

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ ТА ВИЩОЇ МАТЕМАТИКИ

ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З НАНОЧАСТИНКАМИ

Навчальний посібник

**Для студентів
всіх форм навчання
освітнього ступеня «Бакалавр»**

рівень вищої освіти *перший (бакалаврський)*

Інститут інженерії та інформаційних технологій

Київ КНУТД 2023

Електротехнічні матеріали з наночастинками : навч. посіб. для студентів всіх форм навчання освітнього ступеня «Бакалавр» / упор. М. Т. Горбачук. - Київ : КНУТД, 2023. - 110 с.

Упорядник: М.Т.Горбачук, канд. фіз.-мат. наук, доцент

Відповідальний за випуск завідувач кафедри прикладної фізики та вищої математики
канд. фіз.-мат. наук, доцент О. А. Лагода

Затверджено на засіданні кафедри вищої математики
Протокол № 1 від 01.08.2023

УДК 621.38

Микола Тихонович Горбачук

Електротехнічні матеріали: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів

Викладені питання будови та властивостей матеріалів, які використовуються в електро – та електронній техніці. Розглянуто електрофізичні ефекти та явища в провідниках, діелектриках, напівпровідниках, магнітних матеріалах. Значна увага приділена кінетичним ефектам в напівпровідниках, властивостям основних напівпровідникових матеріалів, металів, наноматеріалів. Наведено приклади практичного застосування розглянутих матеріалів.

Для інженерно-технічних працівників, студентів технічних вузів, що спеціалізуються в галузі електротехніки, електронної техніки, автоматизації та радіотехніки.

Вступ.

Електротехнічні матеріали – сучасний стан, перспективи розвитку

Сучасний науково-технічний прогрес тісно пов'язаний з розробкою та освоєнням нових матеріалів. Саме матеріали стали ключовою ланкою, яка визначає успіх багатьох інженерних рішень при створенні електротехнічного обладнання та електронної апаратури. Тому вивченню матеріалів відводиться значне місце.

Інтенсивний розвиток науки і техніки неможливий без вирішення проблеми вдосконалення якості і економічності матеріалів - речової основи будь-якої продукції. Нові матеріали з'являються в результаті попереднього глибокого вивчення економічних, функціональних і споживчих властивостей різних речовин, а також технології їх отримання і обробки.

Практика постійно висуває різноманітні та все жорсткіші вимоги до властивостей та поєднання властивостей у матеріалах. Відповідно зростає кількість та номенклатура матеріалів. Сьогодні кількість найменувань матеріалів, що застосовуються в електротехніці з різноманітною метою, складає десятки тисяч.

Розділ 1. Загальні відомості про електротехнічні матеріали

1.1. Класифікація електротехнічних матеріалів

Електротехнічними називають матеріали, які характеризуються певними властивостями по відношенню до електромагнітного поля і які застосовуються в техніці з урахуванням цих властивостей. Різні властивості матеріалів піддаються впливам як окремо електричних або магнітних полів, так і їх сукупності.

За поведінкою в магнітному полі електротехнічні матеріали поділяють на сільномагнітні (магнетики) і слабомагнітні. Перші знайшли особливо широке застосування в техніці завдяки їх магнітним властивостям.

За поведінкою в електричному полі матеріали поділяють на провідники, напівпровідники та діелектрики. Більшість електротехнічних матеріалів можна віднести до слабомагнітних або практично немагнітних. Однак і серед

магнетиків слід розрізняти провідники, напівпровідники і практично непровідні.

Провідниковими називають матеріали, основною електричною властивістю яких є сильно виражена електропровідність. Їх застосування в техніці зумовлене в основному цією властивістю, яка визначає високу питому електричну провідність при нормальній температурі. Напівпровідниками називають матеріали, які по провідності є посередниками між провідниковими і діелектричними матеріалами. Діелектриками називають матеріали, основною електричною властивістю яких є здатність до поляризації і в яких можливе існування електростатичного поля. Умовно до провідників відносять матеріали з питомим електричним опором $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а до діелектриків - матеріали, у яких $\rho > 10^8$ Ом·м. Питомий опір напівпровідників в залежності від будови і складу матеріалів, а також від умов їх експлуатації може змінюватися в межах 10^{-5} - 10^8 Ом·м. Добрими провідниками електричного струму є метали. Чітку межу між значеннями питомого опору різних матеріалів провести досить складно. Наприклад, багато напівпровідників при низьких температурах поведуться подібно діелектрикам. У той же час діелектрики при сильному нагріванні можуть проявляти властивості напівпровідників. Якісна відмінність полягає в тому, що для металів провідний стан є основним, а для напівпровідників і діелектриків - збудженим.

З точки зору зонної теорії до металів прийнято відносити матеріали в яких відсутня заборонена зона ($E_g = 0$), до напівпровідників з $E_g = 0-2$ еВ, до діелектриків з $E_g \geq 2$ еВ.

Реальний діелектрик тим більше наближається до ідеального, чим менше його питома провідність і чим слабше у нього виражені уповільнені механізми поляризації, пов'язані з розсіюванням електричної енергії та виділенням теплоти.

В техніці використовують як пасивні так і активні властивості діелектриків. Пасивні властивості діелектричних матеріалів використовуються, коли їх застосовують як електроізоляційні матеріали і як діелектрики конденсаторів звичайних типів. Електроізоляційними матеріалами називають діелектрики, які не допускають витоку електричних зарядів, тобто з їх допомогою відділяють електричні кола один від одного або струмопровідні частини пристроїв, приладів і апаратів від провідних. У цих випадках діелектрична проникність матеріалу не відіграє особливої ролі. Якщо матеріал використовується в якості діелектрика конденсатора певної ємності і найменших розмірів, то за інших рівних умов бажано, щоб цей матеріал мав велику діелектричну проникність.

Активними діелектриками є сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, піроелектрики, електролюмінофори, матеріали для випромінювачів і затворів в лазерній техніці, електрети.

Розвиток радіотехніки привів до створення матеріалів, в яких специфічні високочастотні властивості поєднуються з необхідними фізико-механічними параметрами. Такі матеріали називаються високочастотними.

Для розуміння електричних, магнітних і механічних властивостей матеріалів, а також причин старіння потрібні знання їх хімічного і фазового складу, атомної структури і структурних дефектів.

1.2. Види хімічних зв'язків в речовинах

Основними елементарними частинками, з яких побудовані всі відомі нам речовини, є протони, нейтрони і електрони. З протонів і нейтронів складаються атомні ядра; електрони заповнюють оболонки атома, компенсуючи позитивний заряд ядра.

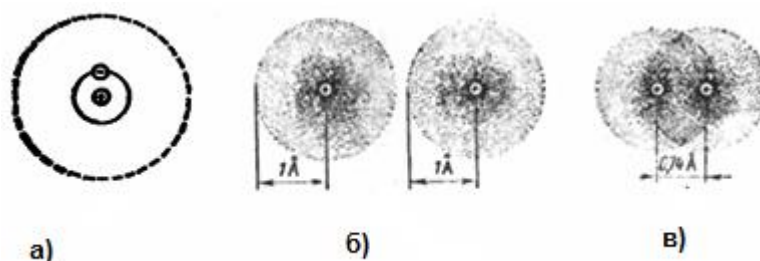


Рис. 1.1. Структура атома і молекули водню H_2 .

Наприклад, атом водню складається з одного протона й одного електрона. У простій планетарній моделі атома цей електрон обертається по орбіті навколо ядра атома (рис. 1.1, а). У квантовій механіці рух електрона описується хвильовою функцією, яка має в ізольованому атомі водню сферичну симетрію, так що заряд електрона розподілений, утворюючи розмиту хмарку (рис. 1.1, б).

Розрізняють декілька видів хімічного зв'язку між атомами.

Гомеополлярний (ковалентний) зв'язок. При цьому зв'язку об'єднання атомів в молекулу досягається за рахунок електронів, які стають спільними для пар атомів. Щільність негативно зарядженої електронної хмарки між позитивно зарядженими ядрами стає найбільшою.

Прикладом гомеополярного або ковалентного зв'язку є молекули H_2 (рис. 1.1, в). Перекриття електронних хмар, що приводить до усупільнення електронів, супроводжується істотним перерозподілом електронної густини і зміною енергії системи. При усупільненні електронів відбувається втягування електронних хмарок у простір між ядрами. Поява стану з підвищеною щільністю електронного заряду в між'ядерному просторі і призводить до виникнення сил притягання.

В основі гомеополярного зв'язку лежить обмінна взаємодія або обмінний ефект, обумовлений обміном атомів електронами і має чисто квантову природу. Сили такої взаємодії називають обмінними силами, а їх енергія - обмінною енергією. Найважливішою особливістю обмінних сил є їх сильна залежність від напрямку спінів електронів, що здійснюють зв'язок між взаємодіючими атомами. Зв'язок буде сильним тільки в тому випадку, якщо спіни

антипаралельні. Гомеоплярні зв'язки певним чином орієнтовані в просторі і утворюються тільки між найближчими сусідніми атомами.

Молекули з гомеоплярним зв'язком бувають неполярними або полярними (дипольними) відповідно з симетричною або асиметричною будовою. Молекули, в яких центри позитивних і негативних зарядів збігаються, називають неполярними. Якщо ж у молекулах центри протилежних за знаком зарядів не збігаються і знаходяться на деякій відстані один від одного, то такі молекули називають полярними або дипольними. Приклади неполярної і полярної молекул показані на рис. 1.2.

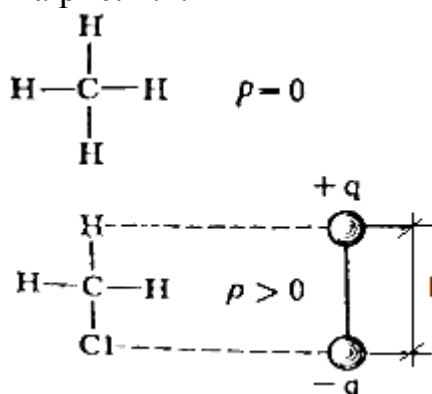


Рис.1.2. Полярні ($\rho > 0$) і неполярні ($\rho = 0$) молекули (ρ - дипольний момент).

Гомеоплярний зв'язок типовий для органічних молекул. Разом з тим він може спостерігатися і у твердих речовин неорганічного походження, якщо їх кристалічні ґратки складаються з атомів. Прикладами подібних речовин є алмаз, кремній, германій, карбід кремнію та ін.. Структура алмазу показана на рис. 1.3, з якого видно, яким чином кожен атом утворює чотири зв'язку зі своїми найближчими сусідами.

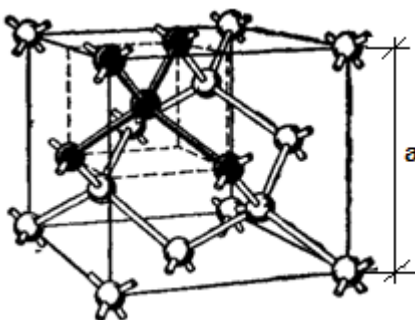


Рис.1.3. Модель кристалічної ґратки алмазу.

Ковалентний зв'язок характеризується високою міцністю. Підтвердженням цьому є висока твердість і висока температура плавлення таких речовин як алмаз, карбід кремнію.

Гетерополярний (іонний) зв'язок виникає внаслідок переходу валентних електронів від металевого атома до металоїдного і електростатичного притягання різнойменно заряджених іонів один до одного. Цей вид хімічного зв'язку реалізується в іонних кристалах. Типовим прикладом іонних кристалів є галоїдні солі лужних металів. На рис. 1.4 показані структури кристалів хлористого натрію і хлористого цезію. Іонні решітки характеризуються

високим координаційним числом, що показує кількість найближчих іонів протилежного знаку. Наприклад, для кристалів NaCl координаційне число дорівнює 6, а для кристалів CsCl - 8.

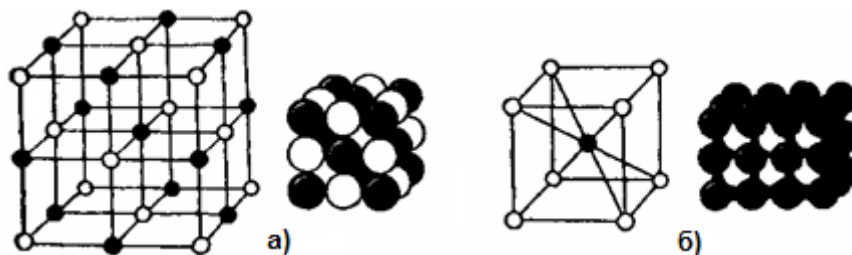


Рис.1.4. Структури кристалів хлористого натрію а) і хлористого цезію б).

Здатність атома захоплювати електрон при утворенні хімічного зв'язку характеризується його електронегативністю. За наближену міру електронегативності атома x приймають напівсуму енергії іонізації E_i і спорідненості до електрона E_c

$$x = 0,5 (E_i + E_c)$$

Найменшу електронегативність мають атоми лужних металів, які легко віддають електрон і відрізняються малою енергією спорідненості. Навпаки, найбільшу електронегативність мають атоми галогенів, які охоче беруть електрон для завершення зовнішньої електронної оболонки. Чим більше різниця електронегативності атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тим більше ступінь іонності з'єднання.

Металевий зв'язок існує в системах, побудованих з позитивних атомних остовів, що знаходяться в середовищі вільних колективізованих електронів (рис. 1.5, а). Притягання між позитивними атомними остовами і електронами обумовлює цілісність металу.

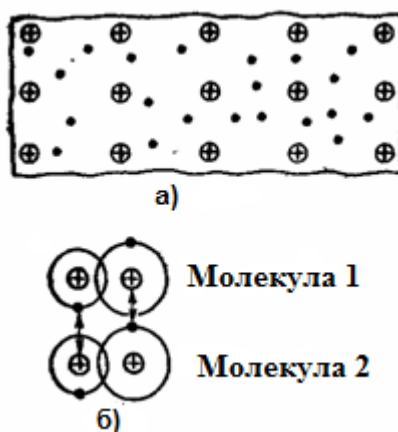


Рис.1.5. а) металевий зв'язок, б) схема утворення молекулярного зв'язку.

Металевий зв'язок можна розглядати до певної міри як ковалентний зв'язок, оскільки в їхній основі лежить усупільнення зовнішніх валентних електронів. Специфіка металевого зв'язку складається в тому, що в усупільненні електронів беруть участь всі атоми кристала, і усупільнені

електрони не локалізуються поблизу своїх атомів, а вільно переміщуються всередині всієї решітки, утворюючи «електронний газ». Не маючи локалізованих зв'язків, металеві кристали (на відміну від іонних) не руйнуються при зміні положень атомів, тобто їм властива пластичність (ковкість) при деформаціях. Завдяки наявності вільних електронів метали володіють високими електро- і теплопровідністю.

Молекулярний зв'язок, або зв'язок Ван-дер-Ваальса, спостерігається між молекулами у речовин з ковалентним характером взаємодії всередині молекул. Наявність міжмолекулярного притягання в цьому випадку можливе при узгодженому русі валентних електронів у сусідніх молекулах (рис. 1.5,б). У будь-який момент часу електрони повинні бути максимально віддалені один від одного і максимально наближені до позитивних зарядів (ядер). Тоді сили притягання валентних електронів ядром сусідньої молекули виявляються сильнішими сил взаємного відштовхування електронів оболонок цих молекул. Подібне притягання між флюктуючими електричними диполями отримало назву дисперсійної взаємодії. Зв'язок Ван-дер-Ваальса є найбільш універсальним, він виникає між будь-якими частинками, але це найбільш слабкий зв'язок, енергія його приблизно на два порядки нижче енергії іонного і ковалентного зв'язків. Оскільки дисперсійна взаємодія є дуже слабкою, молекулярні зв'язки чітко проявляються лише в тих випадках, коли вони виникають між атомами або молекулами. Молекулярний зв'язок легко руйнується тепловим рухом. Тому молекулярні кристали мають низькі температури плавлення (наприклад, у парафіну $T_{пл} = 50 - 52 \text{ }^\circ\text{C}$).

1.3. Кристали. Структура кристалічної ґратки. Індеси Міллера

Атоми в монокристалах розміщуються упорядковано. Таке упорядковане розташування атомів називається кристалічною ґраткою. Найбільш характерною властивістю кристалічної ґратки монокристалів є трансляційна симетрія. Кожен вузол кристалічної ґратки можна описати за допомогою вектора \vec{r} .

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (1.1)$$

де h, k, l – цілі числа.

Довжина векторів $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ залежить від структури кристалічної ґратки. Область, утворена трьома векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ називаються елементарною коміркою. Періодичним повторенням чисельних елементарних комірок утворюється макроскопічний кристал. Існують різні способи вибору елементарних комірок. По способу розміщення вузлів кристалічних ґраток розрізняють 14 структур, які називаються ґратками Браве. В той час, коли $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – довжини основних векторів, які утворюють елементарну комірку, то ґратки Браве класифікуються за величиною кутів між цими векторами. На рисунках

1.6 показані дві найпростіші ґратки Браве: проста кубічна (а) і ґранецентрована кубічна ґратка (б):

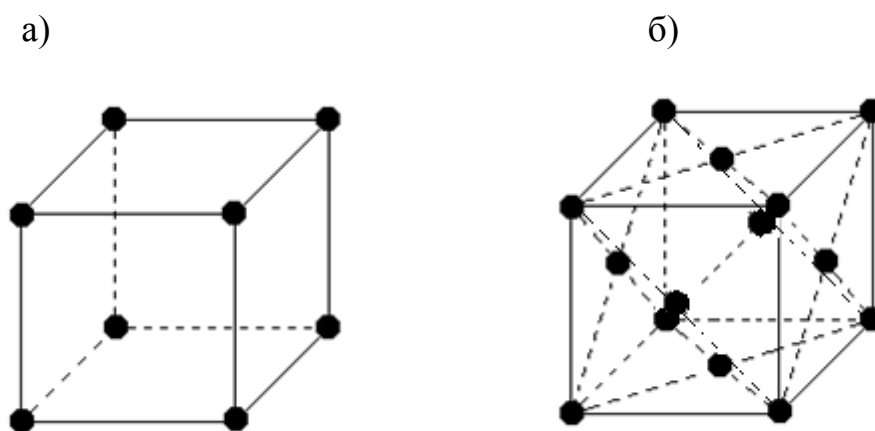


Рис. 1.6. Ґратки Браве – проста кубічна (а) і ґранецентрована кубічна (б).

Основні напівпровідники 4-ї ґрупи (Si, Ge) періодичної системи кристалізуються в так звану алмазоподібну ґратку (рис.1.3). При цьому найближчі чотири атоми розміщуються на однаковій відстані між собою і утворюють правильний тетраедр (рис.1.7):

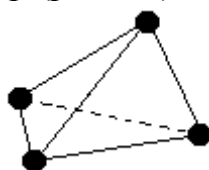


Рис.1.7. Модель розміщення атомів алмазоподібної ґратки.

Оскільки кристали мають періодичну структуру, то їх властивості відрізняються для різних кристалографічних напрямів і площин. Це проявляється в електричних властивостях монокристалічних напівпровідників, при їх травленні, епітаксії, дифузії, окисленні та ін. Для позначення кристалографічних напрямків і площин в монокристалах використовуються індекси Міллера, які визначаються слідуєчим чином (рис.1.8):

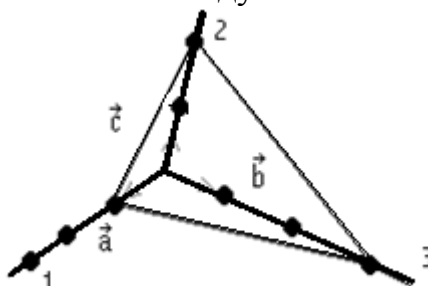


Рис. 1.8. Визначення індексів Міллера.

Положення одного з атомів вибирають за початок координат, від якого проводять координатні вісі в напрямках основних векторів $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Точки перетину уявної кристалографічної площини з цими координатними осями виражають цілими числами, прийнявши за одиницю довжини основних векторів. На малюнку ці точки перетину показані цифрами 1,3,2.

Величини, обернені цим цілим числам, помножують на їх мінімальний загальний знаменник, отримуючи просте відношення цілих чисел.

Якщо ці числа позначити h, k, l , то їх запис в круглих дужках (hkl) і буде індексами Міллера для даної площини. Для нашого малюнку отримаємо:

$$\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right) \cdot 6 = (623)$$

Для кристалів (монокристалів) кожна із площин, наприклад (110), (100), (111), в будь-якому перетині кристалу має однакові властивості. Технологія виготовлення напівпровідникових приладів, особливо такі операції, як травлення, дифузія, окислення, має свої особливості в залежності від орієнтації. Тому при виготовленні напівпровідникових приладів ці особливості враховуються.

1.4. Відмінність ідеальних та реальних кристалів. Коливання ґратки та дефекти кристалів

У реальних кристалах ґратка не ідеальна і має різні кристалічні дефекти. Тому в багатьох випадках електричні та оптичні властивості напівпровідникових матеріалів мають відхилення від таких властивостей розрахованих для ідеальних кристалів. При виготовленні напівпровідникових приладів, наприклад транзисторів, ці відхилення від ідеального кристалу враховують і керуючі ними отримують потрібні характеристики приладів.

Існують різноманітні типи відхилень від структури ідеального кристала. Якщо атоми розміщені в вузлах ідеальної кристалічної ґратки, то під дією теплової енергії в певному діапазоні температур вони коливаються відносно положення стійкої рівноваги. Електрони розсіюються на цих теплових коливаннях. Такі коливання називаються коливаннями решітки або фононами. Якщо розглянути коливання атомів кристалу в цілому, то в силу періодичності кристалічної структури ці коливання можна представити у вигляді накладання коливань множини гармонічних осциляторів. Кожний такий осцилятор можна розглядати як одну квазічастинку, яку називають фононом.

Крім коливань решітки до кристалічних дефектів відноситься неперіодичне розміщення атомів в кристалі - дефекти ґратки. Точкові дефекти грають важливу роль в механізмах електропровідності напівпровідників. Точкові дефекти об'єднуючись можуть утворювати іншого типу дефекти - дислокації. В наш час досягнуто великих успіхів в отриманні бездефектних кристалів, особливо кремнію.

