производстве и эксплуатации, т. е. в существенном удешевлении выпуска продукции и ее использования.

Техническая задача материаловедения сводится к сокращению размеров и массы электронной аппаратуры при одновременном увеличении ее надежности и долговечности. Осуществить это можно только за счет минимизации энергетических процессов в электронных схемах. Для решения данной задачи существуют различные пути: уменьшение размеров деталей и элементов, создание новых элементов (полупроводников, активных диэлектриков, ферритов), рациональное размещение элементов, замена навесных соединений печатным монтажом (методами фотолитографии, вакуумным напылением и т. п.), придание элементам одинаковой формы и размеров (модули и микромодули), создание элементов, узлов и целых (интегральных) схем на основе новых принципов пленочной технологии или путем обработки объема полупроводникового материала — получения твердой схемы. Используя различные свойства вещества, удается повышать функциональность элементов и схем и заменять прибор, состоявший в прошлом из нескольких резисторов, конденсаторов и других элементов, специально выращенной и легированной кристаллической системой. Например, пьезодиэлектрик, применяемый в качестве резонатора, эквивалентен узлу, содержащему индуктивные катушки, конденсаторы, резисторы и соединительные проводники. В вычислительных приборах сложную кусочно-линейную аппроксимацию различных математических зависимостей — парабол разных степеней, синусоид, косинусоид и т. д., осуществлявшуюся с помощью набора большого числа резисторов, можно заменить вольт-амперными характеристиками отдельных варисторов. В настоящее время при планарной технологии удается на подложке в 1 см^2 разместить до 1000000 функциональных элементов, но и это теоретически еще не предел.

Совокупность научно-технических знаний о физико-химической природе, методах исследования и изготовления различных материалов составляет основу материаловедения, ведущая роль которого в настоящее время широко признана во многих областях техники и промышленности. Успехи материаловедения позволили перейти от использования уже известных к целенаправленному созданию новых материалов с заранее заданными свойствами. Все материалы условно можно разделить на четыре больших группы: проводники, полупроводники, диэлектрики и магнитные материалы.

Полупроводниковыми называют материалы, являющиеся по удельной проводимости промежуточными между проводниковыми и диэлектрическими материалами и отличительным свойством которых является сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также в большинстве случаев от внешних энергетических воздействий (температуры, освещенности и т. п.).

Диэлектрическими называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. Реальный (технический) диэлектрик тем более приближается к идеальному, чем меньше его удельная проводимость и чем слабее у него выражены замедленные механизмы поляризации, связанные с рассеиванием электрической энергии и выделением теплоты.

При применении диэлектриков — одного из наиболее обширных классов электротехнических материалов — довольно четко определилась необходимость использования как пассивных, так и активных свойств этих материалов,

Пассивные свойства диэлектрических материалов используются, когда их применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Электроизоляционными материалами называют диэлектрики, которые не допускают утечки электрических зарядов, т. е. с их помощью отделяют электрические цепи друг от друга или токоведущие части устройств, приборов и аппаратов от проводящих, но не токоведущих частей (от корпуса, от земли). В этих случаях диэлектрическая проницаемость материала не играет особой роли или она должна быть возможно меньшей, чтобы не вносить в схемы паразитных емкостей. Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора определенной емкости и наименьших размеров, то при прочих равных условиях желательно, чтобы этот материал имел большую диэлектрическую проницаемость.

Активными (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной технике, электреты и др.

Условно к проводникам относят материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а к диэлектрикам — материалы, у которых $\rho > 10^8$ Ом·м. При этом надо заметить, что удельное сопротивление хороших проводников может составлять всего 10^{-8} Ом·м, а у лучших диэлектриков превосходить 10^{18} Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в пределах 10^{-5} - 10^8 Ом·м. Хорошими проводниками электрического тока являются металлы. Из 105 химических элементов лишь двадцать пять являются неметаллами, причем двенадцать элементов могут проявлять полупроводниковые свойства. Но кроме элементарных веществ существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций со свойствами проводников, полупроводников или диэлектриков. Четкую границу между значениями удельного сопротивления различных классов материалов провести достаточно сложно. Например, многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков — возбужденным.

Развитие радиотехники потребовало создания материалов, в которых специфические высокочастотные свойства сочетаются с необходимыми физико-

механическими параметрами. Такие материалы называют *высокочастотными*.

Для понимания электрических, магнитных и механических свойств материалов, а также причин старения нужны знания их химического и фазового состава, атомной структуры и структурных дефектов.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Большинство электротехнических материалов представляют собой твердые тела. Поэтому далее особое внимание уделяется строению вещества в этом состоянии.

Кристаллы. Представлению о порядке в мире атомов отвечает кристаллическая решетка, обуславливающая периодическое электростатическое поле. Периодичность структуры является наиболее характерным свойством кристаллов. В периодической решетке всегда можно выделить элементарную ячейку, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего кристалла. Образование каким-либо элементом или соединением определенной пространственной решетки в основном зависит от размеров атомов и электронной конфигурации их внешних оболочек. Геометрически возможны лишь 14 различных пространственных решеток, являющихся основой шести кристаллических систем.

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных кристаллов — монокристаллов или состоять из совокупности большого числа мелких кристалликов (зерен). В случае поликристалла в пределах каждого зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границах раздела регулярное расположение частиц нарушается. Монокристаллы характеризуются анизотропией свойств. В поликристаллических телах анизотропия в большинстве случаев не наблюдается, однако с помощью специальной обработки могут быть получены текстурованные материалы с ориентированным расположением кристаллов. Промежуточным является блочное строение твердого тела. Так как монокристаллы анизотропны, то при определении электрических, механических и других свойств необходимо указывать расположение кристаллографических плоскостей и направления в кристаллах. Для этого используют индексы Миллера. Для обозначения направлений в кристалле применяют индексы в виде наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора, параллельного данному направлению. В отличие от обозначения плоскостей их пишут в квадратных скобках.

В кубических кристаллах эти направления перпендикулярны плоскости с теми же индексами. Положительное направление оси X обозначают $[100]$, положительное направление оси Y — $[010]$, отрицательное направление оси Z — $[00\bar{1}]$, диагональ куба — $[111]$ и т. д. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений приведены на рис. 1.11.

Дефекты в строении кристаллических тел. Кристаллов с идеально правильным строением в природе не существует. В реальных условиях всегда

наблюдаются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц. Такие отклонения принято называть дефектами структуры. Атомные дефекты могут проявляться в виде незанятых узлов решетки — вакансий, в виде смещений атома из узла в междузлие, в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона. К протяженным дефектам относятся дислокации, поры, трещины, границы зерен, микровключения другой фазы. Слово «дислокация» в переводе на русский язык означает «смещение». Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации. Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но изменения физических свойств кристалла, вызываемые ими, могут быть огромными. Например, тысячные доли атомного процента некоторых примесей могут изменять электрическое сопротивление чистых полупроводниковых кристаллов в 10^5 — 10^6 раз. Протяженные дефекты структуры оказывают сильное влияние на механические свойства кристаллов.

Полиморфизм. Некоторые твердые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такое свойство материалов называют полиморфизмом, а отвечающие им кристаллические структуры называют полиморфными формами или аллотропными модификациями вещества. Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, принято обозначать буквой α ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают 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. Однако 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.

Стекла и другие аморфные тела. Не все твердые тела имеют кристаллическую структуру, хотя кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что 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 затвердевания. 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. 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.

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 относят 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°C . Поэтому при нормальной температуре в качестве жидкого металлического проводника может быть применена только ртуть. Температуру плавления, близкую к нормальной (29.8°C), имеет еще галлий. Другие металлы являются жидкими проводниками лишь при повышенных или высоких температурах.

Механизм прохождения 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 пары*, 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 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.

ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Электронная теория. В основе классической электронной теории металлов, развитой Друде и 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.

На основе данной теории для плотности тока получено следующее соотношение:

$$J = \frac{e^2 n \bar{l}}{2m_0 u} E = \gamma E, \quad (1)$$

т. е. плотность тока пропорциональна напряженности электрического поля, а это есть аналитическое выражение закона Ома. С учетом того, что суммарный импульс изменяется как под действием поля, так и под действием соударений с узлами кристаллической решетки выражение для удельной проводимости принимает следующий вид:

$$\gamma = \frac{e^2 n \bar{l}}{m_0 u} \quad (2)$$

Представления о свободных электронах позволяют легко прийти к экспериментальному закону Видемана—Франца, устанавливающему связь между проводимостью 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 теплопроводность преобладает над другими механизмами переноса теплоты. В соответствии с атомно-кинетической теорией идеального газа электронная теплопроводность может быть записана в виде

$$\lambda_T = \frac{1}{2} k n u \bar{l}. \quad (3)$$

Поделив выражение (3) на удельную проводимость, найденную из (1), с учетом формулы (2) получим

$$\lambda_T / \gamma = 3k^2 e^{-2} T = L_0 T, \quad (4)$$

т. е. отношение удельной теплопроводности к удельной проводимости металла при данной температуре есть величина постоянная, независящая от природы проводника. Отсюда, в частности, следует, что хорошие проводники электрического тока являются и хорошими проводниками теплоты. Константа $L_0 = 3k^2/e^2$ 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:

$$L_0 = \frac{\lambda_T}{\gamma T} = \frac{\pi^2}{3} (k/e)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} B^2 K^{-2}. \quad (5)$$

Однако классическая теория не смогла объяснить низкую теплоемкость электронного газа. Трудности удалось преодолеть с помощью квантовой теории металлов, основы которой были разработаны Я.Френкелем и 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

$$F(\mathcal{E}) = A \exp[-\mathcal{E}/(kT)] \quad (6)$$

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 ли даже при абсолютном нуле число электронов на каждом уровне не может превышать двух. И если общее число свободных электронов 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:

$$F(\mathcal{E}) = \left[1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (7)$$

\mathcal{E} — энергия уровня, вероятность заполнения которого определяется; \mathcal{E}_F — энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична. При $T = 0$ К функция Ферми обладает следующими свойствами: $F(\mathcal{E}) = 1$, если $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F$, и $F(\mathcal{E}) = 0$, если $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$.

Таким образом величина \mathcal{E}_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 $\varphi_F = \mathcal{E}_F/e$ называют электрохимическим потенциалом. Следует отметить, что энергия \mathcal{E}_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 3—15 эВ.

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.1). Однако избыток энергии, получаемой электронами за счет теплового движения, очень незначителен по сравнению с \mathcal{E}_F и составляет всего несколько сотых

долей электрон-вольта. Поэтому характер распределения электронов по энергиям также изменяется очень незначительно: средняя энергия электронов практически остается без изменения.

Из формулы (7) легко видеть, что при любой температуре для уровня с энергией $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$ вероятность заполнения электронами равна 0.5. Все уровни, расположенные ниже уровня Ферми, с вероятностью больше 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

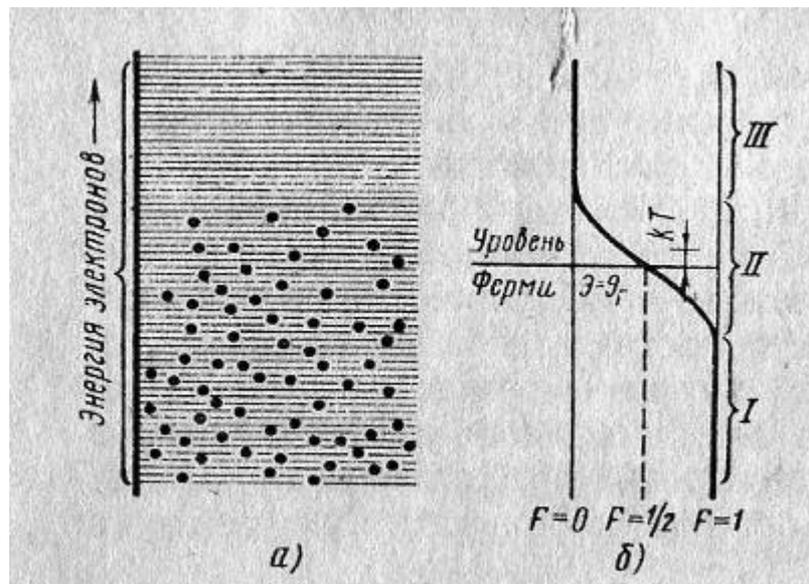


Рис. 1. Распределение электронов в частично заполненной зоне (а) и функция вероятности заполнения электронами уровне (б):

I- уровни, почти заполненные; *II* - интервал размывания;
III – уровни, почти полностью свободные

зоне:

$$dn(\mathcal{E}) = 2N(\mathcal{E})F(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad (8)$$

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

С учетом формулы (8) распределение электронов по энергиям в металле можно представить параболической зависимостью, изображенной на рис.2. Электроны, расположенные в глубине от уровня ферми, не могут обмениваться энергией с кристаллической решеткой, ибо 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:

$$n = 2 \int_0^{\mathcal{E}_F} N(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}_F^{3/2}. \quad (9)$$

Системы микрочастиц, поведение которых описывается статистикой Ферми — Дирака, называют *вырожденными*. В состоянии вырождения средняя энергия электронного газа практически не зависит от температуры. Электронный газ в металле остается вырожденным до тех пор, пока любой из электронов не сможет обмениваться энергией с кристаллической решеткой, а это, в свою очередь, возможно лишь тогда, когда средняя энергия тепловых

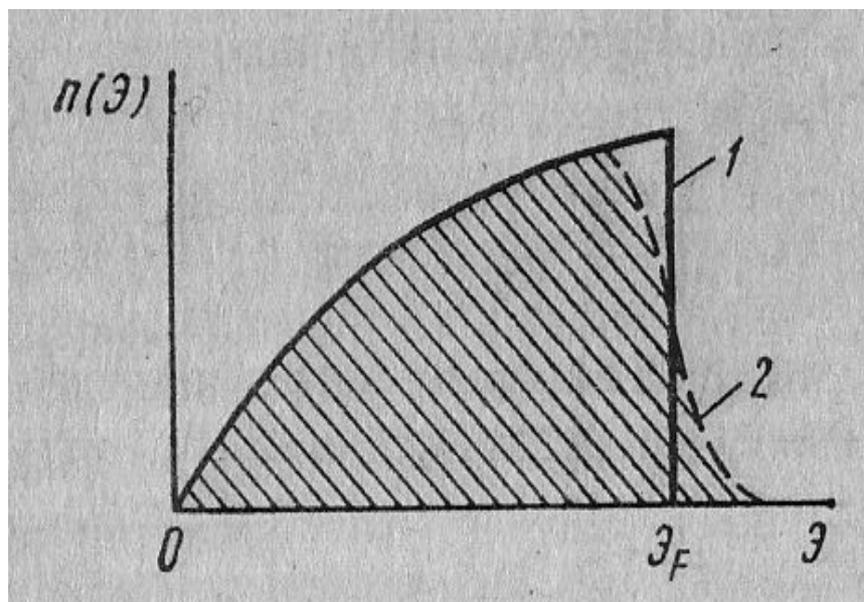


Рис.2. Распределение электронов по энергиям в металле:
1 — $T=0$ К; 2 — $T \neq 0$ К.

колебаний станет близкой к энергии Ферми. Для металлов температура снятия вырождения T_F по порядку величины составляет 10^4 К, т. е. превышает не только температуру плавления, но и температуру испарения металлов.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ

Как известно, 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:

$$\lambda = h/(m_0 u) = h/\sqrt{2m_0 \mathcal{E}} \quad (10)$$

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 влияния на поток электронов. Это означает, что в идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются различного вида нарушения ее правильного строения. 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. 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. Электрическое сопротивление металла, обусловленное тепловым фактором, обозначим через ρ_T . 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. Легко показать, что длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна температуре:

$$\overline{l}_T = \frac{k_{ynp}}{2\pi NkT} \quad (11)$$

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. Эту характеристическую температуру обозначим символом Θ_D . Температура Дебая определяет максимальную частоту тепловых колебаний, которые могут возбуждаться в кристалле:

$$\Theta_D = hv_{\max} / k \quad (12)$$

Эта температура зависит от сил связи между узлами кристаллической решетки и является важным параметром твердого тела. После подстановки выражения (12) в (11) можно прийти к выводу о том, что при $T > \Theta_D$ удельное сопротивление металлов изменяется линейно с температурой:

$$\rho_T = \frac{1}{\gamma} = \frac{2\pi m_n^* k u_F}{e^2 k_{ynp}} T = BT. \quad (13)$$

Линейная аппроксимация температурной зависимости $\rho_T(T)$ справедлива и до температур порядка $(2/3)\Theta_D$, 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 $\rho_m \sim T^5$. В физике это соотношение известно как закон Блоха – Грюнайзена. Температурный интервал, в котором наблюдается резкая степенная зависимость $\rho_T(T)$, 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 представлена на рис.3. В узкой области *I*, составляющей несколько кельвинов, у ряда металлов может наступить состояние сверхпроводимости (подробнее далее) и на рисунке 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.

В пределах переходной области *II* наблюдается быстрый рост удельного сопротивления $\rho \sim T^n$, где *n* может быть до 5 и постепенно убывает с ростом температуры \sim до 1 при $T = \Theta_D$.

Линейный участок (область *III*) в температурной зависимости $\rho(T)$ у большинства металлов простирается до температур, близких к точке плавления. Исключение из этого правила составляют ферромагнитные металлы, в которых имеет место дополнительное рассеяние электронов на нарушениях спинового

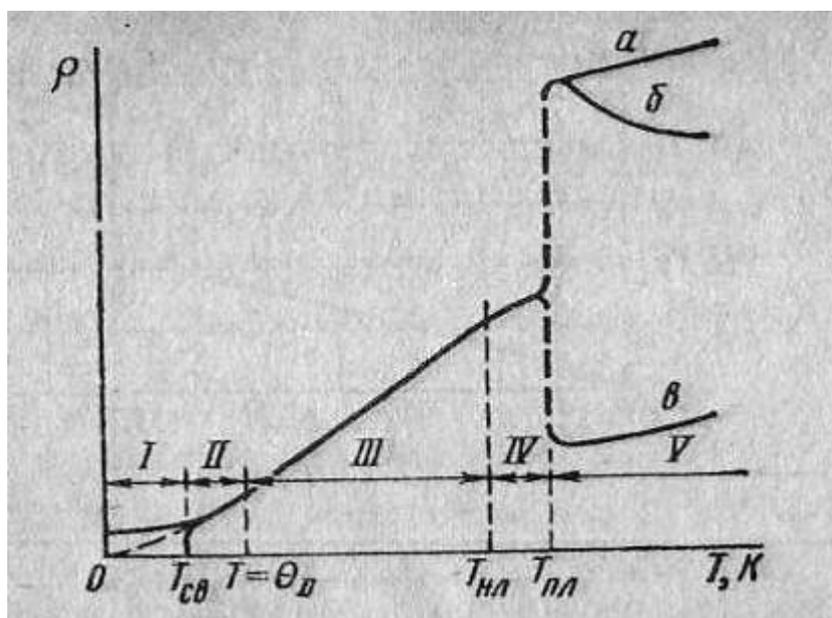


Рис.3. Зависимость удельного сопротивления металлического проводника от температуры в широком диапазоне температур: *a*, *б* и *в* – варианты изменения удельного сопротивления у различных расплавленных металлов.

порядка. Вблизи точки плавления, т. е. в области *IV*, начало которой отмечено на рис. 3 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, плавление сопровождается уменьшением ρ . Эксперимент выявляет следующую закономерность: если плавление металла сопровождается увеличением объема, то удельное сопротивление скачкообразно возрастает; у металлов с противоположным изменением объема происходит понижение ρ .

При плавлении не происходит существенного изменения ни в числе свободных электронов, ни в характере их взаимодействия. Решающее влияние на изменение ρ оказывают процессы разупорядочения, нарушения дальнейшего 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. На рис.4а показана реальная зависимость удельного сопротивления медного проводника от температуры в широком интервале температур, а на рис.4б дополнительно при низких температурах. Хотя, как известно, сверхпроводимости у меди не обнаружено, однако при температурах порядка 10–20 К удельное сопротивление меди весьма маленькое и отличается от ρ при 20°C почти на три порядка.

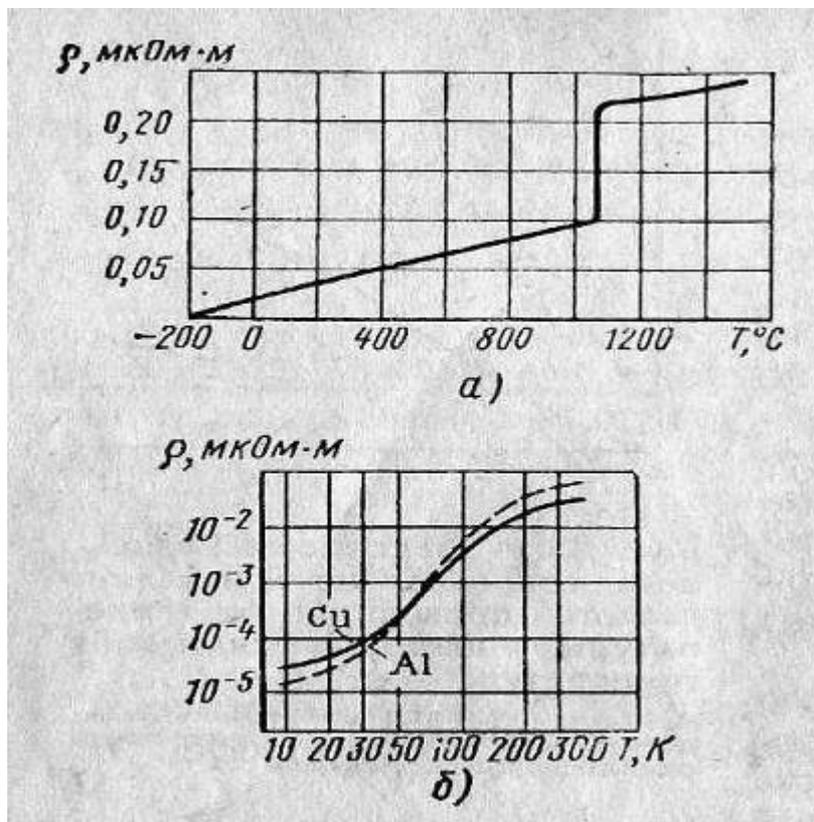


Рис.4. Зависимости удельного сопротивления от температуры в широком интервале температур для меди (а) и при низких температурах для меди и алюминия (б)

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

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (14)$$

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:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_\rho (T - T_0)] \quad (15)$$

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

Лекция 2

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ДРУГИХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Как отмечалось, 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. Отсюда вытекает *правило Маттиссена* об аддитивности удельного сопротивления:

$$\rho = \rho_T + \rho_{ост} \quad (16)$$

т. е. полное сопротивление металла есть сумма сопротивления, обусловленного рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки, и *остаточного сопротивления*, обусловленного 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 (т. е. преднамеренно вводимого) элемента. Следует заметить, что любая примесная добавка приводит к повышению ρ , даже если она обладает повышенной проводимостью 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.

Иллюстрацией правила Маттиссена является рис.5, из которого видно, что температурные зависимости удельного сопротивления чистой меди и ее сплавов с малым количеством (приблизительно до 4 ат. %) индия, сурьмы, олова, мышьяка взаимно параллельны; для сплавов с переходными металлами наблюдаются и некоторые отклонения от этого правила.

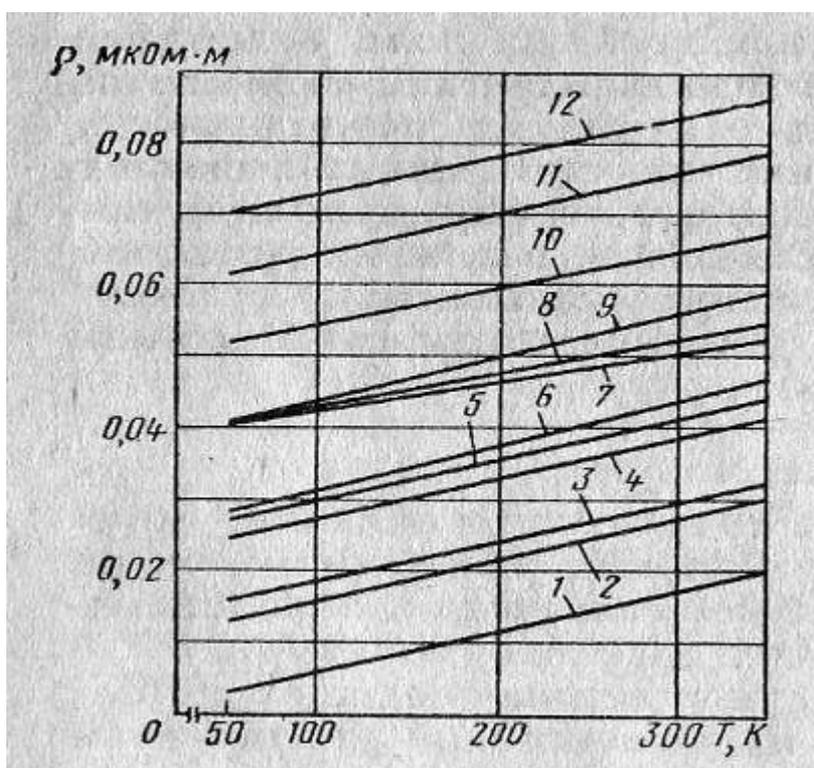


Рис.5. Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов меди типа твердых растворов, иллюстрирующие правило Маттиссена:

- 1 – чистая Cu; 2 - Cu-1.03 ат.% In; 3 - Cu-1.12 ат.% Ni;
 4 - Cu-0.40 ат.% Sb; 5 - Cu-0.89 ат.% Sn; 6 - Cu-2.16 ат.% Ni;
 7 - Cu-1.20 ат.% Mn; 8 - Cu-0.61 ат.% Fe; 9 - Cu-3.32 ат.% Ni;
 10 - Cu-0.87 ат.% Fe; 11 - Cu-1.13 ат.% Sb; 12 - Cu-1.01 ат.% As.

Одна из причин отклонений от правила Маттиссена может быть связана с влиянием примесей на упругие свойства металла, что сопровождается изменением колебательного спектра кристаллической решетки.

Помимо примесей некоторый вклад в остаточное сопротивление, вносят 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 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.

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 можно выразить в виде суммы двух слагаемых:

$$\rho_{\text{спл}} = \rho_T + \rho_{\text{ост}} \quad (17)$$

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

Специфика твердых растворов состоит в том, что $\rho_{\text{ост}}$ может существенно (во много раз) превышать тепловую составляющую. Для многих двухкомпонентных сплавов изменение $\rho_{\text{ост}}$ в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью вида

$$\rho_{\text{ост}} = Cx_Ax_B = Cx_B(1-x_B) \quad (18)$$

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

Соотношение (18) 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 каждого компонента ($x_A = x_B = 0.5$).

Закон Нордгейма довольно точно описывает изменение удельного сопротивления непрерывных твердых растворов в том случае, если при изменении состава не наблюдается фазовых переходов и ни один из их компонентов не принадлежит к числу переходных или редкоземельных элементов. Примером подобных систем могут служить сплавы Au — Ag, Si — Ag, Cu — Au, W — Mo и др.

СОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Металлические пленки широко используются 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 различия 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.6 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 зависимости $\rho(\delta)$ наблюдаются три различные области.

Область I соответствует толщине 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 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

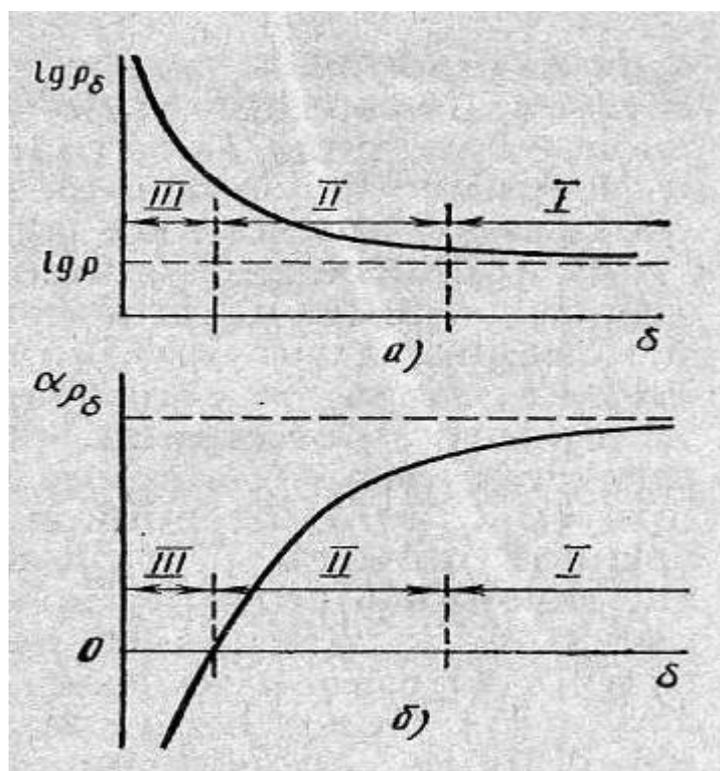


Рис.6. Зависимость удельного сопротивления (а) и температурного коэффициента удельного сопротивления (б) тонкой металлической пленки от ее толщины

при некотором минимальном количестве осажденного металла, однако 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 обуславливают отрицательный α_ρ пленок малой толщины.

При увеличении количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость 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.

Увеличению удельного сопротивления пленки способствует и *размерный эффект*, т. е. сокращение длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от поверхности образца. Основываясь на правиле Маттиссена, полагая в грубом приближении $l_s \approx \delta$, получим:

$$\rho_\delta = \frac{m_n^* u_F}{ne_2 \bar{l}_\delta} = \rho \left(1 + \frac{\bar{l}}{\delta} \right), \quad (19)$$

где ρ — удельное объемное сопротивление, материала.

При комнатной температуре поверхностное рассеяние электронов оказывает значительное влияние на большую часть пленок из чистых металлов в том случае, если их толщина меньше 200–300 Å. Однако при низких температурах, когда длина свободного пробега электронов в объеме материала существенно возрастает, влияние размерных эффектов проявляется при гораздо больших 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.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов. В физике, химии и технике проводящие материалы классифицируют по различным признакам. Одна из возможных схем классификации проводников по составу, свойствам и техническому назначению показана на рис. 7.

МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

К этой группе материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более 0.1 мкОм·м. Наиболее распространенными среди этих материалов являются медь и алюминий.