Домішкові атоми, введені в напівпровідниковий кристал, визначають як тип, так і величину його електропровідності та інші властивості. Керуючі

введенням домішкових атомів, отримують різні електрофізичні характеристики матеріалів з яких виготовляють транзистори та великі інтегральні схеми (ВІС).

Якщо в кристалічній ґратці кремнію атом Si замінити елементом V групи, наприклад фосфором (P), то на зовнішній оболонці атома P опиниться один зайвий електрон, який буде вільно рухатися по кристалу, збільшуючи його електропровідність. При додаванні в кремній елемента III групи, наприклад бора (B), одного валентного електрона буде не вистачати. Ця нестача електрона, тобто з точки зору зонної теорії дірка розміщена біля стелі валентної зони і яка може вільно рухатися по кристалу, також впливає на його електропровідність.

В першому випадку електропровідність обумовлена електронами - частинками, які несуть від'ємний заряд, такі напівпровідники називають напівпровідниками n-типу, а атоми суміші, які живлять кристал зайвими електронами, називають донорами.

У другому випадку електропровідність напівпровідників визначається дірками, які несуть позитивний заряд, і вони називаються напівпровідниками p-типу, а домішкові атоми постачальники дірок - акцепторами.

В такому напівпровіднику як, наприклад, GaAs донорами є елементи VI групи, наприклад сірка (S) і телур (Te), а акцепторами – елементи II групи берилій (Be) та цинк (Zn).

1.5. Структура енергетичних зон

Як відомо електрони володіють хвильовими властивостями. Теорія, яка описує ці властивості була розроблена в хвильовій механіці Шредингера. В цій теорії для представлення єдиної системи хвильових та корпускулярних властивостей частинок використовується хвильова функція ψ . Вираз $\psi^* \psi$ називається функцією щільності ймовірності. Фізичний зміст хвильової функції полягає в тому, що вираз $\psi^* \psi dv$ визначає ймовірність з'явлення (або існування) частинки, описаної функцією ψ , в проміжку часу t в об'ємі dv . Іншими словами, ймовірність існування електрона за час t в об'ємі dv визначається квадратом амплітуди його хвильової функції.

В відповідності з хвильовою механікою, між квазіімпульсом p вільної частинки і хвильовим вектором k існує співвідношення:

$$p = \hbar k \quad , \quad (1.2)$$

де
$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad .$$

Енергія вільної частинки зв'язана з її масою формулою:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad . \quad (1.3)$$

Порівняємо електрони в вакуумі з їх станом в монокристалі.

В ідеальному монокристалі атоми розміщені періодично на відповідній відстані один від одного. Атоми складаються з ядер, які мають позитивний заряд, і електронів з еквівалентним по величині від'ємним зарядом. В кристалах, наприклад, кремнію, електрони зовнішньої оболонки обертаються не

тільки навколо власного ядра, але й навколо сусідніх атомів та утворюють ковалентні міжатомні зв'язки. Такі електрони називають валентними.

При певній температурі частина валентних електронів набуває додаткової силової енергії, звільняється від зв'язку з одним атомом і починає переміщуватися по всьому кристалу, тобто відбувається іонізація. Такі електрони називаються вільними або електронами провідності. Для одиничного (самотнього) атома енергетичні рівні електронів являються дискретними. В кристалі ж кількість атомів перевищує 10^{22} см⁻³, тому під впливом сусідніх атомів утворюються неперервні енергетичні зони. Схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів показана на рисунку 1.9:

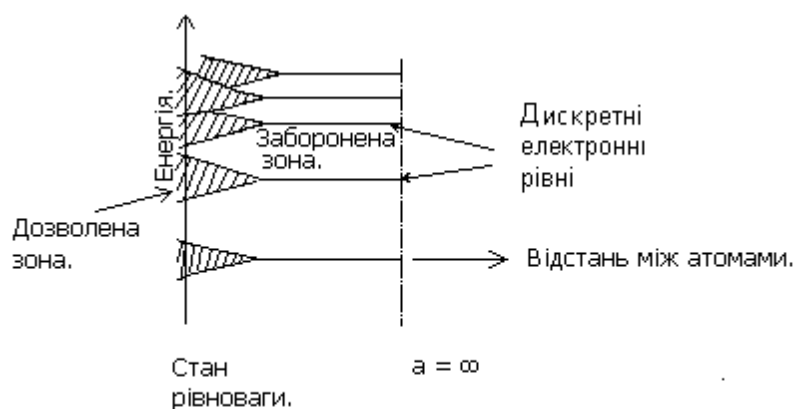


Рис.1.9. Схема утворення енергетичних зон.

Дискретні рівні окремого атома розширюються в енергетичні зони по мірі зменшення міжатомних відстаней у кристалі.

В заштрихованих зонах можуть знаходитися електрони, тому вони називаються дозволеними зонами. В проміжках між цими областями електрони відсутні. Такі енергетичні області називаються забороненими зонами. Наявність заборонених та дозволених зон є основним фактором, визначаючим електричні та оптичні властивості твердих тіл.

До висловленого висновку про наявність енергетичних зон в кристалах можна дійти і іншими міркуваннями. В кристалах утворюється періодично змінний потенціал, обумовлений позитивними зарядами атомних ядер, розташованих в певній послідовності, та негативними зарядами електронів, які оточують ці позитивні заряди. Для електронів в такому періодичному потенціалі вже не існує безперервного розподілення енергії. Тут проявляються хвильові властивості електронів. Найпростішою моделлю, яка пояснює хвильові властивості електронів в періодичному потенціалі є модель Кроніга – Пенні:

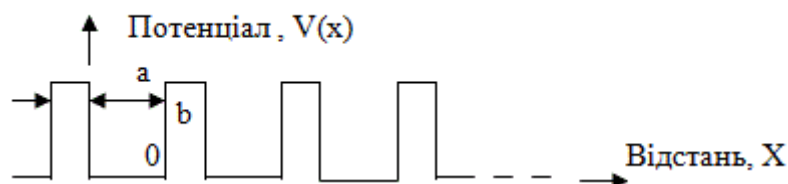


Рис. 1.10. Прямокутний одномірний періодичний потенціал.

Визначимо залежність між енергією електрона та хвильовим вектором (або імпульсом) в прямокутному одномірному періодичному потенціалі (рис. 1.10)

Рівняння Шредингера для цього випадку запишеться у вигляді:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))\psi(x) = 0 \quad , \quad (1.4)$$

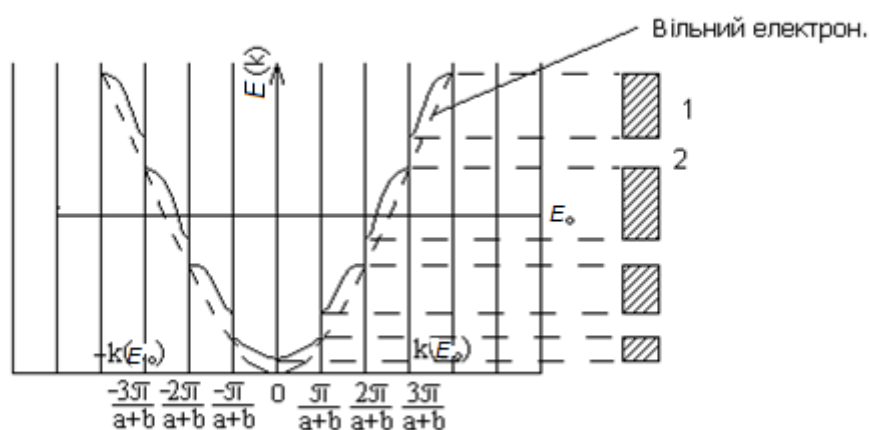
де $V(x)$ – періодичний потенціал, $\psi(x)$ – хвильова функція електрона.

Хвильова функція електрона в періодичному потенціалі $V(x)$ виражається функцією Блоха:

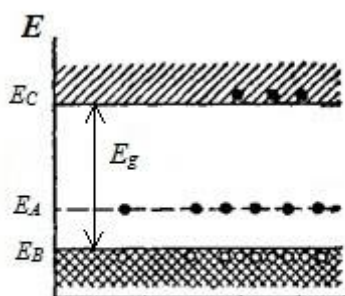
$$\psi(x) = e^{ikx}U(x) \quad , \quad (1.5)$$

де $U(x)$ змінюється аналогічно $V(x)$.

Якщо з урахуванням цього розв'язати рівняння Шредингера (1.4), то отримаємо залежність між енергією електрона $E(k)$ та хвильовим вектором k (рис.1.11(a)):



a)



б)

Рис.1.11. а - залежність енергії електрона E від хвильового вектора k , б - зонна структура напівпровідника p -типу провідності (акцепторного).

На графіку в точках $\frac{\pi}{a+b}$ з'являються розриви функції $E(k)$, тобто з'являються дозволені та заборонені енергетичні зони, як показано з правого боку на малюнку.

При поясненні багатьох електрофізичних властивостей напівпровідників використовують елементи зонної структури у вигляді, відображеному на рис. 1.11(б). Тут E_B - верхній енергетичний рівень валентної зони, E_C - дно зони провідності, E_A - енергетичний рівень, який утворено акцепторною домішкою, E_g - ширина забороненої зони. В наведеній моделі зонної структури провідність та інші кінетичні ефекти пояснюються наявністю дірок (відсутністю електронів) в валентній зоні і електронами в зоні провідності. Дірки в валентній зоні утворились завдяки переходу електронів на акцепторний рівень та в зону провідності.

1.6. Приведені зони та зони Бріллюена

Якщо початкову точку графіка функції $E(k)$ (див. рис. 1.11) перенести в точки $\frac{2\pi n}{(a+b)}$, $n = \pm 1, \pm 2, \dots$,

то отримаємо повністю співпадаючі ділянки відповідних графіків. Це відповідає тому, що перенос електрона в просторі періодичного потенціалу або реального кристала на відстані $(a+b)$ повністю адекватний переносу на $\frac{2\pi n}{(a+b)}$ в k - просторі. Тому для усунення неоднозначності визначення

хвильового вектора електрона в кристалі, припустимо, що функція $E(k)$ визначена тільки в області $\frac{-\pi}{(a+b)} \leq k \leq \frac{\pi}{(a+b)}$ на рисунку. Ділянки графіка

функції $E(k)$ розташовані зовні цієї області, перенесемо з відповідною зміною знаку в середину даної ділянки і отримаємо графік функції $E(k)$, зображений на рисунку 1.12.

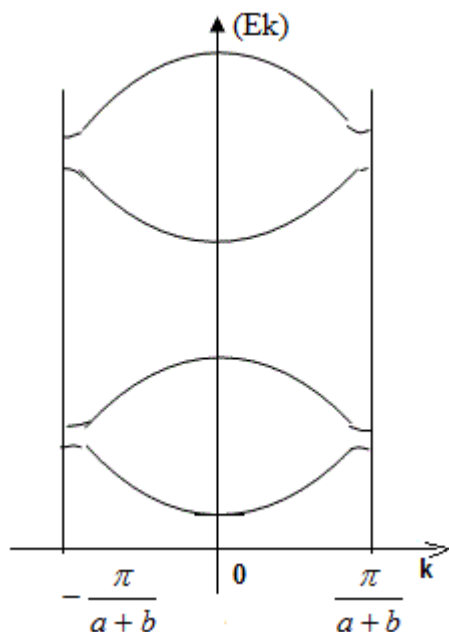


Рис. 1.12. Перша зона Бріллюена.

Дане перетворення називається представленням приведених зон, а область $-\frac{\pi}{a+b} \leq k \leq \frac{\pi}{a+b}$ - першою зоною Бріллюена.

Аналогічні міркування справедливі для двомірної та трьохмірної кристалічних ґраток. У реальних трьохмірних кристалів вона залежить від їх кристалічної структури, наприклад від типу симетрії. Наприклад, кремній та GaAs мають гранецентровані кубічні решітки, тому їх зони Бріллюена мають однакову форму.

Функція $E(k)$ для реальних кристалів є трьохмірною і в більшості випадків вона розміщується тільки в межах першої зони Бріллюена. Така трьохмірна функція $E(k)$ називається структурою енергетичних зон.

1.7. Ефективна маса, електрони і дірки

Енергія і імпульс електронів в кристалі пов'язані між собою складною функцією (структурою енергетичних зон), яка залежить від структури кристалічної ґратки.

Структура енергетичних зон визначає електрооптичні властивості реальних кристалів. Тому при розробці напівпровідникових приладів з потрібними характеристиками, слід вибрати напівпровідник з найбільш відповідною структурою енергетичних зон.

Розглянемо рух електронів в електричному полі в кристалі – електричний струм. Будемо вважати, що всі електрони, локалізовані в деякій області, описуються однією хвильовою функцією, яку назовемо хвильовим пакетом. Швидкість хвильового пакету електронів являє собою групову швидкість V_g :

$$V_g = \frac{dw}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} \quad , \quad (1.6)$$

де ω – кутова частота, $E = \hbar\omega$

Енергія, придбана електроном в електричному полі напруженістю E за проміжок часу dt при переміщенні на відстань dx , дорівнює:

$$dE = -eE dx = -eE V_g \cdot dt \quad . \quad (1.7)$$

З виразів (1.2), (1.6), (1.7) можна отримати:

$$\frac{dp}{dt} = -eE = F \quad , \quad (1.8)$$

де F – сила, яка діє на електрон в електричному полі E .

Покажемо, що (1.8) еквівалентно другому закону Ньютона в класичній механіці. Продиференціюємо 1.6 по t і, використовуючи (1.8), отримаємо:

$$\frac{dV_g}{dt} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \right) \cdot F \quad . \quad (1.9)$$

Якщо ввести позначення $m^* \equiv \frac{\hbar^2}{(d^2 E / dk^2)}$. (1.10)

То можна (1.9) записати $m^* \cdot \frac{dV_g}{dt} = F$. (1.11)

Таким чином (1.8) дійсно відповідає другому закону Ньютона. Величину m^* називають ефективною масою електрона в кристалі.

Для реальних трьохмірних кристалів k є хвильовий вектор кристала, а m^* є тензорною величиною (залежить від напрямку в k просторі).

Припустимо, що переміщення електронів i , відповідно, електричний струм відбувається в межах однієї дозволеної зони. Якщо швидкість i -го електрона дорівнює V_i , то струм в об'ємі V можна визначити:

$$I = -\frac{e}{V} \sum_i V_i \quad , \quad (1.12)$$

де Σ - додавання по всіх електронах в зоні.

Якщо зона повністю заповнена електронами, то струм по ній $I = 0$. Це пояснюється тим, що форма зони симетрична вісі при $k = 0$, і якщо проінтегрувати V_i (див. 1.6) усередині зони то позитивні та негативні частини інтеграла взаємно компенсуються.

Припустимо, що електрони, розміщені біля верхньої частини зони, під дією теплової енергії залишають зону, утворюючи незаповнений електронами (або вакантний) стан. Тоді з (1.12) можна отримати:

$$I = -\frac{e}{V} \left[\sum_i V_i - \sum_h V_h \right] \quad , \quad (1.13)$$

де V_h - швидкості вакантних станів у зоні, Σ - сума швидкостей всіх станів в зоні.

Тобто при $\sum_i V_i = 0$ отримаємо:
$$I = \frac{e}{V} \sum_h V_h \quad . \quad (1.14)$$

З (1.14) слідує, що незаповнені електронами стани теж вносять свій внесок в електричний струм. Ці стани переміщуються подібно частинкам, які несуть позитивний заряд, і називаються дірками.

Оскільки протікання електричного струму в напівпровідниках відбувається за участю як електронів так і дірок, то і ті і інші є носіями заряду.

1.8. Структура енергетичних зон кремнію

При температурі абсолютного нуля електрони заповнюють зону з енергією $E \leq 0$, яка називається валентною зоною. Зона с $E > 0$ при цьому зовсім вільна. Однак при підвищенні температури частина електронів валентної зони збуджується, і вони частково заповнюють зону с $E > 0$. Ці електрони приймають участь в електропровідності напівпровідника, тому дана зона називається зоною провідності.

Якщо трохи вище краю зони провідності провести перетин, паралельний осі k , то він визначить дві точки, які лежать у кремнії на осі $\langle 100 \rangle$. В трьохмірному k – просторі ці точки перетворюються в ізоенергетичні поверхні. Ці поверхні виявляються еліпсоїдами обертання з великою віссю в напрямках $\langle 100 \rangle$ для кремнію і, наприклад, $\langle 111 \rangle$ для германію. Кремній має шість еквівалентних мінімумів енергії (долин) і при заданій величині енергії – шість еліпсоїдів в k – просторі (рис. 1.13):

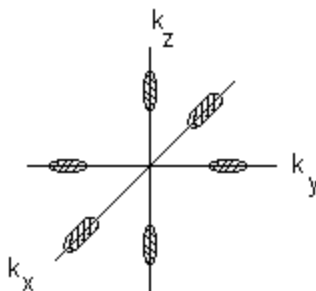


Рис. 1.13. Ізоенергетичні поверхні зони провідності кремнію.

Аналогічні перерізи, проведені біля краю валентної зони, дають пари точок рівної енергії, які в трьохмірному k – просторі перетворюються в гофровані сфери (рис. 1.14) з центром в точці $k = 0$.

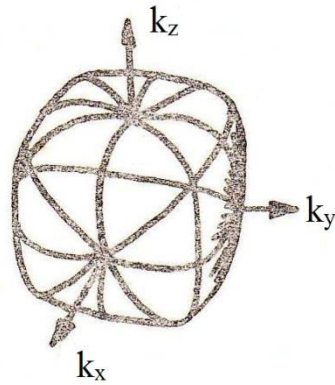


Рис. 1.14. Ізоенергетичні поверхні в k просторі біля стелі важких дірок в валентній зоні кремнію та германію.

Стеля валентної зони складається з двох енергетичних зон різної кривизни, які змикаються при $k = 0$, та з третьої зони, розміщеної нижче. Збільшене зображення області біля стелі валентної зони представлено на рисунку 1.15:

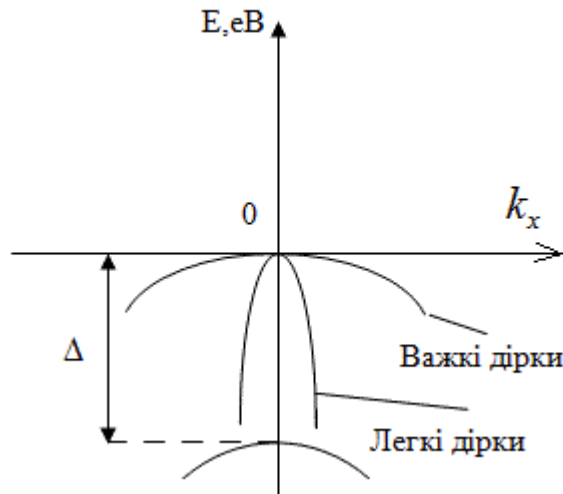


Рис. 1.15. Валентна зона кремнію. Енергетичні зони.

Ефективна маса носіїв в валентній зоні представляє собою три скалярні величини. В зоні з малим радіусом кривизни існують так звані легкі дірки, з ефективною масою m_l^* , а в зоні з більшим радіусом кривизни – важкі дірки з ефективною масою m_h^* . Третя зона, відокремлена від двох інших енергетичним зазором Δ , утворилась внаслідок взаємодії спинів електронів з їх орбітальними магнітними моментами. Цей ефект називається спин-орбітальним розщепленням. У кремнію величина Δ мала ≈ 0.035 eV, і при кімнатній температурі дірки заповнюють цю третю зону.

В енергетичній області між дном зони провідності та стелею валентної зони електрони відсутні. Ця область називається забороненою зоною. Матеріали у яких внаслідок взаємного накладання дозволених енергетичних зон заборонені зони відсутні, електропровідні навіть при температурі абсолютного нуля, тобто є металами.

Структура енергетичних зон залежить від тиску та температури, оскільки тиск і температура змінюють постійну кристалічної ґратки.

Розділ 2. Провідники. Електрофізичні властивості провідників

2.1. Загальні відомості

Провідниками електричного струму можуть бути тверді тіла, рідини, а при відповідних умовах і гази.

Метали, металеві сплави і деякі модифікації вуглецю є твердими провідниками. Метали добре проводять електричний струм і теплоту. В електронній техніці метали займають одне з важливих місць.

До рідких провідників відносяться розплавлені метали і електроліти. Як правило, температура плавлення металів висока. При нормальній температурі в якості рідкого металевого провідника може бути тільки ртуть у якої температура плавлення становить -39°C . Температуру плавлення, близьку до нормальної ($29,8^{\circ}\text{C}$), має ще галій.

Механізм проходження струму по металах у твердому і рідкому стані обумовлений рухом вільних електронів, внаслідок чого їх називають провідниками з електронною електропровідністю або провідниками першого роду.

Електролітами, або провідниками другого роду, є розчини кислот, лугів і солей, а також розплави іонних сполук. Проходження струму через такі провідники пов'язане з перенесенням разом з електричними зарядами частин молекул (іонів), в результаті чого склад електроліту поступово змінюється, а на електродах виділяються продукти електролізу.

Всі гази і пари, у тому числі і пари металів, при низьких напруженостях електричного поля не є провідниками. Однак, якщо напруженість поля вище деякого критичного значення, що забезпечує початок ударної і фотоіонізації, то газ може стати провідником (електронна та іонна провідність). Сильно іонізований газ при певних умовах стає середовищем, яке називають плазмою.

2.2. Електропровідність металів.

У основі класичної електронної теорії металів, розвиненою Друде і Лоренцом, лежить уявлення про електронний газ, що складається з вільних (колективізованих) електронів. Електронному газу приписуються властивості ідеального газу, тобто рух електронів підкоряється законам класичної статистики. Якщо вважати, що атоми в металі іонізовані одноразово, то концентрація вільних електронів дорівнюватиме концентрації атомів і може бути розрахована по формулі:

$$n = \frac{\rho}{A} N_0, \quad (2.1)$$

де ρ - густина матеріалу; A - атомна маса; N_0 - число Авогадро.