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

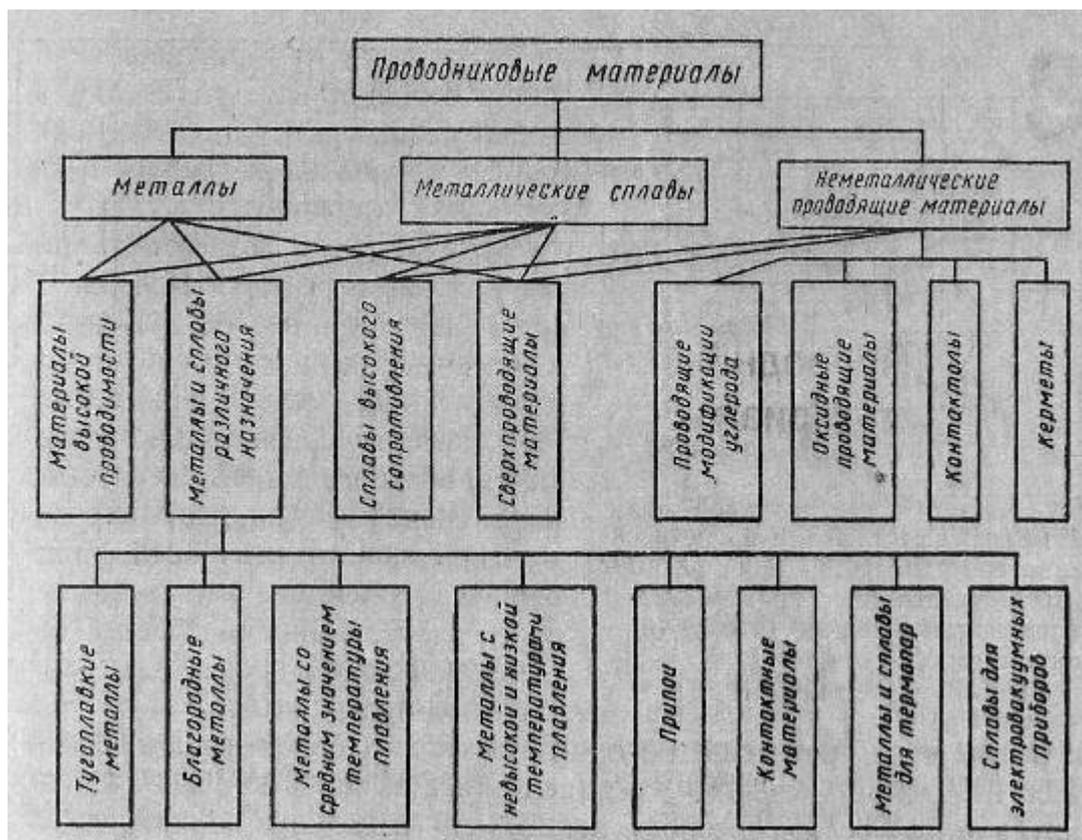


Рис. 7. Классификация проводниковых материалов

- 1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь;
- 2) достаточно высокая механическая прочность;
- 3) 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;
- 4) хорошая обрабатываемость — медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра;
- 5) относительная легкость пайки и сварки.

Получение меди. Медь получают путем переработки сульфидных руд, чаще других встречающихся в природе. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьем медь, предназначенную 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 сот 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. Влияние отжига на свойства меди иллюстрирует рис.8, из которого видно, что изменение механических свойств при отжиге оказывается значительно более резким, чем изменение удельного сопротивления.

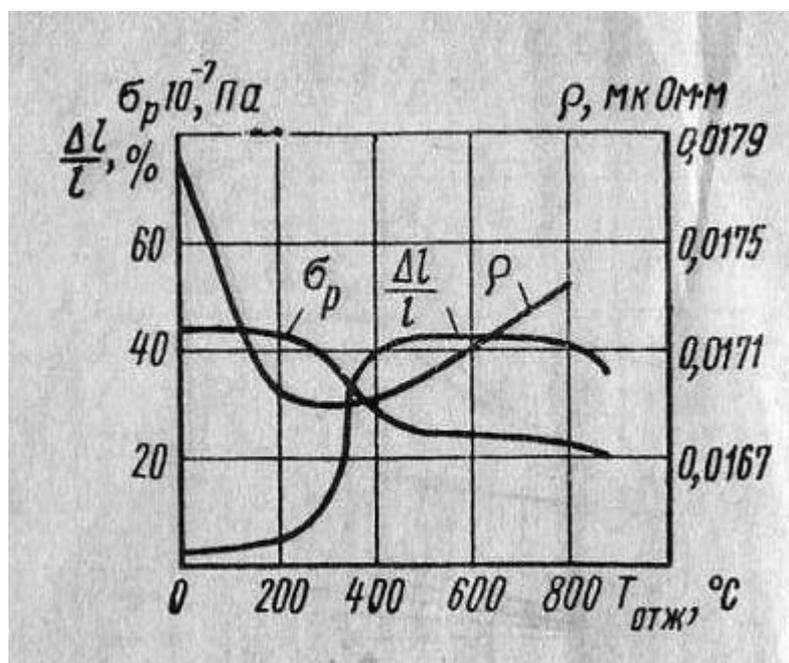


Рис.8. Зависимость предела прочности при растяжении σ_p , относительного удлинения при разрыве $\Delta l/l$ и удельного сопротивления ρ меди от температуры отжига (1 ч)

Стандартная медь, по отношению к которой выражают в процентах удельные проводимости металлов и сплавов в отоженном состоянии при 20°C, имеет удельную проводимость 58 МОм/м, т. е. $\rho = 0,017241$ мкОм·м.

Марки меди. Маркировка меди производится по содержанию примесей в основном металле. Так, медь М1 содержит 99.90% Cu, а в общем количестве 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 применяют сорта меди, не содержащие кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа СО. Выделяющийся при нагревании меди кислород вступает в реакцию с закисью углерода и удаляется в виде углекислого газа. Лучшая бескислородная медь содержит 99.97% Си. 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% Си. 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. 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 падает 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 (рис.9).

Недостатком меди является ее подверженность атмосферной коррозии с образованием окисных и сульфидных пленок. Скорость окисления быстро

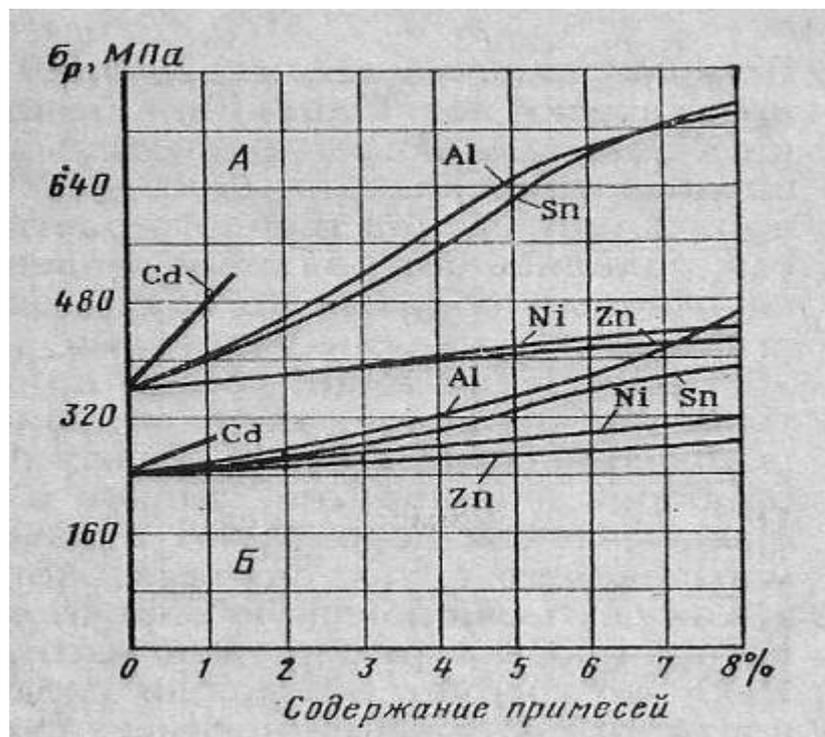


Рис.9. Влияние содержания примесей на предел прочности при растяжении сплавов меди в холоднотянутом (А) и в отожженном (Б) состояниях

возрастает при нагревании, однако прочность сцепления окисной пленки с металлом невелика. Вследствие окисления медь непригодна для слаботочных контактов. При высокой температуре в электрической дуге окись меди диссоциирует, обнажая металлическую поверхность. Металлическое отслаивание и термическое разложение окисной 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 закиси Cu_2O .

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°C). 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 применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальваностегии и гальванопластике. Твердую медь употребляют 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 изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Алюминий

Сравнение свойств алюминия и меди. Вторым по значению (после меди) проводниковым материалом является алюминий — металл сербристо-белого цвета, важнейший из так называемых легких металлов. Удельное сопротивление алюминия в 1.6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3.5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается большая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два 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 обуславливают широкое применение алюминия в электротехнике.

Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность. Отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь. Алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 при температуре $950^\circ C$.

Марки алюминия. Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0.5% примесей. Изготовленная из алюминия АЕ и отожженная при температуре $350 \pm 20^\circ C$ проволока обладает удельным сопротивлением при $20^\circ C$ не более $0.0280 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0.03% примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0.001%. Чистоту его контролируют по значению остаточного удельного сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать $4 \cdot 10^{-6} \text{ мкОм}\cdot\text{м}$.

Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия (рис.10). 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 оказывают примеси меди, серебра и магния,

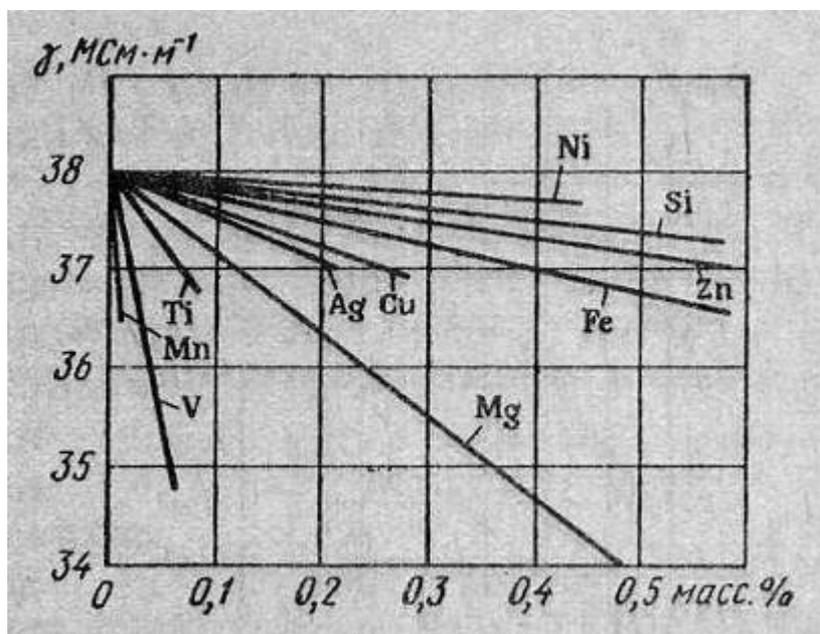


Рис.10. Зависимости удельной проводимости отожженного алюминия от содержания примесей

снижающие ее на 5—10% при том же 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, а примеси,

образующие твердый раствор, заметно снижают ее; исключением является цинк. В техническом алюминии главными примесями являются кремний и железо.

При температуре жидкого азота по значению удельного сопротивления алюминий почти сравнивается с медью, а при еще более низких температурах становится даже лучше ее. Поэтому перспективно использование алюминия в качестве криопроводника.

Поверхность алюминия. Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой пленкой окиси с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия применяют специальные пасты-припои или используют ультразвуковые паяльники. Более толстый слой окисла, 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 окисла толщиной 0.03 мм имеет пробивное напряжение порядка 100 В, а толщиной 0.04 мм — около 250 В).

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

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 э. д. с., 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 используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Нанесение пленок на кремниевые пластинки обычно производят 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 напыляется, 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 омические контакты с кремнием. Недостатком алюминия является значительная

подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединения.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Явление сверхпроводимости. У многих металлов и сплавов при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления. 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 Х. Каммерлинг-Оннесом.

Если в кольце из сверхпроводника 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.

Физическая природа сверхпроводимости. Явление сверхпроводимости можно понять и обосновать только с помощью квантовых представлений. Микроскопическая теория сверхпроводимости, объясняющая все опытные данные, была предложена в 1957 г. американскими учеными Бардиным, Купером и Шриффером (теория БКШ). Согласно установившимся представлениям, явление сверхпроводимости возникает в том случае, когда электроны в металле притягиваются друг к другу. Притяжение электронов возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы кулоновского отталкивания между электронами. Притягиваться могут лишь те электроны, которые принимают участие в электропроводности, т. е. расположенные вблизи уровня Ферми. Если такое притяжение имеет место, то электроны с противоположным направлением импульса и спина связываются в пары, называемые *куперовскими*. В образовании куперовских пар решающую роль играют взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями решетки — фононами. *Обменное фононное взаимодействие* и вызывает силы притяжения между электронами, которые превосходят силы кулоновского отталкивания. Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, поляризует решетку, т. е. электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы. Благодаря такому смещению ионов в окрестности траектории электрона локально возрастает плотность положительного заряда. Второй электрон, движущийся вслед за первым, естественно, может притягиваться областью с избыточным положительным зарядом. В результате косвенным образом, за счет взаимодействия с решеткой между электронами 1 и 2 возникают силы притяжения. Вторым электрон становится партнером первого — образуется куперовская пара. В

целом все пары образуют электронный конденсат, энергия которого за счет внутреннего взаимодействия меньше, чем у совокупности разобщенных нормальных электронов. Спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры.

При абсолютном нуле все электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, связаны в пары. С повышением температуры за счет тепловой энергии происходит разрыв некоторой части электронных пар. Движение неспаренных электронов, переходящих с основных уровней на возбужденные, затрудняется рассеянием на дефектах решетки. При температуре $T = T_{ce}$ происходит полный разрыв всех пар, сверхпроводимость исчезает.

Переход вещества в сверхпроводящее состояние при его охлаждении происходит в очень узком интервале температур (сотые доли градуса). Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решетки, границами зерен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое. Электроны, ответственные за создание сверхпроводимости, не обмениваются энергией с решеткой. Поэтому при температуре ниже критической наблюдается существенное уменьшение теплопроводности металлов.

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, получило название эффекта Мейснера. Сверхпроводники по магнитным свойствам являются *идеальными диамагнетиками* с магнитной проницаемостью $\mu=0$. Как всякие диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. При этом эффект выталкивания выражен столь сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля.

Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряженность магнитного поля превысит некоторое критическое значение H_{CB} . По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной электропроводности под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода. У *сверхпроводников I рода* этот переход происходит скачкообразно, как только напряженность поля достигнет критического значения. *Сверхпроводники II рода* переходят из одного состояния в другое постепенно; для них различают нижнюю H_{CB1} и верхнюю H_{CB2} критические напряженности поля. В интервале между ними материал находится в промежуточном гетерогенном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы. Соотношение между их объемами зависит от H . Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода. Однако материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности поля.

Критическая напряженность магнитного поля зависит от температуры.

При $T = T_{CB}$ она обращается в нуль, но монотонно возрастает при стремлении температуры к 0 К. Для сверхпроводников I рода температурная зависимость H_{CB} в хорошем приближении описывается выражением

$$H_{CB}(T) = H_{CB}(0) \left[1 - (T/T_{CB})^2 \right], \quad (20)$$

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

Иллюстрацией зависимости (20) служат кривые на рис.11, Различия в свойствах сверхпроводников I и II рода подчеркивают фазовые диаграммы, показанные на рис. Область промежуточного (смешанного) состояния, существующая у сверхпроводников II рода расширяется при понижении температуры. Различие между H_{CB1} и H_{CB2} может быть в сотни раз.

Критическая напряженность магнитного поля для сверхпроводников

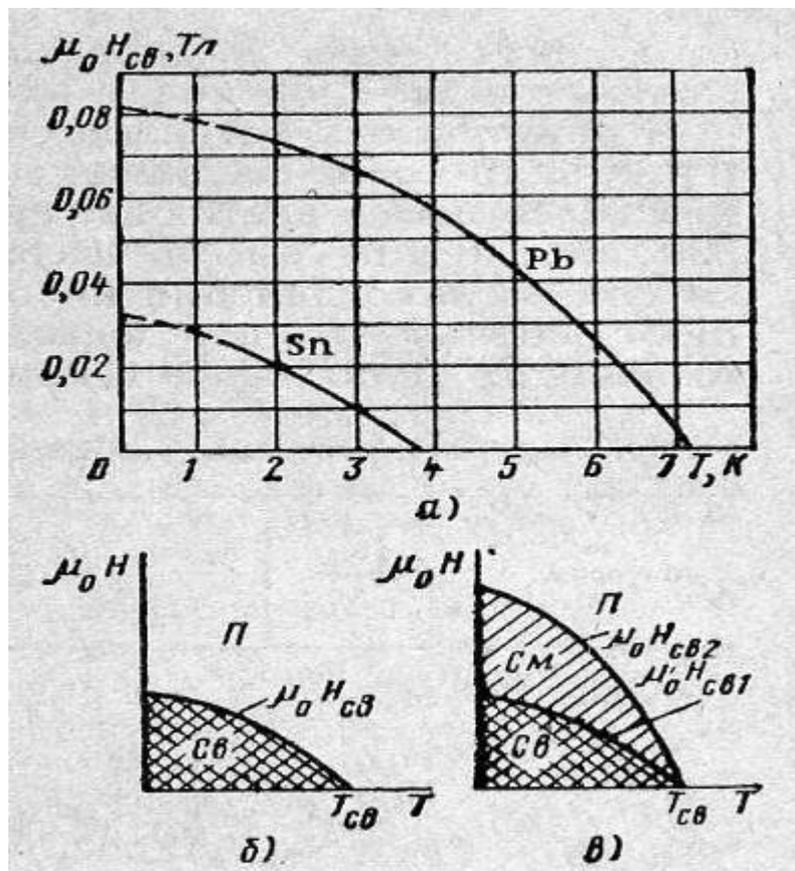


Рис.11. Температурные зависимости критической напряженности поля для свинца и белого олова (а); качественные фазовые диаграммы для сверхпроводников I (б) и II (в) рода: C_B – сверхпроводящее состояние; C_M – смешанное состояние; $П$ – проводящее нормальное состояние

I рода составляет приблизительно 10^5 А/м, а у сверхпроводников II рода значение верхней критической напряженности может превышать 10^7 А/м.

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если он

превышает некоторое критическое значение I_{CB} . Для сверхпроводников I рода предельная плотность тока ограничивается достижением на поверхности образца критической напряженности магнитного поля. В случае длинной прямолинейной проволоки круглого сечения радиуса r предельный ток определяется формулой

$$I_{CB} = 2\pi r H_{CB}(T) \quad (21)$$

Поскольку в сверхпроводящих элементах ток проходит в тонком поверхностном слое, средняя плотность тока, отнесенная ко всему поперечному сечению, уменьшается с увеличением диаметра провода. Для сверхпроводников II рода соотношение (20) не выполняется и связь между I_{CB} и H_{CB} носит более сложный характер.

Сверхпроводящие материалы. Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками I рода с критическими температурами перехода ниже 4.2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удастся. Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др. 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.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее количество наименований известных в настоящее время сверхпроводников составляет около 2000. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия (табл. 1).

Все интерметаллические соединения и сплавы относятся к сверхпроводникам II рода. Однако деление веществ по их сверхпроводящим свойствам на два вида не является абсолютным. Любой сверхпроводник I рода можно превратить в сверхпроводник II рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова $T_{CB} = 3.7$ 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 сверхпроводящего состояния в полупроводниках и диэлектриках препятствует малая концентрация свободных электронов. Однако в материалах с большой диэлектрической проницаемостью силы кулоновского отталкивания между

Таблица 1. Основные свойства сверхпроводящих сплавов

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

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.).

Изготовление сверхпроводников 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.

Применение сверхпроводников. Сверхпроводящие элементы и устройства находят все более широкое применение в самых различных областях науки и техники. 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 внешний источник питания. Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпроводящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габариты 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 уменьшаются в 5–7 раз их масса и габаритные размеры при сохранении мощности. Экономически обосновано создание сверхпроводящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки-сотни мегаватт). Значительное внимание уделяется разработке сверхпроводящих линий электропередач на постоянном и переменном токах. 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 рис.12 схематически изображено устройство пленочного криотрона.

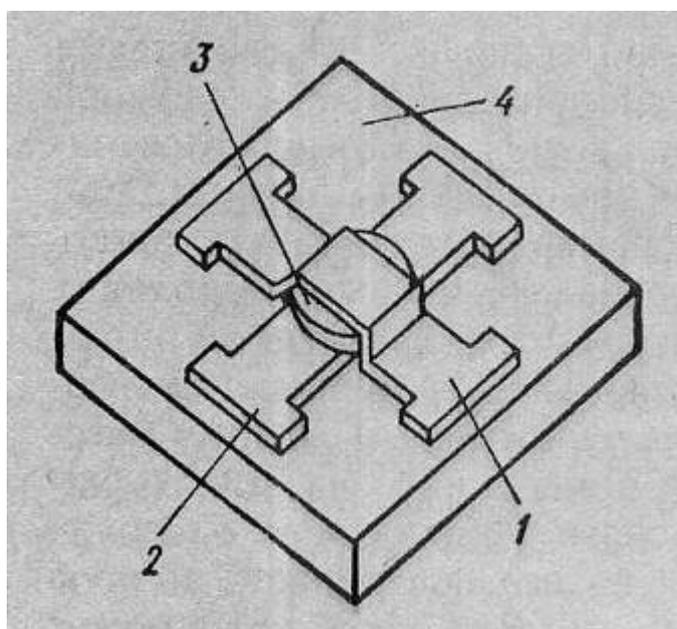


Рис.12. Схема пленочного криотрона: 1 – управляющая пленка из свинца; 2 – вентильная пленка из олова; 3 – изоляционный слой; 4 – подложка

В условиях $T < T_{CB}$ пленка из олова остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле, создаваемое током, пропущенным через

свинцовый сверхпроводник, не превысит критического для олова значения. Два состояния с нулевым и конечным сопротивлениями естественно отождествить с позициями 0 и 1 в двоичной системе счисления. Достоинствами ячеек на пленочных криотронах являются высокое быстродействие, малые потери и чрезвычайная компактность.

Широкие перспективы применения сверхпроводников открывает измерительная техника. Дополняя возможности имеющихся измерительных средств, сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации. На основе сверхпроводимости созданы высокочувствительные болометры для регистрации ИК-излучения, магнитометры для измерения слабых магнитных потоков, индикаторы сверхмалых напряжений и токов.

Лекция 3

СПЛАВЫ ВЫСОКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОПАР

Сплавы высокого сопротивления. Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее 0.3 мкОм·м. Их применяют 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_p , а также малая термо-э.д.с. относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000°C. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе — манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромо-алюминиевые сплавы.

Манганин — основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов; состав и свойства его приведены в табл.2. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0.02 мм. Из манганина изготавливают также ленту толщиной 0.01–1 мм и шириной 10–300 мм.

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

Константан — сплав меди и никеля (табл.2). Содержание никеля в сплаве примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α_p для сплавов Cu–Ni. Константан хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина. Значение α_p

константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400–450°C. При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана

Таблица 2. Основные свойства сплавов высокого сопротивления

Сплав	Удельное сопротивление, мкОм·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_0 \cdot 10^4, K^{-1}$	Термо-э. д. с. относительно меди, мкВ/К	Предельная рабочая температура, °C
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, 1,5% Mn, остальное — Fe)	1,0—1,2	100—200	—	1000
Х20Н80 (75—78% Ni, 20—23% Cr, 1,5% Mn, остальное — Fe)	1,0—1,1	100—200	—	1100

образуется пленка окисла, которая обладает электроизоляционными 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; изготавливают реостаты.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-мо-э.д.с. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-э.д.с., которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах.

Константан с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) (табл.2) используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0.1 x 1.0 мм и более. Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к прогрессирующему окислению на воздухе при высоких температурах.

Скорость окисления металлов в значительной степени зависит от свойств образующегося окисла. Если окисел летуч, то он удаляется с

поверхности металла и не может защитить оставшийся металл от дальнейшего окисления. Так, окислы вольфрама и молибдена легко улетучиваются, а потому эти металлы не могут эксплуатироваться в накаливаемом состоянии при доступе кислорода. Если же окисел металла нелетуч, то он образует слой на поверхности металла.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и окислов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя окислов; 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).

Окисные 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. Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением $R_{\square} = 50 \sim 300 \text{ Ом}$ и α_R , изменяющимся в пределах от $-3 \cdot 10^{-4}$ до $+2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

Сплавы для термопар. Хотя многие неметаллические материалы (в первую очередь полупроводники) имеют большие потенциальные возможности для успешного применения в термоэлектрической термометрии, технология их изготовления является недостаточно совершенной. Поэтому подавляющее большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют следующие сплавы: 1) копель (56% Cu и 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, остальные – Al, Si и Mn); 3) хромель (90% Ni и 10% Cr); 4) платинородий (90% Pt и 10% Rh).

На рис.13 приведены зависимости термо-э.д.с. от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребительных термопар. Небольшие изменения состава сплава могут привести к значительным изменениям термо-э.д.с. Однако это не лимитирует точности измерений, если только термопара не используется без предварительной градуировки.

Термопары можно применять для измерения следующих температур; платинородий – платина до 1600°C; медь – константан и медь – копель до 350°C; железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600°C; хромель – алюмель до 900–1000°C. Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-э.д.с. при данной разности температур имеет

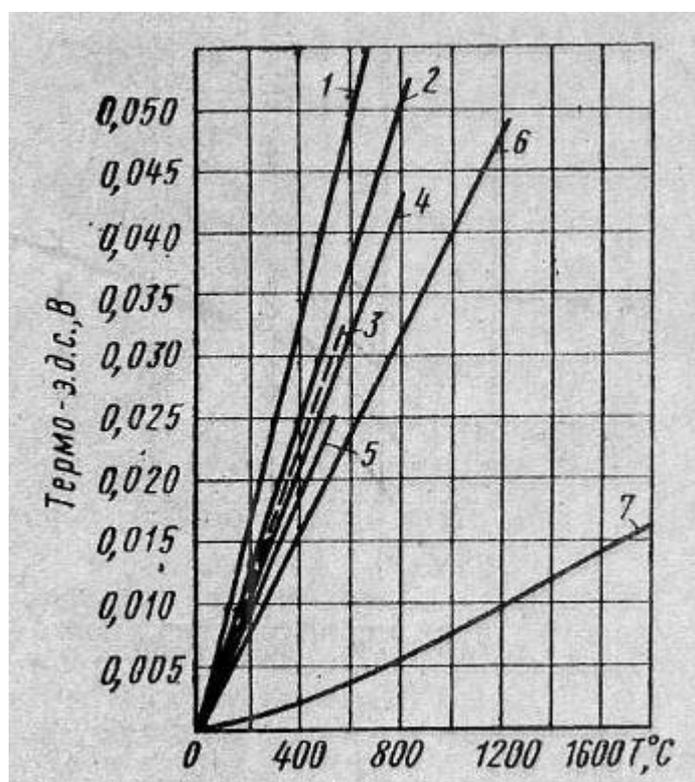


Рис.13. Зависимость термо-э.д.с. от разности температур горячего и холодного спаев для термопар: 1 - хромель – копель; 2 - железо – копель; 3 - медь – копель; 4 - железо – константан; 5 - медь – константан; 6 - хромель – алюмель; 7 - платинородий – платина

термопара хромель — копель. Знак термо-э. д. с. у приведенных на рис.13 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. 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 платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-э.д.с. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

Большинство термопар устойчиво работает лишь в окислительной среде. В процессе длительной эксплуатации может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-э.д.с.

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В настоящем разделе рассматриваются свойства металлических проводников, сгруппированных в соответствии с классификацией, приведенной в рис.7.

Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления, превышающей 1700°С. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде эти металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии — прессовкой и спеканием порошков. В электронной технике получают распространение методы электровакуумной технологии производства чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. Механическая обработка этих материалов трудна и часто требует их подогрева. Основными тугоплавкими металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления лишь тех нагревательных элементов, которые работают в вакууме или защитной среде. Одной из разновидностей таких нагревателей являются испарители, применяемые в установках для вакуумного осаждения тонких пленок. Преимуществом тугоплавких металлов является ничтожно малое давление насыщенного пара, даже при высоких рабочих температурах. В выполнении этого условия состоит основное требование к материалу испарителя.

Вольфрам — очень тяжелый, твердый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления. В природе встречается только в виде соединений. Вследствие высокой температуры плавления получение вольфрама в виде компактного слитка сопряжено со значительными трудностями. Характерной особенностью вольфрама, отличающей его от других металлов, является высокая внутрикристаллическая прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зернами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру, и излом его весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей. Кроме того, при уменьшении толщины вольфрамовой проволоки сильно возрастает ее предел прочности при растяжении (от 500 – 600 МПа для кованных стержней диаметром 5 мм до 3000–4000 МПа для тонких нитей; последние имеют относительное

удлинение при разрыве около 4%).

При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, т. е. укрупнение зерен. Волокнистая структура постепенно исчезает, а отдельные зерна увеличиваются в размерах до площади поперечного сечения проволоки. Такой рекристаллизованный вольфрам вследствие слабого межзеренного сцепления становится очень хрупким. Кроме того, при высоких температурах образовавшиеся крупные кристаллиты получают возможность скользить, «провисать» под действием собственной массы относительно друг друга. Поэтому проволоки и спирали, изготовленные из чистого вольфрама, при высоких температурах оказываются очень непрочными и неформоустойчивыми. Для улучшения свойств чистого вольфрама в него вводят различные присадки. Наиболее эффективной присадкой, замедляющей процесс рекристаллизации, является окись тория Th_2O_3 , которая, образуя прослойки между зернами вольфрама, затрудняет диффузию его атомов и вследствие этого препятствует росту кристаллов.

Вольфрам обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения среди всех чистых металлов. Это его свойство оказывается ценным при изготовлении термически согласованных спаев вольфрама с тугоплавкими стеклами, которые тоже имеют низкий температурный коэффициент линейного расширения. Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды, подогреватели, пружины, крючки в электронных лампах, рентгеновских трубках и т. п.

Молибден – металл, по внешнему виду, а также по технологии обработки близкий к вольфраму. Важнейшей промышленной рудой молибдена является молибденит MoS_2 . Микроструктура спеченного, ковального и тянутого молибдена сходна со структурой аналогично обработанных образцов вольфрама. Однако волокнистая структура тянутого молибдена выражена менее отчетливо.

Нерекристаллизованный молибден по механическим свойствам близок к вольфраму, но в рекристаллизованном состоянии между ними имеется существенное различие, заключающееся в том, что рекристаллизованный вольфрам при комнатной температуре всегда хрупок, в то время как отожженный мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка заготовок из молибдена при получении различных деталей не представляет особых затруднений.

Улучшения структуры и повышения механической прочности молибдена добиваются введением специальных присадок, таких, как окись кремния, окись тория и др. При комнатной температуре молибден – химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при 300°C с образованием низших окислов, а при температуре выше 600°C образуется трехокись MoO_3 , которая быстро испаряется при 700°C . Поэтому нагреваемые детали должны

работать в вакууме или восстановительной среде.

Среди всех тугоплавких металлов молибден обладает наименьшим удельным сопротивлением. Высокая прочность молибдена в сочетании с хорошей пластичностью делают его одним из лучших проводниковых материалов для изготовления деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряженным тепловым режимом.

Тантал – металл, получаемый из мало распространенной руды – танталита $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Механические операцииковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена производят при комнатной температуре. Тантал изготавливают в виде проволоки, прутков листов, лент и фольги толщиной до 10 мкм. Предел прочности его при растяжении может изменяться в зависимости от механической и термической обработок от 350 до 1250 МПа.

При нагревании на воздухе и при анодном окислении на поверхности тантала образуется плотная пленка окисла Ta_2O_5 , которая не разлагается вплоть до температуры порядка 1500°C . В противоположность вольфраму и молибдену тантал не становится хрупким при нагревании в вакууме до весьма высоких температур.

Способность предварительно обезгаженного тантала поглощать газы в диапазоне температур $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ в сочетании с тугоплавкостью, хорошей пластичностью и формоустойчивостью ставят этот металл в ряд важнейших материалов электровакуумной техники. Однако ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется преимущественно для ответственных изделий, работающих в напряженном тепловом режиме, или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жесткие требования. В частности, из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов. Тантал широко используется в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких пленок различных веществ.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости пятиоксида Ta_2O_5 ($\epsilon = 25$), такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

Составной частью «танталовой технологии» является производство тонкопленочных резисторов из этого материала. Вследствие высокой тугоплавкости тантала для получения тонких пленок предпочтительными являются методы катодного или ионно-плазменного распыления в чистом аргоне, а не термическое испарение в вакууме.

Ниобий — металл, по свойствам близкий к танталу и находящийся, как правило, в тех же рудах, что и тантал. Получают его также методами порошковой металлургии. Металл, содержащий 99.4% Nb, высокопластичен и выпускается в виде прутков, листов, ленты, фольги и проволоки.

Ниобий обладает высокой газопоглощающей способностью в интервале температур 400–900°C. Поэтому в электровакуумных приборах конструктивные детали из ниобия одновременно выполняют функции нераспыляемого геттера. Среди тугоплавких металлов ниобий имеет наименьшую работу выхода электронов. Поэтому его применяют в качестве накаливаемых катодов в мощных генераторных лампах.

Среди всех элементарных веществ ниобий характеризуется самой высокой критической температурой перехода в состояние сверхпроводимости (9.2 К). Однако критические напряженности магнитного поля у ниобия недостаточны для его широкого применения.

Хром — весьма распространенный в земной коре элемент, обладающий высокой стойкостью к окислению, а потому используемый для защитных покрытий изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитически или с помощью насыщения хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии из внешней среды.

Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе осаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом.

Рений — один из редких очень тяжелых металлов, с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама. Получают рений методами порошковой металлургии. Он отличается сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники. В атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок. Рений и его сплавы вместе с вольфрамом позволяют создавать термодпары для измерений температур до 2500–2800°C в вакууме, водороде или инертной среде.

Сплавы тугоплавких металлов. Помимо чистых тугоплавких металлов в электровакуумной технике для арматуры приборов применяют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольфрамовые сплавы. Изменением содержания компонентов удается получать необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например, при сплавлении молибдена и вольфрама, образующих непрерывный ряд твердых растворов, несколько снижается тугоплавкость при сохранении твердости и увеличении удельного сопротивления. Сплав вольфрама с небольшими добавками рения характеризуется значительно более высокой температурой

рекристаллизации по сравнению с чистым вольфрамом.

Благородные металлы

К благородным металлам относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты:

золото – 99.998%; серебро – 99.999 %;

платина – 99.9998%; палладий – 99.94%.

Золото – блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью. Предел прочности при растяжении золотой проволоки составляет 150 МПа, относительное удлинение при разрыве порядка 40%.

В электронной технике золото используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

Серебро – белый, блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре; от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением.

Предел прочности при растяжении для серебряной проволоки составляет около 200 МПа, относительное удлинение при разрыве – порядка 50%.

Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики, в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида Ag_2S в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере. Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями.

Платина — белый металл, практически несоединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых пленок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до 1600°C (в паре со сплавом платинородий). Особо тонкие нити из платины диаметром около 0.001 мм для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки платина – серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле ее в 4–5 раз. Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах ($150\text{--}300^\circ\text{C}$) и избыточном давлении $0.015\text{--}0.1$ МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Твердый палладий поглощает более чем 850-кратный объем водорода по отношению к собственному объему. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении – порядка 200 МПа, относительное удлинение при разрыве – до 40%.

Металлы со средним значением температуры плавления

Из металлов со средним значением температуры плавления рассмотрим наиболее часто применяемые в электронной технике — железо, никель и кобальт. При любом применении их в аппаратуре и приборах следует иметь в виду, что они ферромагнитны. Кроме того, они обладают повышенным температурным коэффициентом удельного сопротивления (в 1.5 раза превышающим α_p меди и большинства других электротехнических металлов).

Железо (сталь) как наиболее дешевый и доступный металл, обладающий к тому же высокой механической прочностью, представляет интерес и в качестве проводникового материала. Но даже чистое железо имеет значительно более высокое по сравнению с медью и алюминием удельное сопротивление (около 0.1 мкОм·м). Характерной особенностью железа и других ферромагнитных металлов и сплавов является нелинейная зависимость удельного сопротивления от температуры (рис.14).

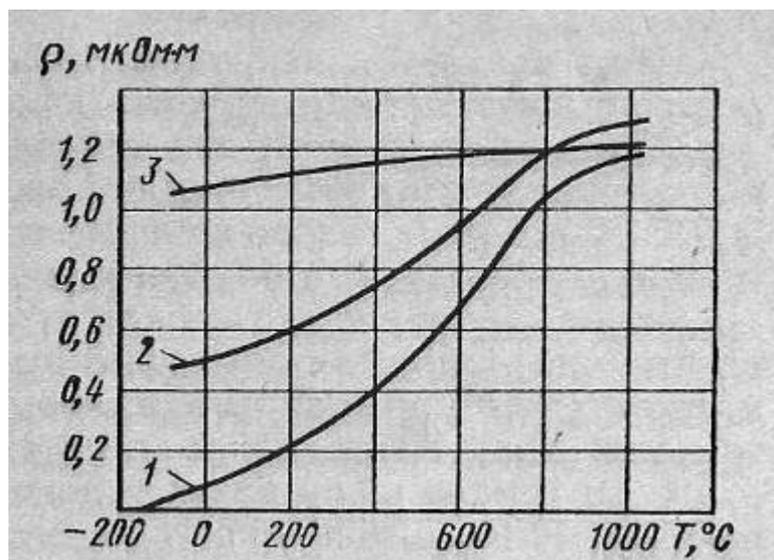


Рис.14. Зависимость удельного сопротивления от температуры:
1 – чистого железа; 2 – электротехнической стали с содержанием 4% Si;
3 – ферронихрома Fe-Ni-Cr

Эта особенность обусловлена изменением спонтанной намагниченности по мере приближения к температуре Кюри (T_K), выше которой ферромагнитные свойства отсутствуют. При очень низких температурах все спиновые магнитные моменты атомов в ферромагнитных металлах ориентированы параллельно. Благодаря такому упорядоченному, периодическому расположению они не вызывают рассеяния электронов, движущихся под действием электрического поля. При повышении температуры спиновая упорядоченность нарушается, что вызывает дополнительное рассеяние электронов проводимости. Согласно правилу Маттиссена, различные механизмы рассеяния дают аддитивный вклад в

полное сопротивление:

$$\rho = \rho_T + \rho_{ост} + \rho_M \quad (21)$$

где ρ_T и $\rho_{ост}$ – сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях, соответственно; ρ_M – магнитный вклад в электросопротивление, обусловленный беспорядком в системе спинов.

Отдельные составляющие удельного сопротивления ферромагнитного металла схематично показаны на рис.15. Выше температуры T_K магнитная составляющая ρ_M остается постоянной, благодаря чему зависимость

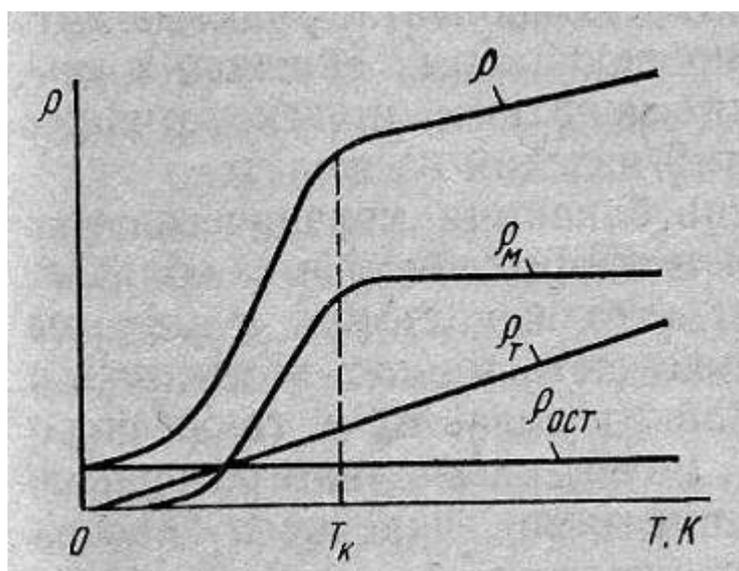


Рис.15. Температурная зависимость удельного сопротивления ферромагнитного материала

сопротивления от температуры принимает линейный характер.

Удельное сопротивление железа, как и других металлов, зависит от содержания примесей. Наиболее сильное влияние на электрические свойства железа оказывает примесь кремния. Это обстоятельство используется при выплавке электротехнической стали, обладающей, благодаря повышенному удельному сопротивлению, меньшими потерями на вихревые токи по сравнению с чистым железом.

Железо используют для изготовления корпусов электровакуумных и полупроводниковых приборов, работающих при температуре до 500°C . При этом газовыделение из железа мало и не нарушает нормальную эксплуатацию приборов.

Никель – серебристо-белый металл с плотностью, равной плотности меди, широко применяют в электровакуумной технике в качестве материала для арматуры электронных ламп, некоторых типов катодов, так как достаточно легко получить его в чистом виде (99.99% Ni) и ввести в него специальные легирующие присадки кремния, марганца и др. Никель извлекают из его сернистых или кислородных соединений металлургическим путем и подвергают электролитическому

рафинированию.

К положительным свойствам никеля следует отнести достаточную механическую прочность его после отжига при большом относительном удлинении ($\sigma_p = 400 \sim 600$ МПа, $\Delta l/l = 35 \sim 50\%$). Он даже в холодном состоянии легко поддается всем видам механической обработки: ковке, прессовке, прокатке, штамповке, волочению и т. п. Из никеля можно изготовить различные по размерам и сложные по конфигурации изделия с жестко выдержанными допусками. Из всех примесей наиболее вредной оказывается сера, которая резко снижает механическую прочность материала.

Ценным свойством никеля является химическая устойчивость, особенно к растворам щелочей, которые не действуют на него даже в нагретом состоянии. На температурной зависимости удельного сопротивления никеля отчетливо заметен излом графика зависимости в окрестности точки Кюри ($T_K = 357^\circ\text{C}$). Помимо применения в электровакуумной технике никель используют в качестве компонента ряда магнитных и проводниковых сплавов, а также для защитных и декоративных покрытий изделий из железа.

Очень близкими механическими и электрическими свойствами обладает **кобальт**. Его используют в качестве составной части многих магнитных и жаростойких сплавов, а также сплавов с маленькими температурными коэффициентами линейного расширения.

Сплавы для электровакуумных приборов.

На основе металлов со средним значением температуры плавления созданы сплавы, которые широко применяют в электровакуумном производстве, так как они обладают определенными значениями температурного коэффициента линейного расширения, позволяющими получать сопряженные металлические конструкции спаи со стеклом. Среди таких сплавов наибольшее распространение получил ковар, содержащий 29% Ni, 17% Co и 54% Fe. Он имеет температурный коэффициент линейного расширения $(4.4\text{--}5.7)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и предназначен для впаивания в стекла вместо вольфрама и молибдена. Тонкая, плотная и прочная пленка окислов, образующаяся при нагревании на поверхности ковара, хорошо растворяется в стекле и обеспечивает надежный спай.

Припой

Припой представляют собой специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайку осуществляют или с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного припоя и твердого металла происходят различные физико-

химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припои принято делить на две группы – мягкие и твердые. К мягким относятся припои с температурой плавления до 300°C, к твердым – выше 300°C. Кроме того, припои существенно различаются по механической прочности. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении 16–100 МПа, твердые – 100–500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спая, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя. В различных областях радиоэлектроники применяют мягкие и твердые припои.

Мягкими припоями являются оловянно-свинцовые сплавы (ПОС) с содержанием олова от 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90), остальное свинец. Проводимость этих припоев составляет 9–15% проводимости чистой меди, а $\alpha_l = (26 - 27) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Большое количество оловянно-свинцовых припоев содержит небольшой процент сурьмы (например, от ПОС-61-05 до ПОС-8-3, остальное свинец).

Наиболее распространенными твердыми припоями являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр) с различными добавками. Вспомогательные материалы для получения надежной пайки называют флюсами. Они должны:

- 1) растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности спаиваемых металлов;
- 2) защищать в процессе пайки поверхность, а также расплавленный припой от окисления;
- 3) уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя;
- 4) улучшать растекаемость припоя и смачиваемость им соединяемых поверхностей.

По воздействию на металл, подвергающийся пайке, флюсы подразделяют на несколько групп.

Активные, или кислотные, флюсы готовят на основе активных веществ — соляной кислоты, хлористых и фтористых металлов и т. д. Эти флюсы интенсивно растворяют окисные пленки на поверхности металла, благодаря чему обеспечивается хорошая адгезия, а следовательно, высокая механическая прочность соединения. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию соединения и основного металла. Применяют эти флюсы только в том случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление их остатков.

При монтажной пайке электрорадиоприборов применение активных флюсов категорически запрещено.

Бескислотными флюсами называют канифоль и флюсы,

приготавливаемые на ее основе с добавлением неактивных веществ (спирта, глицерина).

Активированные флюсы приготавливают на основе канифоли с добавкой активизаторов — небольших количеств соляно-кислого или фосфорнокислого анилина, салициловой кислоты, соляно-кислого диэтиламина и т. п. Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окислов после обезжиривания.

Антикоррозийные флюсы получают на основе фосфорной кислоты с добавлением различных органических соединений и растворителей, а также на основе органических кислот. Остатки флюсов не вызывают коррозии.

Лекция 4

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резистивных, контактных и токопроводящих элементов достаточно широко используются различные композиционные материалы, некоторые окислы и проводящие модификации углерода. Как правило, эти материалы имеют узкоспециализированное назначение.

Углеродистые материалы. Среди твердых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил графит — одна из аллотропных форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая нагревостойкость, легкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный графит, антрацит и пиролитический углерод.

Природный графит представляет собой крупнокристаллический материал с очень высокой температурой плавления (порядка 3900°C). При свободном доступе кислорода и высокой температуре он окисляется, образуя газообразные окислы CO и CO_2 .

Пиролитический углерод получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). В качестве веществ, подвергаемых пиролизу, обычно выбирают соединения метанового ряда. Для получения плотной структуры требуется температура пиролиза не менее 900°C . Пленки пиролитического углерода широко применяются для получения линейных резисторов поверхностного типа.

Мелкодисперсной разновидностью углерода является сажа. Ее получают как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ. Будучи введенными в связующее вещество, сажи проявляют склонность к структурообразованиям.

Производство большинства угольных изделий заключается в измель-

чении углеродистого сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку.

Графит широко используется в технологии полупроводниковых материалов для изготовления разного рода нагревателей и экранов, лодочек, тиглей, кассет и т. п. В вакууме или защитных газовых средах изделия из графита могут эксплуатироваться при температурах до 2500°С.

Особую модификацию графита представляет стеклоуглерод, получаемый полимеризацией органических полимерных смол типа бакелита, проводимой в атмосфере нейтральных газов в течение длительного времени. Изготавливаемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Стеклоуглерод отличается от обычного графита повышенной химической стойкостью.

Композиционные проводящие материалы. Композиционные материалы 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. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. В ряде случаев – заметно выражена нелинейность электрических свойств.

В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы 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. В качестве связующего вещества в них используют различные синтетические смолы (эпоксидные, фенол-формальдегидные, кремнийорганические и др.), а токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т. п.).

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. Внутренние напряжения приводят к появлению контактного давления между частицами наполнителя, что обуславливает резкое уменьшение контактных сопротивлений.

Контактолы используют для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких; волноводах и

других изделиях электронной промышленности.

Керметами называют металлodieлектрические 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_2 , тонкие пленки которой изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств. При термообработке за счет взаимодействия компонентов происходит вытеснение окисной прослойки между зёрнами с образованием фазы Cr_3Si . В результате сопротивление изоляционных прослоек между зёрнами заменяется сопротивлением контактирования.

В толстопленочных микросхемах используют резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок до размера зёрен 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 окислов. Подавляющее большинство чистых окислов металлов в нормальных условиях является хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость окислов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес в этом плане представляет двуокись олова. Тонкие пленки получают 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. Окисные 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 $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Нагрев пленок из SnO_2 выше 240°C 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 двуокиси олова обладают ценным оптическим свойством – высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра (рис.17), 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 двуокиси олова обуславливает 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 двуокиси олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают пленки окиси индия In_2O_3 . Они имеют аналогичное применение.

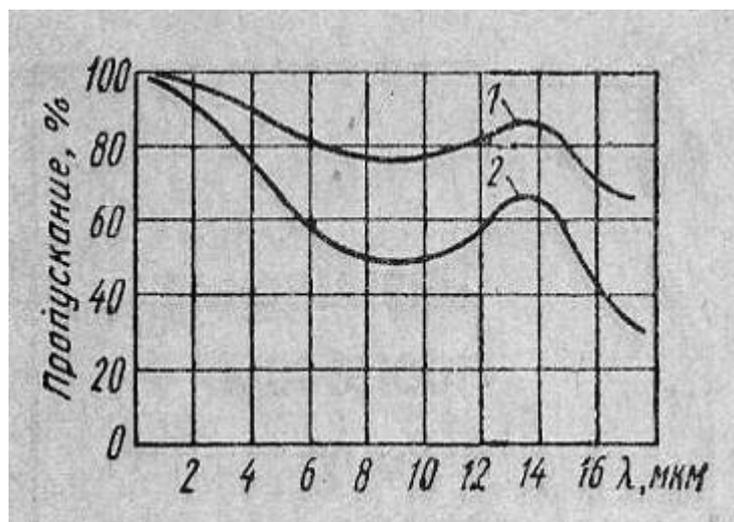


Рис.16. Спектральные характеристики оптического пропускания тонких слоев двуокиси олова с различной проводимостью:
 1 – $h=0.35$ мкм, $\gamma=1.5 \cdot 10^3$ См·м⁻¹; 2 – $h=0.35$ мкм, $\gamma=1.2 \cdot 10^4$ См·м⁻¹

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИХ СВОЙСТВА

К полупроводникам относится большое количество 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. Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, даже в малых количествах присутствующих в кристалле. При введении примеси изменяется 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.

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. Лишь 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 бурное развитие переживает полупроводниковая электроника в последние три десятилетия. 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, кибернетике, автоматике, телемеханике. Совершенствование полупроводниковой технологии позволило решить задачу микроминиатюризации и интеграции электронной аппаратуры.

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.

СОБСТВЕННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ. ОСНОВНЫЕ И НЕОСНОВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА

Как и в металлах, электрический ток в полупроводниках связан с дрейфом носителей заряда. Но, 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 подразделяют на собственные и примесные.

Собственный — это такой полупроводник, в котором можно пренебречь влиянием примесей при данной температуре. Согласно зонной теории твердого тела 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 освобожденные 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 :

$$n_i = p_i; \quad n_i + p_i = 2n_i \quad (22)$$

Индекс i происходит от англ. *intrinsic* – собственный.

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (23)$$

где N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, энергия которых приведена ко дну зоны проводимости; N_v – эффективная плотность состояний в валентной зоне, энергия которых приведена к потолку валентной зоны (E_v); $\Delta E = E_c - E_v$ — ширина запрещенной зоны.

Для графического изображения температурной зависимости n_i выражение (23) удобно представлять в виде

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_c N_v} - \frac{\Delta E}{2k} \frac{1}{T}. \quad (24)$$

Произведение $N_c N_v$ является слабой функцией от температуры, поэтому зависимость логарифма концентрации носителей заряда от обратной температуры близка к линейной, причем наклон прямой характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника. На рис.17 показано температурное изменение собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии.

Механизм собственной электропроводности ковалентных полупроводников поясняет рис.18, на котором в виде плоской модели изображена кристаллическая решетка кремния. Кремний и германий, являясь элементами IV группы системы 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. Валентные электроны, осуществляющие химические связи, не могут оторваться от своих атомов без значительных затрат энергии. Энергетические затраты на разрыв

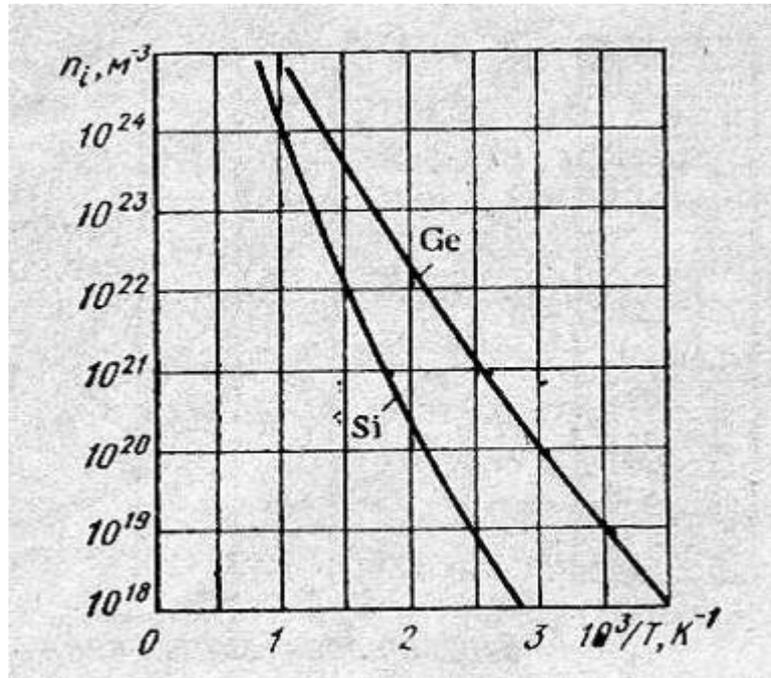


Рис.17. Температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии

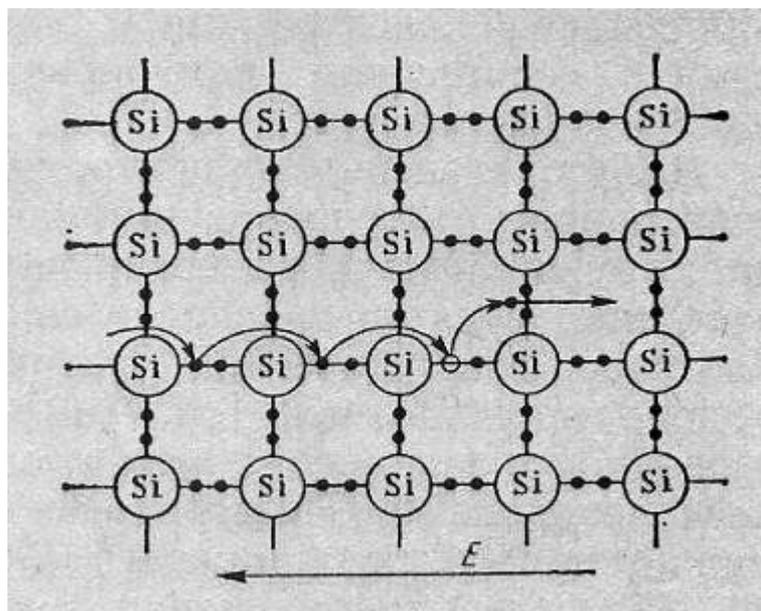


Рис.18. Схематическое представление собственной электропроводности полупроводника

связи и освобождение электрона количественно выражают шириной запрещенной зоны. Атомы, потерявшие электроны, превращаются в положительно заряженные ионы.

Примесный – это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Как правило, примеси создают дополнительные 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 междуузлиях — примесями внедрения. Роль примесей могут играть и всевозможные дефекты структуры. К числу таких дефектов относятся, в первую очередь, вакансии и междуузельные 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.19 показаны эти два случая, имеющие наибольшее практическое значение.

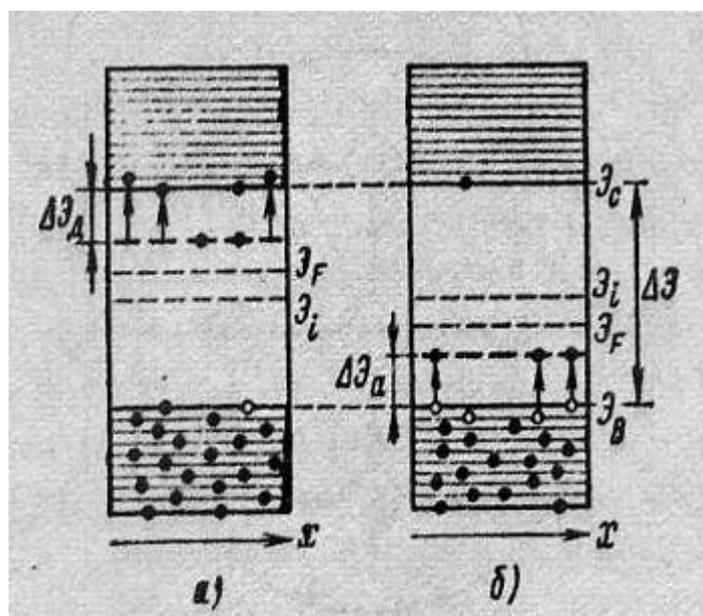


Рис.19. Энергетические диаграммы полупроводников электронного (n) и дырочного (p) типов при $T > 0$: $\Delta\mathcal{E}_d$ - энергия ионизации доноров; $\Delta\mathcal{E}_a$ - энергия ионизации акцепторов; x – пространственная координата

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, называют 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.

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 большую, 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.

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), 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. Достаточно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от примесного атома. Для этого необходимо затратить энергию, равную ΔE_d . 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 . Для оценки энергии ионизации доноров можно используют формулу

$$\Delta\mathcal{E}_d = \frac{e^2 m_n^*}{8\epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2}, \quad (25)$$

где m_n^* – эффективная масса электрона.

Для германия $\epsilon = 16$, для кремния $\epsilon = 12$, 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 примесный атом превращается в отрицательно заряженный ион. Для совершения такого акта надо затратить энергию, равную энергии ионизации акцепторов. Захваченный электрон локализуется на примесном атоме и не принимает участия в создании электрического тока. В свою очередь, атом кремния, потерявший электрон, становится положительно заряженным ионом, вблизи которого имеется свободное энергетическое состояние — дырка. За счет эстафетного перехода электронов от одного атома к другому дырка может перемещаться по кристаллу.

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 численно близка к энергии ионизации доноров.

Основные и неосновные носители заряда. Носители заряда, концентрация которых в данном полупроводнике больше, называют основными, а носители, концентрация которых меньше – неосновными. Так, в полупроводнике n -типа электроны являются основными носителями, а дырки – неосновными; в полупроводнике p -типа дырки — основными носителями, а электроны – неосновными.

При изменении концентрации примесей в полупроводнике изменяется положение уровня Ферми и концентрация носителей заряда обоих знаков, т. е. электронов и дырок. Однако произведение концентраций электронов и дырок в невырожденном полупроводнике при заданной температуре в условиях термодинамического равновесия есть величина постоянная, не

зависящая от содержания примесей. Тогда имеем:

$$n_0 p_0 = N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right) N_v \exp\left(\frac{\mathcal{E}_v - \mathcal{E}_F}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT}\right) = n_i^2, \quad (26)$$

где n_i — собственная концентрация носителей заряда при данной температуре.

Если, например, в полупроводнике p -типа увеличить концентрацию доноров, то возрастет число электронов, переходящих в единицу времени с примесных уровней в зону проводимости. Соответственно возрастет скорость рекомбинации носителей заряда и уменьшится равновесная концентрация дырок.

$$\text{Выражение } n_0 p_0 = n_i^2 \quad (27)$$

часто называют *соотношением «действующих масс»* для носителей заряда. С его помощью всегда можно найти концентрацию неосновных носителей заряда, если известна концентрация основных.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЯ ЗАРЯДА

Элементы статистики электронов. В широком диапазоне температур и для различного содержания примесей имеют место температурные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике n -типа, изображенные на рис.20. В области низких температур увеличение концентрации электронов при нагревании полупроводника обусловлено ионизацией доноров (участок кривой между точками 1 и 4). Учитывая, что общее число энергетических состояний на донорных уровнях в расчете на единицу объема равно N_{d1} , для концентрации ионизованных доноров p_d запишем

$$p_d = N_{d1} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_{d1} - \mathcal{E}_F}{kT}\right), \quad (28)$$

где \mathcal{E}_{d1} — положение донорного уровня на энергетической шкале. При низкой температуре концентрация ионизованных доноров равна концентрации электронов:

$$p_d = n_0 = N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right), \quad (29)$$

Отсюда следует, что

$$p_d n_0 = n_0^2 = N_c N_{d1} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_{d1} - \mathcal{E}_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right), \quad (30)$$

и соответственно

$$n_0 = \sqrt{N_c N_{d1}} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_{d1}}{2kT}\right), \quad (31)$$

где $\Delta\mathcal{E}_{d1} = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_{d1}$.