В курсі загальної фізики використовуючи кінетичну теорію ідеальних газів для розгляду напрямленого руху електронів в електричному полі виводиться формула для густини струму:

$$J = \frac{e^2 n \bar{l}}{2 m_0 \bar{U}} E = \sigma E, \quad (2.2)$$

де \bar{l} – середня довжина вільного пробігу електрона, \bar{U} – середня швидкість.

Тобто густина струму пропорційна напруженості електричного поля, а це є аналітичне вираження закону Ома.

Виведення формули (2.2) не можна вважати абсолютно строгим, оскільки брався до уваги рух лише одного електрона, а висновки поширювалися на усі вільні електрони. Правильнішим було б розглянути дію електричного поля на усю сукупність вільних електронів, у яких сумарний імпульс змінюється як під дією поля, так і під дією зіткнень з вузлами кристалічної ґратки. Такий аналіз призводить до того, що середня дрейфова швидкість електронів виявляється удвічі більшою. З урахуванням цієї поправки вираз для питомої провідності приймає наступний вигляд:

$$\sigma = \frac{e^2 n \bar{l}}{m_0 \bar{U}}. \quad (2.3)$$

Уявлення про вільні електрони дозволяють легко прийти до експериментального закону Видемана-Франца, який встановлює зв'язок між провідністю і теплопровідністю металу. Електрони в металі переносять не лише електричний заряд, але і вирівнюють в ньому температуру, забезпечуючи високу теплопровідність. Дякуючи високій концентрації вільних електронів, електронна теплопровідність переважає над іншими механізмами перенесення теплоти. Відповідно до атомно-кінетичної теорії ідеального газу електронна теплопровідність може бути визначена:

$$\lambda_T = \frac{1}{2} k n \bar{U} \bar{l}, \quad (2.4)$$

де k – стала Больцмана.

Поділивши вираз (2.4) на питому провідність, знайдену з (2.2), та з урахуванням того що у відповідності з молекулярно кінетичною теорією середня кінетична енергія електронів, які є в стані хаотичного руху, визначається

$$\frac{m_0 \bar{U}^2}{2} = \frac{3}{2} k T,$$

отримаємо

$$\frac{\lambda_T}{\sigma} = 3 k^2 e^{-2} T = L_o T. \quad (2.5)$$

Тобто відношення питомої теплопровідності до питомої провідності металу при даній температурі є величина постійна, незалежна від природи провідника. Звідси, зокрема, витікає, що хороші провідники електричного струму є і хорошими провідниками теплоти. Константа $L_o = 3k^2/e^2$ дістала назву числа Лоренца. Строгіший аналіз, заснований на квантовій статистиці електронів, дає дещо інший вираз для числа Лоренца, хоча чисельне значення його істотно не змінюється:

$$L_o = \frac{\lambda_T}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} B^2 K^{-2} \quad . \quad (2.6)$$

Експериментальні значення числа Лоренца при кімнатній температурі для переважної більшості металів добре погоджуються з теоретичним значенням. Проте окрім успішних пояснень експерименту класичною електронною теорією металів з'явилися і протиріччя. Зокрема, класична теорія не змогла пояснити низьку теплоємність електронного газу. Молярна теплоємність кристалічної ґратки будь-якого твердого тіла, яке можна розглядати як систему осциляторів, що гармонійно коливаються, складає $3R$ (R - універсальна газова постійна). Цей результат відомий у фізиці під назвою закону Дюлонга - Пти, який виконується для твердих тіл при відносно високій температурі.

У металах в процесі поглинання енергії повинні брати участь атоми і вільні електрони. З цієї точки зору теплоємність металу має бути істотно більше, ніж теплоємність діелектриків, які не містять вільних електронів. Приймаючи, що число вільних електронів в металі дорівнює числу атомів, і враховуючи, що електрони як частки ідеального газу мають середню теплову енергію $(3/2) kT$, для молярної теплоємності металів отримаємо

$$C_v = C_{\text{атом}} + C_e = 3R + 3/2 kN_0 = 9/2R \quad . \quad (2.7)$$

Проте насправді теплоємність металів при високих температурах мало відрізняється від теплоємності кристалічних діелектриків. Це свідчить про те, що електронний газ практично не поглинає теплоти при нагріванні металевого провідника, що суперечить представленням класичної електронної теорії. Відмічене протиріччя є головним, але існують і інші. Труднощі в поясненні вдалося здолати за допомогою квантової теорії металів, основи якої були розроблені радянським ученим Я. И. Френкелем і німецьким фізиком А. Зоммерфельдом.

Основні недоліки класичної теорії виходять не стільки з уявлень про існування в металах вільних електронів, скільки від застосування до них законів класичної статистики (статистики Максвелла-Больцмана), згідно якої розподіл електронів по енергетичних станах описується експоненціальною функцією виду:

$$F(E) = A \exp \left[-\frac{E}{kT} \right] \quad . \quad (2.8)$$

При цьому в кожному енергетичному стані може знаходитися будь-яке число електронів.

Квантова статистика базується на принципі Паулі, згідно з яким в кожному енергетичному стані може знаходитися тільки один електрон. Звідси відразу витікає різниця класичного і квантового розподілів електронів по енергіях. З класичної точки зору енергія усіх електронів при температурі абсолютного нуля повинна дорівнювати нулю. А за принципом Паулі навіть при абсолютному нулі число електронів на кожному рівні не може перевищувати двох. І якщо загальне число вільних електронів в кристалі рівне n , то при 0 K вони займуть $1/2$ найбільш низьких енергетичних рівнів.

У квантовій теорії вірогідність заповнення енергетичних станів електронами визначається функцією Ферми:

$$F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (2.9)$$

де E - енергія рівня, вірогідність заповнення якого визначається; E_F - енергія характеристичного рівня, відносно якого крива вірогідності симетрична. При $T = 0$ К функція Фермі має наступні властивості: $F(E) = 1$, якщо $E \leq E_F$, і $F(E) = 0$, якщо $E > E_F$.

Таким чином величина E_F визначає максимальне значення енергії, яку може мати електрон в металі при температурі абсолютного нуля. Цю характеристичну енергію називають енергією Фермі або рівнем Фермі. Потенціал який їй відповідає $\varphi_F = E_F/e$ називають електрохімічним потенціалом

З формули (2.9) легко бачити, що при будь-якій температурі для рівня з енергією $E = E_F$ вірогідність заповнення електронами дорівнює 0,5. Усі рівні, розташовані нижче за рівень Фермі, з вірогідністю більше 0,5 заповнені електронами. Навпаки, усі рівні, що лежать вище за рівень Фермі, з вірогідністю більше 0,5 вільні від електронів.

Загальну концентрацію електронів в металі знаходять шляхом інтеграції по усіх заповнених станах.

Системи мікрочасток, поведінка яких описується статистикою Фермі - Дірака можуть знаходитись в стані виродження, який характерний для металів. В стані виродження середня енергія електронного газу практично не залежить від температури. Електронний газ в металі залишається виродженим до тих пір, поки будь-який з електронів не зможе обмінюватися енергією з кристалічною граткою, а це, у свою чергу, можливо лише тоді, коли середня енергія теплових коливань стане близькою до енергії Фермі. Для металів температура зняття виродження по порядку величини складає 10^4 К, тобто перевищує не лише температуру плавлення, але і температуру випару металів.

Внаслідок виродження в процесі електропровідності можуть брати участь не усі вільні електрони, а тільки невелика частина їх, що має енергію, близьку до енергії Фермі. Тільки ці електрони здатні змінювати свої стани під дією поля. Електричний струм, що виникає в металі під впливом різниці потенціалів, відображає зміни в розподілі електронів за швидкостями.

При зміні температури енергія Фермі змінюється мало, що є специфікою виродженого стану електронного газу. Наприклад, при нагріванні срібла від 0 до 1000 К енергія Фермі у нього зменшується лише на 0,2%. Такі малі зміни в такому широкому температурному діапазоні можна не враховувати. Концентрації n вільних електронів в чистих металах розрізняються мало. Температурна зміна n також дуже мала. Тому провідність визначається в основному середньою довжиною вільного пробігу електронів, яка, у свою чергу, залежить від будови провідника, тобто хімічної природи атомів і типу кристалічної ґратки. Залежність провідності від температури можна також пояснити хвилевим характером руху електронів.

2.3. Температурна залежність електричного опору металів

З фізики відомо, що елементарні частинки мають властивість корпускулярно-хвильового дуалізму. Тому рух вільних електронів в металі

можна розглядати як поширення плоских електронних хвиль, довжина яких визначається співвідношенням де Бройля :

$$\lambda = \frac{h}{m_0 U} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E}} \quad (2.10)$$

Така плоска електронна хвиля в строго періодичному потенціальному полі поширюється без розсіяння енергії . Тобто ідеальна ґратка твердого тіла не чинить розсіюючого впливу на потік електронів. Це означає, що в ідеальному кристалі довжина вільного пробігу електронів дорівнює нескінченності, а опір електричному струму дорівнює нулю. Підтвердженням цього положення є той факт, що опір чистих металів прямує до нуля, коли температура наближається до абсолютного нуля. Властивість електрона вільно переміщуватись в ідеальних кристалічних ґратках не має аналога в класичній механіці. Розсіяння і поява опору, виникає в тих випадках, коли в ґратках є різного виду порушення її правильної будови.

У чистих металах досконалої структури єдиною причиною, що обмежує довжину вільного пробігу електронів, є теплове коливання атомів у вузлах кристалічної решітки. Із зростанням температури збільшуються амплітуди теплових коливань атомів і пов'язані з ними флуктуації періодичного поля ґраток. А це, у свою чергу, посилює розсіяння електронів і викликає зростання питомого опору.

У теорії коливань атомів ґратки температуру оцінюють відносно деякої характеристичної температури, яку називають температурою Дебая θ_D . Температура Дебая визначає максимальну частоту теплових коливань, які можуть збуджуватися в кристалі:

$$\theta_D = h\nu_{max}/k \quad (2.11)$$

Ця температура залежить від сил зв'язку між вузлами кристалічної ґратки і є важливим параметром твердого тіла.

Щоб якісно встановити характер температурної залежності питомого опору, використовують певною мірою спрощену модель коливань атомів і руху електронів. В результаті отримують формулу, яка показує, що питомий опір металів при $T > \theta_D$ змінюється лінійно з температурою:

$$\rho_T = \frac{1}{\sigma} = \frac{2\pi m_n^* k U_F}{e^2 k_{np}} T = BT, \quad (2.12)$$

де k_{np} - коефіцієнт пружного зв'язку, який прагне повернути атом в положення рівноваги, U_F - тепла швидкість електронів, які мають енергію близьку до E_F .

Як показує експеримент, лінійна апроксимація температурної залежності $\rho_T(T)$ справедлива і до температур порядку $(2/3)\theta_D$, де помилка не перевищує 10%. Для більшості металів характеристична температура Дебая не перевищує 400-450 К. Тому лінійне наближення звичайно справедливе при температурах від кімнатної і вище. У низькотемпературній області ($T < \theta_D$), де спад питомого опору обумовлений поступовим виключенням усе нових частот теплових коливань (фононів), теорія передбачає степеневу залежність $\rho_m \sim T^5$. У фізиці це співвідношення відоме як закон Блоха - Грюнайзена. Температурний інтервал, в якому спостерігається різка степенева залежність $\rho_m(T)$, зазвичай буває досить

невеликим, причому експериментальні значення показника степені лежать в межах від 4 до 6.

Зміна питомого опору металевго провідника залежно від температури представлена на рис. 2.1. При низьких температурах у ряду металів може наступити стан надпровідності і на малюнку видно стрибок питомого опору при температурі $T_{нп}$.

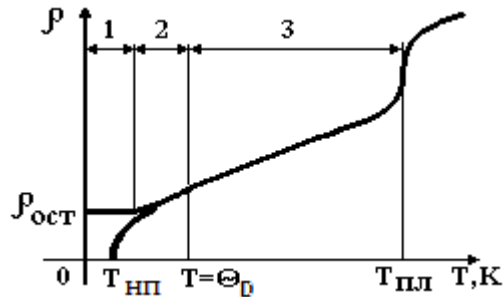


Рис. 2.1. Залежність питомого опору металевго провідника від температури. $T_{нп}$ – температура переходу у надпровідний стан, $T_{пл}$ – температура плавлення

Відносну зміну питомого опору при зміні температури на один кельвін (градус) називають температурним коефіцієнтом питомого опору :

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (2.13)$$

Позитивний знак відповідає випадку, коли питомий опір в околиці цієї точки зростає при підвищенні температури. Величина α_ρ також може залежати від температури. У області лінійної залежності $\rho(T)$ справедливий вираз:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_\rho (T - T_0)] \quad (2.14)$$

де ρ_0 і α_ρ - питомий опір і температурний коефіцієнт питомого опору, віднесені на початок температурного діапазону, тобто температурі T_0 , ρ - питомий опір при температурі T . Як правило за T_0 приймають 273 °К (0 °С).

2.4. Тонкі металеві плівки. Розмірні ефекти

Металеві плівки широко використовуються в мікроелектроніці як контактні майданчики, міжелементні з'єднання, обкладки конденсаторів, магнітні і резистивні елементи інтегральних схем. Електричні властивості тонких плівок металів і сплавів можуть значно відрізнятися від властивостей об'ємних початкових провідникових матеріалів. Однією з причин такої відмінності є різноманітність структурних характеристик тонких плівок, отримуваних, наприклад, методом конденсації молекулярних пучків у високому вакуумі. При варіюванні умов конденсації структура плівок, що утворюються, може змінюватися від гранично неврегульованого мілкодисперсного стану (аморфний стан) до структури досконалого монокристалічного шару (епітаксіальні плівки). Інша причина зміни властивостей матеріалу в плівковому стані пов'язана з проявом розмірних ефектів, тобто із зростаючою

роллю поверхневих процесів в порівнянні з об'ємними. Зокрема, в електропровідності розмірний ефект виникає у тому випадку, коли товщина плівки виявляється співмірною з середньою довжиною вільного пробігу електронів. У цих умовах припущення про незалежність питомого опору матеріалу від геометричних розмірів зразка стає несправедливим.

Структура плівок зазнає суттєві зміни на різних стадіях їх конденсації і це теж впливає на питомий опір.

Тонкі плівки на ранніх стадіях конденсації мають острівкову структуру, тобто при малій кількості осажденного металу його частинки розташовуються на діелектричній підкладці у вигляді окремих розрізнених зерен - острівців. Електропровідність плівки виникає при деякій мінімальній кількості осаженного металу. При накладанні електричного поля відбувається перехід електронів через вузькі діелектричні проміжки між сусідніми острівцями. Механізмами, відповідальними за перенесення заряду, є термоелектронна емісія і тунелювання; зокрема, тунелювати можуть електрони, розташовані вище за рівень Фермі. Перехід електронів полегшується при підвищенні температури. Крім того, опір плівки острівкової структури багато в чому визначається поверхневим опором ділянок підкладки, на яких немає зерен металу.

При збільшенні кількості осаженного шару металу величина проміжків між острівцями зменшується, провідність плівок росте. В процесі подальшої конденсації речовини на підкладці відбувається злиття острівців і утворення ланцюжків, що проводять, а потім - суцільного однорідного шару. Але і в суцільній плівці питомий опір більший, ніж питомий опір початкового провідника, що є слідством високої концентрації дефектів - вакансій, дислокацій, меж зерен, що утворюються при зрощенні острівців. Великий вплив на властивості плівок чинять домішки, що поглинаються із залишкових газів.

Збільшенню питомого опору плівки сприяє і розмірний ефект, тобто скорочення довжини вільного пробігу електронів внаслідок їх відбиття від поверхні зразка.

При кімнатній температурі поверхнєве розсіяння електронів проявляється в чистих металевих плівках у тому випадку, якщо їх товщина менше 200-300 Å. Проте при низьких температурах, коли довжина вільного пробігу електронів в об'ємі матеріалу істотно зростає, вплив розмірних ефектів проявляється при набагато більшій товщині плівок.

Оскільки характер зародження і росту плівок залежить від багатьох випадкових чинників, на практиці важко отримати точний збіг значень питомого опору для плівок однакової товщини δ . Тому для порівняльної оцінки властивостей тонких плівок користуються параметром опір квадрата R_{\square} (питомий поверхневий опір), чисельно рівним опору ділянки плівки, довжина якої дорівнює його ширині при проходженні струму через дві його протилежні грані паралельно поверхні підкладки :

$$R_{\square} = \frac{\rho_0}{\delta} \quad . \quad (2.15)$$

З огляду на те, що R_{\square} не залежить від величини квадрата, опір тонкоплівкового резистора легко розрахувати по формулі:

$$R = R_{\square} \frac{l_0}{d_0}, \quad (2.16)$$

де l_0 - довжина резистора у напрямі проходження струму; d_0 - ширина плівки.

Для виготовлення тонкоплівкових резисторів зазвичай використовують плівки з поверхневим опором 500-1000 Ом/квадрат. У якості резистивних матеріалів найчастіше використовують вольфрам, молібден, тантал, реній, хром, сплав нікелю з хромом. Плівкові резистори з чистих металів мають ту перевагу, що вони постійні по складу і тому легше забезпечується однорідність їх структури. А це, у свою чергу, призводить до підвищеної стабільності електричних параметрів.

2.5. Контактні явища. ТермоЕРС

При зіткненні двох різних металів між ними виникає контактна різниця потенціалів. Це явище відкрив італійський фізик А. Вольта в 1797 р.. Згідно квантової теорії, основною причиною появи різниці потенціалів на контакті є різна енергія Фермі у металів, що сполучаються.

Припустимо що електронний газ в металах А і В (рис. 2.2) характеризується енергіями Фермі E_F^A і E_F^B . Припустимо $E_F^A < E_F^B$. Термодинамічні роботи виходу електронів рівні відповідно A_A і A_B . Кінетична енергія електронів, що знаходяться на рівні Фермі, в різних металах різна. Тому при контакті матеріалів виникає інтенсивний перехід електронів з області з великим значенням енергії Фермі в область, де ця енергія менша, тобто з металу В в метал А. Дійсно, електрони прагнуть зайняти стан з мінімальною енергією. Фактично перехід електронів з металу В в метал А є перехід електронів в цій системі на нижчі енергетичні рівні. В результаті такого процесу метал В заряджається позитивно, а метал А - негативно; між ними виникає різниця потенціалів, що перешкоджає подальшому переходу носіїв заряду. Рівновага наступить тоді, коли робота електрона по подоланню сил створеного поля стане рівній різниці енергій електронів, що переходять через контакт:

$$eU_{\text{с}} = E_F^B - E_F^A$$

Таким чином, внутрішня контактна різниця потенціалів визначається як різниця енергій Фермі, які відраховуються від дна зони провідності, для ізольованих металів А і В.

Наявність контактного поля забезпечує рівність потоків електронів з одного металу в інший в стані рівноваги. В умовах сталої рівноваги рівень Фермі в обох металах має бути однаковий: енергетичні рівні в металі, що зарядився позитивно, опустяться. Завдяки заряду областей вирівнювання рівнів може статися під час переходу невеликої кількості електронів. Подвійний електричний шар d , існуючий в області контакту, дуже тонкий (порядку періоду ґратки) і не впливає на проходження електричного струму через контакт. Оскільки енергія Фермі в металах має значення близько декількох

електронвольт, то контактна різниця потенціалів між двома металами може складати від десятих долей до декількох вольт.

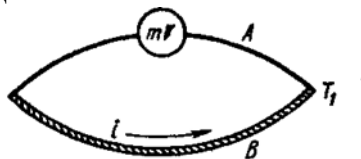


Рис. 2.2 Схема термопари

Термоелемент, складений з двох різних провідників, які утворюють замкнутий ланцюг, називають термопарою (рис. 2.2). При різній температурі контактів в замкнутому ланцюзі виникає струм, який називають термоелектричним. Якщо ланцюг розірвати в довільному місці, то на кінцях розімкненого ланцюга з'явиться різниця потенціалів, яку називають термоелектрорушійною силою (термоЕРС). Це явище дістало назву ефекту Зеебека на ім'я його відкривача. Як показує дослід, у відносно невеликому температурному інтервалі термоЕРС пропорційна різниці температур контактів (спаїв) :

$$U = \alpha_T(T_2 - T_1). \quad (2.17)$$

Тут коефіцієнт пропорційності α_T , називають відносною диференціальною або питомою термоЕРС. Значення α_T залежить від природи контактуючих провідників і температури. ТермоЕРС в контурі складається з трьох складових. Перша з них обумовлена температурною залежністю контактної різниці потенціалів.

Друга складова термоЕРС обумовлена дифузією носіїв заряду від гарячих спаїв до холодних. Вони в більшому числі дифундують у напрямі температурного градієнта. Дифузійний потік, відносячи негативний заряд з гарячого кінця в холодний, створює між ними різницю потенціалів.

Третя складова термоЕРС виникає в контурі внаслідок захоплення електронів квантами теплової енергії (фононами). Їх потік також поширюється до холодного кінця. Усі складові термоЕРС визначаються невеликою концентрацією електронів, розташованих на енергетичних рівнях, близьких до рівня Ферми, і віддалених від нього на величину порядку kT . Тому питома термоЕРС для металів виявляється дуже невеликою. Квантова теорія дає наступний вираз для питомої термоЕРС одновалентних металів:

$$\alpha_T = \pi^2 \frac{k}{e} \frac{kT}{E_F}. \quad (2.18)$$

При кімнатній температурі α_T повинна складати декілька мкВ/К. Істотне більше значення питомої термоЕРС можна отримати при використанні металевих сплавів, які мають складну зонну структуру.

Металеві термопари широко використовуються для вимірювання температури. В процесі вимірів стабілізують температуру одного із спаїв.

Необхідно відмітити, що і в однорідному провіднику за наявності градієнта температури на кінцях його також виникає різниця потенціалів в силу розглянутих вище причини. Її значення, віднесене до одиничної різниці температур на кінцях провідника, називають абсолютною питомою термоЕРС

Можна довести, що в термопарному контурі відносна питома термоЕРС дорівнює різниці абсолютних питомих термоЕРС складових провідників:

$$\alpha_T = \alpha_T^A - \alpha_T^B, \quad (2.19)$$

де α_T^A і α_T^B - абсолютні питомі термоЕРС контактуючих металів А і В.