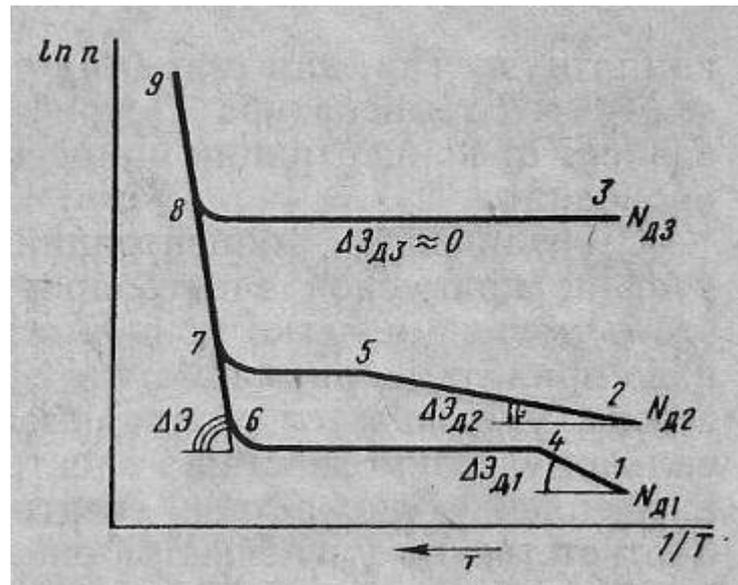


Рис.20. Типичные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике от температуры при различных концентрациях донорной примеси: $N_{d1} < N_{d2} < N_{d3}$

Из выражения (31) следует, что наклон прямой на участке 1–4 рис.20 характеризует энергию ионизации примесей. В процессе дальнейшего нагревания при некоторой температуре, соответствующей точке 4, все электроны примесных уровней оказываются переброшенными в зону проводимости. При этом вероятность ионизации собственных атомов полупроводника еще ничтожно мала. Поэтому в достаточно широком температурном диапазоне (участок 4 – 6) концентрация носителей заряда остается постоянной и практически равной концентрации доноров. Этот участок температурной зависимости принято называть областью истощения примесей.

При относительно высоких температурах (участок кривой за точкой 6) доминирующую роль начинают играть переброшены электроны через запрещенную зону, т. е. происходит переход в область собственной электропроводности, где концентрация электронов равна концентрации дырок, а крутизна кривой определяется запрещенной зоной полупроводника.

Для большинства примесных полупроводников температура T_i к собственной электропроводности существенно превышает комнатную. Так, для германия n -типа с концентрацией доноров $N_d \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$ температура T_i приблизительно равна 450 К. Значение T_i зависит от концентрации примеси и ширины запрещенной зоны полупроводника.

С увеличением концентрации примеси участки кривых, соответствующие примесной электропроводности, смещаются вверх

При достаточно большой концентрации доноров (N_{d3}) их энергия ионизации обращается в ноль, 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 отрезками 3 – 8 и 8 – 9. Концентрация электронов в вырожденном полупроводнике n -типа постоянна во всем диапазоне примесной электропроводности. Вырожденный полупроводник способен проводить электрический ток даже при очень низких температурах. Перечисленные свойства роднят вырожденные полупроводники с металлами. Поэтому их иногда называют полуметаллами.

Положение уровня Ферми. Уровень Ферми является одним из основных параметров, характеризующих электронный газ в полупроводниках. Положение уровня Ферми в невырожденном полупроводнике определяется выражением

$$\mathcal{E}_F = \frac{\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_d}{N_c}. \quad (32)$$

При очень низких температурах уровень Ферми в полупроводнике n -типа лежит посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем. С повышением температуры вероятность заполнения донорных состояний уменьшается, и уровень Ферми перемещается вниз. При высоких температурах полупроводник по свойствам близок к собственному, а уровень Ферми устремляется к середине запрещенной зоны. Все рассмотренные закономерности аналогичным образом проявляются и в полупроводниках p -типа.

МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Определение подвижности. Как отмечалось, 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:

$$\mu = \bar{v} / E. \quad (33)$$

В полупроводниках следует различать подвижность электронов μ_n и подвижность дырок μ_p . С учетом двух типов носителей заряда выражение (33) для плотности тока принимает вид:

$$J = en_0\mu_n + ep_0\mu_p \quad (34)$$

где n_0 и p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в полупроводнике.

С помощью закона Ома из (34) легко получить формулу для удельной проводимости полупроводника:

$$\gamma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p \quad (35)$$

В примесных полупроводниках, как правило, одним из слагаемых в выражении (35) можно пренебречь. 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.

Дрейфовая скорость и подвижность носителей заряда, тесно связаны с их длиной свободного пробега в кристалле

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau_0 = \frac{e}{m^*} \frac{\bar{l}}{u} \quad (36)$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда; u — тепловая скорость.

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.

Причинами рассеяния носителей заряда в полупроводниках, по-разному влияющими на температурную зависимость подвижности, являются:

- 1) тепловые колебания атомов или ионов кристаллической решетки;
- 2) примеси в ионизированном или в нейтральном состоянии;
- 3) 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 на тепловых колебаниях решетки и на ионизированных примесях. Эти два механизма рассеяния приводят к появлению двух участков температурной зависимости подвижности. Подвижность, ограниченная рассеянием носителей заряда только на тепловых колебаниях узлов решетки

$$\mu_T \approx \frac{\bar{l}}{u} \approx \frac{1/T}{\sqrt{T}} = T^{-3/2}, \quad (37)$$

т. е. подвижность 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. Тогда для подвижности носителей заряда получаем

$$\mu_{II} \approx \bar{l}_{II} / \bar{u} \approx \bar{u}^{-4} / (N_{II} \bar{u}) \approx T^{2/3} / N_{II}, \quad (38)$$

где N_{II} — 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 может быть найдена с помощью соотношения

$$1/\mu = 1/\mu_T + 1/\mu_H. \quad (39)$$

Ее температурная зависимость выражается кривой с отчетливо выраженным максимумом, как показано на рис.21 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.

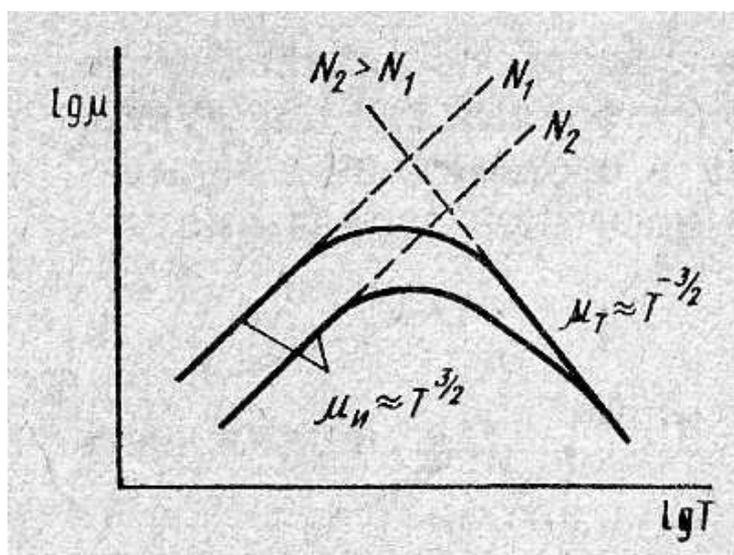


Рис.21. Температурная зависимость подвижности носителей заряда для невырожденного полупроводника при различных концентрациях примеси

При наличии только этого механизма рассеяния подвижность не зависит от температуры, а определяется только концентрацией примеси.

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 более низкая. Качественная характеристика температурной зависимости подвижности в ионных кристаллах такая же, как и в атомных кристаллах.

Лекция 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.

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.22 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.

У вырожденного полупроводника ($N_{дз}$) концентрация носителей заряда 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 обуслов-

лена различием подвижностей электронов и дырок.

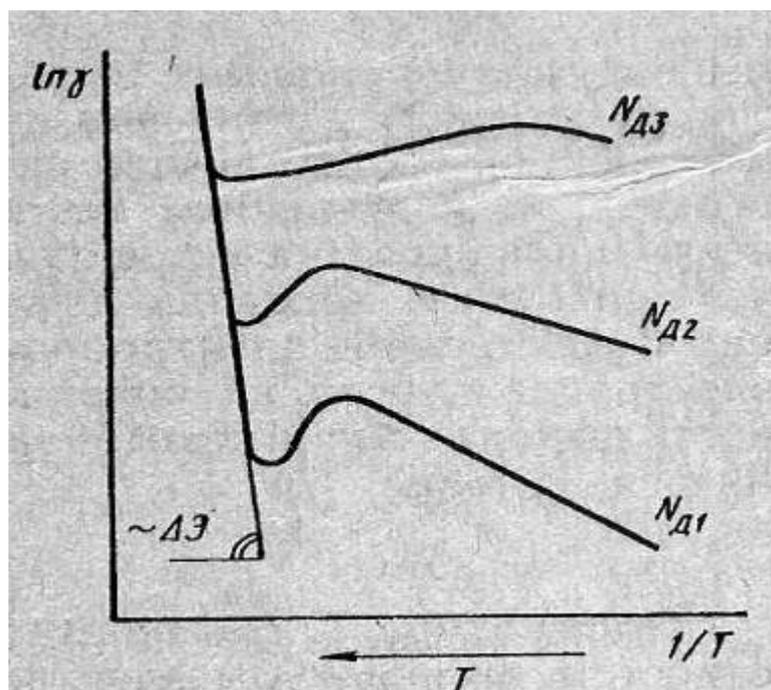


Рис.22. Температурная зависимость удельной проводимости полупроводника при различной концентрации примеси:

$$N_{д1} < N_{д2} < N_{д3}$$

НЕРАВНОВЕСНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА И МЕХАНИЗМЫ РЕКОМБИНАЦИИ

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.

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 за счет процесса рекомбинации спадает до нуля.

Процесс генерации носителей характеризуют 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:

$$r_n = -dn/dt = -d(\Delta n)/dt. \quad (40)$$

Различают несколько механизмов рекомбинации.

Межзонная, или прямая, рекомбинация происходит при переходе свободного электрона из зоны проводимости в валентную зону на один из свободных энергетических уровней, что соответствует исчезновению пары носителей заряда – свободного электрона и дырки (рис.23,а).

Рекомбинация с участием ловушек схематически показана на рис.23,б. Этот процесс непрямой рекомбинации происходит через энергетические уровни, называемые ловушками. Рекомбинационными

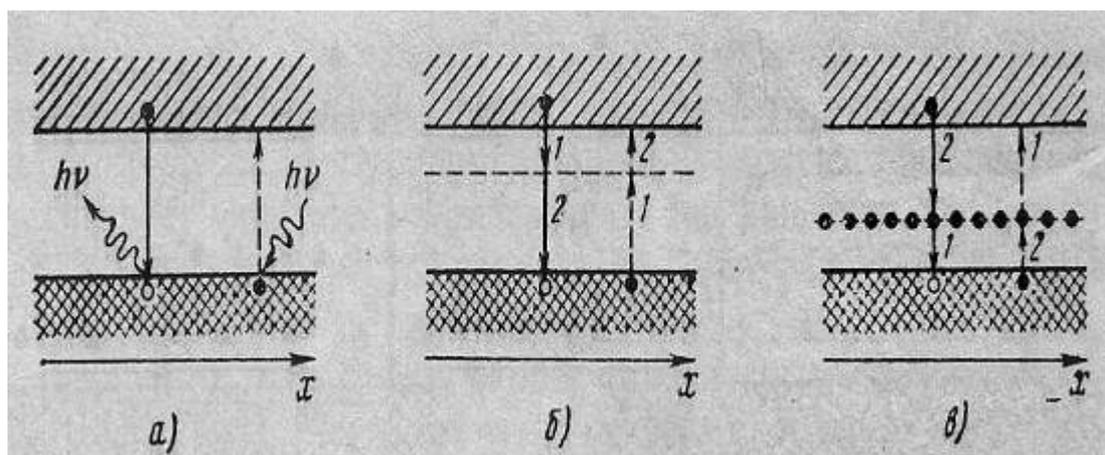


Рис.23. Возможные пути рекомбинации и генерации носителей: сплошными вертикальными стрелками показан путь рекомбинации, пунктирными – генерации

ловушками являются примеси и дефекты, создающие в запрещенной зоне энергетические уровни, достаточно удаленные от ее краев. Рекомбинация через ловушки протекает в два этапа. Если в исходном состоянии уровень ловушки оказывается свободным, то первым этапом рекомбинации является захват электрона из зоны проводимости (рис.23,б). В результате электрон выбывает из процесса электропроводности. В этом состоянии ловушка будет находиться до тех пор, пока к ней не подойдет дырка. Тогда произойдет второй этап рекомбинации – электрон перейдет на свободный уровень в валентной зоне.

Если в исходном состоянии уровень ловушки занят электроном, то первым этапом рекомбинации будет захват дырки из валентной зоны, что

эквивалентно переходу электрона с уровня ловушки на свободное состояние валентной зоны (рис.23.в). На втором этапе рекомбинации ловушка принимает носитель заряда противоположного знака, т. е. электрон из зоны проводимости. В результате последовательных переходов 1 и 2 также исчезает пара носителей заряда. Двухступенчатый процесс рекомбинации более вероятен, так как он не требует одновременного наличия в данной точке электрона и дырки. Ловушка также воспринимает количество движения, необходимое для соблюдения закона сохранения импульса, и часть энергии, освобождаемой в процессе рекомбинации.

Рекомбинационными ловушками могут быть любые несовершенства в кристаллах: примесные атомы или ионы, различные включения, незаполненные узлы в решетке, трещины и другие дефекты объема или 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.

Избыточная энергия, которая освобождается при рекомбинации электронов и дырок, либо излучается в виде фотона, либо безызлучательным путем передается кристаллической решетке в виде теплоты (фононов). В первом случае рекомбинацию называют излучательной, во втором — безызлучательной (фононной). Как показывают расчет и опыт, межзонная излучательная рекомбинация может иметь существенное значение для полупроводников с узкой запрещенной зоной при относительно высоких температурах (от комнатной и выше). Для полупроводников с широкой запрещенной зоной характерной является рекомбинация через примесные уровни. Однако при определенных условиях и в таких полупроводниках можно достичь относительно высокой эффективности излучательной рекомбинации. Этому способствует, в частности, достижение высокого совершенства структуры материала, снижение фона остаточных примесей, повышение избыточной концентрации носителей заряда. Наиболее интересным материалом в этом отношении является арсенид галлия (GaAs), в котором доля излучательных переходов при оптимальных условиях возбуждения может достигать 80% и более от общего числа актов рекомбинации. Благодаря таким свойствам арсенид галлия является одним из основных материалов для изготовления полупроводниковых источников излучения (светодиодов, лазеров).

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:

$$\tau_n = \frac{|\Delta n|}{|d(\Delta n)/dt|}; \tau_p = \frac{|\Delta p|}{|d(\Delta p)/dt|} \quad (41)$$

Решение, определяющее изменение избыточной концентрации носителей заряда после отключения источника возбуждения:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n). \quad (42)$$

где Δn_0 — начальная избыточная концентрация носителей заряда (в момент времени $t = 0$).

Из (42) 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 количеством 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.

Диффузионная длина — это расстояние, на котором в однородном полупроводнике при одномерной диффузии в отсутствие электрического и магнитного полей избыточная концентрация носителей заряда уменьшается вследствие рекомбинации в e раз, т. е. — это среднее расстояние, на которое носитель диффундирует за время жизни. Решая уравнение диффузии, можно получить выражение, связывающее диффузионную длину с временем жизни:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}; \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (43)$$

где D — коэффициент диффузии носителей заряда соответствующего типа.

Для германия $\tau \approx 10 - 500$ мкс, $L \approx 0.2 - 3$ мм, для кремния они меньше. Чем меньше примесей и дефектов в полупроводнике, тем больше время жизни и, соответственно, диффузионная длина неравновесных носителей заряда.

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Поглощение света

Свет, проникая в полупроводник, вступает с кристаллической решеткой во взаимодействие, связанное с обменом энергией. Интенсивность света, проходящего через полупроводник, ослабляется вследствие процесса поглощения. Выделим на глубине x от поверхности полупроводника бесконечно тонкий слой dx . Количество световой энергии dl , поглощенное слоем dx , пропорционально интенсивности света, падающего на этот слой, и его толщине (рис.24):

$$dl = -\alpha l dx \quad (44)$$

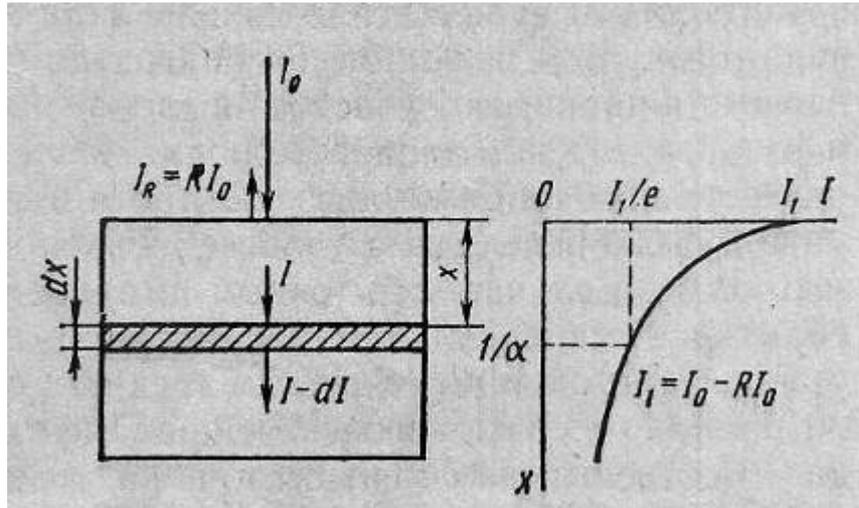


Рис.24. Поглощение света в полупроводнике

Знак минус указывает на убыль энергии; коэффициент пропорциональности α называется показателем поглощения. Он характеризует относительное изменение интенсивности излучения на единице длины. Интегрируя (44), получим

$$I(x) = I_1 \exp(-\alpha x), \quad (45)$$

где $I_1 = I_0(1 - R)$ интенсивность света, входящего через поверхность образца.

Формула (45) 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} .

Зависимость показателя поглощения α от длины волны или энергии фотонов называют спектром поглощения вещества. Поглощение излучения 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 в полупроводниках различают несколько механизмов оптического поглощения. Каждому из них соответствует определенная область спектра.

Собственное поглощение света обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, т. е. энергия квантов света идет на ионизацию атомов полупроводника (рис.25). Собственное поглощение возможно в том случае, если энергия фотонов превышает ширину запрещенной зоны. В зависимости от ширины запрещенной зоны оно проявляется в видимой или ближней инфракрасной области спектра.

По краю собственного поглощения можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника (в эВ):

$$\Delta \mathcal{E} = h \nu_{\text{нор}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{нор}}} = \frac{1.23}{\lambda_{\text{нор}}(\text{мкм})}, \quad (46)$$

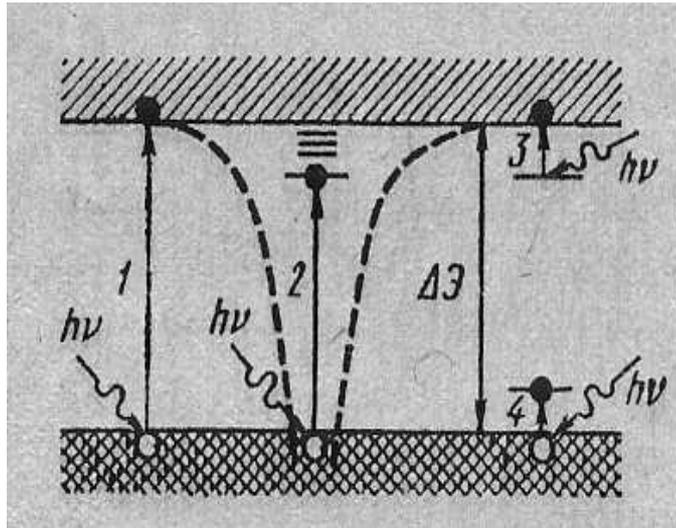


Рис.25. Схема оптических переходов при различных механизмах оптического поглощения: 1 – собственное поглощение; 2 – экситонное поглощение; 3,4 – примесное поглощение

где $\nu_{пор}$ и $\lambda_{пор}$ — пороговые по отношению к межзонным переходам электронов значения частоты и длины волны падающего монохроматического излучения; c — скорость света в вакууме.

Ширина запрещенной зоны зависит от температуры. У большинства полупроводников ширина запрещенной зоны при нагревании уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением температуры усиливаются тепловые колебания узлов решетки; соответственно, сильнее перекрываются электронные оболочки соседних атомов, что приводит к более сильному уширению разрешенных энергетических зон. Исключение из отмеченной закономерности составляют халькогениды свинца, у которых с повышением температуры наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны.

В широком температурном диапазоне зависимость $\Delta\mathcal{E}(T)$ носит линейный характер:

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_0^* - bT. \quad (47)$$

Коэффициент «b» для большинства полупроводников лежит в пределах $(2-6) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Следствием температурного изменения ширины запрещенной зоны является смещение края собственного поглощения.

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 столкновении с узлами решетки отдают накопленную кинетическую энергию. В результате энергия световой волны превращается в тепловую энергию решетки. Такой вид поглощения существен тогда, когда время свободного пробега электронов намного меньше периода электромагнитных колебаний. В противном случае электрон возвращает

электромагнитной волне накопленную энергию. Поэтому интенсивность поглощения растет с увеличением длины волны падающего света (теоретическое рассмотрение показывает, что $\alpha \sim \lambda^2$). При фиксированной λ показатель поглощения тем больше, чем выше концентрация носителей заряда в полупроводнике, т. е. чем меньше удельное сопротивление материала.

Примесное поглощение света обусловлено ионизацией или возбуждением примесных атомов в кристаллической решетке. При этом механизме энергия поглощаемых квантов света расходуется либо на переход электронов с донорных уровней в зону проводимости, либо на переход электронов из валентной зоны на акцепторные уровни. Так как энергия ионизации примесей обычно намного меньше ширины запрещенной зоны, примесное поглощение смещено от края собственного поглощения в далекую инфракрасную область спектра и экспериментально может наблюдаться лишь при низких температурах, когда большая часть атомов примеси не ионизирована. Взаимодействие фотонов с примесными атомами носит резонансный характер, т.е. вероятность поглощения существенно падает, если энергия фотонов значительно отличается от энергии ионизации примеси.

Поглощение света решеткой происходит в результате взаимодействия электромагнитного поля с движущимися (колеблющимися) зарядами узлов кристаллической решетки. Решеточное поглощение связано с изменением колебательной энергии атомов. Оно проявляется в далекой инфракрасной области спектра и накладывается на примесное поглощение и поглощение носителями заряда.

Полный спектр поглощения полупроводника схематично показан на рис.26. Показатель поглощения круто падает с увеличением λ за длинновол-

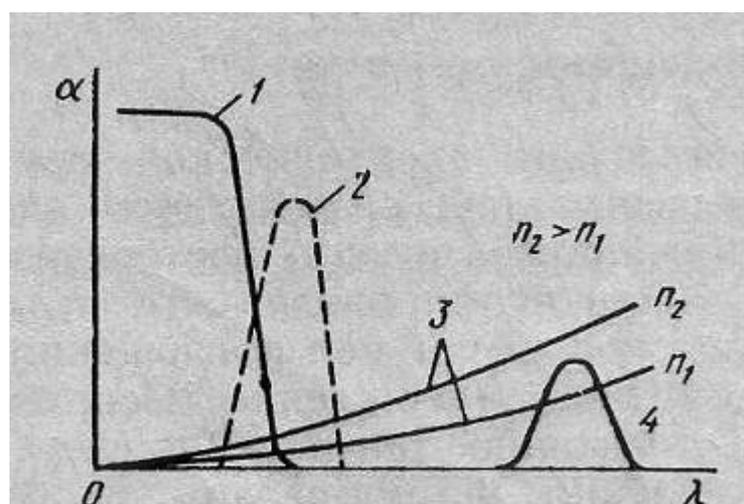


Рис.26. Зависимость показателя поглощения от длины волны падающего излучения: 1 – собственное поглощение; 2 – экситонное поглощение; 3 – поглощение света носителями заряда; 4 – примесное поглощение

новым порогом собственного поглощения. Значение α в минимуме поглощения определяется концентрацией носителей заряда, т. е. зависит от температуры и концентрации примесей. Тип и концентрация примесей определяют величину и положение максимумов примесного поглощения. Показатель примесного поглощения, как правило, существенно ниже показателя собственного поглощения, так как концентрация примесных атомов намного меньше концентрации основных атомов решетки.

Из всех рассмотренных механизмов оптического поглощения света лишь собственное и примесное поглощения сопровождаются генерацией добавочных носителей заряда. За счет оптической генерации неравновесных носителей заряда должны изменяться электрические свойства полупроводника при его освещении. Поэтому два выделенных механизма поглощения называют *фотоактивными*.

Спектральная область между собственным и решеточным поглощениями у большинства полупроводников с малой концентрацией примесей и структурных дефектов характеризуется высокой прозрачностью, что позволяет использовать их в качестве оптических окон и светофильтров.

Фотопроводимость

Изменение электрической проводимости (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 и в темноте:

$$\Delta\gamma = \gamma_C - \gamma_T = e\Delta n\mu_n + e\Delta p\mu_p \quad (48)$$

где Δn и Δp – концентрации неравновесных носителей заряда, возникших вследствие оптической генерации.

Скорость оптической генерации носителей заряда g_0 определяется интенсивностью падающего света и показателем поглощения:

$$g_0 = \eta_0 \alpha I \quad (49)$$

где η_0 – квантовый выход внутреннего фотоэффекта.

Квантовым выходом внутреннего фотоэффекта называют количество пар носителей заряда, приходящееся на один поглощенный квант. В фотоэлектрически активной области электромагнитного спектра квантовый выход чаще всего равен единице, т. е. каждый фотон создает при возбуждении решетки одну пару носителей заряда.

Релаксация фотопроводимости. После прекращения облучения проводимость более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. 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 светового импульса (рис.27). Убыль или накопление неравновесных носителей заряда определяется разностью

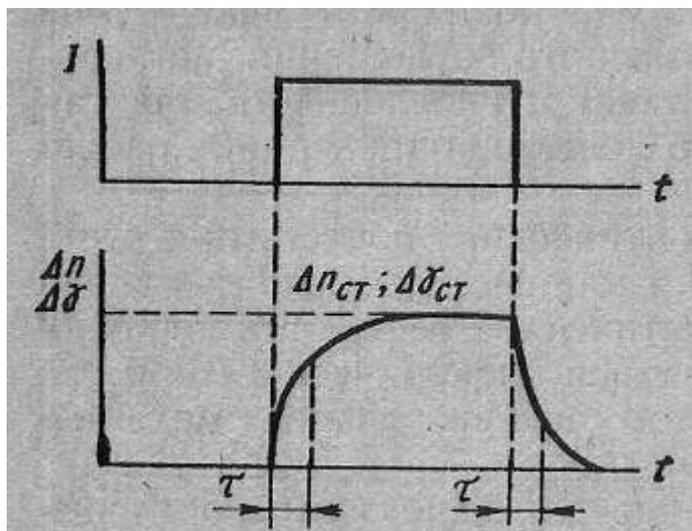


Рис.27. Релаксация фотопроводимости при возбуждении полупроводника прямоугольным импульсом света

скоростей генерации и рекомбинации носителей

$$d(\Delta n)/dt = g_0 - \Delta n/\tau, \quad (50)$$

где τ – время жизни неравновесных носителей заряда.

Интегрируя (50) с использованием начального условия $\Delta n = 0$ при $t = 0$, найдем закон нарастания избыточной концентрации носителей заряда при включении освещения;

$$\Delta n = \Delta n_{cm} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (51)$$

где $\Delta n_{cm} = \tau g_0$.

По такому же закону происходит и нарастание фотопроводимости:

$$\Delta \gamma = \Delta \gamma_{cm} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (52)$$

При отключении света изменение проводимости определяется только скоростью рекомбинации. Решением кинетического уравнения является выражение (50), из которого следует, что $\Delta \gamma = \Delta \gamma_{cm} \exp(-t/\tau)$.

Таким образом крутизна фронтов нарастания и спада фотопроводимости находится в тесной связи с временем жизни неравновесных носителей заряда.

Спектральная зависимость фотопроводимости соответствует спектрам оптического поглощения полупроводника. Примесному поглощению в длинноволновой части спектра отвечает примесная фотопроводимость. Положение границы собственной фотопроводимости соответствует границе собственного поглощения ($\lambda_{пор}$). Однако с увеличением энергии фотонов спектральная кривая внутреннего фотоэффекта проходит через максимум и спадает в области малых λ , несмотря на сильное поглощение света. Этот спад

объясняется тем, что при больших энергиях фотонов поглощение происходит в тонком поверхностном слое, где образуется основное количество неравновесных носителей заряда. Скорость поверхностной рекомбинации существенно больше, чем в объеме полупроводника. 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 сенсibilизации, 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.

Положение спектрального максимума собственной фотопроводимости определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Для изготовления собственных фоторезисторов используют халькогениды элементов II и IV групп. 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 называют 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 акты возбуждения и излучения света разделены во времени (а иногда и в пространстве) промежуточными процессами, что обуславливает относительно длительное время существования свечения вещества после прекращения возбуждения.

Вещества, способные люминесцировать, называются люминофорами.

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).

Люминесцентные свойства твердых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы, образующие локальные уровни в запрещенной зоне полупроводника и ответственные за свечение материала, называют активаторами люминесценции. Часто тип вводимого активатора определяет спектр излучения люминофора.

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 задачу. 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.

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.

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.

Лекция 6

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Термо-э.д.с.

В полупроводниках, как и в металлах, под действием разности температур возникает разность потенциалов, которую называют термоэлектродвижущей силой. В замкнутой цепи, состоящей из двух различных проводящих материалов (например, полупроводника и металла), будет проходить электрический ток, если неодинакова температура контактов.

Неравномерный нагрев однородного полупроводника приводит к градиенту средней энергии носителей заряда в различных частях кристалла. Кроме того, перепад температуры может влиять на изменение концентрации носителей заряда, чего не наблюдается в металлах. Вследствие указанных причин возникает диффузионный поток носителей заряда из нагретой в более холодную область кристалла. Образующееся внутреннее электрическое поле препятствует дальнейшему разделению зарядов и способствует установлению равновесия.

В полупроводниках в общем случае в создании термо-э.д.с. принимают участие носители заряда двух типов — электроны и дырки. Обусловленные ими составляющие термо-э.д.с. противоположны по знаку. При отсутствии вырождения электронного газа значение дифференциальной термо-э.д.с., т. е. отнесенной к единичной разности температур, определяется выражением:

$$\alpha_T = \frac{k}{\gamma} \left\{ n\mu_n \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{nh^3} \right] - p\mu_p \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{ph^3} \right] \right\}, \quad (53)$$

где первое слагаемое характеризует вклад, вносимый электронами, а второе — дырками. Для примесных полупроводников формула упрощается, поскольку одним из слагаемых можно пренебречь.