Із співвідношення (2.19) виходить, що якщо відоме абсолютне значення питомої термоЕРС одного матеріалу, прийнятого як еталон, то для будь-якого іншого матеріалу цей параметр можна отримати за допомогою вимірів (розрахунку) відносно цього еталону.

Для визначення абсолютних термоЕРС як еталон найчастіше використовують свинець, у якого термоелектричні властивості виражені дуже слабо. При низьких температурах еталонами є надпровідники, оскільки у останніх абсолютна питома термоЕРС завжди дорівнює нулю. Знак термоЕРС вважається негативним, якщо гарячий кінець провідника заряджається позитивно, що характерно для більшості простих металів. У загальному випадку абсолютна термоЕРС сильно залежить від температури і навіть може змінювати знак в процесі нагрівання.

2.6. Матеріали з високою провідністю

До цієї групи матеріалів прийнято відносити провідники з питомим електричним опором в нормальних умовах не більше 0,1 мкОм·м. Найбільш поширеними серед цих матеріалів є мідь і алюміній.

Перевагами міді, що забезпечують їй широке застосування в якості провідникового матеріалу, є малий питомий опір, досить висока механічна міцність, задовільна в більшості випадків стійкість до корозії (навіть в умовах високої вологості мідь окислюється на повітрі значно повільніше, ніж, наприклад, залізо. Інтенсивне окислення міді відбувається тільки при

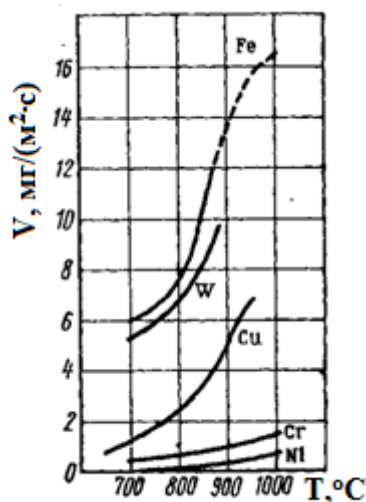


Рис.2.3. Залежність швидкості окислення V на повітрі від температури T для заліза Fe, вольфраму W, міді Cu, хрому Cr, нікелю Ni.

підвищених температурах (див. рис. 2.3), добра оброблюваність (мідь прокатується в листи, стрічки і витягується в дріт, товщина якого може бути доведена до тисячних долей міліметра), відносна легкість пайки і зварювання.

Мідь отримують шляхом переробки сульфідних руд, які частіше інших зустрічаються в природі. Після ряду плавок руди і випалень з інтенсивним дуттям мідь, що призначається для електротехнічних цілей, обов'язково піддають електролітичному очищенню. Отримані після електролізу катодні пластини міді переплавляють в болванки масою 80-90 кг, які прокатують у виробі необхідного поперечного перерізу.

Методом холодного протягання отримують тверду (твердотягнуту) мідь (маркірується МТ), яка завдяки впливу наклепання має високу межу міцності при розтягуванні і мале відносне подовження, а також твердість і пружність при вигині, дріт з твердої міді дещо пружинить.

Якщо ж мідь піддати відпалу, тобто нагріву до декількох сотень градусів з наступним охолодженням, то вийде м'яка мідь (маркірується ММ), яка порівняно пластична, має малу твердість і невелику міцність, але дуже великим відносним подовженням при розриві і вищою питомою провідністю. Відпал міді роблять в спеціальних печах без доступу повітря, щоб уникнути окислення. Стандартна мідь при 20°C, має питому провідність 58 МОм/м, тобто $\rho = 0,017241 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$.

У електровакуумній техніці застосовують мідь, що не містить кисню. Її отримують з електролітичної міді, переплавленої в захисній атмосфері відновного газу СО. Кисень, що виділяється при нагріванні міді, вступає в реакцію із закисом вуглецю і віддаляється у вигляді вуглекислого газу. Краща безкиснева мідь містить 99,97 % Cu. Ще чистішим металом є вакуумна мідь, виплавлена у вакуумних індукційних печах в графітових тиглях при залишковому тиску газу близько 10^{-3} Па. Вона може містити 99,99% Cu. Вільна від кисню мідь по механічній міцності і електричній провідності мало відрізняється від електролітичної міді, переплавленої звичайним способом. Її істотною перевагою є висока пластичність.

Питома провідність міді дуже чутлива до наявності домішок. Так, при змісті в міді 0,5% домішки Zn, Cd або Ag питома провідність її знижується на 5%. При тому ж змісті Ni, Sn або Al питома провідність міді падає на 25- 40%. В той же час присадки багатьох металів підвищують механічну міцність і твердість міді як в холоднотягнутому, так і у відпаленому станах.

Недоліком міді є її схильність до атмосферної корозії з утворенням окисних і сульфідних плівок. Швидкість окислення швидко зростає при нагріванні (див. рис. 2.3), проте міцність зчеплення окисної плівки з металом невелика. Внаслідок окислення мідь непридатна для слабкострумових контактів. При високій температурі в електричній дузі окисел міді дисоціює, оголяючи металеву поверхню. Металеве відшарування і термічне розкладання окисної плівки викликає підвищений знос мідних контактів при сильних струмах.

Значний вплив на механічні властивості міді чинить водень. Після водневого відпалу твердість міді може зменшитися у декілька разів. Руйнівна дія водню позначається особливо сильно за наявності кисню, присутнього в технічній міді у вигляді закису Cu_2O . Водень, легко проникаючи в глиб металу при підвищених температурах і вступає в реакцію.

Мідь застосовують в електротехніці для виготовлення дротів, кабелів, шин розподільних пристроїв, обмоток трансформаторів, електричних машин, струмопровідних деталей приладів і апаратів, анодів в гальваностегії і гальванопластиці. Мідні стрічки використовують як екрани кабелів. Тверду мідь використовують в тих випадках, коли необхідно забезпечити особливо високу механічну міцність, твердість і опір стиранню, наприклад, для виготовлення неізолюваних дротів. Якщо ж вимагається хороша гнучкість і пластичність, а межа міцності на розтягування не має істотного значення, то прийнятніше м'яка мідь. Із спеціальних електровакуумних сортів міді виготовляють деталі клістронів, магнетронів, аноди потужних генераторних ламп, виводи енергії приладів НВЧ, деякі типи хвилеводів і резонаторів. Крім того, мідь використовують для виготовлення фольгованого гетинаксу і застосовують в мікроелектроніці у вигляді осаджених на підкладки плівок, що відіграють роль з'єднань, між функціональними елементами схеми.

Другим за значенням провідниковим матеріалом є алюміній - метал сріблясто-білого кольору, найважливіший з так званих легких металів. Питомий опір алюмінію в 1,6 разу більше питомого опору міді, але алюміній в 3,5 рази легше за мідь. Завдяки малій густині забезпечується велика провідність на одиницю маси, тобто при однаковому опорі і однаковій довжині алюмінієві дроти в два рази легше мідних, незважаючи на більший поперечний переріз. До того ж в порівнянні з міддю алюміній набагато більше поширений в природі і характеризується меншою вартістю. Відмічені обставини обумовлюють широке застосування алюмінію в електротехніці.

Недоліком алюмінію є його низька механічна міцність. Відпалений алюміній в три рази менш витривалий на розрив, чим відпалена мідь.

Алюміній отримують електролізом глинозему Al_2O_3 в розплаві кріоліту Na_3AlF_6 при температурі $950^\circ C$.

Для електротехнічних цілей використовують алюміній технічної чистоти АЕ, що містить не більше 0,5% домішок. Виготовлений з алюмінію дріт і відпалений при температурі $350 \pm 20^\circ C$ має питомий опір при $20^\circ C$ не більше $0,0280 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Алюміній високої чистоти А97 (не більше 0,03% домішок) застосовують для виготовлення алюмінієвої фольги, електродів і корпусів електролітичних конденсаторів. У алюмінію особливої чистоти А999 домішки не перевищують 0,001%. Чистоту його контролюють за значенням залишкового питомого опору при температурі рідкого гелію, яке не повинне перевищувати $4 \cdot 10^{-6} \text{ мкОм}\cdot\text{м}$

Різні домішки в різній мірі знижують питому провідність алюмінію. Добавки таких домішок, як нікель, кремній, цинк, залізо, миш'як, сурма, свинець і вісмут, у кількості 0,5% знижують питому провідність алюмінію не більше ніж на 2-3%. Помітнішу дію виявляють домішки міді, срібла і магнію, що знижують її на 5-10% при тому ж змісті по масі. Дуже сильно знижують питому провідність алюмінію добавки ванадію, титану і марганцю. У технічному алюмінії головними домішками є кремній і залізо.

Прокатка, протягання і відпал алюмінію виробляють аналогічно відповідним операціям для міді. З алюмінію шляхом прокатки можна

отримувати дуже тонку (6-7 мкм) фольгу, вживану як обкладання в паперових конденсаторах, або пластини конденсаторів змінної місткості.

Залежність деяких фізичних властивостей алюмінію від температури показана на рис. 2.4. Цікаво відмітити, що при температурі рідкого азоту за значенням питомого опору алюміній майже порівнюється з міддю, а при ще нижчих температурах стає навіть краще її. Тому перспективне використання алюмінію як криопровідника.

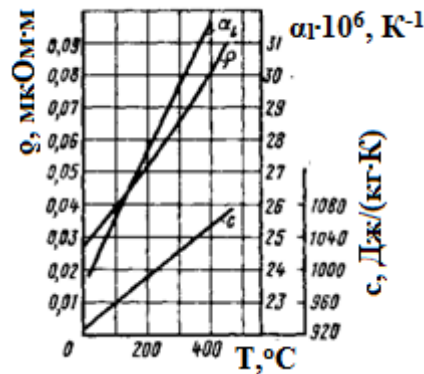


Рис. 2.4. Залежності питомого опору ρ , питомої теплоємності c та температурного коефіцієнта лінійного розширення α_l від температури для алюмінію.

Алюміній активно окислюється і покривається тонкою плівкою окислу з великим електричним опором. Така плівка оберігає алюміній від корозії, але створює великий перехідний опір в місцях контакту алюмінієвих дротів, що робить неможливою пайку алюмінію звичайними методами. Тому для пайки алюмінію застосовують спеціальні пасти - припої або використовують ультразвукові паяльники. Більш товстий шар оксиду, який створює надійну електричну ізоляцію на порівняно високу напругу, отримують за допомогою електрохімічної обробки алюмінію.

Оксидна ізоляція міцна механічно і нагрівостійка. Вона може бути відносно тонкою (шар оксиду завтовшки 0,03 мм має пробивну напругу близько 100 В, а завтовшки 0,04 мм - близько 250 В).

З оксидованого алюмінію виготовляють різні котушки. Недоліками оксидної ізоляції дротів є її обмежена гнучкість (особливо при великій товщині шару оксиду) і помітна гігроскопічність (у тих випадках, коли не вимагається великої нагрівостійкості оксидної ізоляції, її покривають лаком).

Найбільш широке застосування оксидна ізоляція отримала в електролітичних конденсаторах. Її використовують також в деяких типах випрямлячів і розрядників.

На практиці важливе значення має питання захисту від гальванічної корозії в місцях контакту алюмінію і міді. Якщо область контакту піддається дії вологи, то виникає місцева гальванічна пара з досить високим значенням ЕРС, причому полярність цієї пари така, що на зовнішній поверхні контакту струм спрямований від алюмінію до міді, внаслідок чого алюмінієвий провідник може бути сильно зруйнований корозією. Тому місця з'єднання мідних провідників з

алюмінієвими мають бути ретельно захищені від зволоження (їх покривають лаками і тому подібне).

Плівки алюмінію широко використовують в інтегральних мікросхемах як контакти і провідні з'єднання. Нанесення плівок на кремнієві пластини зазвичай здійснюють методом випару і конденсації у вакуумі. Необхідний малюнок з'єднань створюється за допомогою фотолітографії. Переваги алюмінію як контактного матеріалу полягають в тому, що цей матеріал легко напилюється, має хорошу адгезію до кремнію, забезпечує хорошу роздільну здатність при фотолітографії. До того ж алюміній утворює хороші омичні контакти з кремнієм.

Недоліком алюмінію є значна схильність до електроміграції, що призводить до збільшення опору або навіть розриву з'єднань.

2.7. Надпровідники

Явище надпровідності. У багатьох металів і сплавів при температурах, близьких до абсолютного нуля, спостерігається різке зменшення питомого опору. Це явище дістало назву надпровідності, а температуру $T_{\text{нп}}$, при якій відбувається перехід в надпровідний стан, називають критичною температурою переходу. Уперше надпровідність була виявлена у ртуті ($T_{\text{нп}} = 4,2 \text{ K}$) голландським фізиком Х. Каммерлінг-Оннесом.

Якщо в кільці з надпровідника індукувати електричний струм, то він не затухатиме протягом тривалого часу. За швидкістю зменшення магнітного поля наведеного струму в кільці була зроблена оцінка питомого опору матеріалів в надпровідному стані. Його значення склало біля $10^{-25} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що в 10^{17} разів менше опору міді при кімнатній температурі.

Явище надпровідності можна зрозуміти і обґрунтувати тільки за допомогою квантових представлень. Майже півстоліття з моменту відкриття суть цього явища залишалася нерозгаданою через те, що методи квантової механіки ще не повною мірою використовувалися у фізиці твердого тіла. Мікроскопічна теорія надпровідності була запропонована в 1957 р. американськими вченими Бардіним, Купером і Шриффером (теорія БКШ). Значний внесок у розвиток теорії надпровідності зроблено радянським вченим Н. Н. Боголюбовим.

Явище надпровідності виникає у тому випадку, коли електрони в металі притягуються один до одного. Притягання електронів можливе тільки в середовищі, що містить позитивно заряджені іони, поле яких послабляє сили кулонівського відштовхування між електронами. Притягуватися можуть лише ті електрони, які беруть участь в електропровідності, тобто розташовані поблизу рівня Фермі. Якщо таке тяжіння має місце, то електрони з протилежним напрямом імпульсу і спіна зв'язуються в пари, які називають куперовськими. У утворенні куперовських пар вирішальну роль грають взаємодія електронів з тепловими коливаннями ґратки - фононами. У твердому тілі електрони можуть як поглинати, так і породжувати фонони. Обмінна фононна взаємодія викликає сили тяжіння між електронами, які перевершують

сили кулонівського відштовхування. Обмін фононами за участю ґратки відбувається безперервно.

Оскільки сили притягання невеликі, спарені електрони слабо локалізовані в просторі. Ефективний діаметр куперовської пари має порядок 10^{-7} м, тобто охоплює тисячі елементарних осередків. Ці парні утворення перекривають одне одного, постійно розпадаються і знову створюються, але в цілому усі пари утворюють електронний конденсат, енергія якого за рахунок внутрішньої взаємодії менша, ніж у сукупності роз'єднаних нормальних електронів. Внаслідок цього в енергетичному спектрі надпровідника з'являється енергетична щілина 2Δ - область заборонених енергетичних станів. Спарені електрони розташовуються на дні енергетичної щілини. Розмір енергетичної щілини залежить від температури, досягаючи максимального значення при абсолютному нулі і повністю зникаючи при $T = T_{\text{нп}}$. Теорія БКШ дає наступний зв'язок ширини щілини з критичною температурою переходу :

$$2\Delta_{\text{ок}} = 3,52kT_{\text{нп}} . \quad (2.20)$$

Формула (2.20) досить добре підтверджується експериментально. Для більшості надпровідників енергетична щілина складає 10^{-4} - 10^{-3} эВ.

Як було показано, електричний опір металу обумовлений розсіянням електронів на теплових коливаннях ґратки і на домішках. Проте за наявності енергетичної щілини для переходу електронів з основного стану в збуджене вимагається достатня порція теплової енергії, яку при низьких температурах електрони не можуть отримати від ґратки, оскільки енергія теплових коливань менше ширини щілини. Саме тому спарені електрони не розсіюються на дефектах структури. Особливістю куперовських пар є їх імпульсна впорядкованість, що полягає в тому, що усі пари мають однаковий імпульс і не можуть змінювати свої стани незалежно один від одного. Електронні хвилі, що описують рух пар, мають однакову довжину і фазу. Фактично рух усіх електронних пар можна розглядати як поширення однієї електронної хвилі, яка не розсіюється ґраткою, "обтікає" дефекти структури. Така узгодженість в поведінці пар обумовлена високою мобільністю електронного конденсату : безперервно міняються набори пар, відбувається постійна зміна партнерів.

При абсолютному нулі усі електрони, розташовані поблизу рівня Ферми, пов'язані в пари. З підвищенням температури за рахунок теплової енергії відбувається розрив деякої частини електронних пар, внаслідок чого зменшується ширина щілини. Рух неспарених електронів, що переходять з основних рівнів на збуджені, утруднюється розсіянням на дефектах ґратки. При температурі $T = T_{\text{нп}}$ відбувається повний розрив усіх пар, ширина щілини перетворюється на нуль, надпровідність зникає.

Найважливіша особливість надпровідників полягає в тому, що зовнішнє магнітне поле абсолютно не проникає в товщу зразка, затухаючи в щонайтоншому шарі. Силкові лінії магнітного поля огинають надпровідник. Це явище, що дістало назву ефекту Мейснера, обумовлене тим, що в поверхневому шарі надпровідника при його внесенні до магнітного поля виникає круговий незгасаючий струм, який повністю компенсує зовнішнє поле в товщі зразка. Глибина, на яку проникає магнітне поле, зазвичай складає 10^{-7} - 10^{-8} м. Таким

чином, надпровідники за магнітними властивостями являються ідеальними діамагнетиками з магнітною проникністю $\mu = 0$. Як і всякі діамагнетики, надпровідники виштовхуються з магнітного поля. При цьому ефект виштовхування виражений так сильно, що відкриваються можливості утримувати вантаж в просторі за допомогою магнітного поля. Аналогічним чином можна змусити висіти постійний магніт над кільцем з надпровідного матеріалу, в якому циркулюють індуковані магнітом незгасаючі струми.

Стан надпровідності може бути зруйнований, якщо напруженість магнітного поля перевищить деяке критичне значення $H_{\text{нп}}$. По характеру переходу матеріалу з надпровідного стану в стан звичайної електропровідності під дією магнітного поля розрізняють надпровідники I і II роду. У надпровідників I роду цей перехід відбувається стрибкоподібно, як тільки напруженість поля досягне критичного значення. Надпровідники II роду переходять з одного стану в інше поступово; для них розрізняють нижні $H_{\text{нп1}}$, і верхню $H_{\text{нп2}}$ критичні напруженості поля. У інтервалі між ними матеріал знаходиться в проміжному гетерогенному стані, в якому співіснує нормальна і надпровідна фази. Співвідношення між їх об'ємами залежить від H . Таким чином, магнітне поле поступово проникає в надпровідник II роду. Проте матеріал зберігає нульовий опір аж до верхньої критичної напруженості поля.

Критична напруженість магнітного поля залежить від температури. При $T = T_{\text{нп}}$ вона перетворюється на нуль, але монотонно зростає при прагненні температури до 0 К. Для надпровідників I роду температурна залежність $H_{\text{нп}}$ в хорошому наближенні описується виразом:

$$H_{\text{нп}}(T) = H_{\text{нп}}(0)[1 - (T/T_{\text{нп}})^2] \quad , \quad (2.21)$$

де $H_{\text{нп}}(0)$ - напруженість критичного поля при температурі абсолютного нуля.

Критична напруженість магнітного поля для надпровідників I роду складає приблизно 10^5 А/м, а у надпровідників II роду значення верхньої критичної напруженості може перевищувати 10^7 А/м

Надпровідність може бути зруйнована не лише зовнішнім магнітним полем, але і струмом, що проходить по надпровіднику, якщо він перевищує деяке критичне значення $I_{\text{нп}}$. Для надпровідників I роду гранична щільність струму обмежується досягненням на поверхні зразка критичної напруженості магнітного поля. У разі довгого прямолінійного дроту круглого перерізу радіусу r граничний струм визначається формулою:

$$I_{\text{нп}} = 2\pi r H_{\text{нп}}(T) \quad . \quad (2.22)$$

Оскільки в надпровідних елементах струм проходить в тонкому поверхневому шарі, середня щільність струму, віднесена до усього поперечного перерізу, зменшується із збільшенням діаметру дроту. Для надпровідників II роду співвідношення (2.22) не виконується і зв'язок між $I_{\text{нп}}$ і $H_{\text{нп}}$ носить складніший характер.

Явище надпровідності при криогенних температурах досить широко поширене в природі. Надпровідність мають 26 металів. Більшість з них є надпровідниками I роду з критичними температурами переходу нижче 4,2 К. В цьому полягає одна з причин того, що більшість надпровідних металів для

електротехнічних цілей застосувати не вдається. Ще 13 елементів проявляють надпровідні властивості при високих тисках. Серед них такі напівпровідники, як кремній, германій, селен, телур, сурма та ін. Слід зауважити, що надпровідності не мають метали, що є найкращими провідниками в нормальних умовах. До них відносяться золото, мідь, срібло. Малий опір цих матеріалів вказує на слабку взаємодію електронів з ґраткою. Така слабка взаємодія не створює поблизу абсолютного нуля достатнього міжелектронного тяжіння, здатного здолати кулонівське відштовхування. Тому і не відбувається їх перехід в надпровідний стан.

Окрім чистих металів надпровідність мають багато інтерметалевих з'єднань і сплави. Загальна кількість найменувань відомих нині надпровідників складає близько 2000. Серед них найвищі критичні параметри мають сплави і з'єднання ніобію (таблиця. 2.1). Деякі з них дозволяють використовувати для досягнення надпровідного стану замість рідкого гелію дешевший холодоагент - рідкий водень. Останнім часом відкрито надпровідникові матеріали з $T_{nn} > 77$ К (дивись нижче).

Таблиця 2.1. Основні властивості деяких надпровідних сплавів.

Матеріал	T_{nn} , К	Особливості
V3Ga	14,8	Задовільні механічні властивості
V3Si	17,0	Теж саме
Ni3Sn	18,3	Висока густина струму, технологічність
Nb3Ga	20,3	Висока температура переходу, технологічність
Nb3Ge	21-24,3	Найбільш висока температура переходу

Усі інтерметалеві з'єднання і сплави відносяться до надпровідників II роду. Проте ділення речовин за їх надпровідними властивостями на два види не є абсолютним. Будь-який надпровідник I роду можна перетворити на надпровідник II роду, якщо створити в ньому достатню концентрацію дефектів кристалічної ґратки. Надпровідність ніколи не спостерігається в системах, в яких існує ферро- або антиферромагнетизм. Утворенню надпровідного стану в напівпровідниках і діелектриках перешкоджає мала концентрація вільних електронів. Проте в матеріалах з великою діелектричною проникністю сили кулонівського відштовхування між електронами значною мірою ослаблені. Тому деякі з них також проявляють властивості надпровідників при низьких температурах. Прикладом може служити титанат стронцію ($SrTiO_3$), що відноситься до групи сегнетоелектриків. Ряд напівпровідників вдається перевести в надпровідний стан добавкою великої концентрації легуючих домішок (GeTe, SnTe, CuS та ін.).

Нині промисловість випускає широкий асортимент надпровідних дротів і стрічок для самих різних цілей. Виготовлення таких провідників пов'язане з

великими технологічними труднощами. Вони обумовлені поганими механічними властивостями багатьох надпровідників, їх низькою теплопровідністю і складною структурою дротів. Особливо великою крихкістю відрізняються інтерметалеві з'єднання з високими критичними параметрами. Тому замість простих дротів і стрічок доводиться створювати композиції з двох (зазвичай надпровідник з міддю) і навіть декількох металів. Для отримання багатожильних проводів з крихких інтерметалідів особливо перспективний так званий бронзовий метод, освоєний промисловістю. По цьому методу пресуванням і волочінням створюється композиція з тонких ниток ніобію в матриці з олов'яної бронзи. При нагріві олово з бронзи дифундує в ніобій, утворюючи на його поверхні тонку надпровідну плівку. Такий джгут може згинатися, але плівки залишаються цілими.

Надпровідні елементи і пристрої знаходять усе більш широке застосування в самих різних галузях науки і техніки. Розроблені великомасштабні довгострокові програми промислового використання надпровідності.

Одне з головних застосувань надпровідників пов'язане з отриманням надсильних магнітних полів. Надпровідні соленоїди дозволяють отримувати однорідні магнітні поля напруженістю понад 10^7 А/м в досить великій області простору, тоді як межею звичайних електромагнітів із залізними сердечниками є напруженості близько 10^6 А/м. До того ж в надпровідних магнітних системах циркулює незгасаючий струм, тому не вимагається зовнішнє джерело живлення. Сильні магнітні поля потрібні при проведенні наукових досліджень. Надпровідні соленоїди дозволяють значною мірою зменшити габарити і споживання енергії в синхрофазотронах і інших прискорювачах елементарних часток. Перспективне використання надпровідних магнітних систем для утримання плазми в реакторах керованого термоядерного синтезу, в магнітогідродинамічних (МГД) перетворювачах теплової енергії в електричну, як індуктивні накопичувачі енергії для покриття пікових потужностей в масштабах великих енергосистем. Широкий розвиток отримують розробки електричних машин з надпровідними обмотками збудження. Економічно обгрунтовано створення надпровідних трансформаторів, розрахованих на високий рівень потужності. Значна увага в різних країнах приділяється розробці надпровідних ліній електропередач на постійному і змінному струмах. Розроблені дослідні зразки імпульсних надпровідних котушок для живлення плазмових гармат і систем накачування твердотілих лазерів. У радіотехніці починають використовувати надпровідні об'ємні резонатори, що володіють. Принцип, механічного виштовхування надпровідників з магнітного поля покладений в основу створення надшвидкісного залізничного транспорту на "магнітній подушці".

Широкі перспективи застосування надпровідників відкриває вимірювальна техніка. Доповнюючи можливості наявних вимірювальних засобів, надпровідні елементи дозволяють реєструвати дуже тонкі фізичні ефекти, вимірювати з високою точністю і обробляти велику кількість інформації.

Вже зараз на основі надпровідності створені високочутливі болометри для реєстрації ІК- випромінення, магнітометри для виміру слабких магнітних потоків, індикатори надмалих напруги і струмів.

У 1986 р. Карл Мюллер і Георг Беднорц відкрили перше з'єднання з класу високотемпературних надпровідників купритів $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. За це відкриття в 1987 р. їм була присуджена Нобелівська премія. Високотемпературні надпровідники - сімейство матеріалів (надпровідних керамік) із загальною структурною особливістю, відносно добре розділеними мідно-кисневими площинами. Їх також називають надпровідниками на основі купритів. Температура надпровідного переходу, яка може бути досягнута в деяких складах в цьому сімействі, є найвищою серед усіх відомих надпровідників. Нині рекордним значенням критичної температури $T_c = 135 \text{ K}$ (під тиском $T_c = 165 \text{ K}$) володіє речовина $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, відкрита в 1993 р.. С. Н. Путілінім і Е. В. Антіповим з МГУ. Нормальне (і надпровідні) стани показують багато загальних особливостей між різними складами купратів. Багато що з цих властивостей не може бути пояснено у рамках теорії БКШ. Послідовної теорії надпровідності в купратах нині не існує. Проте, проблема привела до багатьох експериментальних і теоретичних результатів.

2.8. Метали і сплави різного призначення

Сплави високого опору. Сплавами високого опору називають провідникові матеріали, у яких значення ρ в нормальних умовах складають не менше $0,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Їх застосовують при виготовленні приладів електровимірювань, зразкових резисторів, реостатів й електронагрівних пристроїв. При використанні сплавів в техніці електровимірювання від них вимагається не лише високий питомий опір, але і можливе менше значення $\alpha\rho$ а також мала термоЕРС відносно міді. В електронагрівних приладах провідникові матеріали повинні тривало працювати на повітрі при температурах близько 1000°C . Серед великої кількості матеріалів для вказаних цілей найбільш поширеними в практиці є сплави на мідній основі - манганін і константан, а також хромонікелеві і залізоалюмінієві сплави.

Манганін - основний сплав на мідній основі для приладів електровимірювань і зразкових резисторів. Манганін відрізняється жовтуватим відтінком, добре витягується в тонкий дріт до діаметру $0,02 \text{ мм}$. З манганіну виготовляють також стрічку завтовшки $0,01-1 \text{ мм}$ і шириною $10-300 \text{ мм}$.

Константан - сплав міді і нікелю. Зміст нікелю в сплаві приблизно відповідає максимуму ρ і мінімуму $\alpha\rho$ для сплавів Cu- Ni. Константан добре піддається обробці; його можна протягати в дріт і прокатувати в стрічку тих же розмірів, що і з манганіну. Значення $\alpha\rho$ константана близько до нуля і зазвичай має негативний знак.

Константан застосовують для виготовлення реостатів і електронагрівних елементів в тих випадках, коли робоча температура не перевищує $400-450^\circ\text{C}$.

При нагріві до досить високої температури на поверхні константану утворюється плівка оксиду, яка має електроізоляційні властивості. Покритий

такою ізоляцією константовий дріт можна намотувати щільно, виток до витка, без особливої ізоляції між витками, якщо тільки напруга між сусідніми витками не перевищує 1 В. Таким чином, наприклад, виготовляють реостати. Для окислення константового дроту, що дає досить гнучку і міцну плівку оксиду, вимагається швидкий (не більше 3 с) нагрів дроту до температури 900°C з наступним охолодженням на повітрі.

Константан в парі з міддю або залізом має велику термоЕРС. Це є недоліком при використанні константових резисторів у вимірювальних схемах. За рахунок різниці температур в місцях контакту константових провідників з мідними виникають термоЕРС, які можуть стати джерелом помилок, особливо при нульових вимірах в мостах і потенціометричних схемах.

Константан з успіхом застосовують для виготовлення термопар, які служать для виміру температури, якщо остання не перевищує декількох сотень градусів.

Хромонікелеві сплави (ніхроми) використовують для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей, плиток, паяльників і т. д. З цих сплавів виготовляють дріт діаметром 0,02 мм і більш, стрічки перерізом 0,1 x 1,0 мм і більш.

Високу жаростійкість ніхрому можна пояснити значною стійкістю цього сплаву до прогресуючого окислення на повітрі при високих температурах.

Стійкість хромонікелевих сплавів при високій температурі на повітрі пояснюється близькими значеннями температурних коефіцієнтів лінійного розширення сплавів і їх окисних плівок. Тому останні не розтріскуються і не відділяються від дроту при його нагріванні і розширенні. Проте хоча температурні коефіцієнти розширення сплаву і оксидів хрому і нікелю близькі, вони не однакові. Внаслідок цього при різких змінах температури може відбуватися розтріскування шару оксидів. При наступному нагріві кисень проникає в тріщини і виробляє додаткове окислення сплаву. Отже, при багатократному короткочасному включенні електронагрівний елемент з хромонікелевого сплаву може перегоріти швидше, ніж у разі безперервного режиму нагріву (температура нагріву одна і та ж в обох випадках, а термін служби може відрізнятись в 20-30 разів).

Термін служби нагрівальних елементів можна збільшити, якщо закласти спіралі в тверде інертне середовище типу глини - шамота, що оберігає їх від механічних дій і утрудняє доступ кисню.

Тонкі плівки з ніхрому Х20Н80, що отримуються методом термічного випару і конденсації у вакуумі, широко застосовуються для виготовлення тонкопліткових резисторів, зокрема, резисторів інтегральних мікросхем. Хімічний склад плівок може помітно відрізнятись від складу початкового випаровуваного сплаву, що обумовлено значними відмінностями в тисках пари нікелю і хрому при температурах випару. Тому склад конденсату залежить від багатьох технологічних чинників: швидкості осадження, температури і матеріалу підкладки, тиску залишкової пари в камері та ін.

Сплави для термопар. Абсолютну більшість термопар виготовляють з металевих сплавів. Слід зазначити, що існують матеріали з набагато більшими

значеннями термоЕРС. До таких матеріалів в першу чергу відносяться напівпровідники. Проте технологія виготовлення термопар з напівпровідників дуже складна і недосконала.

Для виготовлення термопар найчастіше використовують наступні сплави:

1) копель (56% Cu і 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, інші - Al, Si і Mn); 3) хромель (90% Ni і 10% Cr); 4) платинородий (90% Pt і 10% Rh).

Залежності термоЕРС від різниці температур гарячого і холодного спаїв для різних термопар приведені на мал. 2.5.

Зміна, навіть не велика, складу сплаву може привести до значних змін величин термоЕРС. У цих випадках для досягнення високої точності вимірювання за допомогою термопар потрібне попереднє градування, замість використання стандартних таблиць.

Верхня межа температур застосування термопар: платинородій - платина до 1600°C; мідь - константан і мідь - копель до 350°C; залізо - константан, залізо - копель і хромель - копель до 600°C; хромель - алюмель до 900-1000°C.

З відомих металевих термопар найбільшу термоЕРС при однаковій різниці температур має термопара хромель - копель. Знак термоЕРС у приведених на рис. 2.5 термопар такий: в холодному спаї струм спрямований від першого названого в парі матеріалу до другого (від хромелю до копелю, від міді до константану і т. д.), а в гарячому спаї - навпаки.

Більшість термопар стійко працюють в окислювальному середовищі. В процесі тривалої експлуатації може спостерігатися поступова зміна термоЕРС. Причини такої нестабільності - забруднення домішками з навколишньої атмосфери, окислення проволочки, летючість компонентів, різкі вигини і механічні деформації, які вносять внутрішню напругу і створюють неоднорідність структури. Найбільш високою стабільністю, точністю, відтворюваністю мають платинородієві термопари, незважаючи на мале значення термоЕРС. Це обумовлено хімічною інертністю матеріалу, високою мірою чистоти отриманого матеріалу.

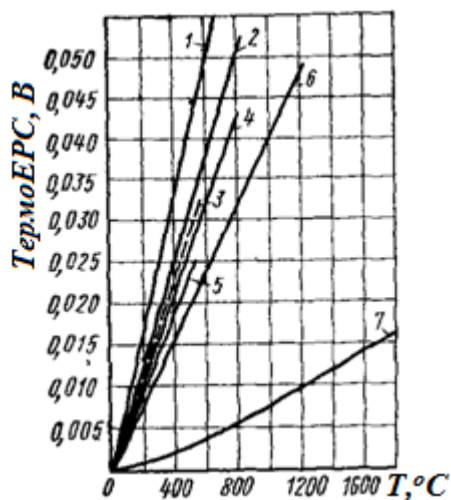


Рис. 2.5. Залежність термоЕРС від різниці температур гарячого і холодного спаїв для термопар: 1 - хромель - копель, 2 - залізо - копель, 3 - мідь - копель, 4 - залізо - константан, 5 - мідь - константан, 6 - хромель - алюмель, 7 - платинородій - платина.

Неметалічні матеріали, що проводять струм. Разом з металами і металевими сплавами як резистивні, контактні і струмопровідні елементи досить широко використовуються різні композиційні матеріали, деякі оксиди і модифікації вуглецю, що проводять. Як правило, ці матеріали мають вузькоспеціалізоване призначення.

Серед твердих неметалічних провідників найбільш широке застосування в електротехніці отримав графіт - одна з алотропних форм чистого вуглецю. Разом з малим питомим опором цінними властивостями графіту є значна теплопровідність, стійкість до хімічно агресивних середовищ, висока нагрівостійкість, легкість механічної обробки. Для виробництва електровугільних виробів використовують природний графіт, антрацит і піролітичний вуглець.

Природний графіт є великокристалічним матеріалом з дуже високою температурою плавлення (близько 3900°C). При вільному доступі кисню і високій температурі він окислюється, утворюючи газоподібні оксиди C і CO₂.

Піролітичний вуглець отримують шляхом термічного розкладання пари вуглеводнів у вакуумі або в середовищі інертного газу (піроліз). Як речовини, що піддаються піролізу, зазвичай вибирають з'єднання метанового ряду. Для отримання щільної структури вимагається температура піролізу не менше 900°C. Плівки піролітичного вуглецю широко застосовуються для отримання лінійних резисторів поверхневого типу.

Мілкодисперсним різновидом вуглецю є сажа. Її отримують як продукт неповного згорання або термічного розкладання вуглецевмісних речовин. Будучи введеними в з'єднувальну речовину, сажі проявляють схильність до структуроутворень.

Виробництво більшості вугільних виробів полягає в подрібненні вуглецевої сировини в порошок, змішуванні його з з'єднувальними речовинами, формуванні і випаленні, після якого виріб має достатню механічну міцність і твердість, допускає механічну обробку.

Графіт широко використовується в технології напівпровідникових матеріалів для виготовлення різного роду нагрівачів і екранів, човників, тиглів, касет і тому подібне. У вакуумі або захисних газових середовищах вироби з графіту можуть експлуатуватися при температурах до 2500°C.

Особливу модифікацію графіту представляє скловуглець, що отримується полімеризацією органічних полімерних смол типу бакеліту, що проводиться в атмосфері нейтральних газів протягом тривалого часу. Вироби, що виготовляються, мають блискучу поверхню, склоподібний вид і раковистий злам. Скловуглець відрізняється від звичайного графіту підвищеною хімічною стійкістю.

Існують композиційні матеріали, що проводять струм. Композиційні матеріали є механічною сумішшю наповнювача, що проводить, з діелектричною зв'язкою. Шляхом зміни складу і характеру розподілу компонентів можна в досить широких межах управляти електричними властивостями таких матеріалів. Особливістю усіх композиційних матеріалів є

частотна залежність провідності і старіння при тривалому навантаженні. У ряді випадків помітно виражена нелінійність електричних властивостей. Як компоненти фази, що проводить, використовують метали, графіт, сажу, деякі оксиди і карбіди. Функції з'єднувальної речовини можуть виконувати як органічні, так і неорганічні діелектрики.

Серед різноманіття комбінованих матеріалів, що проводять, найбільшої уваги заслуговують контактоли і кермети.

Контактоли використовують як струмопровідні клеї, фарби, покриття і емалі. Вони є малов'язкі або пастоподібні полімерні композиції. Як з'єднувальні речовини в них використовуються різні синтетичні смоли, а струмопровідним наповнювачем є дрібнодисперсні порошки металів (срібла, нікелю, паладію). Необхідна в'язкість контактолів перед їх нанесенням на поверхню забезпечується застосуванням розчинників (ацетон, спирт і тому подібне). Контактоли використовують для отримання контактів між металами, металами і напівпровідниками, створення електродів на діелектриках, екранування приміщень і приладів від перешкод, для струмопровідних комунікацій на діелектричних підкладках, в гнучких хвилеводах і інших виробках електронної промисловості.

Керметами називають металодіелектричні композиції з неорганічною з'єднувальною речовиною. Вони призначені для виготовлення тонкоплівкових резисторів. Істотною перевагою керметових плівок є можливість варіювання їх питомим опором в широких межах. Найбільшого поширення набула мікрокомпозиція Cr - SiO₂, тонкі плівки якої виготовляють методом термічного випару і конденсації у вакуумі з наступною термообробкою для стабілізації властивостей.

У товстоплівкових мікросхемах використовують резистори, що отримуються на основі композиції скла з паладієм і сріблом.

Матеріали на основі оксидів, що проводять струм. Найбільший практичний інтерес представляє двоокис олова. У радіоелектроніці використовується переважно у вигляді тонких плівок. Такі плівки отримують різними способами: термічним вакуумним випаром і конденсацією з наступним відпалом на повітрі, катодним або іонно-плазмовим розпилюванням та ін. Оксид відрізняються дуже сильним зчепленням з керамічною або скляною підкладкою. Міцність зчеплення досягає 20 МПа, що набагато більше, ніж у металевих плівок. Питомий опір плівок залежить від міри порушення стехіометричного складу і може складати 10⁻⁵ Ом·м. Нагрів плівок з SnO₂ вище 240°C призводить до безповоротної зміни опору в результаті повнішого окислення. В той же час плівки стійкі до багатьох хімічних середовищ - руйнуються тільки плавиковою кислотою і киплячими лугами. Тонкі шари двоокису олова мають цінну оптичну властивість - високу прозорість у видимій і інфрачервоній частинах спектру. Власне поглинання плівок SnO₂ завтовшки до 2 мкм у видимій частині спектру не перевищує 3%.

Поєднання високої оптичної прозорості і підвищеної електричної провідності плівок двоокису олова обумовлює застосування їх як покриття, що проводять, на внутрішніх стінках скляних балонів електровакуумних приладів,

електродів електролюмінесцентних конденсаторів і рідкокристалічних індикаторів, передавальних телевізійних трубок та ін.

Окрім двоокису олова, високою електричною провідністю і прозорістю у видимій області спектру володіють плівки окислу індію In_2O_3 . Вони мають аналогічне застосування.

Припої. Припої є спеціальними сплавами, які використовують для пайки. Пайку здійснюють або з метою створення механічно міцного шва, або для отримання електричного контакту з малим перехідним опором. При пайці місця з'єднання і припій нагрівають. Оскільки припій має температуру плавлення значно нижче, ніж метал, що сполучається, то він плавиться, тоді як основний метал залишається твердим. На межі зіткнення розплавленого припою і твердого металу відбуваються різні фізико-хімічні процеси. Припій змочує метал, розтікається по ньому і заповнює проміжки між деталями, що сполучаються. При цьому компоненти припою дифундують в основний метал, основний метал розчиняється в припої, внаслідок чого утворюється проміжний прошарок, який після застигання сполучає деталі в одне ціле.

Припої прийнято ділити на дві групи - м'які і тверді. До м'яких відносяться припої з температурою плавлення до 300°C , до твердих - вище 300°C . Крім того, припої істотно розрізняються по механічній міцності. М'які припої мають межу міцності при розтягуванні 16-100 МПа, тверді, - 100-500 МПа.

Вибирають припій з урахуванням фізико-хімічних властивостей металів, що сполучаються, необхідної механічної міцності спаю, його корозійної стійкості і вартості. При пайці струмопровідних частин необхідно враховувати питому провідність припою.

У різних областях радіоелектроніки застосовують м'які і тверді припої.

М'якими припоями є олов'яно-свинцеві сплави (ПОС) із змістом олова від 10 (ПОС- 10) до 90% (ПОС- 90), решта свинець. Провідність цих припоїв складає 9-15% провідності чистої міді. Велика кількість олов'яно-свинцевих припоїв містить невеликий відсоток сурми.

Найбільш поширеними твердими припоями є мідно-цинкові (ПМЦ) і срібні (ПСр) з різними добавками.

Допоміжні матеріали для отримання надійної пайки називають флюсами. Вони повинні:

- 1) розчиняти і видаляти оксиди і забруднення з поверхні металів, що спаюються;
- 2) захищати в процесі пайки поверхню, а також розплавлений припій від окислення;
- 3) зменшувати поверхневе натягнення розплавленого припою;
- 4) покращувати змочуваність припоєм поверхонь що сполучаються.

По дії на метал, що піддається пайці, флюси підрозділяють на декілька груп.

Активні, або кислотні, флюси готують на основі активних речовин - соляної кислоти, хлористих і фтористих металів і т. д. Ці флюси інтенсивно розчиняють окисні плівки на поверхні металу, завдяки чому забезпечується хороша адгезія, а отже, висока механічна міцність з'єднання. Залишок флюсу

після пайки викликає інтенсивну корозію з'єднання і основного металу. Тому застосовують ці флюси тільки у тому випадку, коли можливе ретельне промивання і повне видалення їх залишків.

При монтажній пайці електрорадіоприладів застосування активних флюсів категорично заборонене.

Безкислотними флюсами називають каніфоль і флюси, що готуються на її основі з додаванням неактивних речовин (спирту, гліцерину).

Активовані флюси готують на основі каніфолі з добавкою активізаторів - невеликих кількостей солянокислого або фосфорнокислого аніліну, саліцилової кислоти, солянокислого діетіламіна і тому подібне. Висока активність деяких активованих флюсів дозволяє здійснювати пайку без попереднього видалення оксидів після знежирення.