В полупроводнике n -типа основными носителями заряда являются электроны. Их поток от горячего конца к холодному будет больше, чем в противоположном направлении. В результате диффузии на холодном конце накапливается отрицательный заряд избыточных электронов, а на горячем конце образуется нескомпенсированный положительный заряд ионизированных доноров. В полупроводнике p -типа в процессе диффузии участвуют дырки, поэтому полярность возникающей термо-э.д.с. изменяется на противоположную. Различная реакция примесных полупроводников на неоднородности теплового поля позволяет использовать термоэлектрический эффект для экспрессного определения типа электропроводности материала. Простейшее устройство, предназначенное для этих целей, получило название термозонда. Численное значение дифференциальной термо-э.д.с. полупроводников в зависимости от

температуры и концентрации примесных атомов колеблется в пределах 10^2 — 10^4 мкВ/К, т. е. на 2 — 4 порядка выше, чем у металлов. Большая термо-э.д.с. полупроводников позволяет использовать их в качестве эффективных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Основой таких преобразователей являются термоэлементы, составленные из последовательно включенных полупроводников p - и n -типов. Относительная термо-э.д.с. , возникающая за счет разности температур между спаями, равна в этом случае сумме абсолютных дифференциальных термо-э.д.с. обеих ветвей.

Эффект Холла

Физические явления, возникающие в полупроводнике при одновременном воздействии на него электрического и магнитного полей, называют гальваномагнитными эффектами. Среди гальваномагнитных эффектов одним из важнейших является эффект Холла. Сущность его заключается в следующем. Если пластину полупроводника, по которой проходит электрический ток, поместить в магнитное поле, перпендикулярное току, то на боковых гранях пластины в направлении, перпендикулярном току и магнитному полю, возникнет разность потенциалов. Последняя получила название э. д. с. Холла.

Появление э.д.с. Холла обусловлено тем, что на носители заряда, движущиеся со скоростью V , в магнитном поле с индукцией B действует сила Лоренца $F_L = e[vB]$, отклоняющая их к одной из боковых граней пластины. Направление действия силы Лоренца можно определить по известному правилу левой руки, относя его к техническому направлению тока. Ее величина определяется из выражения

$$F_L = e\mu[EB] = \frac{e^2\tau_0}{m^*}[EB], \quad (54)$$

где τ_0 - время релаксации; m^* — эффективная масса носителей заряда.

Отсюда следует, что направление силы Лоренца не зависит от знака носителей заряда, а определяется лишь направлениями электрического и магнитного полей. При заданных направлениях E и B электроны и дырки в полупроводниках отклоняются в одну и ту же сторону. Поэтому полярность э.д.с. Холла в полупроводнике n -типа оказывается противоположной полярности, получаемой в материале p -типа, что и используется для определения типа электропроводности полупроводников. По результатам измерения э. д. с. Холла можно определить не только знак носителей заряда, но и рассчитать их концентрацию, а при известном значении удельной проводимости полупроводника найти и подвижность носителей заряда.

$$U_H = \frac{1}{ep} \frac{IB}{\delta} = R_H \frac{IB}{\delta} \quad (55)$$

где δ — толщина образца.

Выражение (55) строго справедливо только для вырожденных полупроводников, когда можно не учитывать распределение носителей заряда по скоростям, что и допускалось при выводе. Более точное значение

R_H будет отличаться от имеющегося A . Для полупроводников различных групп (с атомной или ионной решеткой) численное значение A изменяется в зависимости от механизма рассеяния при различных температурах всего от 1 до 2. Например, для ковалентных полупроводников в случае преобладающего рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях узлов решетки $A = 1.18$. Если же доминирующим является механизм рассеяния на ионизированных примесях, то $A = 1.93$.

Для полупроводника p-типа $R_H = A/(ep)$,

полупроводника n-типа $R_H = - A/(en)$.

Измеряя э. д. с. Холла в некотором диапазоне температур, получают экспериментальные данные для построения зависимости концентрации носителей заряда от температуры, по которой можно вычислить энергию ионизации доноров или акцепторов, концентрацию электрически активной примеси. Если при этом одновременно измерять удельное сопротивление материала, то с помощью формулы $\mu_n = \gamma/(en) = R_H / \rho$ можно найти подвижность носителей заряда и построить ее температурную зависимость.

КРЕМНИЙ

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29.5% (по массе). По распространенности кремний 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 двуокись кремния SiO_2 . Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99.9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т. е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний нашел широкое применение лишь во второй половине текущего столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Исходным сырьем при получении кремния является природная двуокись (кремнезем), из которой кремний восстанавливают углеродсодержащим материалом в электрических печах. Технический кремний представляет собой мелкокристаллический спек, содержащий около 1% примесей.

Физико-химические и электрические свойства. Кремний кристаллизуется в структуре алмаза с несколько меньшим, чем у германия, периодом идентичности кристаллической решетки. Меньшие, чем у германия, расстояния между атомами в решетке обуславливают более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, более широкую запрещенную зону.

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной

температуре является относительно инертным веществом. Он нерастворим 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°C. Выше этой температуры он начинает интенсивно окисляться с образованием двуоксида SiO₂. При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах 1100 — 1300°C способен непосредственно соединиться с азотом с образованием нитрида Si₃N₄. Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Re, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения силициды. Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью. Поэтому возникают большие трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее чистые материалы (кварц и графит), из которых обычно изготавливают 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.

Основные физические свойства кремния систематизированы в табл.3.

Таблица 3. Основные свойства германия и кремния

Свойства	Германий	Кремний
Период решетки × 10, нм	5,66	5,42
Плотность при 20°C, Мг/м ³	5,3	2,3
Температурный коэффициент линейного расширения (0—100°C), К ⁻¹	6·10 ⁻³	4,2·10 ⁻³
Удельная теплопроводность Вт/(м·К)	55	80
Удельная теплоемкость (0 — 100°C), Дж/(кг·К)	333	710
Температура плавления, °C	936	1414
Теплота плавления, Дж/кг	4,1·10 ⁵	1,6·10 ⁶
Коэффициент поверхностного натяжения при температуре плавления, Н/м	0,6	0,72
Собственное удельное сопротивление при температуре 20°C, Ом·м	0,47	2·10 ³
Собственная концентрация носителей заряда, м ⁻³	2,5·10 ¹⁹	10 ¹⁶
Ширина запрещенной зоны, эВ:		
при 0 К	0,746	1,165
при 300 К	0,665	1,12
Подвижность электронов, м ² /(В·с)	0,39	0,14
Подвижность дырок, м ² /(В·с)	0,19	0,05
Работа выхода электронов, эВ	4,8	4,3
Первый ионизационный потенциал, В	8,1	8,14
Диэлектрическая проницаемость	16	12,5

Для изменения ширины запрещенной зоны кремния в зависимости от температуры выше 250 К справедливо линейное приближение

$$\Delta\mathcal{E} = 1.205 - 2.84 \cdot 10^{-4}T \text{ (эВ)}. \quad (56)$$

При переходе от германия к кремнию край собственного оптического поглощения сдвигается ближе к видимой области спектра. В нормальных условиях чистый кремний прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1.1 мкм.

Благодаря более широкой запрещенной зоне собственное удельное сопротивление кремния на три с лишним порядка превосходит собственное сопротивление германия. Однако для наблюдения собственной электропроводности при комнатной температуре содержание остаточных примесей в кремнии не должно превышать 10^{16} м^{-3} . Используемые методы очистки полупроводников не позволяют добиться столь высокой степени чистоты.

Атомы элементов III и V групп Периодической системы, являясь соответственно акцепторами и донорами, создают мелкие уровни в запрещенной зоне. Однако из-за меньшей диэлектрической проницаемости и большей эффективной массы носителей заряда энергия ионизации мелких доноров и акцепторов в кремнии существенно больше, чем в германии, и для большинства примесей составляет около 0.05 эВ. Тем не менее, и в этом случае комнатная температура соответствует области истощения примесей.

Примеси элементов I, II, VI и VII групп вносят глубокие уровни в запрещенную зону и сильно ограничивают время жизни неравновесных носителей заряда. По сравнению с германием кремний обладает более высокой предельной растворимостью мелких доноров и меньшей растворимостью акцепторов (рис.28). При этом большинство примесей имеет максимум растворимости при температурах 1200–1300°C.

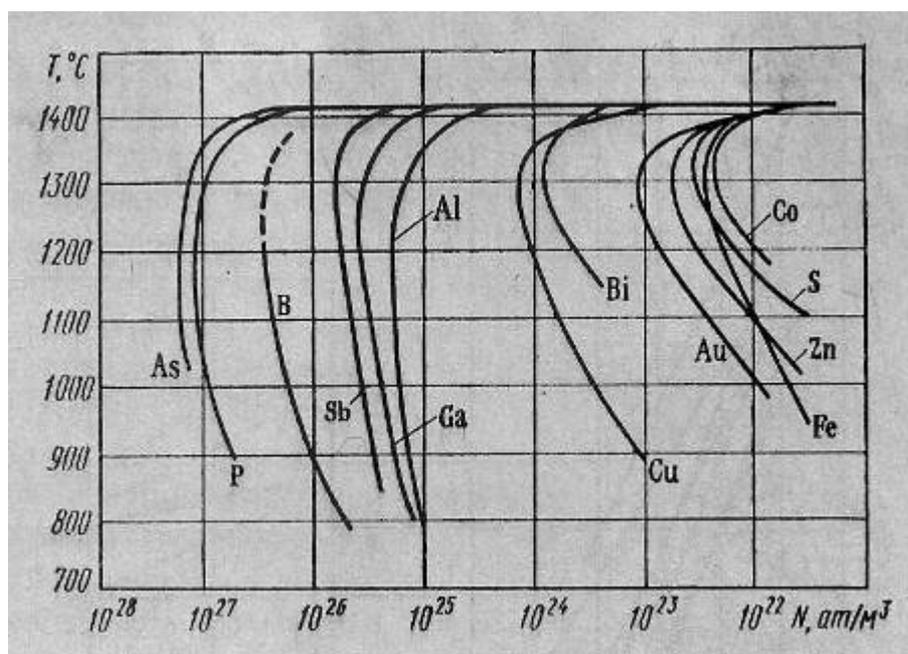


Рис.28. Температурные зависимости растворимости примесей в кремнии

В планарной технологии кремниевых приборов одним из основных методов легирования полупроводниковых пластин и создания *p-n*-переходов является диффузия электрически активных примесей. Сведения о коэффициентах диффузии различных примесей в кремнии приведены на рис.29. Как видно из данного рисунка, в кремнии все мелкие доноры, за исключением фосфора, диффундируют значительно медленнее мелких акцепторов. В то же время в германии наблюдаются иные закономерности: скорость диффузии элементов V группы (доноров) почти на два порядка выше, чем элементов III группы (акцепторов). Некоторые примесные элементы, такие, например, как золото и цинк, диффундируют в кремнии быстрее, чем в германии, хотя прочность связи в кремнии значительно выше, нежели в германии. Такое несоответствие между коэффициентами диффузии некоторых примесей в кремнии и германии обусловлено различиями в состоянии вакансий, лимитирующих диффузионные процессы. Вакансии в кристаллической решетке кремния и германия являются акцепторами и создают глубокие энергетические уровни. В германии акцепторный уровень вакансии располагается в нижней половине запрещенной зоны, а в кремнии — в верхней половине. Поэтому при сравнимых температурах в германии оказывается большая концентрация заряженных вакансий. Это и отражается на диффузии примесей, которая для элементов III и V групп происходит путем последовательного перемещения по вакансиям. В германии имеет

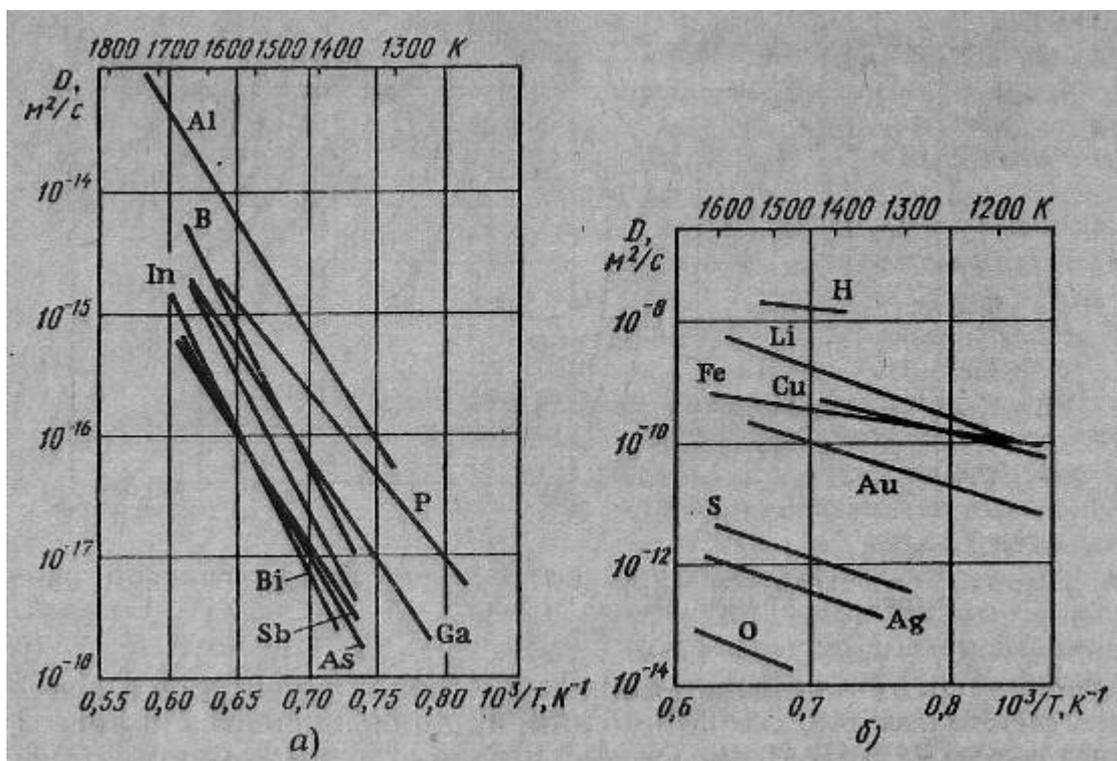


Рис.29. Температурные зависимости коэффициентов диффузии различных примесей в кремнии: *a* – медленно диффундирующие примеси; *б* – быстро диффундирующие примеси;

место кулоновское взаимодействие между заряженными примесями и заряженными вакансиями. Обладающие положительным зарядом, ионизированные доноры притягиваются к отрицательно заряженным вакансиям (ионизированные акцепторы), что облегчает перемещение примесей по кристаллу. Отрицательно заряженные ионизированные акцепторные примеси отталкиваются от вакансий, и это затрудняет перемещение акцепторных примесей.

В кремнии большинство вакансий находится в нейтральном состоянии, поэтому кулоновское взаимодействие между ними и примесными ионами отсутствует. Более высокая скорость диффузии акцепторов обусловлена более сильным отличием их атомных радиусов от размеров атомов кремния.

Как и в германии, рассеяние носителей заряда на ионизированных примесях играет существенную роль при комнатной температуре, если содержание легирующей примеси превосходит 10^{22} м^{-3} . В чистых кристаллах кремния подвижность электронов примерно в три раза превышает подвижность дырок. Уменьшение подвижности носителей заряда при увеличении степени легирования кристаллов является причиной нелинейной зависимости удельной проводимости от концентрации легирующих примесей. Низкая подвижность носителей заряда и ограниченная растворимость примесей затрудняют получение монокристаллов кремния с удельным сопротивлением менее $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. 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 концентрации введенных доноров и акцепторов,

Поверхность кремния. Поверхность кремния после любой очистки при непродолжительном контакте с воздухом покрывается пленкой окисла, толщина которого колеблется в пределах 1—5 нм. Образование тонкой окисной пленки усложняет картину энергетических уровней, поскольку поверхностные состояния могут находиться не только в полупроводнике, но и в окисле. Во многих случаях поверхностные явления оказывают на характеристики приборов более сильное влияние, чем физические свойства объема полупроводника. Это обуславливает 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 окисные слои, получаемые специальным выращиванием. Одновременно такие слои выполняют функции маскирующего покрытия при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем методами фотолитографии и избирательной диффузии примесей.

Наиболее часто окисные пленки на поверхности кремния выращивают методом термического окисления. Процесс окисления проводят при

температуре 1100—1300°C в атмосфере чистого кислорода или паров воды. На рис.30 приведены зависимости толщины образующегося слоя окисла от времени для различных условий термического окисления кремния. Окисел,

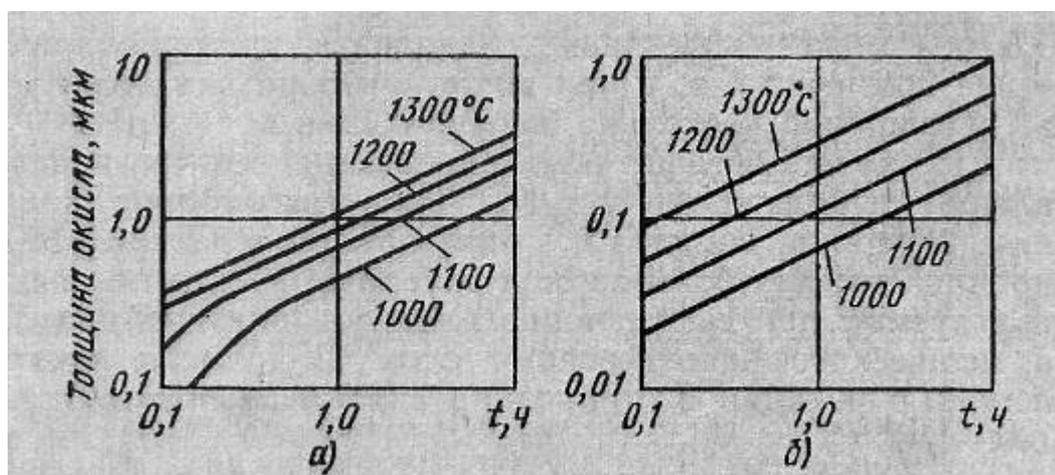


Рис.30. Зависимость толщины слоя SiO_2 от времени окисления кремния при различных температурах: *а* – в водяном паре; *б* – в чистом кислороде

выращенный 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. 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 окисла обладает способностью защищать полупроводник от диффузионного проникновения из внешней среды ряда электрически активных примесей. Маскирующие свойства окисла SiO_2 используются при проведении процессов локальной диффузии примесей в заданную область монокристаллической пластины кремния через специальные окна, вскрытые в слое окисла. Если примеси сравнительно свободно диффундируют через слой SiO_2 , то по отношению к этим примесям окисел кремния будет обладать плохой маскирующей способностью. Из простых акцепторов только бор обладает относительно малым коэффициентом диффузии в окисле. С этим связано практически исключительное использование бора при создании областей *p*-типа в кремниевых планарных приборах. Галлий диффундирует в окисле примерно в 400 раз быстрее, чем в кремнии. Еще быстрее проникает сквозь SiO_2 алюминий. Простые доноры (фосфор, мышьяк, сурьма) медленно диффундируют через SiO_2 , и окисел может эффективно маскировать кремний от проникновения этих примесей. Наиболее широко в планарной технологии используется фосфор. Это объясняется тем, что он имеет в кремнии более высокий коэффициент диффузии, чем мышьяк и сурьма, и более высокую, чем у сурьмы, предельную растворимость. При диффузии фосфора слой SiO_2 толщиной 0.6 мкм может эффективно защищать кремний при 1100°C в

течение примерно 1 ч, а при диффузии бора для этого достаточно слоя SiO_2 толщиной несколько больше 0.1 мкм.

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 1100 — 1200°C непроницаемы для большинства донорных и акцепторных примесей, используемых при диффузионном легировании кремния.

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 может выполнять функции резистора, межсоединений, а также контактных областей к эмиттеру и коллектору транзистора. Чаще всего осаждение проводят по способу термического разложения силана SiH_4 . Силановый способ позволяет получить плотную мелкозернистую структуру слоя при относительно невысоких температурах (700 — 1000°C).

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 порядков превосходит удельное сопротивление нелегированного монокристаллического кремния. Более высокое сопротивление поликристаллического материала обусловлено влиянием границ между отдельными зернами.

Высокоомный поликристаллический кремний в сочетании с окисным слоем из SiO_2 используется для создания надежной диэлектрической изоляции между элементами интегральных микросхем. В структуре, показанной на рис.31 отдельные области монокристаллического кремния вкраплены в поликристаллическую основу и отделены друг от друга пленкой окисла. Подобные планарные структуры формируют на монокристаллической подложке, которую впоследствии удаляют путем сошлифовки.

Для создания токопроводящих пленочных шин и пленочных резисторов используют легированные слои поликристаллического кремния с удельным поверхностным сопротивлением $R_{\square} = 20$ —60 Ом/□. Легирование слоев осуществляют либо одновременно с их осаждением, либо в процессе последующей диффузии. 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 элементов и быстродействие больших интегральных схем.

Применение кремния. Кремний является базовым материалом при

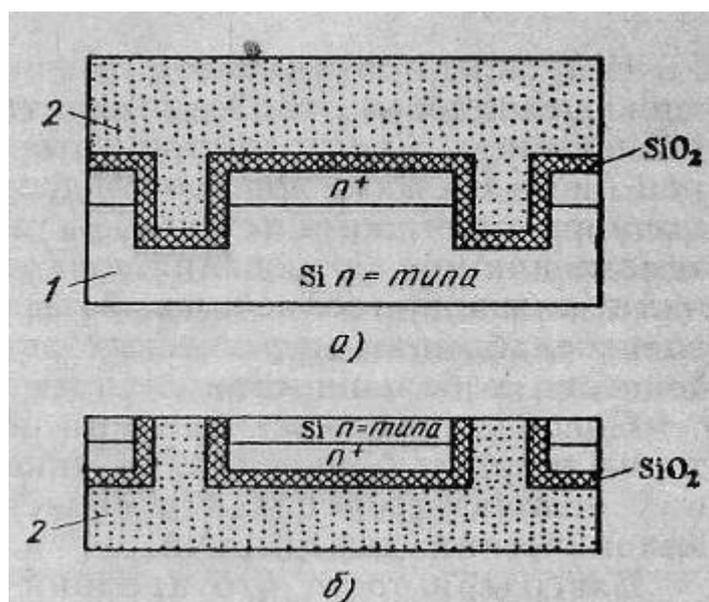


Рис.31. Изоляция элементов интегральной микросхемы с помощью поликристаллического кремния: 1 – исходная монокристаллическая подложка; 2 – поликристаллический слой

изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем. Освоение планарной технологии кремниевых приборов вызвало качественный скачок в полупроводниковом производстве. Полупроводниковые интегральные микросхемы, отличающиеся очень малыми размерами и сложной конфигурацией активных областей, нашли особенно широкое применение в приемно-усилительной аппаратуре и вычислительной технике.

Несмотря на интенсивное развитие интегральной микроэлектроники, в общем объеме выпуска полупроводниковых изделий значительную долю составляют кремниевые дискретные приборы. Из кремния изготавливают 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. Кремниевые выпрямительные плоскостные диоды могут выдерживать обратные напряжения до 1500 В и пропускать ток в прямом направлении до 1500 А, существенно превосходя по этим параметрам германиевые диоды. Из кремния изготавливают большинство стабилитронов и тиристоров. Кремниевые стабилитроны в зависимости от степени легирования материала имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В.

Широкое применение в технике нашли кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов (0.3—1.1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Кремниевые фотоэлементы, служащие для преобразования солнечной энергии в электрическую, получили название солнечных батарей. Они используются в системах

энергоснабжения космических аппаратов. Их коэффициент полезного действия в большинстве случаев составляет 13—15%.

Подобно германию, кремний используется для изготовления детекторов ядерных излучений, датчиков Холла и тензодатчиков. В последних используется сильная зависимость удельного сопротивления механических деформаций. Благодаря тому, что кремний имеет более широкую запрещенную зону, чем германий, кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает 180—200°C.

КАРБИД КРЕМНИЯ

Карбид кремния SiC является единственным бинарным соединением, образованным полупроводниковыми элементами IV группы Периодической таблицы. В природе этот материал встречается крайне редко и в 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%. Следствием сильных химических связей между атомами кремния и углерода является очень высокая химическая и температурная стабильность SiC, а также высокая твердость.

Гексагональная модификация SiC состоит из множества политипов, т.е. кристаллических структур, отличающихся порядком расположения атомов. Политипизм α -SiC обусловлен различной ориентацией одного слоя одноименных атомов относительно другого, хотя во всех политипах сохраняется одинаковый ближний порядок, т.е. каждый атом кремния в кристаллической решетке находится в тетраэдрическом окружении атомов углерода и наоборот. В настоящее время известно более 100 различных политипов SiC. Электрофизические свойства наиболее распространенных политипов карбида кремния систематизированы в табл.4.

Как видно из табл.4, у различных политипов довольно существенно различаются значения ширины запрещенной зоны и подвижности электронов. Вариация основных электрофизических свойств в различных политипах SiC позволяет рассматривать карбид кремния как группу полупроводниковых материалов, имеющих одинаковый химический состав.

Управление политипизмом SiC представляет собой, очень сложную технологическую задачу. 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. На практике при выращивании кристаллов SiC из газовой фазы наиболее легко воспроизводится политип 6H.

В противоположность электрофизическим свойствам, физико-механические и химические свойства кристаллов карбида кремния слабо зависят от структуры политипа. Карбид кремния является одним из наиболее твердых

Таблица 4. Электрофизические свойства основных полиморфов карбида кремния ($T=300\text{ K}$)

Модификация	β -SiC		α -SiC		
	3C	15 R	6H	4H	2H
Период решетки $\times 10$, нм	4,359	3,073 (a)	3,081	3,076	—
		37,3(c)	15,12	10,05	—
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Подвижность электронов, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,1	0,05	0,033	0,07	—
Подвижность дырок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

веществ (твердость по минералогической шкале 9.5). Он устойчив против окисления до температур свыше 1400°C . 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 ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$).

Электропроводность кристаллов SiC при нормальной температуре примесная. Тип электропроводности и окраска кристаллов карбида кремния зависят от инородных 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 в карбиде кремния дают зеленую окраску и электропроводность *n*-типа элементы II (Ca, Mg) и III групп (B, Al, Ga, In) — голубую и фиолетовую окраску (в толстых слоях — черную) и электропроводность *p*-типа. Избыток Si приводит к электронной электропроводности SiC, а избыток C — к дырочной. Собственная электропроводность карбида кремния наблюдается, начиная с температуры примерно 1400°C . Удельная проводимость порошкообразного карбида кремния зависит от удельной проводимости зерен исходного материала, их размера, степени сжатия порошка, напряженности электрического поля и температуры.

Замечательной особенностью карбида кремния является его способность к люминесценции в видимой области спектра. Используя различные полиморфы, а также изменяя примесный состав монокристаллов, в карбиде кремния можно в принципе получить люминесценцию с любым цветом излучения — от красного до фиолетового. Это свойство карбида кремния используется для создания светодиодов, т.е. источников излучения, работающих на принципе инжекционной электролюминесценции. Основой светодиода является *p-n*-переход, который формируют в процессе диффузии

примесей или осаждением эпитаксиальных слоев из газовой фазы.

Наиболее широкое распространение получили светодиоды желтого излучения, получаемые диффузией бора в карбид кремния n -типа, легированный азотом. К недостаткам SiC-светодиодов относится невысокая эффективность преобразования электрической энергии в световую. Существенным их преимуществом является стабильность характеристик, практически полное отсутствие деградации (необратимого ухудшения свойств). Это позволяет использовать светодиоды из карбида кремния в качестве световых эталонов и опорных источников света в измерительных устройствах. На рис.32 показано влияние оптически активных примесей на смещение спектра электролюминесценции SiC-светодиодов, изготовленных на основе наиболее распространенного политипа $6H$.

Представляет практический интерес применение карбида кремния для изготовления мощных выпрямительных диодов, высокотемпературных тензорезисторов, счетчиков частиц высокой энергии, которые способны работать в химически агрессивных средах. Показаны возможности использования карбида кремния для создания полевых транзисторов с хорошим частотными свойствами, СВЧ-диодов, термисторов и некоторых других приборов.

На основе порошкообразного карбида кремния, скрепленного связую-

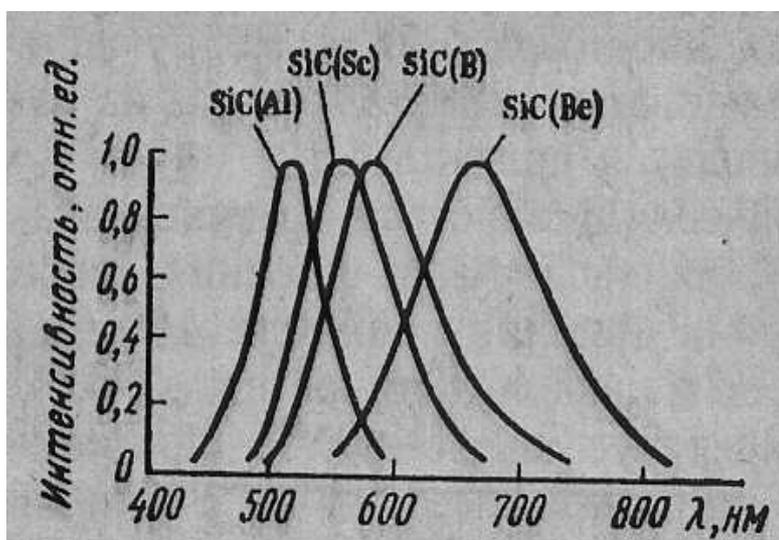


Рис.32. Спектры электролюминесценции карбида кремния политипа $6H$, легированного различными примесями

щим материалом, изготавливают варисторы (нелинейные полупроводниковые резисторы), высокотемпературные нагреватели, волноводные поглотители. Варисторы применяют в системах автоматики, вычислительной технике, электроприборостроении для стабилизации токов и напряжения, защиты схем от перенапряжения, регулирования и преобразования сигналов. Благодаря высокой твердости карбид кремния используется для механической обработки различных материалов.

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 таблицы (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. Соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды.

За исключением нитридов все соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа (сфалерит). Для нитридов характерна структура гексагонального типа (вюрцит). В решетке того и другого типов каждый атом элемента III группы находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов элемента V группы и наоборот. Структура сфалерита в отличие от структуры алмаза не имеет центра симметрии. Эта особенность приводит к различию в свойствах поверхностей (III) и (\bar{III}), целиком сложенных из разноименных атомов. Различное поведение граней (III) и (\bar{III}) проявляется при травлении, окислении и при выращивании кристаллов.

Для соединений $A^{III}B^V$ характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной. Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов A^{III} и B^V , а четвертая связь осуществляется неподделенной парой валентных электронов атомов B^V . На рис.33 такие электроны изображены крупными точками. Образование этой связи соответствует энергетически выгодному переходу электронов от атома B^V в энергетическое состояние, общее для донора (атомов 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 .

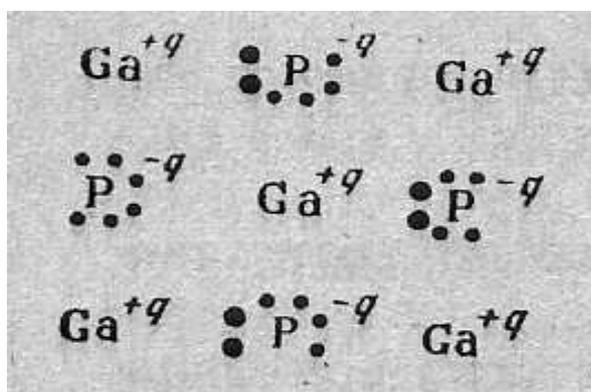


Рис.33. Схема химических связей в соединениях $A^{III}B^V$ на примере фосфида галлия

Благодаря такой поляризации связей атомы A^{III} приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы B^V — отрицательный. Величина этого эффективного 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 таблице 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. Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и атомных масс, входящих в соединение элементов (рис.34). Это объясняется более сильным размытием «электронных облаков» ковалентных связей по мере движения вниз по Периодической таблице, благодаря чему усиливается металлический характер связи. Одновременно с ослаблением ковалентных химических связей снижаются температура плавления и твердость материала, т. е. полупроводник становится более пластичным, приближается по своим механическим свойствам к металлам.

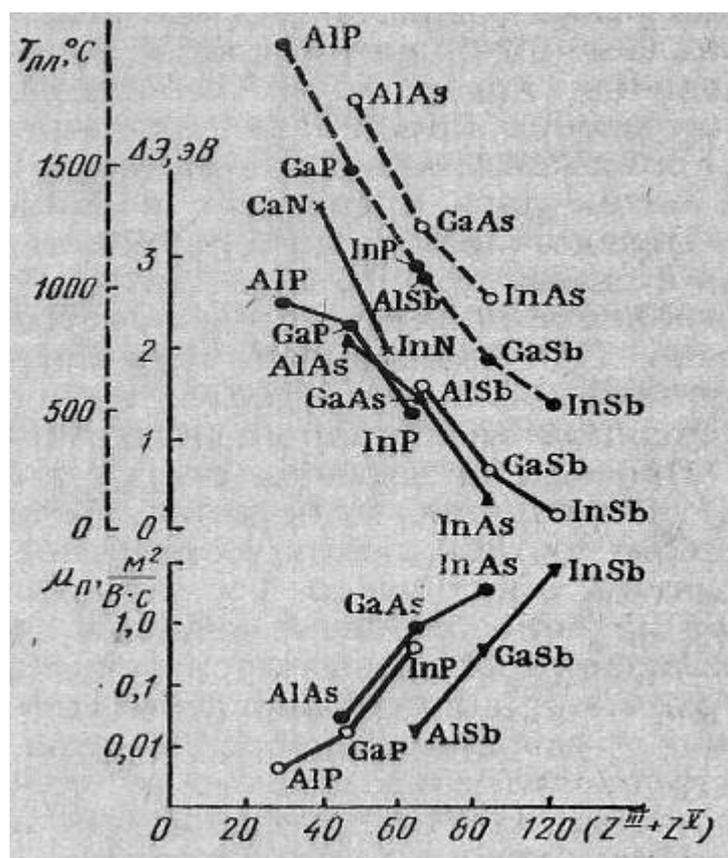


Рис.34. Зависимости температуры плавления (пунктирные кривые), ширины запрещенной зоны и подвижности электронов соединений $A^{III}B^V$ от суммарного атомного номера

Подвижность носителей заряда в полупроводниках $A^{III}B^V$ огра-

ничивается в основном рассеянием электронов и дырок 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 и уменьшается подвижность носителей заряда.

В ряду ковалентных полупроводников подвижность электронов растет 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 $A^{III}B^V$. Увеличение атомной массы компонентов ведет к уменьшению амплитуды тепловых колебаний атомов, что, в свою очередь приводит к уменьшению рассеяния носителей заряда на этих колебаниях. А так как в том же направлении происходит ослабление ионной составляющей связи, то подвижность носителей заряда резко возрастает. Среди всех полупроводников антимонид индия обладает рекордно высокой подвижностью электронов. Абсолютное значение подвижности электронов для большинства соединений существенно превышает подвижность дырок. Исключение составляет только антимонид алюминия, у которого подвижность дырок почти в три раза превышает подвижность электронов.

Примеси и дефекты структуры. Большинство соединений $A^{III}B^V$ характеризуется незначительными отклонениями от стехиометрического состава, поэтому они относительно просты по механизму легирования, в них легко формируются электронно-дырочные переходы. Как правило, введение избытка одного из компонентов в среду кристаллизации не сказывается существенно на электрофизических свойствах материала. Исключение составляют нитриды, в которых возникают трудности с инверсией типа электропроводности. В частности, нитрид галлия независимо от условий получения кристаллов всегда проявляет электропроводность *n*-типа.

Примеси элементов II группы — Be, Mg, Zn и Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке $A^{III}B^V$ узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами, благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью замещаемых атомов. 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 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 B^V , проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно

сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов.

Примеси элементов III-б и V-б подгрупп обычно замещают соответственно атомы A^{III} и B^V в решетке соединения, образуя нейтральные центры. Растворимость этих элементов в большинстве случаев столь велика, что удается получать кристаллы твердых растворов во всем диапазоне концентраций. Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni и т.п.) создают в полупроводниках $A^{III}B^V$ глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Легирование арсенида галлия железом или хромом используется для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением (до 10^7 Ом·м). Такой материал называют полуизолирующим. В полупроводниках с высокой подвижностью электронов (InSb, InAs, GaAs) энергия ионизации мелких доноров (S, Se, Te, Sn) составляет лишь всего от одной до нескольких тысячных долей электрон-вольта.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках $A^{III}B^V$ является его зависимость от давления паров летучего компонента группы B^V , которое определяет концентрацию дефектов в решетке. Для получения воспроизводимых результатов диффузию большей частью проводят в запаянной кварцевой ампуле, в которую кроме легирующего компонента помещают навеску фосфора или мышьяка. Установлено, что в арсениде галлия с ростом давления паров мышьяка коэффициент диффузии акцепторных примесей уменьшается, а донорных увеличивается. Это связано с тем, что с ростом давления мышьяка уменьшается концентрация вакансий мышьяка в кристаллической решетке и увеличивается концентрация вакансий галлия. Соответственно смещается равновесие между количеством примесных атомов, находящихся в узлах и междуузлиях. Аналогичные закономерности имеют место и в других полупроводниках типа $A^{III}B^V$.

Доноры в соединениях типа $A^{III}B^V$ характеризуются крайне низкими значениями коэффициентов диффузии. Чтобы проникновение доноров достигло измеримых размеров, необходимы высокая температура (в пределах 200 — 300°C от точки плавления основного вещества) и продолжительное время диффузии. Это приводит к нарушению (эрозии) поверхности из-за переноса летучего элемента V группы под влиянием небольших градиентов температуры внутри ампулы. Кроме того, диффузия таких доноров, как S, Se и Te, осложняется образованием на поверхности полупроводника слоя сложного фазового состава (химических соединений типа Ga_2S_3).

На практике при формировании *p-n*-структур используется лишь диффузия цинка, который является акцепторной примесью и обладает достаточно высокой растворимостью в полупроводниках типа $A^{III}B^V$. Температурная зависимость коэффициента диффузии ($v \cdot m^2/c$) цинка в арсениде галлия определяется выражением

$$D_{Zn} = 15 \exp[-2.49 \text{ эВ}/(kT)]. \quad (57)$$

Чтобы снизить поверхностную концентрацию акцепторов, диффузию цинка в GaAs часто проводят через тонкий слой SiO₂, наносимый на поверхность пластин. Для диффузии цинка в GaP в качестве источника легирующей примеси с успехом применяют ZnP₂, который помещают в ампулу вместе с пластинами фосфида галлия.

Большими коэффициентами диффузии в полупроводниках типа A^{III}B^V обладают элементы I группы, особенно медь. Малая энергия активации процесса диффузии этих примесей указывает на междуузельный механизм их миграции в кристаллической решетке соединения.

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. Среди алмазоподобных полупроводников, а 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 их периодов идентичности. Наиболее хорошо изучены тройные твердые растворы, в которых замещение происходит лишь по узлам одной из подрешеток бинарного соединения (металлической или металлоидной). Состав таких твердых растворов принято характеризовать символами A_xB_{1-x}C и A_yD_{1-y}, где A и B обозначают элементы III группы, а C и D — элементы V группы. 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. В тройных твердых растворах имеет место статистически неупорядоченное распределение атомов замещаемых компонентов по узлам соответствующей подрешетки. С изменением состава твердого раствора наблюдается линейное изменение периода кристаллической решетки. Эта закономерность известна в кристаллохимии как закон Vegarda. Она позволяет определять состав твердого раствора по измерениям периода решетки с помощью дифракции рентгеновских лучей.

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.35. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава в некоторых системах твердых растворов (Ga_xIn_{1-x}As; InP_xAs_{1-y}) очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее, проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами. Конкретный характер зависимости во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, т. е. положением их

энергетических долин в пространстве квазиимпульсов (А-пространстве). В

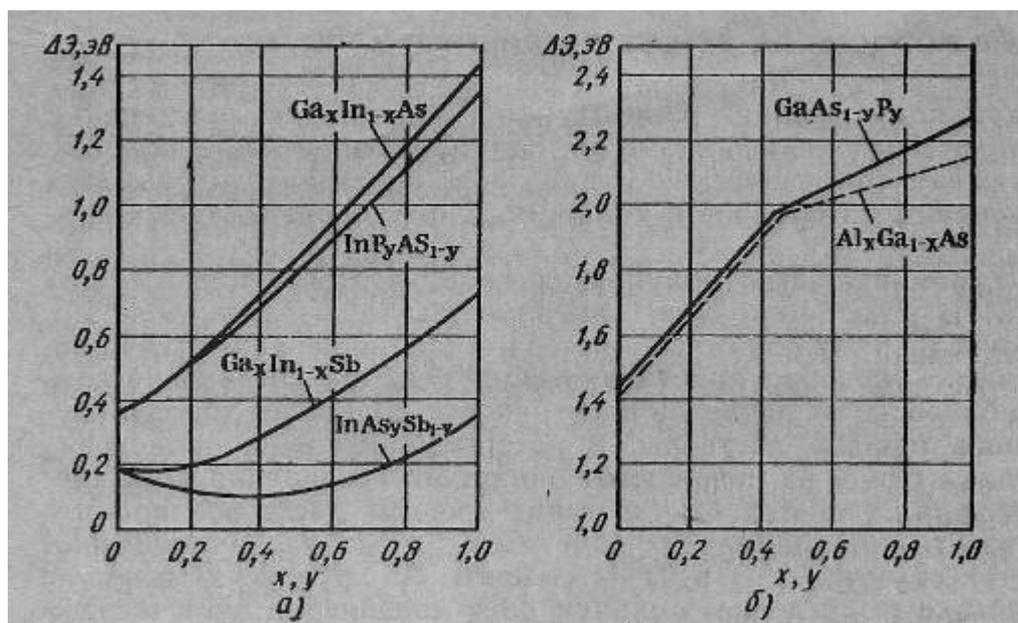


Рис.35. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ($T=300 \text{ K}$): *a* – соединения-партнеры имеют одинаковую зонную структуру; *б* - соединения-партнеры имеют различную зонную структуру

частности, излом зависимости $\Delta E(x)$ 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.

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 компонентами можно получить качественно новое сочетание свойств. Так, в твердых растворах $\text{GaAs}_{1-y}\text{Py}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (с x и y порядка 0.3 — 0.4) сочетаются достаточно широкая запрещенная зона ($\Delta E > 1.7 \text{ эВ}$) с высоким квантовым выходом межзонной излучательной рекомбинации. Такие материалы используют для создания эффективных электролюминесцентных источников красного излучения (светодиодов и лазеров). Твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ $x = 0.5$ — 0.7 обладают эффективной люминесценцией в желто-зеленой области спектра.

Твердые растворы открывают широкие возможности создания гетеропереходов и приборов на их основе. Под гетеропереходом понимают контакт двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. Для получения гетеропереходов со свойствами идеального контакта необходимо выполнить ряд условий совместимости материалов по

механическим, кристаллохимическим и термическим свойствам. Решающим критерием при выборе материалов контактной пары является соответствие периодов их кристаллических решеток и температурных коэффициентов линейного расширения. Если компоненты гетеропары обладают взаимной растворимостью во всем интервале концентраций, то появляется уникальная возможность создавать гетеропереходы между химическим соединением АС и твердым раствором $A_xB_{1-x}C$ на его основе. Это обстоятельство позволяет плавно изменять свойства материалов на контактной границе, что важно при изготовлении ряда приборов оптоэлектроники и прежде всего — источников и приемников излучения. Среди полупроводников типа $A^{II}B^V$ наилучшими парами материалов для создания идеальных гетеропереходов являются системы GaAs — $Al_xGa_{1-x}As$ и GaSb — $Al_xGa_{1-x}Sb$. Преимущества указанных гетеропар заключаются в том, что период решетки твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Al_xGa_{1-x}Sb$ слабо зависит от состава и близок к периоду решетки бинарного соединения (соответственно GaAs и GaSb).

Лекция 7

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{II}B^{VI}$

Строение и химическая связь. К соединениям типа $A^{II}B^{VI}$ относят халькогениды цинка, кадмия и ртути. Среди них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды. В эту группу не входят окислы 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. По сравнению с полупроводниками типа $A^{III}B^V$ в халькогенидах сильнее выражена ионная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательностях элементов, образующих соединение. Это находит свое отражение в свойствах соединений, которые систематизированы в табл.5.

Как видно из табл.5, с ростом средней атомной массы во всех трех гомологичных рядах закономерно уменьшаются ширина запрещенной зоны и температура 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.

Большая доля ионной связи в соединениях $A^{II}B^{VI}$ по сравнению с полупроводниками $A^{III}B^V$ приводит к большим значениям ширины запрещенной зоны и заниженным подвижностям носителей заряда в рядах изоэлектронных аналогов. Изоэлектронными аналогами называют вещества, имеющие одинаковую кристаллическую структуру и одинаковый суммарный заряд ядра двух атомов-партнеров. Например, изоэлектронными аналогами являются Ge, GaAs, ZnSe, а также Sn, InSb, CdTe.

Таблица 5. Некоторые свойства полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ ($T=300\text{ K}$)

Соединение	Тип структуры*	Период решетки $\times 10, \text{ нм}$	Плотность, г/см^3	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип электропроводности	Подвижность электронов, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Подвижность дырок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
ZnS	C	5,41	4,09	1020**	3,67	<i>n</i>	—	—
ZnS	B	3,82(a) 6,26(c)	4,10	1780	3,74	<i>n</i>	0,014	0,0005
CdS	B	4,13(a) 6,75(c)	4,82	1750	2,53	<i>n</i>	\perp с 0,034 \parallel с 0,035	0,011 0,0015
HgS	C	5,84	7,73	1480	1,78	<i>n</i>	0,07	—
ZnSe	C	5,66	5,42	1520	2,73	<i>n</i>	0,026	0,0015
CdSe	B	4,30 (a) 7,01 (c)	5,81	1264	1,85	<i>n</i>	\parallel с 0,072	0,0075
HgSe	C	6,08	8,25	790	0,12	<i>n</i>	2,0	—
ZnTe	C	6,10	6,34	1239	2,23	<i>p</i>	0,053	0,003
CdTe	C	6,48	5,86	1041	1,51	<i>n, p</i>	0,12	0,006
HgTe	C	6,46	8,09	670	0,08	<i>n, p</i>	2,5	0,02

Поведение примесей в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ в основном подчиняется тем же закономерностям, что и в полупроводниках 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 таблицы, замещающие в решетке $A^{II}B^{VI}$ атомы халькогенов.

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 парах собственных компонентов. Например, удельная проводимость сульфида кадмия при термообработке в парах серы может измениться на 10 порядков. Столь сильное изменение электрических свойств обусловлено нарушениями стехиометрического состава соединения. Поскольку полупроводники типа $A^{II}B^{MIII}$ характеризуются значительной долей ионной связи, нестехиометрические дефекты ведут себя как электрически активные центры, в частности, вакансии в металлоидной подрешетке играют роль доноров, а вакансии в подрешетке металла ведут себя подобно акцепторам.

Применение. Из всех соединений типа $A^{II}B^{VI}$ по масштабам применения выделяются сульфид цинка ZnS и сульфид кадмия CdS. Первый является основой для многих промышленных люминофоров, а второй широко используется для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра. 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 1020°C. Предпочтение отдают люминофорам с кубической структурой ввиду повышенной яркости свечения. Однако практически почти всегда в сульфидных люминофорах имеется смесь обеих модификаций. Важной особенностью сульфида цинка является то, что он образует непрерывный ряд твердых растворов с CdS, CdSe, ZnSe. При этом добавка CdS стабилизирует гексагональную модификацию, а добавка ZnSe — кубическую.

Недостатком электролюминесцентных устройств на основе сульфида цинка является относительно высокая скорость деградации приборов (ухудшения их свойств), 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 сенсibilизации, 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 fotocувствительностью обладают также образцы сульфида кадмия, легированного медью. При сильном легировании медью доминирующую роль начинает играть примесная фотопроводимость, что находит отражение в смещении спектральной характеристики (рис.36).

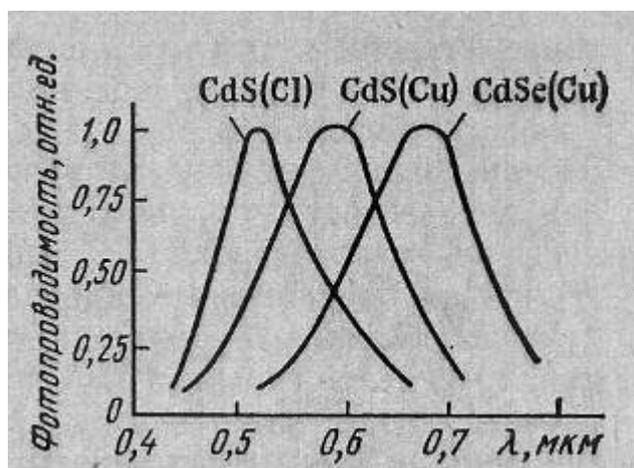


Рис.36. Спектральные характеристики фоторезистивных материалов

Помимо сульфида кадмия для изготовления фоторезисторов, чувствительных к видимому излучению, используют пленки и спеченные порошкообразные соли CdSe.

Узкозонные полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ представляют интерес для создания приемников далекого ИК-излучения. Особое внимание привлекают твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр fotocувствительности которых перекрывает атмосферное «окно прозрачности» в области 8—14 мкм. Пленки из селенида и теллурида ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют 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 пучком.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

Среди полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ наиболее изученными являются халькогениды свинца. Как узкозонные полупроводники они давно применяются в качестве детекторов ИК-излучения. Основные физические параметры этих соединений приведены в табл.6.

Все три соединения кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl. Химические связи в этих кристаллах не являются чисто ионными, но характеризуются ярко выраженной ионной составляющей. Электрические

Таблица 6. Некоторые свойства халькогенидов свинца

Соединение	Период решетки $\times 10^3$, нм	Плотность, Мг/м ³	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ	$\frac{d(\Delta E)}{dT} \cdot 10^4$, $\frac{\text{эВ}}{\text{К}}$	Подвижность электронов, м ² /(В·с)	Подвижность дырок, м ² /(В·с)
PbS	5,94	7,61	1114	0,39	3,3	0,06	0,07
PbSe	6,12	8,15	1076	0,27	4,0	0,12	0,10
PbTe	6,46	8,16	917	0,32	4,3	0,18	0,09

свойства халькогенидов свинца во многом определяются отклонениями от стехиометрии, которые при определенных условиях синтеза и термообработки соединений достигают значений порядка 10^{-3} ат. долей. 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 сообщает полупроводнику электропроводность *p*-типа. В случае очень большого количества избыточных атомов свинца в PbS возникают металлические мостики. Такие образцы в электрическом отношении ведут себя как металлический свинец. Для них наблюдается сверхпроводимость при температуре ниже 7.2 К. Существуют большие трудности в получении образцов с малыми концентрациями носителей заряда. Фактически, для изготовления приборов используют образцы с концентрациями носителей заряда более 10^{23} м^{-3} .

Тип электропроводности материалов можно изменять и введением примесных атомов. Атомы элементов I группы (Na, Cu, Ag) замещают свинец и являются акцепторами. Замена атомов свинца трехвалентным металлом (например, Bi) означает введение донорной примеси. Донорные свойства проявляют и примеси VII группы (галогены).

Энергетические уровни большинства примесей в халькогенидах свинца сливаются с краем соответствующей зоны, так как рассматриваемые соединения имеют большие диэлектрические проницаемости (на порядок выше, чем у полупроводников $A^{III}B^V$). По этой причине концентрация носителей заряда в таких полупроводниках практически не зависит от температуры (от очень низких и до температур выше 300 К, когда наступает собственная электропроводность).

Семейство халькогенидов свинца отличается от большинства остальных полупроводников необычной температурной зависимостью ширины запрещенной зоны (рис.37). У всех трех полупроводников – PbS, PbSe,

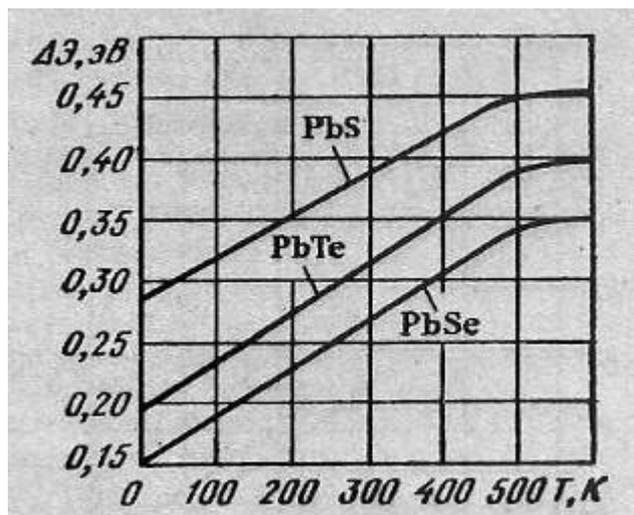


Рис.37. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для халькогенидов свинца

PbTe — ширина запрещенной зоны возрастает с повышением температуры, причем температурные коэффициенты ΔE очень близки друг другу (табл.6). Неожиданным является и то обстоятельство, что ширина запрещенной зоны PbSe меньше, чем у PbTe. С понижением температуры резко возрастает подвижность носителей заряда. Например, в PbTe при 4.2 К подвижность электронов и дырок достигает рекордно высоких значений — порядка $10^2 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

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. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам халькогениды свинца широко используются для изготовления фоторезисторов.

При низких температурах в этих материалах возможна эффективная 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.

Большой научный и практический интерес представляют твердые растворы на основе теллуридов свинца и олова. Теллурид олова имеет такую же кристаллическую структуру ($a_0 = 0.603 \text{ нм}$), что и PbTe. Поэтому система PbTe—SnTe характеризуется полной взаимной растворимостью. Уникальный характер имеет изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, показанное на рис.38. При некотором

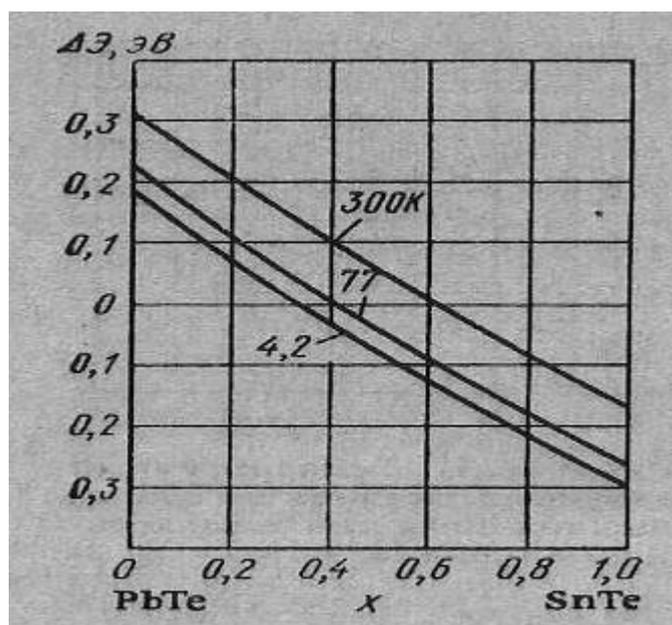


Рис.38. Влияние состава на изменение ширины запрещенной зоны твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$

соотношении между компонентами ширина запрещенной зоны обращается в нуль. Необычная (двусторонняя) шкала для значений $\Delta\mathcal{E}$ 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.38, твердые растворы, обогащенные $SnTe$, имеют отрицательное значение $d(\Delta\mathcal{E})/dT$.

В равновесном состоянии $SnTe$ всегда содержит избыток Te и неизменно проявляет электропроводность p -типа с концентрацией дырок порядка 10^{25} м^{-3} . Твердые растворы, богатые $SnTe$, характеризуются аналогичным поведением. Поэтому существует ограниченный диапазон составов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в пределах которых можно осуществлять инверсию типа электропроводности и получать p - n -переходы. В твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ легче, чем в исходных бинарных соединениях, уменьшить отклонение от стехиометрии, благодаря чему можно получать материал с относительно невысокой концентрацией носителей заряда (менее 10^{22} м^{-3}).

Одна из главных причин повышенного интереса к твердым растворам на основе халькогенидов свинца связана с использованием этих материалов для изготовления фотоприемников с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне «атмосферного окна» 8—14 мкм, которое соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300 К. Перспективно использование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм. Это значение соответствует максимальной длине волны излучения для полупроводниковых лазеров.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные определения

Поляризацией называют состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объема. Различают поляризацию, возникающую под действием внешнего электрического поля, и спонтанную (самопроизвольную), существующую в отсутствие поля. В некоторых случаях поляризация диэлектриков появляется под действием механических напряжений. Способность различных материалов поляризоваться в электрическом поле характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = C_d/C_0$, где C_d — емкость конденсатора с данным диэлектриком; C_0 — емкость того же конденсатора в вакууме (т. е. геометрическая емкость между электродами).

Абсолютная диэлектрическая проницаемость ε_a , значение которой зависит от выбора системы единиц, связана с относительной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_a = \varepsilon_0\varepsilon$, где $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектриков связанных электрических зарядов, уменьшающих напряженность поля внутри вещества. Количественной характеристикой поляризации служит поляризованность диэлектрика. Поляризованностью P называют векторную физическую величину, равную отношению электрического момента dp элемента диэлектрика к объему dV этого элемента и выражаемую в Кл/м²:

$$P = dp/dV \quad (58)$$

Поляризованность однородного плоского диэлектрика в равномерном электрическом поле равна поверхностной плотности связанных зарядов. Для большинства диэлектриков в слабых электрических полях поляризованность пропорциональна напряженности поля:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E = \varepsilon_0\chi E. \quad (59)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость.

В изотропных диэлектриках направления векторов P и E совпадают. Для анизотропных сред (кристаллы, текстуры) диэлектрическая восприимчивость является тензорной характеристикой, поэтому направления P и E в общем случае оказываются различными. В сильных электрических полях нарушается линейная зависимость между поляризованностью и напряженностью поля (нелинейные эффекты).

Механизмы поляризации

Существует несколько механизмов поляризации: электронная, ионная, дипольно-релаксационная, ионно-релаксационная, электронно-релаксационная, миграционная, резонансная и спонтанная

Электронная поляризация. представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов. Время установления электронной поляризации ничтожно мало (около 10^{-15} с). Поэтому электронную поляризацию условно называют мгновенной. Она проявляется

при всех частотах, вплоть до 10^{14} — 10^{16} Гц. Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков и не связана с потерями энергии до резонансных частот.

Ионная поляризация характерна для твердых тел с ионным строением и обусловлена смещением упруго связанных ионов на расстояния, меньшие периода решетки. В большинстве случаев это сопровождается ослаблением сил упругой связи и возрастанием поляризованности диэлектрика. Время установления ионной поляризации — порядка 10^{-13} с.

Дипольно-релаксационная поляризация отличается от электронной и ионной тем, что дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, частично ориентируются под действием поля, что и является причиной поляризации. Дипольно-релаксационная поляризация возможна, если молекулярные силы не мешают диполям ориентироваться вдоль электрического поля. С увеличением температуры молекулярные силы ослабевают, что должно усиливать дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля. Поэтому температурное изменение диэлектрической проницаемости при дипольно-релаксационной поляризации характеризуется наличием максимума.

Дипольно-релаксационная поляризация свойственна полярным жидкостям; этот вид поляризации может наблюдаться также и в твердых полярных органических веществах. Но в этом случае поляризация обычно обусловлена уже поворотом не самой молекулы, а имеющихся в ней полярных радикалов по отношению к молекуле. Такую поляризацию называют также дипольно-радикальной. Примером вещества с этим видом поляризации является целлюлоза, полярность которой объясняется наличием гидроксильных групп — ОН и кислорода. В кристаллах с молекулярной решеткой и слабыми ван-дер-ваальсовыми связями возможна ориентация и более крупных частиц.

Ионно-релаксационная поляризация наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов, например в неорганических стеклах и в некоторых кристаллических веществах. В этом случае слабо связанные ионы вещества под воздействием внешнего электрического поля среди хаотических тепловых перебросов получают избыточные перебросы в направлении поля и смещаются на расстояния, превышающие постоянную решетки. После снятия электрического поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия, т. е. этот механизм можно отнести к релаксационной поляризации, при которой имеет место необратимое рассеяние энергии.

Электронно-релаксационная поляризация возникает за счет возбужденных тепловой энергией избыточных «дефектных» электронов или дырок. Следует отметить относительно высокое значение диэлектрической проницаемости, которое может иметь место при электронно-релаксационной поляризации, а также наличие максимума в температурной зависимости ϵ .

Резонансная поляризация наблюдается в диэлектриках при световых частотах. Она зависит от физико-химических особенностей вещества, может

относиться к собственной частоте электронов или ионов (при очень высоких частотах) или к характеристической частоте дефектных электронов (при более низких частотах). Различие собственных частот колебаний электронов и ионов обусловлено существенными различиями в массах этих частиц. При резонансе сильно увеличивается поглощение электромагнитной энергии.

Миграционная поляризация является дополнительным механизмом поляризации, проявляющимся в твердых телах неоднородной структуры при макроскопических неоднородностях и наличии примесей. Эта поляризация отключается при наиболее низких частотах и связана со значительным рассеянием электрической энергии. Причинами возникновения такой поляризации являются проводящие и полупроводящие включения в технических диэлектриках, наличие слоев с различной проводимостью и т. д.