Антикорозійні флюси отримують на основі фосфорної кислоти з додаванням різних органічних сполук і розчинників, а також на основі органічних кислот. Залишки флюсів не викликають корозії.

2.9. Нанотехнологічні матеріали та нанотехнології.

Наноматеріали це матеріали, що створені з використанням наночастинок за допомогою нанотехнологій. До наноматеріалів відносять об'єкти, один з характерних розмірів яких лежить в інтервалі від 1 до 100 нм. Існує розділення наноматеріалів: нанопористі структури, наночастинки, нанотрубки і нановолокна, нанодисперсії (колоїди), нанокристали і нанокластери.

За призначенням наноматеріали ділять на функціональні, композиційні, конструкційні. По кількості вимірів: нульмірні, одновимірні, двовимірні, тривимірні.

Властивості наноматеріалів, як правило, відрізняються від аналогічних матеріалів в масивному стані. Наприклад, у наноматеріалів можна спостерігати зміну магнітних, тепло- і електропровідних властивостей. Для особливо дрібних матеріалів можна помітити зміну температури плавлення у бік її зменшення.

Для наноматеріалів актуальна проблема їх зберігання і транспортування. Маючи розвинену поверхню, матеріали дуже активні і охоче взаємодіють з довкіллям, передусім це стосується металевих наноматеріалів. Застосування наноматеріалів доки не дуже широко розвинено, оскільки детальне їх вивчення тільки почалося і зараз йде накопичення знань про ці матеріали.

Першими елементами наноструктур стали відкриті в 1960 році стабільні багатоатомні кластери вуглецю C_n , де $n = 60, 70$ представляє кількість атомів вуглецю в найбільш стабільних кластерах. Їх назвали фулеренами на честь американського архітектора і винахідника Річарда Фулєрена, що запропонував будівельні конструкції у вигляді півсфер, що складаються з фрагментів багатогранних поверхонь. Уперше фулерени були отримані при аналізі продуктів, отриманих в результаті дії лазерного випромінювання на графіт.

На відміну від графіту і алмазу, що мають періодичні ґратки атомів, фулерени є молекулами. Каркас молекули C_{60} , наприклад, складається з 12

правильних п'ятикутників (пентагонів) і 20 нерівносторонніх шестикутників (рис. 2.6).

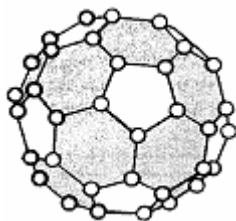


Рис. 2.6. Фулерен

З'ясувалося, що деякі кластерні конфігурації мають високу стійкість, і усі зовнішні атоми в них утримуються дуже міцно. Такі кластери дістали назву магічних, а числа атомів, що входять в них, - магічних чисел. Наприклад, для атомів лужних металів магічні числа - 8, 20, 40, для атомів благородних металів - 13, 55, 137, 255. C₆₀, C₇₀ і інші фулерени - теж магічні.

Завдяки різноманітності присадок, число варіантів фулеренових матеріалів, напівпровідників, що мають властивості, металів, феромагнетиків, полімерів, обчислюється тисячами.

Молекули C₆₀ можуть утворювати кристали так званих фулеридів з ГЦК ґратками і досить слабкими міжмолекулярними зв'язками. Міжатомні порожнини фулеридів можуть заповнюватися атомами домішок (лужних металів та ін.). Як виявилось, на базі фулеридів, легованих домішками К, Rb, Cs та ін. виходять наноматеріали з різними, часто унікальними властивостями. Тому фулеренові і фулеридові з'єднання можуть вважатися будівельними тривимірними наноблоками.

Фулерени знайшли застосування в наноелектроніці як механічно міцні резисти з високим розділенням. Додавання фулеренів дозволяє підвищити стійкість резистів до плазмового травлення і зменшити оптичне поглинання на довжині хвилі 0,193 мкм. У 2000 р. були отримані нанотранзистори на основі фулеренових кластерів C₆₀.

Нанотрубки. Нанотрубки представляють собою протяжні структури, що складаються із згорнутих гексагональних сіток з атомами вуглецю у вузлах. Були виявлені в 1991 році японським дослідником Суміо Інджима як побічні продукти синтезу фулеренів C₄₀, C₆₀, C₇₀ та ін. Учений вивчав осад, що утворюється на катоді при розпилянні графіту в електричній дузі у вакуумі або інертному газі. Ланцюжки осаджених атомів вуглецю завиваються в трубочки діаметром декілька нм, завдовжки до декількох мкм. Кінці трубок закриті одно- або багаточисловими півсферичними молекулами, що нагадують по структурі фулерени. Було встановлено, що нанотрубки є молекулами, що містять більше 10⁶ атомів вуглецю, і мають форму одностінних трубок з діаметром 1,1 нм і завдовжки в декілька десятків мікрометрів. Проте, довжина вуглецевих нанотрубок в тисячу і більше разів перевищує їх діаметр. В принципі, це дає

можливість використовувати трубки як провідники для тривимірного монтажу наносхем.

Структура одностінної вуглецевої нанотрубки є згорнутою у вигляді циліндра стрічкою з упаковкою атомів за типом графіту. Вуглецеві нанотрубки є магічними. Ця обставина зумовила перспективність технології попереднього створення магічних наноструктур в спеціальних реакторах і наступного їх використання при зборці нанотранзисторів.

Залежності електричних властивостей нанотрубок від геометричних параметрів були передбачені на основі квантово-хімічних розрахунків їх зонної структури. Вуглецеві нанотрубки представляють квантові провідники, що мають квантовомеханічні властивості. Зокрема, ширина забороненої зони для електронів квантового провідника зростає із зростанням напруженості поперечного електричного поля, що прикладається. При цьому ширина забороненої зони обернено пропорційна діаметру трубки: $\Delta W_g \sim 1/d$. На цих принципах заснована конструкція польового наноелектронного транзистора. Ці залежності були експериментально підтверджені в 1998 році.

У 2004 р. в на основі одношарової вуглецевої нанотрубки із золотими електродами був створений нанотранзистор, що працює на частоті 2,6 ГГц. У тому ж році на основі вуглецевих нанотрубок меншого розміру був створений рекордно малий нанотранзистор: діаметр трубки 0,7-1,1 нм при довжині каналу 50 нм. Електроди стоку і витоку були виконані з паладію. Транзистор володіє також рекордно високим відношенням опорів в закритому і відкритому режимах - близько 10^6 .

Нанотрубки мають ряд унікальних властивостей. Одношарові нанотрубки можуть подовжуватися на 16 % довжин. Висока механічна міцність, яка сотню разів перевершує міцність стали, забезпечує можливість їх застосування як зонди в скануючому тунельному мікроскопі. З нанотрубок можна отримати надміцну і еластичну тканину. Нанотрубки з відкритими кінцями проявляють капілярний ефект і здатні втягувати рідину, а також розплавлений метал. Це дозволяє на основі нанотрубок виготовляти надпровідні нитки діаметром в декілька нанометрів. Металеві нанотрубки можуть витримувати дуже велику щільність струму (у 100-1000 разів більше, ніж звичайні метали).

Специфічною властивістю нанотрубок є хіральність. Хіральність - це кут орієнтації графітової площини відносно осі трубки. Залежно від хіральності одношарова трубка може проявляти властивості графіту - напівметалу, що не має забороненої зони. Нанотрубка може володіти і властивостями напівпровідника з шириною забороненої зони в межах 0,01-0,70 еВ. Напівпровідникові нанотрубки мають здатність перемикатися під дією зовнішнього електричного поля в стан ізолятора.

Якщо зістикувати дві нанотрубки, що мають різну хіральність, то можливе створення *p* - *n* переходу. Розмір такого переходу складає декілька нанометрів і відкривається можливість компонування електронних пристроїв.

Приклад моделі структури електронного компонента, що має випрямляючі властивості представлений на рис. 2.7. Контакт отриманий стикуванням двох нанотрубок, що мають різну хіральність. Контакт метал-напівпровідник в такій

діодній структурі може бути отриманий за рахунок виборчого заповнення і легування вуглецевої нанотрубки домішками, що створюють металевий і напівпровідниковий або діелектричний типи провідності.



Рис. 2.7. Модель вигнутої вуглецевої трубки – діода

Нанотрубки мають високі емісійні характеристики. При напрузі в 500 В при кімнатній температурі щільність автоелектронної емісії досягає величин 0,1 А/см².

На основі вуглецевих нанотрубок розробляються ультратонкі дисплейні панелі, які по своїх параметрах перевершують рідкокристалічні.

Однією з особливостей вуглецевих нанотрубок є високе негативне значення діамагнітної сприйнятливості. Діамагнетизм посилюється при низьких температурах.

Практичне застосування нанотрубок вимагає рішення ряду проблем. Технології отримання нанотрубок достатньо не відпрацьовані і тому не дозволяють впевнено отримувати нанотрубки заданого діаметру і довжини, заданої хіральності. Для практичного використання нанотрубок необхідно вирішити питання, пов'язані з квантуванням електричного і магнітного полів. Існують і інші проблеми.

Розділ 3. Напівпровідникові матеріали

3.1. Власні і домішкові напівпровідники

Струм в напівпровідниках являє собою переміщення електронів і дірок і містить дрейфову та дифузійну складові. Дрейфова складова струму пропорційна концентрації носіїв, а дифузійна – градієнту просторового розподілення цієї концентрації.

Статистичний метод енергетичного розподілу носіїв в напівпровіднику приводить до наступного. Концентрація електронів в напівпровіднику, у якого енергія (рівень) Фермі лежить в забороненій зоні і більш чим на величину kT розміщений нижче дна зони провідності визначається формулою:

$$n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (3.1)$$

де N_c – ефективна щільність станів зоні провідності, E_c – енергія на дні зони провідності, E_F – енергія Фермі.

Такі напівпровідники називаються не виродженими.

При збільшенні концентрації носіїв може наступити момент, коли $E_c < E_F$ і такі напівпровідники переходять у стан який називають виродженням. Для них концентрація носіїв визначається чисельними розрахунками по формулі:

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{kT} \right) . \quad (3.2)$$

Функція $F_{1/2}$ є інтеграл Фермі-Дірака, який відображається в табличному вигляді.

Для концентрації дірок в валентній зоні справедливі наступні формули:

- для не виродженого напівпровідника :
$$p = N_v \cdot \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad (3.3)$$

- для виродженого напівпровідника :
$$p = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_v - E_F}{kT} \right) \quad (3.4)$$

Гранична концентрація дірок в не виродженому та виродженому напівпровідниках p -типу визначаються аналогічно концентрації електронів і складає, наприклад, для кремнію $3,75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Напівпровідники, в яких відсутні домішки, називають власними . У власних напівпровідниках електрони, які знаходяться біля стелі валентної зони під дією теплової енергії збуджуються і можуть попадати в зону провідності, залишаючи дірки в валентній зоні. Тому концентрації електронів в зоні провідності і дірок в валентній зоні однакові $n = p \equiv n$, де n – власна концентрація носіїв .

Припустимо, що у власний напівпровідник додаються домішки, наприклад, в кремній додані атоми (донори) фосфору (P). Енергія іонізації фосфору мала – 0,012 eV , тому при кімнатній температурі всі атоми P іонізовані . Відповідно, концентрація електронів дорівнює концентрації P. Якщо температуру понизити, то домішки іонізуються лише частково і концентрація електронів зменшується. Це явище називають ефектом виморожування носіїв. Аналогічні процеси проходять і у випадку додавання акцепторної домішки. При введенні і донорів і акцепторів при кімнатній температурі обидва типи домішок іонізуються і кількість носіїв визначається як різниця донорів і акцепторів. Цей ефект називається компенсацією домішок.

Температурна залежність концентрації електронів на донорних рівнях в напівпровіднику n -типу визначається:

$$n_d = N_d \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)} \right\} , \quad (3.5)$$

де N_d – концентрація донорів, E_d – енергетичний рівень донорів, $\Delta E_d = E_d - E_F$ – енергія іонізації донорів, g – фактор виродження, який з урахуванням спіна електрона дорівнює 2.

Аналогічну формулу можна отримати і для акцепторного напівпровідника.

3.2. Температурна залежність концентрації носіїв струму і питомої провідності в напівпровідниках

У широкому діапазоні температур і для різного вмісту домішок мають місце температурні залежності концентрації носіїв заряду в напівпровіднику n -типа, зображені на рис. 3.1. Розглянемо характер кривих, які відповідають відносно малій концентрації донорів N_{D1} . На ділянці низьких температур збільшення концентрації електронів при нагріванні напівпровідника обумовлене зростанням міри іонізації донорів (ділянка кривої між точками 1 і 4).

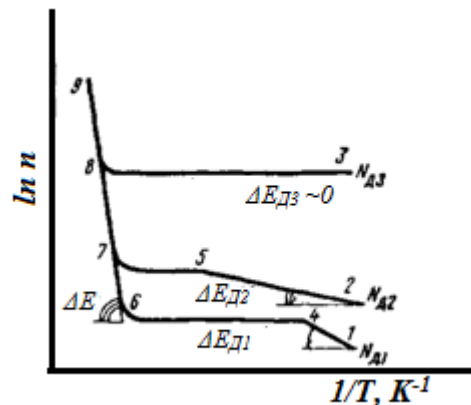


Рис. 3.1. Характерні залежності концентрації носіїв заряду в напівпровіднику від температури при різних концентраціях донорних домішок $N_{D1} < N_{D2} < N_{D3}$

Кожен іонізований донор можна розглядати як центр, що захопив дірку. Враховуючи, що загальне число енергетичних станів на донорних рівнях з розрахунку на одиницю об'єму рівне N_{D1} , для концентрації іонізованих донорів p_D запишемо

$$p_D = N_{D1} \exp\left(\frac{E_{D1} - E_F}{kT}\right), \quad (3.6)$$

де E_{D1} - положення донорного рівня на енергетичній шкалі.

При низькій температурі концентрація іонізованих донорів дорівнює концентрації електронів:

$$p_D = n_o = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (3.7)$$

Звідси витікає, що

$$p_D n_o = n_o^2 = N_c N_{D1} \exp\left(\frac{E_{D1} - E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (3.8)$$

і відповідно

$$n_o = \sqrt{N_c N_{D1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1}}{2kT}\right), \quad (3.9)$$

де $\Delta E_{д1} = E_c - E_{д1}$.

З виразу (3.9) виходить, що нахил прямої на ділянці 1-4 рис. 3.1 характеризує енергію іонізації домішок. В процесі подальшого нагрівання при деякій температурі, яка відповідає точці 4, усі електрони з домішкових рівнів виявляються перекинутими в зону провідності. При цьому вірогідність іонізації власних атомів напівпровідника ще нікчемно мала. Тому в досить широкому температурному діапазоні (ділянка 4-6) концентрація носіїв заряду залишається постійною і практично рівною концентрації донорів. Цю ділянку температурної залежності прийнято називати областю виснаження домішок.

При відносно високих температурах (ділянка кривої за точкою 6) домінуючу роль починають грати перекидання електронів через заборонену зону, тобто відбувається перехід в область власної електропровідності, де концентрація електронів рівна концентрації дірок, а крутизна кривої визначається забороненою зоною напівпровідника.

Для більшості домішкових напівпровідників температура T_i переходу до власної електропровідності істотно перевищує кімнатну. Так, для германію n - типу з концентрацією донорів $N_d \sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$ температура T_i приблизно дорівнює 450 К. Значення T_i залежить від концентрації домішок і ширини забороненої зони напівпровідника.

Із збільшенням концентрації домішок ділянки кривих, які відповідають домішковій електропровідності, зміщуються вгору. Причину цього зміщення легко зрозуміти з допомогою формули (3.9). Крім того, потрібно взяти до уваги, що із збільшенням концентрації домішкових атомів зменшується відстань між ними. Це призводить до сильнішої взаємодії електронних оболонок домішкових атомів і розщеплення дискретних енергетичних рівнів в домішкові зони. Відповідно зменшується енергія іонізації домішок. Внаслідок вказаної причини $\Delta E_{д1} > \Delta E_{д2} > \Delta E_{д3}$. Чим більша концентрація домішок, тим вище температура їх виснаження.

При досить великій концентрації донорів ($N_{д3}$) їх енергія іонізації перетворюється в нуль, оскільки домішкова зона перекривається зоною провідності. Такий напівпровідник стає виродженим. Температурна залежність концентрації носіїв заряду в цьому випадку характеризується ламаною лінією з двома прямолінійними відрізками 3-8 і 8-9. Концентрація електронів у виродженому напівпровіднику n - типу постійна в усьому діапазоні домішкової електропровідності. Вироджений напівпровідник здатний проводити електричний струм навіть при дуже низьких температурах. Перераховані властивості ріднять вироджені напівпровідники з металами. Тому їх іноді називають напівметалами.

Рівень Фермі є одним з основних параметрів, що характеризують електронний газ в напівпровідниках. Положення рівня Фермі в невиродженому напівпровіднику при низьких температурах можна знайти шляхом логарифмування рівняння (3.7):

$$\ln p_d = \ln N_{д1} + \frac{E_d - E_F}{kT} = \ln n_o = \ln N_c - \frac{E_c - E_F}{kT} \quad , \quad (3.10)$$

звідси випливає, що

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (3.11)$$

Як можна побачити, при дуже низьких температурах рівень Фермі в напівпровіднику *n*-типу лежить посередині між дном зони провідності і донорним рівнем. З підвищенням температури вірогідність заповнення донорних станів зменшується, і рівень Фермі зміщується вниз. При високих температурах напівпровідник за властивостями близький до власного, а рівень Фермі прямує до середини забороненої зони (рис. 3.2, а).

Усі розглянуті закономірності аналогічним чином проявляються і в напівпровідниках *p*-типу. Температурна залежність рівня Фермі для діркового напівпровідника показана на рис. 3.2, б.

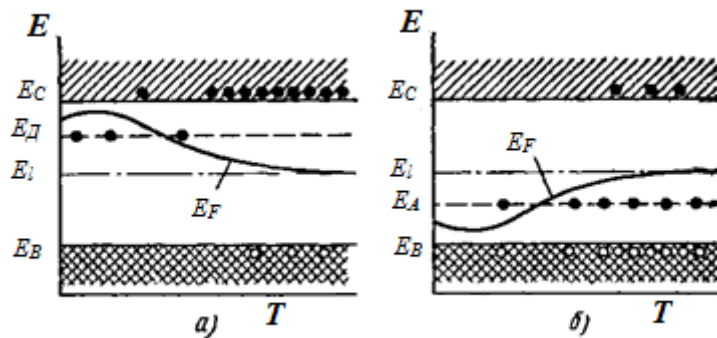


Рис.3.2. Температурна зміна положення рівня Фермі в домішковому напівпровіднику: а – *n*-типу, б – *p*-типу.

Розглянувши вплив температури на концентрацію і рухливість носіїв заряду, можна представити і загальний хід зміни питомої провідності при зміні температури. У напівпровідниках з атомними ґратками (а також в іонних при підвищених температурах) рухливість міняється при зміні температури порівняно слабо (за степеневим законом), а концентрація дуже сильно (за експоненціальним законом). Тому температурна залежність питомої провідності схожа на температурну залежність концентрації (рис. 3.3).

У діапазоні температур, які відповідають виснаженню домішок, коли концентрація основних носіїв заряду залишається практично незмінною, температурні зміни питомої провідності обумовлені температурною залежністю рухливості. Зниження питомої провідності в ділянці низьких температур пов'язане, з одного боку, із зменшенням концентрації носіїв заряду, що поставляються домішковими атомами (донорами або акцепторами), а з іншого - зменшенням рухливості за рахунок розсіяння на іонізованих домішках. Різке зростання питомої провідності при підвищених температурах відповідає області власної електропровідності, яка характеризується рівністю концентрацій електронів і дірок. По нахилу прямої на ділянці власної електропровідності можна визначити ширину забороненої зони напівпровідника.

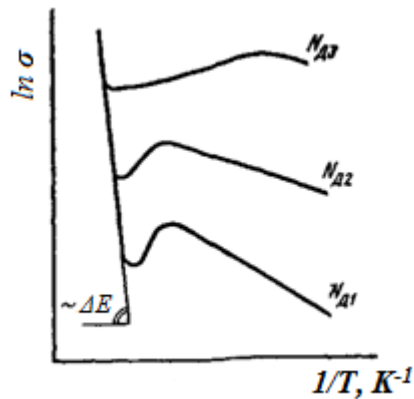


Рис. 3.3. Температурні залежності питомої провідності напівпровідника при різній концентрації домішок: $N_{D1} < N_{D2} < N_{D3}$.

На рис. 3.3 приведені криві для різних значень концентрації домішок, аж до виродження напівпровідника. Чим більше концентрація донорів, тим більше електронів поставляється в зону провідності при цій температурі, тим вище значення питомої провідності. Із зміною вмісту домішок зміщується і температура переходу до власної електропровідності. Підвищуючи міру чистоти матеріалу, можна добитися настання власної електропровідності навіть при кімнатній температурі.

У виродженого напівпровідника концентрація носіїв заряду не залежить від температури, а температурна залежність питомої провідності в області домішкової електропровідності якісно подібна до температурної зміни питомої провідності металів.

У реальних напівпровідників температурна зміна провідності може значно відхилятися від розглянутих залежностей внаслідок ряду причин. Одна з них пов'язана з тим, що на практиці в матеріалах є не один, а декілька видів домішок, у яких енергії іонізації можуть бути різними. Інша причина появи деяких аномалій в температурній залежності провідності може бути обумовлена відмінністю рухливостей електронів і дірок.

3.3. Рухливість носіїв струму у напівпровідниках

Як відзначалося, під дією зовнішнього електричного поля носії заряду набувають деяку швидкість спрямованого руху і створюють електричний струм. Відношення середньої швидкості спрямованого руху до напруженості електричного поля називають рухливістю носіїв заряду:

$$\mu = \bar{U}/E . \quad (3.12)$$

У напівпровідниках слід розрізняти рухливість електронів і рухливість дірок. З урахуванням двох типів носіїв заряду вираз (2.2) для густини струму приймає вигляд:

$$J = en_o\mu_n E + ep_o\mu_p E , \quad (3.13)$$

де n_o і p_o - рівноважні концентрації електронів і дірок в напівпровіднику.