Самопроизвольная (спонтанная) поляризация существует только у группы твердых диэлектриков, обладающих такими же особенностями поляризации, как и сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а потому получивших название сегнетоэлектриков.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПО МЕХАНИЗМАМ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В зависимости от влияния напряженности электрического поля на значение относительной диэлектрической проницаемости материала все диэлектрики подразделяют на линейные и нелинейные. Для линейных диэлектриков с малыми потерями энергии зависимость заряда конденсатора от напряжения (переменной полярности) имеет вид, показанный на рис.39,а. Для нелинейных диэлектриков (сегнетоэлектриков) в этих условиях зависимость заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса (рис.39,б).

На рис.48 приведены также зависимости ϵ от напряженности электрического поля E , подчеркивающие различия линейных и нелинейных диэлектриков. Если емкость конденсатора с линейным диэлектриком зависит только от одних его геометрических размеров и не меняется в случае приложенной разности потенциалов, то при нелинейном диэлектрике она становится управляемой электрическим полем. Поэтому нелинейные диэлектрики можно назвать активными (управляемыми) диэлектриками. Линейные диэлектрики можно подразделить на несколько групп, положив в основу классификации механизмы поляризации.

Неполярными диэлектриками являются газы, жидкости и твердые вещества в кристаллическом и аморфном состояниях, обладающие в основном только электронной поляризацией. К ним относятся водород, бензол, парафин, сера, полиэтилен и др.

Полярные (дипольные) диэлектрики — это органические жидкие, полужидкие и твердые вещества, имеющие одновременно дипольно-релаксационную и электронную поляризации. К ним относятся нитробензол, кремнийорганические соединения, феноло-формальдегидные смолы,

эпоксидные компаунды, хлорированные углеводороды, капрон и др.

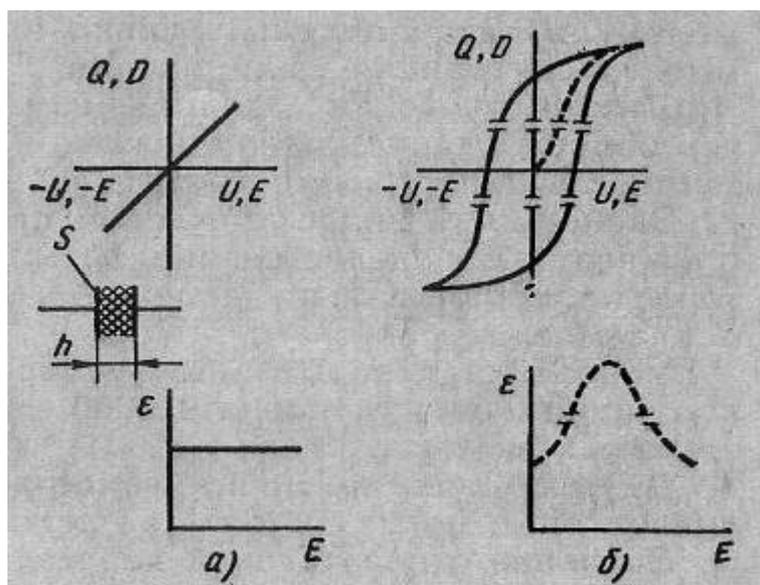


Рис.39. Зависимость заряда конденсатора от напряжения для линейных диэлектриков (а) и для сегнетоэлектриков (б) (по осям абсцисс отложены U и $E=U/h$, по осям ординат Q , $D=Q/S$ и ϵ)

Ионные соединения составляют твердые неорганические диэлектрики с ионной, электронной, ионно- и электронно-релаксационными поляризациями. В этой группе ввиду существенного различия их электрических характеристик целесообразно выделить две подгруппы материалов: 1) диэлектрики с ионной и электронной поляризациями; 2) диэлектрики с ионной, электронной и релаксационными поляризациями.

К первым преимущественно относятся кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов, например, кварц, слюда, корунд (Al_2O_3), рутил (TiO_2), перовскит ($CaTiO_3$) и др. Ко вторым принадлежат неорганические стекла, многие виды керамики, кристаллические диэлектрики с неплотной упаковкой частиц в решетке.

ТОКИ СМЕЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные понятия

У твердых изоляционных материалов различают объемную и поверхностную электропроводности. Для сравнительной оценки объемной и поверхностной электропроводности разных материалов используют также удельное объемное ρ и удельное поверхностное ρ_s сопротивления. Удельное объемное сопротивление ρ численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно выделенного из исследуемого материала, если ток проходит через две противоположные грани этого куба; ρ выражают в Ом·м; 1 Ом·м = 100 Ом·см. В случае плоского образца материала при однородном поле удельное объемное сопротивление рассчитывают по формуле

$$\rho = R \frac{S}{h}, \quad (60)$$

где R — объемное сопротивление, Ом; S — площадь электрода, м²; h — толщина образца, м.

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 (ρ_s выражают в омах):

$$\rho_s = R_s \frac{d}{l}, \quad (61)$$

где R_s — поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной d отстоящими друг от друга на расстоянии l . По удельному объемному сопротивлению можно определить удельную объемную проводимость $\gamma = 1/\rho$ и соответственно удельную поверхностную проводимость $\gamma_s = 1/\rho_s$. Полная проводимость твердого диэлектрика, соответствуют для его сопротивлению $R_{из}$, складывается из объемной и поверхностной проводимостей.

Произведение сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость называют постоянной времени конденсатора: $\tau_0 = R_{из}C$. В системе СИ

$$\tau_0 = R_{из}C = 0.884 \cdot 10^{-11} \rho \varepsilon \quad (62)$$

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. Уменьшение сквозного тока со временем говорит о том, что электропроводность материала была обусловлена ионами посторонних примесей и уменьшалась за счет электрической очистки образца. Увеличение тока со временем 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 — пробой диэлектрика.

ПРОБОЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ

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 пробую, называют 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.40).

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.

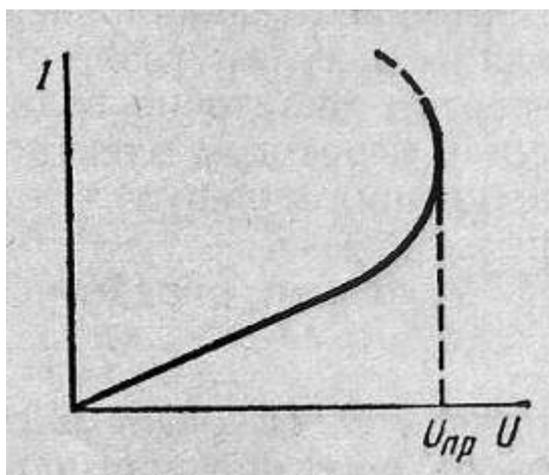


Рис.40. ВАХ электрической изоляции

Электрической прочностью называют минимальную напряженность однородного электрического поля, приводящую к пробое диэлектрика: $E_{пр} = U_{пр}/h$.

Если пробой произошел в газообразном диэлектрике, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливает свои электрические свойства. В противоположность этому пробой твердых диэлектриков заканчивается разрушением изоляции. Однако разрушение материала можно предупредить, ограничив нарастание тока при пробое допустимым пределом. Пробой диэлектриков может возникать в результате чисто электрических, тепловых, а в некоторых случаях и электрохимических процессов, обусловленных действием электрического поля.

Лекция 8

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В электронной технике, радиотехнике и приборостроении применяют множество различных диэлектриков. По функциям, выполняемым в аппаратуре и приборах, их можно подразделить на электроизоляционные и конденсаторные материалы (пассивные диэлектрики) и управляемые материалы (активные диэлектрики) (рис.41).

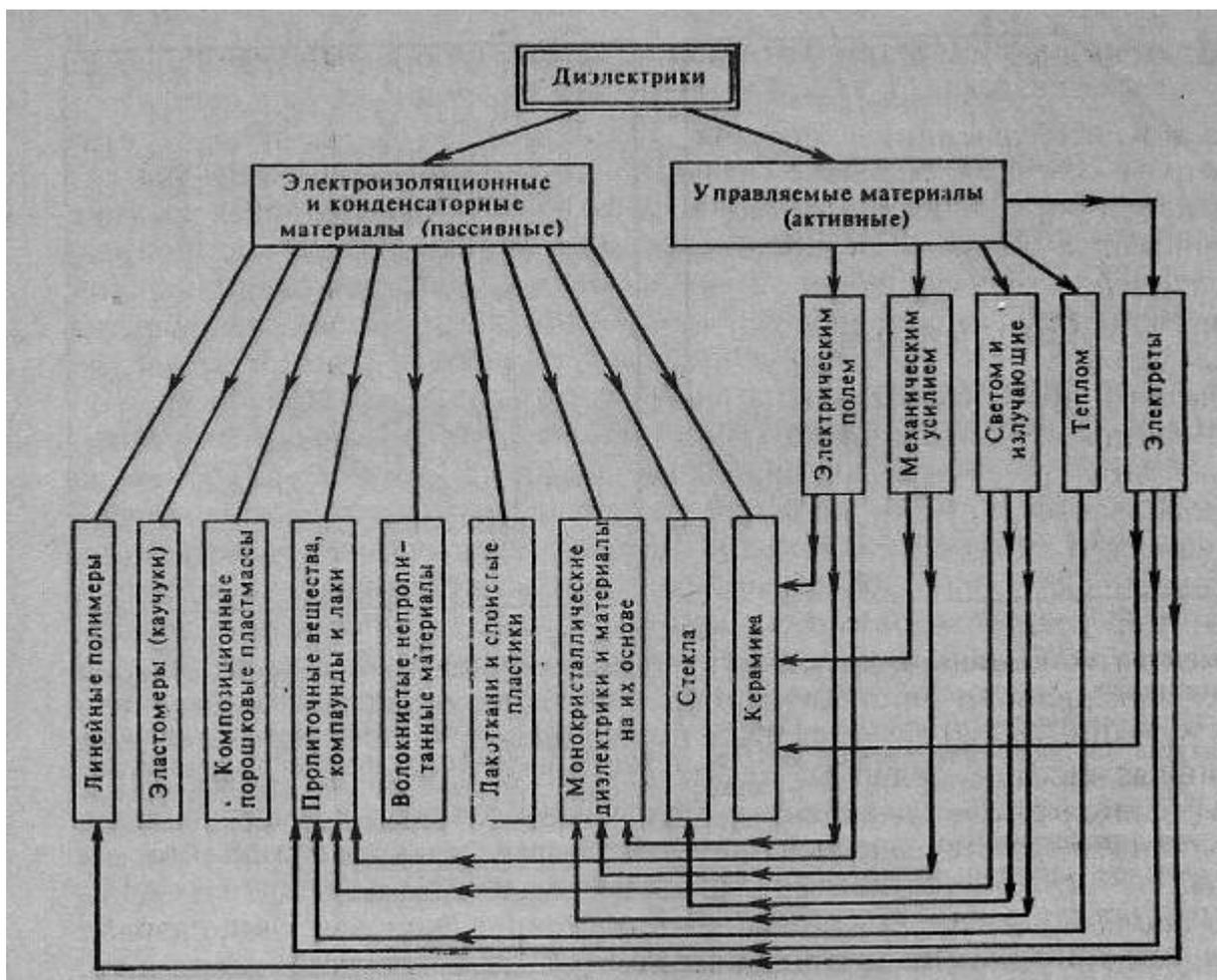


Рис.41. Классификация диэлектриков

Электроизоляционные материалы используют для создания электрической изоляции, которая окружает токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга элементы схемы или конструкции, находящиеся под различными электрическими потенциалами.

Применение диэлектриков в конденсаторах позволяет получать требуемые значения емкости, а в некоторых случаях обеспечивает определенный характер зависимости этой емкости от внешних факторов. Диэлектрик конденсатора может запасать, а потом отдавать в цепь электрическую энергию (емкостный накопитель). Иногда конденсатор используют для разделения цепей постоянного и переменного токов, для изменения угла фазового сдвига и т. д.

Некоторые диэлектрики применяют как для создания электрической изоляции, так и в качестве конденсаторных материалов (например, слюда, керамика, стекло, полистирольные и другие пленки). Тем не менее, требования к электроизоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Если от электроизоляционного материала требуется невысокая относительная диэлектрическая проницаемость и большое удельное сопротивление, то диэлектрик конденсатора, наоборот, должен иметь повышенную ϵ и малое значение $\text{tg}\delta$. Роль диэлектрика в

конденсаторе также нельзя считать активной, но конденсатор уже является функциональным элементом в электрической схеме.

Конденсаторы с управляемыми (активными) диэлектриками могут быть использованы для усиления сигналов по мощности, создания различных преобразователей, элементов памяти, датчиков ряда физических процессов и генерации колебаний. В классификационной схеме рис.41 управляемые диэлектрики в свою очередь подразделены по принципу управления.

В дальнейшем классификация материалов осуществлена на основе особенностей строения их в тех состояниях, в которых их применяют на практике, а следовательно, на основе особенностей их свойств. К таким особенностям относятся: инертная высокополимерная структура пластичных в технологии материалов — пластмасс, высокоэластичное состояние других полимерных материалов — эластомеров (каучуков), волокнистое строение, монокристалличность, поликристалличность, стеклообразное состояние или многофазность. Из-за разнообразия применяемых на практике диэлектриков, различия их свойств и некоторых исторически сложившихся традиций подразделения материалов такую классификацию не всегда удается строго выдерживать.

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ

Реакции образования полимеров. Подавляющее большинство органических материалов, используемых для изготовления электрической изоляции, относится к группе полимеров. Полимерами называют высокомолекулярные 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.

Реакцию образования полимера из мономеров называют полимеризацией. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояния в состояние весьма густой жидкости или твердое. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов; при этой реакции полимер и мономер характеризуются одинаковым элементным составом. Полимеризация соединений с двойными связями, как правило, протекает по цепному механизму. Для начала цепной реакции необходимо, чтобы в исходной инертной 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 $\text{CH}_3\text{—}$, фенил $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$, этиловая группа $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ и т. д.). Образование

первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, различных ионизирующих излучений, специально вводимых катализаторов.

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).

Полимеры, полученные путем поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, полученными 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, что повышает их угол диэлектрических потерь и гигроскопичность.

Путем поликонденсации получают, например, феноло-формальдегидные и полиэфирные смолы. К числу веществ, получаемых по реакции полимеризации, кроме полиэтилена относятся полистирол, поливинилхлорид, полиизобутилен, полиметилметакрилат и др.

Линейные и пространственные полимеры. В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на два основных типа — линейные и пространственные. В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к ее поперечным размерам очень велико и может быть порядка 1000; так, молекула полистирола имеет длину около $1.5 \cdot 10^{-6}$ м при поперечнике $1.5 \cdot 10^{-9}$ м; молекулы каучука и целлюлозы имеют длину $(4-8)10^{-2}$ м при поперечнике $(3-7.5) \cdot 10^{-10}$ м.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы, которая характеризует уже не отдельную макромолекулу, как некоторую область полимера. В таких пространственно-структурированных материалах отдельные макромолекулы теряют индивидуальность. Поэтому иногда пространственные полимеры называют полимерными телами.

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия. 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 и т. п.). В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют термопластичными материалами, а пространственные — терморективными.

В зависимости от температуры аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях.

1. Стеклообразное состояние. Материал в этом состоянии обладает хрупкостью и при весьма больших механических напряжениях он лишь незначительно деформируется перед разрушением. Температуру, при которой полимер в процессе нагревания перестает быть стеклообразным и приобретает высокую эластичность или, наоборот, при которой в процессе охлаждения он переходит в стеклообразное состояние, называют температурой стеклования (T_g).

2. Высокоэластичное состояние. В этом состоянии материалы при сравнительно небольших механических напряжениях обладают весьма большой упругой деформацией. Так, каучуки могут растягиваться почти в 10 раз. При дальнейшем нагревании и достижении температуры T_T полимер переходит в состояние текучести.

3. Вязкотекучее состояние. Материал в этом состоянии под влиянием небольших усилий проявляет необратимую пластическую деформацию, что может быть использовано для его технологической обработки.

При понижении температуры линейные полимеры вновь проходят через все перечисленные стадии. Нахождение в той или иной стадии обусловлено изменением структуры вещества и силами сцепления между макромолекулами линейных полимеров. Пространственные полимеры на высокой стадии полимеризации полностью инертны к изменениям температуры окружающей среды.

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 связи. Суммарный дипольный момент молекулы определяется векторной суммой дипольных моментов отдельных связей. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей могут уравниваться друг друга, благодаря чему суммарный дипольный момент равен нулю.

Нагревостойкость. Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100°C . Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала. Поэтому основной проблемой химии высокомолекулярных соединений всегда было создание более нагревостойких материалов при сохранении у них гибкости, эластичности и других характерных для органических веществ свойств. В настоящее время промышленностью производятся и весьма нагревостойкие высокомолекулярные материалы, например, фторсодержащие полимеры, кремнийорганические соединения, полиимиды.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ПЛАСТМАССЫ И СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Композиционные порошковые пластмассы, предназначенные для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества (искусственные смолы — пространственные или линейные полимеры) и наполнителей (древесная мука, очесы хлопчатника, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно и т. д.). Кроме того, в массу добавляют красители и для получения наилучших технологических свойств — пластификаторы.

Наполнитель удешевляет пластмассу и в то же время улучшает механические характеристики изделия. В ряде случаев при введении наполнителя (например, кварцевой муки, талька и др.) наблюдается улучшение электрических свойств диэлектриков. При массовом производстве изделий одинаковой формы и размеров применение пластических масс обеспечивает высокую производительность труда.

В качестве связующего вещества используют феноло-формальдегидные, крезоло-формальдегидные, анилино-формальдегидные, карбамидо-формальдегидные, меламино-формальдегидные, фурфурольные, кремнийорганические и другие смолы. На основе этих смол с разными наполнителями выпускается более 60 марок порошков, обладающих различными свойствами, для производства деталей радиоэлектронной аппаратуры.

Феноло-формальдегидные смолы, благодаря наличию в их молекулах гидроксильных групп — OH, полярны. Электрические свойства бакелита невысоки (ρ порядка 10^6 Ом·м). При запекании смолы они улучшаются — для бакелита в стадии С значение ρ составляет около 10^{11} Ом·м; $\epsilon = 4,5$; $\text{tg} \delta = 0,01$.

Крезоло-формальдегидные смолы ($\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$) имеют менее выраженные полярные свойства по сравнению с фенольными. При замене фенола (в реакции с формальдегидом) анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ получают анилино-формальдегидные смолы. Их полярные свойства выражены еще слабее, так как группа NH_2 менее полярна, чем группа —OH; это способствует уменьшению гигроскопичности.

Наилучшими электрическими свойствами среди композиционных пластмасс обладают материалы на основе анилино-формальдегидной смолы. Аминопласты ценны тем, что позволяют придавать им любую яркую окраску, тогда как феноло-формальдегидные пластмассы из-за темно-коричневого цвета самой смолы окрашивают только в коричневый или черный цвет. Коричневый краситель вводят, как правило, в пресс-порошки с повышенными электрическими характеристиками.

Разновидностью композиционных пластмасс являются слоистые пластики в которых в качестве наполнителя используют листовые волокнистые материалы. К слоистым пластикам относятся гетинакс и текстолит. Гетинакс получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной:

феноло-формальдегидной смолой или другими смолами этого же типа. 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.

Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Так, удельное объемное сопротивление гетинакса вдоль слоев в 50—100 раз ниже, чем поперек; электрическая прочность вдоль слоев в 5—8 раз ниже, чем поперек. Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как волокнистая основа и пропитывающее вещество обладают полярными свойствами. Его электрическая прочность (перпендикулярно слоям) составляет около 30 МВ/м, $\epsilon = 6-7$, а $\text{tg}\delta = 0.04-0.08$ (на частоте 10^6 Гц).

Для изготовления печатных схем низкочастотных цепей радиоаппаратуры используют фольгированный гетинакс. В настоящее время выпускается около десяти марок такого материала. Он представляет собой гетинакс, облицованный с одной или с двух сторон электрической красномедной фольгой толщиной 0.035—0.05 мм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путем избирательного травления.

Текстолит — пластик, аналогичный гетинаксу, но его изготавливают из пропитанной хлопчатобумажной ткани.

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КОМПАУНДЫ

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смол, битумов, эфиров, целлюлозы и т. д.), которые переводят в жидкое состояние чаще всего путем разогрева до достаточно высокой температуры; затвердевание происходит при охлаждении расплавленного компаунда. Такие компаунды часто называют термокомпаундами.

Для электронной аппаратуры, состоящей из элементов, чувствительных к воздействию повышенной температуры, большое значение получили компаунды, отверждающиеся при комнатной или несколько более высокой температуре вследствие полимеризации, протекающей благодаря вводимым в их состав специальным отвердителям.

По назначению различают две основные группы компаундов: пропиточные и заливочные. Последние используют для заполнения сравнительно больших полостей, промежутков между различными деталями, для защиты изоляции от увлажнения, для увеличения пробивного напряжения, для улучшения теплоотвода, повышения механической прочности и т. д.

По свойствам компаунды подразделяют на термопластичные и терморезистивные. Термопластичные компаунды размягчаются при нагревании (для пропитки или заливки) и отвердевают при охлаждении. К их числу относятся битумные компаунды. Битумами называют группу нефтяных аморфных термопластичных материалов, которые представляют собой сложные смеси углеводородов.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

Общие сведения

Стекла — неорганические квазиаморфные твердые вещества, в которых при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц.

По химическому составу неорганические стекла подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные. Свойства диэлектриков проявляют лишь оксидные стекла. Основу оксидного стекла составляет стеклообразующий окисел. К числу стеклообразующих окислов относятся SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Наибольшее распространение получили силикатные стекла (т.е. на основе SiO_2) благодаря высокой химической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Для придания определенных физических свойств, а также из технологических соображений в состав силикатных стекол вводят окислы различных металлов (наиболее часто — щелочных и щелочно-земельных).

Сырьем для изготовления стекол служат следующие материалы: кварцевый песок SiO_2 , сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, сульфат натрия Na_2SO_4 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, борная кислота H_3BO_3 , сурик Pb_3O_4 , полевой шпат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ и др.

Формовку изделий из стекла осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, отливки и т. п. Необходимо отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация, стекло теряет прозрачность из-за нарушения однородности, а отформованные изделия обладают при этом невысокой механической прочностью. Изготовленные стеклянные изделия подвергают отжигу, чтобы устранить опасные местные механические напряжения в стекле, возникшие при быстром и неравномерном его остывании. При отжиге изделие нагревают до некоторой достаточно высокой температуры («температура отжига»), а затем медленно охлаждают.

Зависимость свойств стекол от их химического состава

Силикатные стекла по составу, а в связи с этим и по электрическим свойствам (тангенсу угла диэлектрических потерь и удельной проводимости) можно подразделить на три группы.

1. Бесщелочные стекла (отсутствуют окислы натрия и калия). В эту группу входит число кварцевое стекло (плавленый кварц). Стекла данной группы обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации и с малыми допусками по размерам.

2. Щелочные стекла без тяжелых окислов или с незначительным их содержанием. Эта группа стекол состоит из двух подгрупп: а) натриевые; б) калиевые и калиево-натриевые. В эту группу входит большинство

обычных стекол. Они отличаются пониженной нагревостойкостью, легко обрабатываются при нагреве («технологичны»), но имеют пониженные электрические свойства.

3. Щелочные стекла с высоким содержанием тяжелых окислов (например, силикатно-свинцовые и бариевые). Эти стекла, обладая удовлетворительной обрабатываемостью, имеют повышенные электрические свойства, приближающиеся при нормальной температуре к электрическим свойствам стекол первой группы.

Силикатные стекла устойчивы к действию кислот, за исключением плавиковой кислоты HF , которая их растворяет; стойкость этих стекол к щелочам значительно меньше.

Кварцевое стекло получают из чистой двуокиси кремния при температурах выше 1700°C . Кварцевое стекло можно рассматривать как неорганический пространственный полимер (полимерное тело). Кварцевое стекло обладает рядом замечательных свойств. Оно имеет наименьшее значение температурного коэффициента линейного расширения α_l из всех известных веществ вообще; у остальных стекол по сравнению с кварцевым стеклом значение α_l в 10—20 раз больше. Кварцевое стекло обладает очень высоким пределом прочности на сжатие (до 2100 МПа), которая в 4—5 раз превышает предел прочности на сжатие других стекол. Предел прочности при растяжении кварцевого стекла хотя и выше, чем у других стекол, но существенно ниже по сравнению с пределом прочности на сжатие. Он составляет около 60 МПа.

Кварцевое стекло отличается высокой прозрачностью для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра вплоть до длины волны порядка 4 мкм. Поэтому оно является ценным оптическим материалом; из него изготавливают линзы, призмы, оптические окна, баллоны ламп ультрафиолетового излучения и др. По электрическим свойствам кварцевое стекло относится к хорошим высокочастотным диэлектрикам ($\epsilon = 3.8$; $\rho \geq 10^{16}$ Ом·м; $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ — на частоте 10^6 Гц).

Для улучшения технологических характеристик (понижения температуры варки, расширения интервала размягчения) в состав стекол вводят окислы щелочных металлов. При этом существенно ухудшаются электрические свойства стекол: снижается удельное сопротивление, возрастают диэлектрические потери. Отрицательное влияние щелочных окислов на электрические свойства силикатных стекол обусловлено изменениями в структуре материала, сводящимися к разрыхлению пространственной сетки и образованию тупиковых ветвей.

Диэлектрическая проницаемость всех стекол увеличивается с повышением температуры. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости различных технических стекол находится в пределах $(30-500) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Кратковременная электрическая прочность стекол при электрическом пробое мало зависит от их состава, решающим оказывается влияние воздушных включений — пузырей в толще стекла. В однородном электрическом поле электрическая прочность стекла очень велика и в

некоторых случаях может достигать 500 МВ/м. В неоднородном поле пробой стекла в связи с краевым эффектом происходит при значительно более низких напряженностях. При высоких частотах (а при высоких температурах также и при низких частотах и даже при постоянном напряжении) пробой стекла носит тепловой характер.

Классификация стекол по техническому назначению

Электровакуумные стекла. Определяющим параметром стекол для изготовления из них баллонов, ножек и других деталей электровакуумных приборов является температурный коэффициент линейного расширения. Он имеет очень важное значение при пайке и сварке различных стекол, при впайке металлической проволоки или ленты в стекло. Значения α_l стекла и соединяемых с ним материалов должны быть приблизительно 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 используют стекла с низкими диэлектрическими потерями. Электровакуумные стекла подразделяют и маркируют по численным значениям температурного коэффициента линейного расширения. Так как стекла — это материалы с маленьким значением температурного коэффициента линейного расширения, а у металлов наблюдается закономерная связь температуры плавления со значением температурного коэффициента линейного расширения, то в стекла удается впаивать только тугоплавкие металлы или металлические сплавы, у которых α_l такой же, как у тугоплавких металлов.

Поэтому электровакуумные стекла подразделяют на:

Платиновые (платинитовые) ..	$\alpha_l = (85-92) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$
молибденовые	$\alpha_l = (46-52) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$
вольфрамовые	$\alpha_l = (35-42) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$

По химическому составу электровакуумные стекла относятся к группе боросиликатных ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) или алюмосиликатных ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) материалов с добавками щелочных окислов. Названия «платиновое», «молибденовое», «вольфрамовое» определяются не составом стекла, а только тем, что значения α_l этих стекол близки к α_l платины, молибдена, вольфрама. Температурный коэффициент линейного расширения возрастает при увеличении содержания щелочных окислов.

Изоляторные стекла. Стекла легко металлизируются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпуса различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.). Обычно в качестве материала изоляторов используют щелочное силикатное стекло.

Цветные стекла. Обычные силикатные стекла прозрачны для излучения в видимой части спектра. Некоторые добавки придают стеклам соответствующую окраску: CaO — синюю, Cr_2O_3 — зеленую, MnO_2 —

фиолетовую и коричневую, UO_3 — желтую и т. д., что используется при изготовлении цветных стекол, светофильтров, эмалей и глазурей.

Лазерные стекла. Стекло может быть использовано в качестве рабочего тела в твердотельных лазерах. Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической прозрачной матрице. Как правило, в стеклах отсутствуют ограничения в растворимости активирующих добавок. В практике наиболее часто применяют баритовый крон ($\text{BaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), активированный ионами неодима Nd^{3+} .

Основные преимущества стекол, используемых в лазерах, перед монокристаллами заключаются в их высокой технологичности, оптической однородности, изотропности свойств. Из стекла сравнительно легко изготовить однородные стержни большого размера, 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.

Стекловолокно. Из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получать тонкие волокна, обладающие хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью. Большая гибкость и прочность стекловолокна объясняются ориентацией частиц поверхностного слоя стекла, имеющей место при вытягивании стекловолокна из расплавленной стекломассы и его быстром охлаждении.

Весьма тонкие стеклянные волокна (диаметром 4—7 мкм) имеют настолько высокую гибкость, что могут обрабатываться способами текстильной технологии. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткнут стеклянные ткани, ленты и шланги. Преимуществами стеклянной волокнистой изоляции перед изоляцией из органических волокон являются высокая нагревостойкость, значительная механическая прочность, относительно малая гигроскопичность и хорошие электроизоляционные свойства. Для производства стекловолокна используют щелочные алюмосиликатные, бесщелочные и малощелочные алюмоборосиликатные стекла.

Световоды. Тонкие стеклянные волокна используют для передачи света между источником и приемником излучения. Отдельные волокна могут быть соединены в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название волоконной оптики, которая является важной составной частью

оптоэлектроники.

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надежностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причем передача изображения возможна по искривленному пути. Существенным моментом является скрытность передачи информации и высокая помехозащищенность оптического канала связи, в котором сами волокна играют роль световодов, т. е. служат направляющими системами — канализируют свет от источника к приемнику информации. Направляющее действие волокон достигается за счет эффекта многократного полного внутреннего отражения. Специальные технологические приемы (осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготовить плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных схем.

СИТАЛЛЫ

Ситаллы — это стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. Недостатком стекол считается процесс местной кристаллизации — расстекловывание, приводящий к появлению неоднородности и ухудшению свойств стеклянных изделий. Если в состав стекол, склонных к кристаллизации, ввести одну или несколько добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации, то удастся стимулировать процесс кристаллизации стекла по всему объему изделия и получить материал с однородной микрокристаллической структурой.

Технология получения ситалла состоит из нескольких операций. Сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500 — 700°С и 900 — 1100°С. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй — развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает порядка 95%, размеры оптимально развитых кристаллов составляют 0.05—1 мкм. Изменение размеров изделий при кристаллизации 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. Многие ситаллы обладают высокой химической стойкостью к действию сильных кислот (кроме HF) и щелочей. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий.

По техническому назначению ситаллы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных

пассивных элементов (например, тонкопленочные резисторы), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

КЕРАМИКА

Под керамикой понимают большую группу диэлектриков 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 из них изделий требуется высокотемпературный обжиг.

Для современной радиоэлектроники важное значение имеют керамические диэлектрики, которым присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надежность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Сырье для производства основных радиокерамических изделий доступно и дешево.

Преимуществом керамики является возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава массы и технологии производства. Некоторые керамические диэлектрики благодаря определенным свойствам позволяют наиболее просто решать ряд задач новой техники. Это относится к сегнетокерамике, пьезокерамике и керамическим электретам.

При изготовлении радиокерамики в качестве основных кристаллообразующих компонентов наряду с природными минералами, такими, как кварц, глинозем, тальк, широко используют окислы и карбонаты различных металлов.

КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий и использовать эти воздействия для создания функциональных элементов электроники. Активные диэлектрики позволяют осуществить генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, запоминание или преобразование информации. По мере наращивания сложности электронной аппаратуры и перехода к функциональной электронике роль и значение активных материалов при решении важнейших научных и технических задач непрерывно возрастают.

К числу активных диэлектриков относят сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты; материалы квантовой электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и др.

В зависимости от технического назначения существенно различны и требования к материалам. Так, одно из главных требований, предъявляемых к пассивным диэлектрикам, заключается в сохранении стабильности свойств при внешних воздействиях. В то же время требования к активному материалу совершенно противоположные: чем сильнее изменяются его свойства при внешних возмущениях, тем лучше может выполнять активный элемент функции управления энергией или преобразования поступающей информации.

В большинстве случаев активные диэлектрики классифицируют по роду физических эффектов, которые можно использовать для управления свойствами материалов. Однако такая классификация, хотя и является вполне логичной и обоснованной, все же не позволяет четко отделить одну группу материалов от другой. Это связано с тем, что многие материалы проявляют высокую чувствительность по отношению к нескольким видам энергетических воздействий. Наибольшей универсальностью в этом плане характеризуются сегнетоэлектрики, которые сочетают в себе свойства пьезо- и пироэлектриков, электрооптических и нелинейно-оптических материалов. Они могут выступать и в качестве электретов. Вместе с тем, сегнетоэлектрики обладают рядом специфических, только им присущих свойств. Важнейшим из них является нелинейное изменение поляризованности при воздействии электрического поля. Это обстоятельство позволяет выделить сегнетоэлектрики в самостоятельную группу активных диэлектриков. То же самое можно сказать и о жидких кристаллах, спецификой которых является анизотропия свойств и высокая структурная подвижность молекул, проявляющаяся во многих оптических эффектах, несвойственных другим веществам.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики, как правило, имеют доменную структуру. Домены представляют собой макроскопические области, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая возникает под влиянием внутренних процессов в диэлектрике. Направления электрических моментов у разных различно. Поэтому суммарная поляризованность образца в целом может быть равна нулю. В принципе, если кристалл имеет малые размеры, то он может состоять всего лишь из одного домена. Однако крупные образцы всегда разбиваются на множество доменов, поскольку однодоменное состояние

энергетически невыгодно. Разбиение на домены уменьшает электростатическую энергию сегнетоэлектрика.

Типичная доменная структура для сегнетоэлектриков подобного типа показана на рис.42. Линейные размеры доменов составляют от 10^{-4} до 10^{-1} см. Внешнее электрическое поле изменяет направления электрических моментов доменов, что создает эффект очень сильной поляризации. Этим объясняются свойственные сегнетоэлектрикам сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости (до сотен тысяч). Доменная поляризация связана с процессами зарождения и роста новых доменов за счет смещения доменных границ, которые в итоге вызывают переориентацию вектора спонтанной поляризованности в направлении внешнего электрического поля.

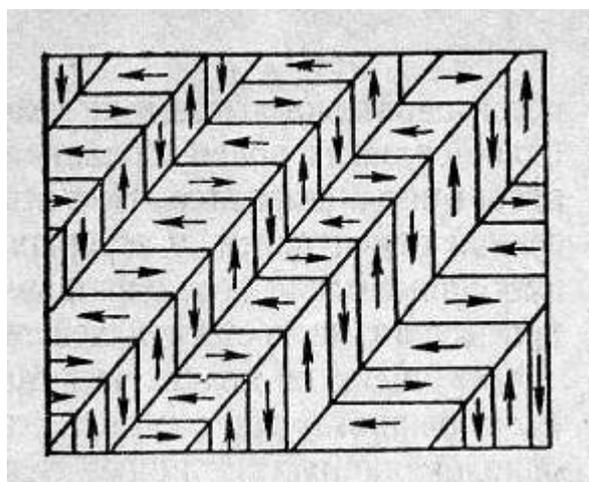


Рис.42. Схема расположения доменов в кристалле титаната бария тетрагональной модификации

Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряженности электрического поля, показанная на рис.42.

Применение сегнетоэлектриков

В техническом применении сегнетоэлектриков важнейшими следует считать:

- 1) изготовление малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью;
- 2) использование материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств;
- 3) использование сегнетоэлементов в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти;
- 4) использование кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков для модуляции и преобразования лазерного излучения;
- 5) изготовление пьезоэлектрических и пироэлектрических преобразователей.

Электрооптические кристаллы. Кристаллы ряда сегнето- и анти-

сегнетоэлектриков обладают сильно выраженным электрооптическим эффектом, под которыми понимают изменение показателя преломления среды, вызванное внешним статическим электрическим полем. Если изменение показателя преломления пропорционально первой степени напряженности, то электрооптический эффект называют линейным (или эффектом Поккельса). Если же наблюдается квадратичная зависимость от напряженности поля, то электрооптический эффект называют квадратичным (или эффектом Керра).

Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов используются для модуляции лазерного излучения. Действие такого модулятора основано на зависимости плоскости поляризации светового луча, проходящего через кристалл, от напряженности электрического поля.

В сегнетоэлектриках электрооптический эффект усиливается с приближением к точке фазового перехода (точке Кюри). Таким образом, имеется возможность получения эффективной модуляции света небольшими напряжениями, если поддерживать температуру кристалла вблизи точки Кюри.

Материалы нелинейной оптики. При воздействии мощных световых пучков, создаваемых с помощью лазеров, во многих сегнето- и антисегнетоэлектриках проявляются нелинейные оптические эффекты, в основе которых лежит нелинейная поляризация среды, т. е. зависимость показателя преломления от напряженности поля самой световой волны. Нелинейность оптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов позволяет осуществить генерацию гармоник лазерного излучения, смешение и преобразование частот оптических сигналов. Большой практический интерес представляет преобразование ИК-излучения лазеров (обычно с $\lambda=1.06$ мкм) в видимый свет. Высокую эффективность такого преобразования обеспечивают кристаллы KN_2PO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 (йодат лития), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и др.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

К пьезоэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом. Прямым пьезоэлектрическим эффектом называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений. Возникающий на каждой из поверхностей диэлектрика электрический заряд изменяется по линейному закону в зависимости от механических усилий (рис.43,а):

$$Q=dF; Q/S=dF/S=q_s=P=d\sigma \quad (63)$$

где Q — заряд; d — пьезомодуль; F — сила; S — площадь; q_s — заряд, который приходится на единицу площади; P — поляризованность; σ — механическое напряжение в сечении диэлектрика.

Таким образом, пьезомодуль d , численно равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления. Значение пьезомодуля используемых в практике пьезоэлектриков

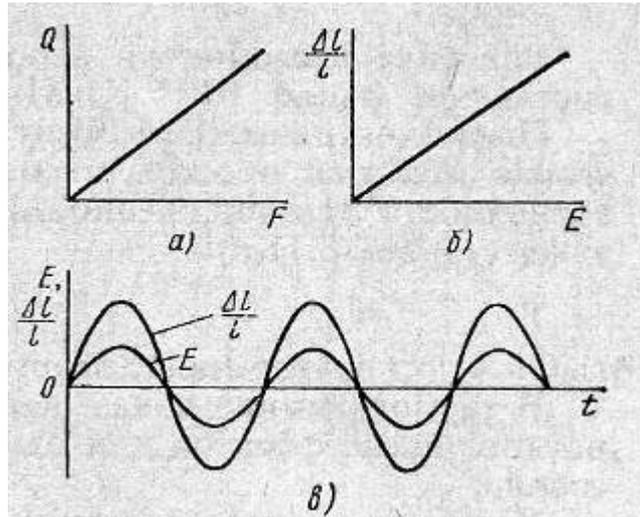


Рис.43. Закономерности при пьезоэлектрическом эффекте в диэлектриках

составляет около 10^{-10} Кл/Н.

Пьезоэлектрический эффект обратим. При обратном пьезоэлектрическом эффекте происходит изменение размеров диэлектрика $\Delta l/l$ в зависимости от напряженности электрического поля E по линейному закону (рис. 43):

$$\Delta l/l = \delta = dE, \quad (64)$$

где δ — относительная деформация.

Деформация пьезоэлектрика зависит от направления электрического поля и меняет знак при изменении направления последнего.

Пьезоэффект наблюдается лишь в веществах с гетерополярной химической связью, т.е. пьезоэлектриками могут быть либо ионные, сильнополярные диэлектрики. Вторым необходимым условием существования пьезоэффекта является отсутствие центра симметрии в структуре диэлектрика. В противном случае деформация вызывает симметричное смещение положительных и отрицательных зарядов, и электрический момент не возникает. Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным сопротивлением. В достаточно проводящих средах пьезоэлектрическая поляризация быстро компенсируется свободными носителями заряда. Поскольку любой диэлектрик обладает некоторым током утечки, все применения пьезоэффекта связаны с переменными (быстропротекающими) процессами.

ПИРОЭЛЕКТРИКИ

К пироэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильновыраженным пироэлектрическим эффектом.

Пироэлектрическим эффектом называют изменение спонтанной поляризованности диэлектриков при изменении температуры.

Уравнение пироэлектрического эффекта записывают в виде;

$$-dP_{cn} = p dT \quad (65)$$

где P_{cn} — спонтанная поляризованность диэлектрика; p — пирозлектрический коэффициент.

При неизменной температуре спонтанный электрический момент диэлектрика скомпенсирован свободными зарядами противоположного знака за счет процессов электропроводности или адсорбции заряженных частиц из окружающей атмосферы. Изменение спонтанной поляризованности сопровождается освобождением некоторого заряда на поверхности диэлектрика, благодаря чему в замкнутой цепи возникает электрический ток:

$$I = -S dP_{cn} / dt = S p dT / dt, \quad (66)$$

где S — поверхность пирозлектрика; dT/dt — скорость изменения температуры.

Температурное изменение спонтанной поляризованности обусловлено двумя основными причинами. С одной стороны, повышение температуры нарушает упорядоченность в расположении элементарных дипольных моментов (первичный или истинный пирозэффект), а с другой стороны, нагревание вызывает изменение линейных размеров диэлектрика и пьезоэлектрическую поляризацию, обусловленную деформацией (вторичный пирозэффект). Пирозлектрический коэффициент p учитывает оба эти фактора.

Качество пирозлектрического материала принято характеризовать приведенным физическим параметром

$$R_v = p / (\epsilon c) \quad (67)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; c — удельная объемная теплоемкость.

Пирозлектрическими свойствами обладают некоторые линейные диэлектрики (например, турмалин, сульфат лития) и все сегнетоэлектрические материалы. Особенность линейных пирозлектриков состоит в том, что в них, в отличие от сегнетоэлектриков, направление спонтанной поляризованности не может изменяться с помощью внешнего электрического поля.

Значительный пирозэффект в сегнетоэлектриках используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Принцип действия пирозлектрических фотоприемников очень прост: лучистая энергия, попадая на зачерненную (поглощающую) поверхность сегнетоэлектрического кристалла, нагревает его. В результате нагревания изменяется спонтанная поляризованность кристалла возникает импульс тока, который регистрируется электронной схемой. Специфическим свойством таких тепловых фотоприемников является отсутствие избирательности по спектру излучения. Существенное преимущество их состоит том, что они не требуют охлаждения при детектировании излучения даже в далекой ИК-области спектра. Наряду с этим они обладают достаточно высоким быстродействием (способны работать в частотном интервале до 10 МГц), однако по чувствительности

уступают полупроводниковым фотоприемникам.

Пиро- и пьезоэлектрические свойства обнаружены у некоторых полимеров, в частности, у поляризованных пленок поливинилденфторида и поливинилденхлорида. Интерес к ним вызван простотой технологии, невысокой стоимостью, возможностью изготовления образцов практически любой геометрии. К тому же они характеризуются малой инерционностью пироэффекта на высоких частотах.

ЭЛЕКТРЕТЫ

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле, т.е. электрет является формальным аналогом постоянного магнита. Термин электрет был предложен английским физиком Хевисайдом в 1896 г., а образцы электретов были впервые изготовлены японским исследователем Егучи в 1922 г. из охлажденного в сильном электрическом поле расплава полярных диэлектриков: пальмового воска и канифоли.

Время жизни электретов в нормальных условиях может достигать десятков лет. Оно быстро уменьшается с повышением температуры и влажности окружающей среды. При нагревании происходит освобождение носителей заряда, захваченных ловушками, а также нейтрализация объемных зарядов за счет электропроводности диэлектрика. В материалах с очень высоким удельным сопротивлением релаксация заряда, локализованного на глубоких ловушках, происходит очень медленно.

В настоящее время наибольшее практическое применение находят электреты на основе полимерных пленок (политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиметилметакрилат и др.). В условиях повышенной влажности наиболее стабильны электреты из политетрафторэтилена.

Электреты могут быть использованы для изготовления микрофонов и телефонов, измерения механических вибраций, в качестве пылеуловителей, дозиметров радиации, измерителей атмосферного давления и влажности, электрометров в компьютерах и во многих других случаях.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкими кристаллами называют такие вещества, которые находятся в промежуточном (мезоморфном) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллическим телом. С одной стороны, они обладают текучестью, способностью находиться в каплевидном состоянии, а с другой — для них характерна анизотропия свойств и, прежде всего, оптическая анизотропия. Малость межмолекулярных сил, обеспечивающих упорядоченную структуру жидкого кристалла, является принципиальной основой сильной зависимости свойств от внешних факторов (температуры, давления, электрического поля и др.). Эта зависимость, в свою очередь,

открывает богатые возможности при разработке индикаторных устройств различного назначения. По признаку общей симметрии все жидкие кристаллы подразделяются на три вида: смектические, нематические и холестерические.

Смектическая фаза характеризуется слоистым строением. Центры тяжести удлинённых молекул находятся в плоскостях, равноудалённых друг от друга. В каждом слое молекулы ориентированы параллельно за счёт упругого дисперсионного взаимодействия. Текучесть обеспечивается лишь взаимным скольжением слоев, поэтому вязкость среды достаточно велика. Из-за высокой вязкости смектические жидкие кристаллы не получили широкого применения в технике.

В **нематической фазе** длинные оси молекул ориентированы вдоль одного общего направления, называемого нематическим директором. Однако центры тяжести молекул расположены беспорядочно, так что возникает симметрия более низкого порядка, чем у смектических кристаллов. При таком строении вещества возможно взаимное скольжение молекул вдоль нематического директора.

Холестерическая фаза на молекулярном уровне похожа на нематическую. Однако вся её структура дополнительно закручена вокруг оси винта, перпендикулярной молекулярным осям. В результате получается слоистая винтовая структура с шагом спирали порядка 300 нм. Такая фаза ведёт себя по отношению к падающему излучению подобно интерференционному фильтру, т.е. световые лучи испытывают селективные отражения. Если плоский слой холестерического жидкого кристалла освещать белым светом, то в отражённом свете он будет казаться окрашенным, причем окраска может изменяться в зависимости от угла наблюдения.

Для получения цветных изображений в жидкие кристаллы вводят молекулы красителя, которые также имеют удлинённую палочкообразную форму, и ориентируются параллельно молекулам мезофазы за счёт упругого дисперсионного взаимодействия. Спектр поглощения таких молекул является функцией их ориентации относительно направления поляризации падающего света. Поглощение максимально, если длинные оси молекул параллельны колебаниям электрического вектора световой волны. Внешнее поле изменяет статическую ориентацию молекул, соответственно изменяется спектр поглощения линейно поляризованного света и обусловленный им цветовой контраст электрооптической ячейки.

Область применения нематических жидких кристаллов пока в основном ограничивается индикаторными устройствами. К таким устройствам относятся дисплеи, крупноформатные табло, цифровые индикаторы для микрокомпьютеров, циферблаты электронных часов и цифровых измерительных приборов. Основными преимуществами таких индикаторов являются: а) хороший контраст при ярком освещении; б) низкая потребляемая мощность; в) совместимость с интегральными схемами по рабочим параметрам и конструктивному исполнению; г) сравнительная

простота изготовления и низкая стоимость.

Отметим, что в жидких кристаллах для индикации используется окружающий свет, благодаря чему их потребляемая мощность значительно меньше, чем в других индикаторных устройствах и составляет 10^{-5} — 10^{-6} Вт/см². Это на несколько порядков ниже, чем в светодиодах, порошковых и пленочных электролюминофорах, а также в газоразрядных индикаторах. Принципиальными недостатками устройств на жидких кристаллах являются невысокое быстродействие, а также подверженность процессам электро- и фотохимического старения.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ

Лазер представляет собой источник оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии. В основе принципа действия лазеров лежит открытое А. Эйнштейном явление вынужденного (стимулированного) излучения. Оно заключается в практически одновременном испускании согласованных по частоте и направлению электромагнитных волн (фотонов) огромным количеством атомов (или молекул) под действием внешнего электромагнитного поля. Основными элементами лазеров на твердых диэлектриках являются активная среда (рабочее тело), оптический резонатор и система оптической накачки. Активной средой служит кристаллическая или стеклообразная матрица, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы люминесценции). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона; при этом матрица играет пассивную роль. Тип активного иона в основном определяет спектр излучения лазера.

Рабочее тело лазера изготавливают, как правило, в виде цилиндрического стержня, торцевые поверхности которого обрабатываются с высокой степенью точности. Параллельность торцов выдерживается в пределах нескольких угловых секунд. Для возбуждения активных ионов используется оптическая накачка с помощью мощных газоразрядных ламп.

Несмотря на то, что матрица не участвует в процессах генерации колебаний, многие физические свойства активной среды определяются именно матрицей. Поэтому вещество кристаллической или стеклообразной основы должно удовлетворять ряду требований:

1) неактивированная матрица должна быть оптически прозрачной как для излучения накачки, так и излучения активных ионов, вводимых в матрицу;

2) вещество основы должно обладать высокой теплопроводностью, чтобы эффективно рассеивать энергию, выделяющуюся при безызлучательных переходах;

3) матрица должна быть оптически однородной. Механические напряжения, различные микровключения, пузырьки, границы зерен увеличивают пороговую мощность генерации, вызывают паразитное поглощение и рассеяние энергии. Вследствие этого увеличивается рас-

ходимость лазерного луча, ослабляется его интенсивность;

4) материал основы должен обладать высокой нагревостойкостью и механической прочностью, чтобы выдерживать тепловые перегрузки при высокой плотности излучения накачки и генерации;

5) матрица должна быть устойчива к воздействию ультрафиолетового излучения ламп накачки;

6) материал должен быть технологичен, т.е. доступен для массового производства цилиндрических стержней необходимых размеров. Увеличение размеров рабочего тела позволяет повысить мощность излучения лазера;

7) структура кристаллической решетки матрицы должна допускать введение активатора в заданной концентрации.

Перечисленным требованиям в той или иной мере удовлетворяют высокотемпературные кислородные соединения, фториды различных металлов, а также оксидные и фосфорбериллатные стекла. Основу последних составляет BeP_2 . Основные требования к активатору сводятся к следующему:

1. Ионы активатора должны иметь широкие полосы поглощения и узкие сильные линии люминесценции. Чем шире полоса оптического поглощения, тем большая часть излучения накачки используется для возбуждения активных ионов. Однако, чем меньше ширина линий люминесценции, тем выше характеристики лазерного излучения и тем меньше мощность, требуемая для накачки. Желательно также, чтобы частота возбуждающего (т.е. поглощающего) излучения не очень сильно превышала частоту лазерного излучения. В противном случае значительная часть поглощаемой энергии будет расходоваться на нагрев кристаллической решетки.

2. Активатор должен создавать возбужденные метастабильные уровни (т.е. уровни с большим временем жизни), на которых можно накопить значительное количество электронов. При этом время жизни электронов на метастабильных уровнях должно определяться в основном излучательными оптическими переходами.

3. Ионы активатора должны вводиться в матрицу без нарушения ее оптической однородности, механической прочности и термостойкости.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ПО МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на пять групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Перечисленным видам магнетиков соответствуют пять различных типов магнитного состояния вещества: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм.

К **диамагнетикам** относят вещества, у которых магнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля.

Диамагнетизм обусловлен небольшим изменением угловой скорости

орбитального вращения электронов при внесении атома в магнитное поле. Диамагнитный эффект является проявлением закона электромагнитной индукции на атомном уровне. Электронную орбиту можно рассматривать как замкнутый контур, не обладающий активным сопротивлением. Под действием внешнего поля в контуре изменяется сила тока и возникает дополнительный магнитный момент. Согласно закону Ленца, этот момент направлен навстречу внешнему полю.

Диамагнитный эффект является универсальным, присущим всем веществам. Однако в большинстве случаев он маскируется более сильными магнитными эффектами, Диамагнетизм электронных оболочек выступает на первый план, когда собственный магнитный момент атомов равен нулю (т.е. спиновые магнитные моменты попарно скомпенсированы).

К диамагнетикам относятся инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и ее производные), ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий и др.), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$) и органических; соединений, щелочногалоидные кристаллы, неорганические стекла и др. Диамагнетиками являются все вещества с ковалентной химической связью и вещества в сверхпроводящем состоянии.

Численное значение магнитной восприимчивости диамагнетиков составляет — $(10^{-6} - 10^{-7})$. Поскольку диамагнетики намагничиваются против направления поля, для них выполняется неравенство $\mu < 1$. Однако относительная магнитная проницаемость очень незначительно отличается от единицы (за исключением сверхпроводников). Магнитная восприимчивость диамагнетиков очень слабо изменяется с температурой. Это объясняется тем, что диамагнитный эффект обусловлен внутриатомными процессами, на которые тепловое движение частиц не оказывает влияния.

Внешним проявлением диамагнетизма является выталкивание диамагнетиков из неоднородного магнитного поля.

К **парамагнетикам** относят вещества с положительной магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля, В парамагнетиках атомы обладают элементарным магнитным моментом даже в отсутствие внешнего поля, однако из-за теплового движения эти магнитные моменты распределены хаотично так, что намагниченность вещества в целом равна нулю. Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию магнитных моментов атомов в одном направлении. Тепловая энергия противодействует созданию магнитной упорядоченности. Поэтому парамагнитная восприимчивость сильно зависит от температуры. Для большинства твердых парамагнетиков температурное изменение магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$K_M = C / (T - \theta), \quad (68)$$

где C и θ — постоянные величины для данного вещества.

При комнатной температуре магнитная восприимчивость парамагнетиков равна $10^{-3} - 10^{-6}$. Поэтому их магнитная проницаемость незначительно отличается от единицы. Благодаря положительной намагниченности

парамагнетики, помещенные в неоднородное магнитное поле, втягиваются в него. В очень сильных полях и при низких температурах в парамагнетиках может наступать состояние магнитного насыщения, при котором все элементарные магнитные моменты ориентируются параллельно H .

К числу парамагнетиков относятся кислород, окись азота, щелочные и щелочно-земельные металлы, некоторые переходные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

К **ферромагнетикам** относят вещества с большой положительной магнитной восприимчивостью (до 10^6), которая сильно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Ферромагнетикам присуща внутренняя магнитная упорядоченность, выражающаяся в существовании макроскопических областей с параллельно ориентированными магнитными моментами атомов. Важнейшая особенность ферромагнетиков заключается в их способности намагничиваться до насыщения в относительно слабых магнитных полях.

Антиферромагнетиками являются вещества, в которых ниже некоторой температуры спонтанно возникает антипараллельная ориентация элементарных магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решетки. Для антиферромагнетиков характерна небольшая положительная магнитная восприимчивость ($k_M = 10^{-3} - 10^{-5}$), которая сильно зависит от температуры. При нагревании антиферромагнетик испытывает фазовый переход в парамагнитное состояние. Температура такого перехода, при которой исчезает магнитная упорядоченность, получила название точки Нееля (или антиферромагнитной точки Кюри).

Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Cr, Nd, Sm, Tm и др.). Типичными антиферромагнетиками являются простейшие химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов, карбонатов и т. п.

К **ферримагнетикам** относят вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Подобно ферромагнетикам обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Наряду с этим ферримагнетики характеризуются и рядом существенных отличий от ферромагнитных материалов.

Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, — различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты.

Диа-, пара- и антиферромагнетики можно объединить в группу слабомагнитных веществ, тогда как ферро- и ферримагнетики представляют собой сильномагнитные материалы. Физические процессы, происходящие в этих материалах, особенности их свойств и основные их технические применения рассмотрены далее.

КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Применяемые в электронной технике магнитные материалы подразделяют на две основные группы: магнитомягкие и магнитотвердые. В отдельную группу выделяют материалы специализированного назначения.

К магнитомягким относят магнитные материалы с малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Они обладают способностью намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях, характеризуются узкой петлей гистерезиса и малыми потерями на перемагничивание. Магнитомягкие материалы используются в основном в качестве различных магнитопроводов: сердечников дросселей, трансформаторов, электромагнитов, магнитных систем электроизмерительных приборов и т. п.

К магнитотвердым относят материалы с большой коэрцитивной силой H_c . Они перемагничиваются лишь в очень сильных магнитных полях и служат в основном для изготовления постоянных магнитов.

Условно магнитомягкими считают материалы, у которых $H_c \ll 800$ А/м, а магнитотвердыми — с $H_c > 4$ кА/м. Необходимо, однако, отметить, что у лучших магнитомягких материалов коэрцитивная сила может составлять менее 1 А/м, а в лучших магнитотвердых материалах ее значение превышает 500 кА/м.

По масштабам применения в электронной технике среди материалов специализированного назначения следует выделить материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), ферриты для устройств сверхвысокочастотного диапазона и магнитоstrictionные материалы.

Внутри каждой группы деление магнитных материалов по родам и видам отражает различия в их строении и химическом составе, учитывает технологические особенности и некоторые специфические свойства. Детальная классификация магнитных материалов дана на рис.44

МАГНИТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ И НИЗКОЧАСТОТНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Основные требования к материалам. Помимо высокой магнитной проницаемости и малой коэрцитивной силы магнитомягкие материалы должны обладать большой индукцией насыщения, т.е. пропускать максимальный магнитный поток через заданную площадь поперечного сечения магнитопровода. Выполнение этого требования позволяет уменьшить габаритные размеры и массу магнитной системы.

Магнитный материал, используемый в переменных полях, должен иметь возможно меньшие потери на перемагничивание, которые складываются в основном из потерь на гистерезис и вихревые токи.

Для уменьшения потерь на вихревые токи в трансформаторах выбирают магнитомягкие материалы с повышенным удельным сопротивлением. Обычно магнитопроводы собирают из отдельных изолированных друг от друга тонких листов.



Рис.44 Классификация магнитных материалов

Важным требованием к магнитомягким материалам является обеспечение стабильности их свойств как во времени, так и по отношению к внешним воздействиям, таким, как температура и механические напряжения. Из всех магнитных характеристик наибольшим изменениям в процессе эксплуатации материала подвержены магнитная проницаемость (особенно в слабых полях) и коэрцитивная сила.

МАГНИТОМЯГКИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под высокочастотными магнитомягкими материалами понимают вещества, которые должны выполнять функции магнетиков при частотах свыше нескольких сотен или тысяч герц. По частотному диапазону применения их в свою очередь можно подразделить на материалы для звуковых, ультразвуковых и низких радиочастот, для высоких радиочастот и для СВЧ.

По физической природе и строению высокочастотные магнитомягкие материалы подразделяют на магнитоэлектрики и ферриты. Кроме того, при звуковых, ультразвуковых и низких радиочастотах можно использовать тонколистовые рулонные холоднокатаные электротехнические стали и пермаллои. Толщина сталей достигает 30—25 мкм, а пермаллой, как механически более мягкий сплав, может быть получен толщиной до 3—2 мкм. Основные магнитные свойства таких тонких материалов близки к свойствам материалов больших толщин, однако они имеют несколько повышенную коэрцитивную силу и высокую стоимость, а технология сборки

магнитных цепей из них весьма сложна.

Ферриты

Как отмечалось ранее ферриты представляют собой оксидные магнитные материалы, у которых спонтанная намагниченность доменов обусловлена нескомпенсированным антиферромагнетизмом.

Большое удельное сопротивление ρ , превышающее ρ железа в 10^3 — 10^{13} раз, а следовательно, и относительно незначительные потери энергии в области повышенных и высоких частот наряду с достаточно высокими магнитными свойствами обеспечивают ферритам широкое применение в радиоэлектронике. Ферриты получают в виде керамики и монокристаллов. Благодаря невысокой стоимости и относительной простоте технологического цикла керамические материалы занимают ведущее место среди высокочастотных магнетиков.

Применение ферритов. Магнитомягкие ферриты с начальной магнитной проницаемостью 400—20000 в слабых полях во многих случаях эффективно заменяют листовые ферромагнитные материалы — пермаллой и электротехническую сталь. В средних и сильных магнитных полях замена листовых ферромагнетиков ферритами нецелесообразна поскольку у ферритов меньше индукция насыщения.

Магнитомягкие ферриты широко применяются в качестве сердечников контурных катушек постоянной и переменной индуктивностей, фильтров в аппаратуре радио- и проводной связи, сердечников импульсных и широкополосных трансформаторов, трансформаторов развертки телевизоров, магнитных модуляторов и усилителей. Из них изготавливают также стержневые магнитные антенны, индуктивные линии задержки и другие детали и узлы электронной аппаратуры.

МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Классификация и свойства. Магнитотвердые материалы отличаются от магнитомягких высокой коэрцитивной силой. Площадь гистерезисной петли у магнитотвердых материалов значительно больше, чем у магнитомягких. По применению магнитотвердые материалы можно подразделить на материалы для постоянных магнитов и материалы для записи и длительного хранения звука, изображения и т. п.

Магнитные цепи с постоянными магнитами должны быть разомкнутыми, т.е. иметь рабочий воздушный зазор. Магнитный поток в зазоре возникает после предварительного намагничивания материала в сильном магнитном поле. Свойства магнитотвердых материалов характеризуются кривой размагничивания, которая является участком предельной гистерезисной петли. При наличии зазора за счет свободных полюсов создается внутреннее размагничивающее поле H_d которое уменьшает индукцию внутри магнита до значения B_d . Положение рабочей точки,

характеризующей состояние магнитного материала, зависит от величины зазора.

Классификация магнитотвердых материалов по составу и способу получения приведена на рис.44