Використовуючи закон Ома з (3.13) можна отримати формулу для питомої провідності напівпровідника :

$$\sigma = en_o\mu_n + ep_o\mu_p \quad . \quad (3.14)$$

У домішкових напівпровідниках, як правило, одним з доданків у виразі (3.14) можна нехтувати. Наприклад, при досить великій концентрації донорів в напівпровіднику вклад дірок в електропровідність дуже малий. В більшості випадків рухливість дірок менше рухливості електронів.

Згідно з експериментальними даними у деяких напівпровідників рухливість носіїв заряду може бути на декілька порядків більше чим у металів.

Як було показано, дрейфова швидкість, а значить і рухливість носіїв заряду, тісно пов'язані з їх довжиною вільного пробігу в кристалі:

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau_o = \frac{e}{m^*} \frac{\bar{l}}{\bar{v}} \quad , \quad (3.15)$$

де m^* - ефективна маса носіїв заряду; \bar{v} - теплова швидкість.

Велика рухливість може бути обумовлена малою ефективною масою носія заряду m^* і великим значенням часу вільного пробігу або точніше часу релаксації τ_o . У напівпровідниках ефективна маса носіїв заряду може бути як більше, так і менше маси вільного електрона.

Час релаксації, характеризує зменшення струму, після зняття поля і визначається процесами розсіяння електронів. Чим більше частота зіткнень і чим вони інтенсивніші, тим менше час релаксації, а, отже, і рухливість.

Причинами розсіяння носіїв заряду в напівпровідниках, що впливають на температурну залежність рухливості, є: теплові коливання атомів або іонів кристалічної ґратки, домішки, дефекти ґраток. Взаємним розсіянням електронів із-за малої концентрації електронного газу в теорії напівпровідників нехтують.

У напівпровідниках з атомними ґратками розсіяння носіїв заряду відбувається на теплових коливаннях ґраток і на іонізованих домішках. Ці два механізми розсіяння призводять до появи двох ділянок температурної залежності рухливості. Розсіяння на теплових коливаннях ґраток грає домінуючу роль при підвищених температурах. У ділянці низьких температур основне значення має розсіяння на іонізованих домішкових атомах.

Із-за малої енергії іонізації велика частина домішкових атомів знаходиться в іонізованому стані навіть при досить низькій температурі. Кожен іонізований атом створює навколо себе кулонівське поле. Рухомі носії заряду, потрапляючи в зону дії цього поля, відчувають кулонівське притягання або відштовхування, внаслідок чого викривляють свою первинну траєкторію. Чим більше сумарна швидкість руху носія заряду, тим менше часу він перебуває поблизу зарядженого атома, тим нижче ефективність розсіяння.

Таким чином, у разі переважання розсіяння носіїв заряду на іонізованих домішках рухливість зростає із зростанням температури.

Якщо в розсіянні носіїв заряду беруть участь обидва механізми, то результуюча рухливість може бути знайдена за допомогою співвідношення

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_T} + \frac{1}{\mu_i} \quad . \quad (3.16)$$

Її температурна залежність виражається кривою з виразно проявленим максимумом, як показано на рис. 3.4 для різних концентрацій домішкових

атомів. Із збільшенням концентрації домішок максимум рухливості зменшується і зміщується у бік вищих температур.

При дуже низьких температурах, коли домішки слабо іонізовані, розсіяння носіїв заряду відбувається на нейтральних атомах домішок. За наявності тільки цього механізму розсіяння рухливість не залежить від температури, а визначається тільки концентрацією домішки.

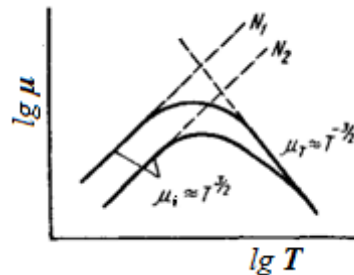


Рис. 3.4. Температурна залежність рухливості носіїв заряду для невідродженого напівпровідника при різних концентраціях домішок.

Рухливість носіїв заряду напівпровідника може сильно відрізнитися від зразка до зразка залежно від його складу і досконалості кристалічної структури.

3.4. Кінетичні ефекти в напівпровідниках

а) Електропровідність

У відсутності зовнішнього електричного поля електрони здійснюють тільки тепловий рух зі швидкостями Vt . Такий рух аналогічний руху атомів, розглядуваному в кінетичній теорії газів. Внаслідок безладного теплового руху в електронному газі у стані теплової рівноваги нема переважних напрямів руху, і тому середнє значення теплової швидкості дорівнює нулю.

При накладанні зовнішнього електричного поля електрони отримують додаткові швидкості під дією поля. З'являється направлений рух електронів. Середню швидкість впорядкованого руху називають дрейфовою V_d . Як правило дрейфова швидкість пропорційна напруженості електричного поля E . Враховуючи це вводять поняття дрейфової рухливості заряджених частинок μ , яка за визначенням є дрейфовою швидкістю, отриманою частинкою в полі напруженістю одиниця. Або можна записати:

$$V_d = \mu \cdot E. \quad (3.17)$$

Для електронів рухливість μ від'ємна, для позитивних частинок — позитивна.

Якщо заряди одного типу, то густина електричного струму дорівнює:

$$j = enVd = en\mu \cdot E, \quad (3.18)$$

де: n — концентрація рухомих зарядів (частинок).

З іншого боку за законом Ома:

$$j = \sigma \cdot E, \quad (3.19)$$

де σ - питома електропровідність речовини. Звідси

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu. \quad (3.20)$$

В ізотропних речовинах дрейфова швидкість направлена паралельно полю і вектори \vec{j} і \vec{E} співпадають за напрямком. В анізотропних речовинах це вже не має місця і співвідношення між \vec{j} і \vec{E} має більш загальний вигляд, який визначає і враховує взаємозв'язок між напрямками струму і електричного поля у просторі :

$$\begin{aligned} \vec{J}_x &= \sigma_{xx} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{xy} \cdot \vec{E}_y + \sigma_{xz} \cdot \vec{E}_z \\ \vec{J}_y &= \sigma_{yx} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{yy} \cdot \vec{E}_y + \sigma_{yz} \cdot \vec{E}_z \\ \vec{J}_z &= \sigma_{zx} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{zy} \cdot \vec{E}_y + \sigma_{zz} \cdot \vec{E}_z \end{aligned}$$

б) Ефект Холла

При наявності зовнішнього магнітного поля на електрони, які рухаються, діє сила Лоренца, перпендикулярна до напрямку їх швидкості та магнітної індукції.

Ефект Холла полягає в тому, що в провіднику із струмом, розташованому у магнітному полі, з'являються електрорушійні сили, і як наслідок, виникає додаткове електричне поле. Сутність ефекту можна уявити так (рис. 3.5):

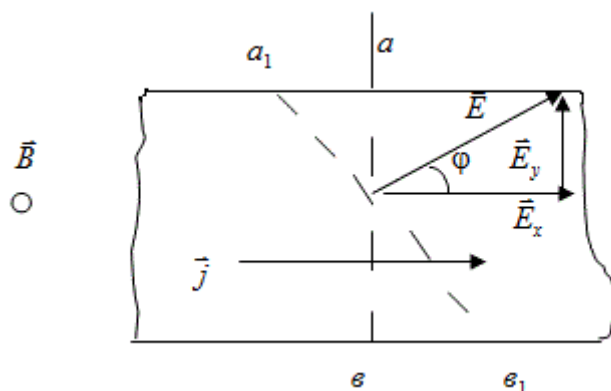


Рис. 3.5. Схема утворення поля Холла \vec{E}_y .

У відсутності індукції магнітного поля \vec{B} напруженість електричного поля в провіднику \vec{E} співпадає з напрямком \vec{j} і між двома поперечними контактами a і b , розміщеними в площині, перпендикулярній до \vec{j} , різниця потенціалів дорівнює нулю.

При включенні поперечного магнітного поля між розімкненими контактами a і b з'являється різниця потенціалів (напряження, ЕРС Холла), яка змінює знак при зміні напрямку струму або магнітного поля. Ця різниця потенціалів обумовлена дією сили Лоренца на носії струму, відхиленням їх і

створенням різниці концентрацій (і електричного заряду) носіїв струму в напрямку a - b .

Поява цієї різниці потенціалів показує, що в присутності магнітного поля в провіднику з'являється додаткове електричне поле \vec{E}_y . Напрямок результуючого електричного поля \vec{E} тепер не співпадає з напрямком \vec{j} , а повернений відносно \vec{j} на деякий кут φ , який називають кутом Холла.

Розглядаючи рух носіїв заряду в електричному полі та перпендикулярному магнітному полі для зразка кінцевих розмірів можна отримати зв'язок між напруженістю поля ефекта Холла \vec{E}_y , напругою Холла U та іншими параметрами:

$$E_y = \frac{U}{d} = R \cdot B \cdot J = R \cdot B \cdot \frac{i}{a \cdot d} \quad , \quad (3.21)$$

де: d – товщина зразка, a – ширина зразка, i – повна сила струму, R – коефіцієнт пропорційності, який в слабких магнітних полях не залежить від магнітної індукції і характеризує тільки властивості речовини. Він отримав назву постійної Холла.

Ефект Холла знаходить широке технічне використання. Його можна використовувати для вимірювання напруженості магнітного поля або, якщо останнє відомо, для вимірювання сили струму і потужності. За допомогою ефекту Холла можна генерувати, модулювати і демодулювати електричні коливання, здійснювати детектування коливань, підсилювати електричні сигнали та інш.

в) Зміна опору у магнітному полі

Зовнішні магнітні поля викликають не тільки появу поля Холла, але й змінюють величину струму. Це означає, що опір провідника у поперечному магнітному полі змінюється. Зміна провідності $\Delta\delta$ і питомого опору $\Delta\rho$ описується формулою:

$$-\frac{\Delta\delta}{\delta} = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \alpha \cdot B^2 \quad , \quad (3.22)$$

де δ і ρ - значення при $B=0$, а α - коефіцієнт поперечного магнітоопору, який залежить від властивостей матеріалу.

Формули, наведені для ефекту Холла і магнітоопору цілком справедливі лише для безмежного середовища. В реальних зразках кінцевих розмірів завдяки присутності струмопровідних металевих контактів утворюються викривлення ліній струму і ліній поля. Це потрібно враховувати при вимірюваннях. Щоб вплив крайових ефектів був малим, довжина зразків (у напрямку струму) повинна бути на багато більше їх поперечних розмірів.

г) Ефект п'єзоопору

Зміна електричного опору напівпровідника в результаті дії зовнішньої одноосьової механічної напруги чи гідростатичного тиску називається ефектом п'єзоопору. П'єзоопір характеризується коефіцієнтом

$$\pi = \frac{\Delta\rho}{\rho\chi}$$

де χ - величина механічного тиску (напруги).

Зв'язок між $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ і χ в умовах гідростатичного тиску описують за допомогою компонент тензора π_{ik} :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \frac{\Delta\delta}{\delta} = (\pi_{11} + 2\pi_{12})\chi \quad . \quad (3.23)$$

Ці компоненти, а також π_{44} необхідні при математичному описі і визначенні відносної механічної напруги у напівпровідниках з кубічною граткою, коли напрямок $\vec{\chi}$ і густина струму \vec{j} утворюють довільний кут. У таблиці 3.1 наведено різноманітні комбінації цих компонентів для напрямків $\vec{\chi}$ і \vec{j} які співпадають з різними кристалографічними вісями. Вектор $\vec{\chi}$ вважається додатнім у випадку розтягнення і від'ємним у випадку стискання. Усі три компоненти тензора можуть бути визначеними шляхом трьох вимірів в різноманітних напрямках.

Таблиця 3.1

	$\vec{\chi}$	\vec{j}	$\frac{\Delta\rho}{\rho\chi}$
Повздовжні компоненти	<100>	<100>	π_{11}
	<110>	<110>	$\frac{\pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{44}}{2}$
	<111>	<111>	$\frac{\pi_{11} + 2\pi_{12} + 2\pi_{44}}{3}$
Поперечні компоненти	<100>	<010>	π_{12}
	<110>	<111>	$\frac{\pi_{11} + \pi_{12} - \pi_{44}}{2}$

Експериментально визначені величини коефіцієнтів п'єзоопору, наприклад, для p-Si з питомим опором $\rho=7,8$ Ом·см складають величини:

$$\pi_{11} = 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$$

$$\pi_{12} = -1,1 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$$

$$\pi_{44} = 138 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$$

д) ТермоЕРС

У напівпровідниках, як і в металах, під дією різниці температур виникає різниця потенціалів, яку називають термоелектрорушійною силою (термоЕРС). У замкнутому ланцюзі, що складається з двох різних матеріалів (наприклад, напівпровідника і металу), що проводять, буде проходити електричний струм, якщо неоднакова температура контактів.

Нерівномірний нагрів однорідного напівпровідника призводить до градієнта середньої енергії носіїв заряду в різних частинах кристалу. Крім того, перепад температури може впливати на зміну концентрації носіїв заряду, чого не спостерігається в металах. Внаслідок вказаних причин виникає дифузійний потік носіїв заряду з нагрітої в холоднішу область кристала. Утворюване внутрішнє електричне поле перешкоджає подальшому розподілу зарядів і сприяє встановленню рівноваги.

У напівпровідниках в загальному випадку в створенні термоЕРС беруть участь носії заряду двох типів - електрони і дірки. Обумовлені ними складові термоЕРС протилежні по знаку. За відсутності виродження електронного газу значення диференціальної термоЕРС, тобто віднесеною до одиничної різниці температур, визначається виразом:

$$\alpha_T = \frac{k}{\sigma} \left\{ n\mu_n \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{nh^3} \right] - p\mu_p \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{ph^3} \right] \right\}, \quad (3.24)$$

де перший доданок характеризує вклад, що вноситься електронами, а другий - дірками. Для домішкових напівпровідників формула спрощується, оскільки одним з доданків можна нехтувати.

У напівпровіднику n-типу основними носіями заряду є електрони. Їх потік від гарячого кінця до холодного буде більшим, ніж в протилежному напрямі. В результаті дифузії на холодному кінці накопичується негативний заряд надлишкових електронів, а на гарячому кінці утворюється позитивний заряд іонізованих донорів, що не компенсується. У напівпровіднику p-типу в процесі дифузії беруть участь дірки, тому полярність виникаючої термоЕРС матиме протилежний знак. Різна реакція домішкових напівпровідників на неоднорідності теплового поля дозволяє використовувати термоелектричний ефект для експресного визначення типу електропровідності матеріалу. Простий пристрій, призначений для цих цілей, отримав назву термозонду. Чисельне значення диференціальної термоЕРС напівпровідників залежно від температури і концентрації домішкових атомів коливається в межах 10^2 - 10^4 мкВ/К, тобто на 2-4 порядки вище, ніж у металів. Така відмінність у властивостях матеріалів призводить до того, що в замкнутому ланцюзі, складеному з напівпровідника і

металу, термоЕРС слабо залежить від природи металевого провідника. Тому, приводячи значення α_T для напівпровідника, зазвичай не вказують, відносно якого металу вона визначена.

Велика термоЕРС напівпровідників дозволяє використовувати їх як ефективні перетворювачі теплової енергії в електричну. Основою таких перетворювачів є термоелементи, складені з послідовно включених напівпровідників *p*- і *n*-типів. Відносна термоЕРС, що виникає за рахунок різниці температур між спаями, рівна в цьому випадку сумі абсолютних диференціальних термоЕРС обох гілок.

3.5. Класифікація напівпровідникових матеріалів

Напівпровідники є дуже численним класом матеріалів. У нього входять сотні найрізноманітніших речовин, як окремих елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідникові властивості можуть мати як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні і аморфні, тверді і рідкі, немагнітні і магнітні. Незважаючи на істотні відмінності в будові і хімічному складі, матеріали цього класу ріднить одна якість - здатність сильно змінювати свої електричні властивості під впливом невеликих зовнішніх енергетичних дій.

Існує наступна класифікація напівпровідникових матеріалів (рис. 3.6):

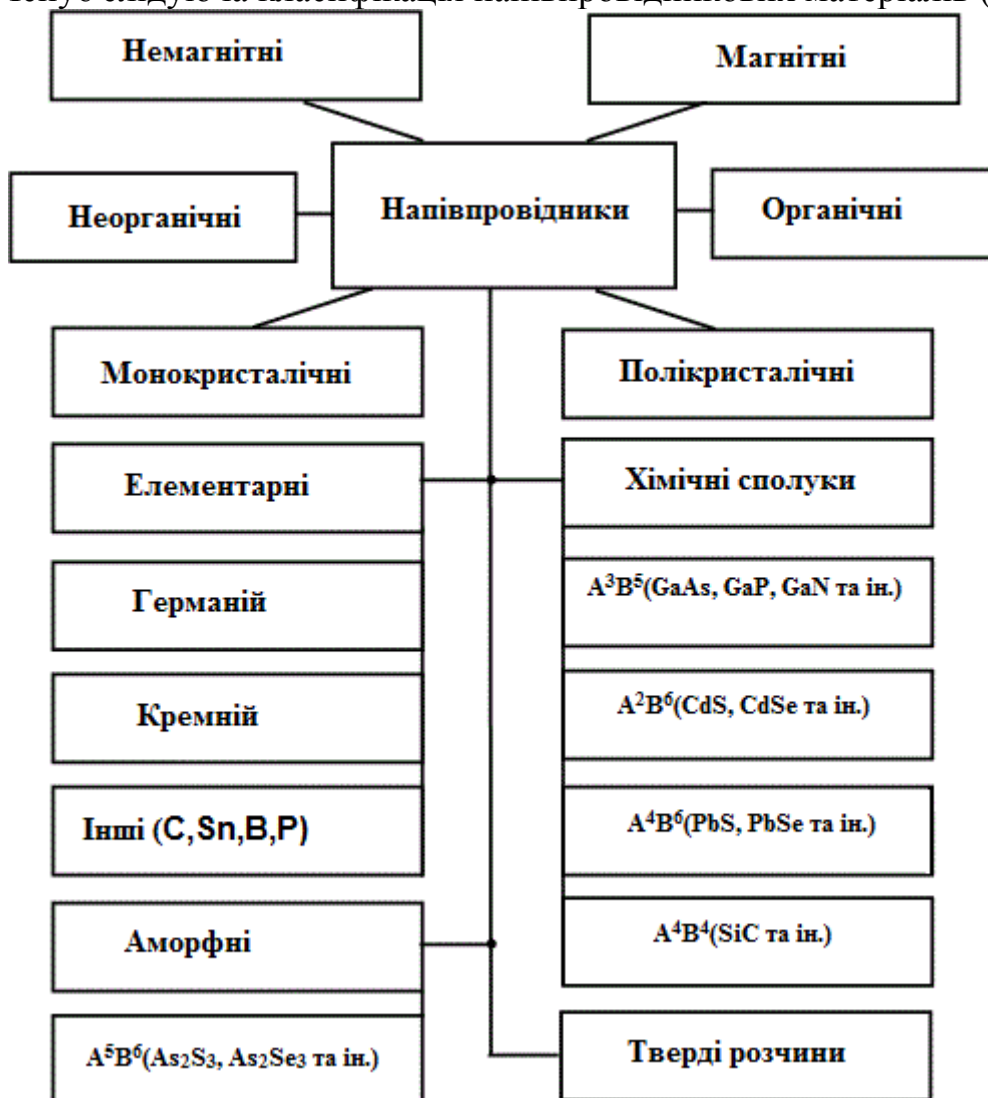


Рис. 3.6. Класифікація напівпровідникових матеріалів

Основу сучасної електроніки складають неорганічні кристалічні напівпровідники. Напівпровідникові властивості проявляють 12 хімічних елементів, що знаходяться в середній частині Періодичної системи Д. И. Менделєєва. Значення ширини забороненої зони елементарних напівпровідників приводяться в різних довідниках з фізики напівпровідників (таблиця 3.2). Розташувавши елементи в порядку їх знаходження в Періодичній системі, можна виявити деякі закономірності в зміні ширини забороненої зони - вона зростає в кожному періоді при переході від елемента до елемента зліва направо, але зменшується в кожній групі при русі зверху вниз.

Напівпровідникові властивості мають і деякі модифікації олова і вуглецю. Останній існує в двох алотропних формах - алмаз і графіт. Графіт за електричними властивостями близький до провідників ($\Delta E_z < 0,1$ eV), а чисті алмази є діелектриками. Проте штучні алмази за рахунок домішок, що вводяться, набувають властивостей напівпровідників.

Олово в нормальних умовах є хорошим провідником, але при температурі нижче $13,2^\circ\text{C}$ воно переходить в модифікацію сіре олово. Процес твердофазного перетворення протікає дуже повільно, що утрудняє отримання кристалів, що представляють практичний інтерес.

Кремній і германій займають провідне місце серед напівпровідникових матеріалів по сукупності електрофізичних властивостей, налагодження технологічних процесів, кількості і номенклатурі приладів, що випускаються.

Дуже велика група напівпровідникових неорганічних з'єднань, які можуть складатися з двох, трьох і більшого числа елементів. Як приклади таких з'єднань можна привести InSb , Bi_2Te_3 , ZnSiAs_2 , CuAlS_2 , CuGe_2P_3 . Кристалічна структура багатьох з'єднань характеризується координацією в ґратках алмазу. Такі напівпровідникові з'єднання дістали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні з'єднання типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, які нині є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників із спорідненими властивостями утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.

У твердих розчинах шляхом зміни складу можна плавно і в досить широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони і рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє добитися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Таблиця 3.2 Ширина забороненої зони елементарних напівпровідників (при 300К)

Елемент	ΔE_z , eВ	Елемент	ΔE_z , eВ
Бор	1,1	Миш'як	1,2
Вуглець (алмаз)	5,6	Сурма	0,12
Кремній	1,12	Сірка	2,5
Германій	0,665	Селен	1,8
Олово (α -Sn)	0,08	Теллур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

Для виготовлення напівпровідникових приладів використовують як монокристали, так і полікристалічні матеріали. Монокристали є простішими системами, з досконалішою будовою, ніж полікристалічні матеріали. Вони найглибше вивчені, фізичні явища в них краще піддаються розрахункам, і вони забезпечують велику надійність і ідентичність параметрів напівпровідникових приладів.

Властивості аморфних, органічних і магнітних напівпровідників вивчені доки недостатньо, хоча практична значущість цих речовин безперервно зростає. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і кристалічних органічних напівпровідників виявлений ряд загальних особливостей. Інтерес до органічних напівпровідників викликаний тим, що в деяких з них напівпровідникові властивості поєднуються з еластичністю, яка дозволяє виготовляти робочі елементи у вигляді гнучких стрічок і волокон.

3.6. Найбільш поширені напівпровідникові матеріали: кремній, германій, арсенід галію та інш.

Кремній. Кремній є одним з найпоширеніших елементів в земній корі, де його знаходиться 29,5% (по масі). По поширеності кремній займає серед елементів друге місце після кисню. Численні з'єднання кремнію входять в більшість гірських порід і мінералів. Пісок і глина, які утворюють мінеральну частину ґрунту, також є сполуки кремнію. Найбільш поширеною сполукою цього елемента являється двоокис кремнію SiO_2 . Вільний двоокис кремнію зустрічається в основному у вигляді мінералу кварцу. У ряді родовищ чистота кварцевого піску досягає 99,9%. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. У елементарному виді він уперше був отриманий в 1811 р., тобто набагато раніше за германій. Проте як матеріал напівпровідникової електроніки кремній знайшов широке застосування лише в другій половині минулого століття після розробки ефективних методів його очищення.

Кремній кристалізується в структурі алмазу з дещо меншим, ніж у германію, періодом кристалічної решітки. Менші, ніж у германію, відстані між атомами в ґратках обумовлюють сильніший ковалентний хімічний зв'язок і, як наслідок цього, ширшу заборонену зону.

У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він не розчиняється у воді, не реагує з багатьма

кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної і плавикової кислот і в киплячих лугах.

Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900°C. Вище за цю температуру він починає інтенсивно окислюватися з утворенням двоокису SiO₂. При нагріванні кремній легко взаємодіє з галогенами, а при температурах 1100-1300°C здатний безпосередньо з'єднуватися з азотом з утворенням нітриду Si₃N₄. Кремній добре розчиняється в багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag та ін.). З рядом металів (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg ін.) він утворює стійкі хімічні сполуки - силіциди.

Кремній має порівняно високу температуру плавлення і в розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі з підбором матеріалу тигля при вирощуванні монокристалів. Найбільш чисті матеріали (кварц і графіт), з яких зазвичай виготовляють човники і тиглі, при високих температурах взаємодіють з кремнієм. В результаті реакції кремнію з вуглецем утворюється карбід кремнію - дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

Завдяки ширшій забороненій зоні власний питомий опір кремнію більш чим на три порядки перевершує власний опір германію. Для спостереження власної електропровідності при кімнатній температурі зміст залишкових домішок в кремнії не повинен перевищувати 10¹⁶ м⁻³. Сучасні методи, які використовуються для очищення напівпровідників, не дозволяють добитися такої високої міри чистоти.

Поведінка домішок в кремнії підкоряється в основному тим же закономірностям, що і в германії. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, будучи відповідно акцепторами і донорами, створюють дрібні рівні в забороненій зоні. Проте із-за меншої діелектричної проникності і більшої ефективної маси носіїв заряду енергія іонізації дрібних донорів і акцепторів в кремнії істотно більша, ніж в германії, і для більшості домішок складає близько 0,05 еВ. Проте, і в цьому випадку кімнатна температура відповідає області виснаження домішок.

Домішки елементів I, II, VI і VII груп вносять глибокі рівні до забороненої зони і сильно обмежують час життя нерівноважних носіїв заряду. В порівнянні з германієм кремній має вищу граничну розчинність дрібних донорів і меншу розчинність акцепторів. При цьому більшість домішок мають максимум розчинності при температурах 1200-1300°C.

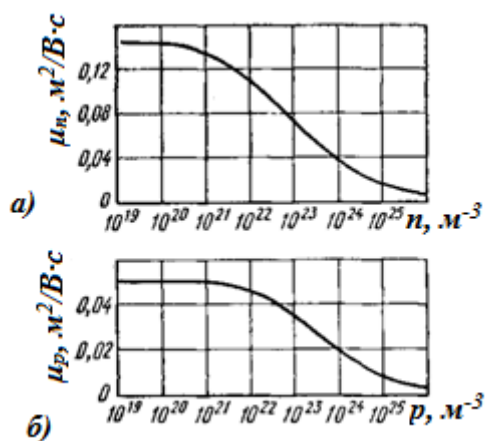
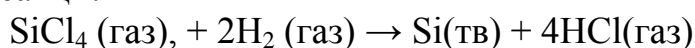


Рис. 3.7. Залежність рухливості основних носіїв заряду в кремнії від концентрації електронів і дірок

Рисунок 3.7, *a* і *б* ілюструє вплив концентрації електрично активних домішок (n - донорів, p – акцепторів) на рухливість μ носіїв заряду в кремнії. Розсіяння носіїв заряду на іонізованих домішках грає істотну роль при кімнатній температурі, якщо зміст легуючої домішки перевершує 10^{22} м^{-3} . У чистих кристалах кремнію рухливість електронів приблизно в три рази перевищує рухливість дірок. Зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні рівня легування кристалів є причиною нелінійної залежності питомої провідності від концентрації легуючих домішок. Низька рухливість носіїв заряду і обмежена розчинність домішок утрудняють отримання монокристалів кремнію з питомим опором менше $10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. При вмісті домішкових атомів більше 10^{25} м^{-3} в напівпровіднику можливе утворення різних комплексів і мікровиділень другої фази, що супроводжується зміною електричної активності домішок. Це виражається в невідповідності концентрації носіїв заряду концентрації введених донорів і акцепторів.

Основне очищення кремнію від домішок здійснюється хімічними методами. Кристалізаційні методи мають на меті перетворити полікристалічний кремній, отриманий хімічним шляхом, в монокристали з певними електрофізичними властивостями. Об'ємні монокристали кремнію вирощують методами витягування з розплаву і безтигельної зонної плавки. Перший метод застосовується, як правило, для отримання великих монокристалів з питомим опором менше $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Другий метод використовується для отримання високоомних монокристалів кремнію (з питомим опором до $200 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) з малим змістом залишкових домішок, особливо кисню.

У планарній технології кремнієвих приладів і інтегральних мікросхем важливу роль грають процеси епітаксialного осадження тонких шарів. Термін "епітаксія" означає орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншого кристала, що служить підкладкою. Найбільш поширений варіант промислової технології отримання кремнієвих епітаксialних шарів базується на процесі водневого відновлення тетрахлориду кремнію відповідно до реакції:



Реакція протікає в кварцевих реакторах або температурах близько 1200°C. Підкладками служать монокристалічні пластини кремнію, що вирізуються із зливків і піддаються механічній і хімічній поліровці. Швидкість росту регулюється співвідношенням газових потоків реагентів і температурою. У оптимальних режимах вона складає 15-20 нм/с. На практиці використовують шари завтовшки від 2 до 20 мкм. Легування шарів здійснюють з пари сполук, що містять домішкові елементи (наприклад, PCl_3 , VB_3 , AsH_3 і тому подібне).

Відносно невисокі робочі температури і малі швидкості кристалізації обумовлюють високу чистоту і структурну досконалість епітаксіальних шарів. Епітаксіальне вирощування структур з р-п-переходами отримало широке поширення для ізоляції елементів інтегральних мікросхем областю об'ємного заряду, протяжність якої зростає при подачі зворотного зміщення на р-п-перехід.

У ряді випадків при виготовленні інтегральних мікросхем епітаксіальні шари кремнію осаджують на монокристалічні діелектричні підкладки. Як матеріал таких підкладок використовують різні речовини: сапфір (Al_2O_3), шпінель, окис берилію (BeO), кварц та ін. Епітаксія кремнію на діелектричних підкладках відкриває можливості створення інтегральних мікросхем з практично ідеальною ізоляцією елементів.

При виготовленні великих інтегральних мікросхем усе більше поширення отримує метод, заснований на використанні полікристалічного кремнію. Особливість методу полягає в тому, що на поверхню кремнієвих пластин, покритих діелектричною плівкою SiO_2 , осідає шар полікристалічного кремнію, який може виконувати функції резистора, з'єднань, а також контактних областей до емітера і колектора транзистора. Найчастіше осадження проводять за способом термічного розкладання сілану. Сілановий спосіб дозволяє отримати щільну дрібнозернисту структуру шару при невисоких температурах (700-1000°C).

Нелеговані плівки полікристалічного кремнію зазвичай характеризуються вмістом залишкових домішок до 10^{20} м^{-3} і питомим опором 10^4 - $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що на декілька порядків перевершує питомий опір нелегованого монокристалічного кремнію. Вищий опір полікристалічного матеріалу обумовлений впливом меж між окремими зернами.

Кремній є базовим матеріалом при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем. Освоєння планарної технології кремнієвих приладів викликало якісний стрибок в напівпровідниковому виробництві. Напівпровідникові інтегральні мікросхеми, що відрізняються дуже малими розмірами і складною конфігурацією активних областей, знайшли особливо широке застосування в приймально-підсилювальній апаратурі і обчислювальній техніці.

Незважаючи на інтенсивний розвиток інтегральної мікроелектроніки, в загальному обсязі випуску напівпровідникових виробів значну долю складають кремнієві дискретні прилади. З кремнію виготовляють випрямні, імпульсні і НВЧ-діоди, низькочастотні і високочастотні, потужні і малопотужні біполярні

транзистори, польові транзистори і прилади із зарядовим зв'язком. Робочі частоти планарних транзисторів досягають 10 ГГц.

Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотну напругу до 1500 В і пропускати струм в прямому напрямі до 1500 А, істотно перевершуючи по цих параметрах германієві діоди.

З кремнію виготовляють більшість стабілітронів і тиристорів. Кремнієві стабілітрони залежно від міри легування матеріалу мають напругу стабілізації від 3 до 400 В.

Широке застосування в техніці знайшли кремнієві фоточутливі прилади, особливо фотодіоди, що відрізняються високою швидкодією. Спектр фоточутливості кремнієвих фотодетекторів (0,3-1,1 мкм) добре узгоджується із спектром випромінювання багатьох напівпровідникових джерел світла. Кремнієві фотоелементи, що служать для перетворення сонячної енергії в електричну, дістали назву сонячних батарей. Вони використовуються в системах енергопостачання космічних апаратів. Їх коефіцієнт корисної дії в більшості випадків складає 10-12%.

Подібно до германію, кремній використовується для виготовлення детекторів ядерних випромінювань, датчиків Холу і тензодатчиків. У останніх використовується сильна залежність питомого опору від механічних деформацій.

Завдяки тому, що кремній має ширшу заборонену зону, ніж германій, кремнієві прилади можуть працювати при вищих температурах, ніж германієві. Верхня температурна межа роботи кремнієвих приладів досягає 180-200°C.

Германій. Германій часто зустрічається в природі, але присутній в різних мінералах в дуже невеликих кількостях. Його зміст в земній корі складає близько $7 \cdot 10^{-4}$ %, що приблизно рівно природним запасам таких поширених металів, як олово і свинець, і істотно перевищує кількість срібла, кадмію, ртуті, сурми і ряду інших елементів. Проте, отримання германію в елементарному виді викликає великі труднощі. Мінерали з великою концентрацією германію зустрічаються дуже рідко і не можуть служити сировиною для виробництва напівпровідників. Нині основними джерелами промислового отримання германію є побічні продукти цинкового виробництва, коксування вугілля, а також германієві концентрати, що отримуються з мідносвинцевоцинкових руд.

Чистий германій має металевий блиск, характеризується відносно високою твердістю і крихкістю. Подібно до кремнію він кристалізується в структурі алмазу, елементарний осередок якого містить вісім атомів. Кристалічну ґратку типу алмазу можна розглядати як накладення двох кубічних гранецентрованих ґраток, зміщених одна відносно одної у напрямі об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Кожен атом ґраток знаходиться в оточенні чотирьох найближчих сусідів, розташованих у вершинах правильного тетраедра.

Кристалічний германій хімічно стійкий на повітрі при кімнатній температурі. При нагріванні на повітрі до температур вище 650°C він окислюється з утворенням двоокису GeO_2 .

При кімнатній температурі германій не розчиняється у воді, соляною і розбавленою сарною кислотами. Активними розчинниками германію в нормальних умовах є суміш азотної і плавикової кислот, розчин перекису водню і травники, що містять у своєму складі окислюючі реагенти. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою і сірчистими з'єднаннями.

Германій має відносно невисоку температуру плавлення (936°C) і нікчемно малий тиск насиченої пари при цій температурі. Відмічена обставина істотно спрощує техніку кристалізаційного очищення і вирощування монокристалів. Навіть у розплавленому стані германій практично не взаємодіє з графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх як тиглі і човники при проведенні металургійних процесів. Рідкий германій має здатність інтенсивно поглинати водень, гранична розчинність якого в твердій фазі не перевищує $4 \cdot 10^{-23} \text{ м}^{-3}$, причому водень є електрично нейтральною домішкою.

Таблиця 3.3. Основні властивості германію і кремнію.

Властивості	Германій	Кремній
Період гратки, нм	0,566	0,542
Густина при 20°C, г/см ³	5,3	2,3
Температурний коефіцієнт лінійного розширення (0-100°C), К ⁻¹	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Питома теплопровідність Вт/(м·К)	55	80
Питома теплоємність (0 - 100°C), Дж/(кг·К)	333	710
Температура плавлення, °С	936	1414
Коефіцієнт поверхневого натягу при температурі плавлення, Н/м	0,6	0,72
Власний питомий опір при температурі 20°C, Ом·м	0,47	$2 \cdot 10^3$
Власна концентрація носіїв заряду, м ⁻³	$2,5 \cdot 10^{19}$	10^{16}
Ширина забороненої зони, еВ: при 0 К при 300 К	0,746 0,665	1,165 1,12
Рухливість електронів, м ² /(В·с)	0,39	0,14
Рухливість дірок, м ² /(В·с)	0,19	0,05
Робота виходу електронів, еВ	4,8	4,3
Діелектрична проникність	16	12,5

У нормальних умовах чистий германій прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більше 1,8 мкм.

При кімнатній температурі рухливість електронів приблизно в два рази перевищує рухливість дірок. Проте при зміні температури це співвідношення не залишається незмінним.

Для виготовлення напівпровідникових приладів застосовують германій з певними добавками електрично активних домішок. Процес внесення домішок в основний матеріал називають легуванням. Як донори і акцептори найчастіше використовують відповідно елементи V і III груп Періодичної системи. Ці домішки створюють дрібні рівні в забороненій зоні з енергією іонізації близько 0,01 еВ. Складнішою поведінкою характеризуються домішки елементів I, II, VI, VII і VIII груп. При введенні в ґратки германію атоми більшості з цих елементів проявляють властивості багатозарядових центрів, тобто створюють декілька досить глибоких рівнів в забороненій зоні, що обумовлено сильними відмінностями у валентностях атомів домішки і основи.

Дрібні донори і акцептори при температурі вище 90 К повністю іонізовані, тому в нормальних умовах концентрація носіїв заряду в германії визначається концентрацією домішки.

У слаболегованому германії в досить широкому діапазоні температур спостерігається позитивний температурний коефіцієнт питомого опору, тобто зменшення провідності при нагріванні, що обумовлено зниженням рухливості носіїв заряду за рахунок їх розсіяння, що посилюється, на теплових коливаннях вузлів ґраток.

Температура, при якій починає проявлятися власна електропровідність, залежить від концентрації легуючої домішки. Так, при вмісті дрібних донорів $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ власна електропровідність виникає при 50°C , а якщо концентрація донорів складає $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, то для спостереження власної електропровідності германій необхідно нагрівати вище 200°C .

Щоб електропровідність германію була власною при кімнатній температурі, його слід очистити до змісту домішок не більше 10^{19} м^{-3} .

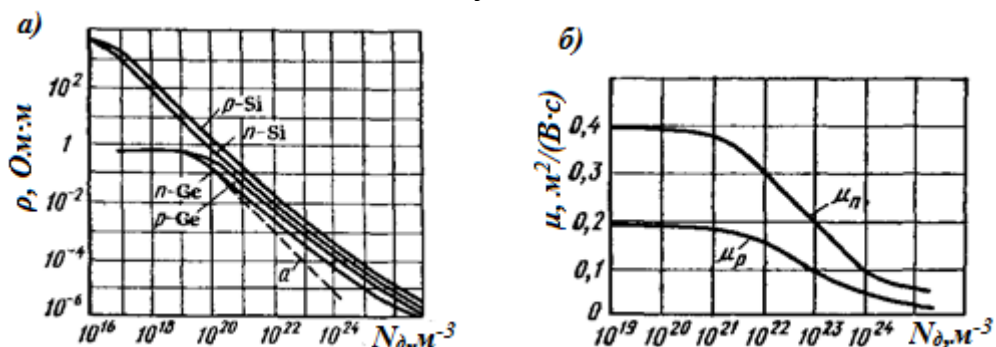


Рис. 3.8. а) – залежність питомого опору кремнію і германію від концентрації домішок при 20°C , б) – залежність рухливості основних носіїв заряду в германії від концентрації легуючих домішок.

Практичний інтерес представляє залежність питомого опору германію від концентрації домішкових атомів (донорів або акцепторів). Ця залежність, встановлена експериментальним шляхом, показана на рис. 3.8.а). Вона використовується при розрахунках кількості легуючої домішки, необхідної для вирощування монокристалів германію з необхідним питомим опором.

Концентраційна залежність рухливості електронів і дірок в германії приведена на рис. 3.8.б). Якщо концентрація домішкових атомів перевищує 10^{22} м^{-3} , то розсіяння на іонізованих домішках починає грати істотну роль навіть при кімнатній температурі. При однаковій мірі легування рухливість дірок в матеріалі *p*-типу завжди менше рухливості електронів в матеріалі *n*-типу. Тому залежність питомого опору від концентрації легуючих домішок для германію *p*-типу йде вище, ніж аналогічна залежність для германію *n*-типу (см. рис. 3.8.а)). При концентраціях домішок менше 10^{19} м^{-3} питомий опір германію визначається власною електропровідністю.

Термообробка германію може призводити до істотної зміни його електричних властивостей. Так, якщо зразок *n*-типу нагрівати до температури вище 550°C , витримати деякий час, а потім швидко охолодити (загартувати), то можна спостерігати зміну типу електропровідності напівпровідника. Аналогічна термообробка германію *p*-типу призводить до зниження питомого опору без зміни типу електропровідності. Відпал загартованих зразків при температурі $500\text{-}550^\circ\text{C}$ відновлює не лише тип електропровідності, але і первинне значення питомого опору. Зміну властивостей при загартуванні зразків зв'язують з утворенням в них так званих термоакцепторів, обумовлених дефектами структури.

На основі германію випускається широка номенклатура приладів самого різного призначення і, в першу чергу, діодів і транзисторів. Особливо широкого поширення набули випрямні площинні діоди і сплавні біполярні транзистори. Германій використовується також для створення лавинно-пролітних і тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних, імпульсних і НВЧ-діодів. У імпульсних діодах для досягнення високої швидкості перемикачання вимагається матеріал з малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цій вимозі задовольняє германій, легований золотом. Домішки золота створюють в германії ефективні центри рекомбінації.

Завдяки відносно високій рухливості носіїв заряду германій застосовують для виготовлення датчиків Холла і інших магніточутливих приладів.

Оптичні властивості германію дозволяють використовувати його для виготовлення фототранзисторів і фотодіодів, оптичних лінз з великою світлосилою (для інфрачервоних променів), оптичних фільтрів, модуляторів світла і коротких радіохвиль, а також лічильників ядерних часток. Робочий діапазон температур германієвих приладів (-60°C) - $+70^\circ\text{C}$). Невисока верхня межа робочої температури є істотним недоліком германію.

Напівпровідникові з'єднання типу $A^{III}B^V$. З'єднання $A^{III}B^V$ є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Вони утворюються

в результаті взаємодії елементів III -ї підгрупи Періодичної таблиці (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V -ї підгрупи (азотом, фосфором, миш'яком і сурмою). Вісмут і талій не утворюють з'єднань даного ряду. З'єднання $A^{III}B^V$ прийнято класифікувати по елементу металоїду. Відповідно, розрізняють нітриди, фосфіди, арсеніди і антимоніди.

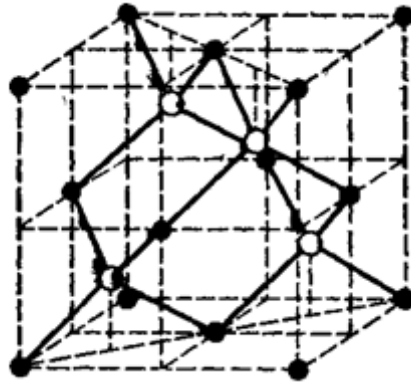


Рис. 3.9. Сфалеритна структура сполук типу $A^{III}B^V$: чорні кульки – атоми A^{III} ; білі – атоми B^V

За винятком нітриду усі з'єднання $A^{III}B^V$ кристалізуються в ґратках цинкової обманки кубічного типу (див. рис. 3.9). Для нітриду характерна структура гексагонального типу (вюрцит). У ґратках того і іншого типів кожен атом елементу III групи знаходиться в оточенні тетраедра чотирьох атомів елементу V групи і навпаки. Структура сфалерита на відміну від структури алмазу не має центру симетрії. Ця особливість призводить до відмінності у властивостях поверхонь (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, цілком складених з різнойменних атомів. Різна поведінка граней (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ проявляється при травленні, окисленні і при вирощуванні кристалів.

Для з'єднань $A^{III}B^V$ характерний особливий тип хімічного зв'язку, так званого донорно-акцепторного. З чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом вбудовується в ґратки, три утворюються усупільненням валентних електронів атомів A^{III} і B^V , а четвертий зв'язок здійснюється нерозділеною парою валентних електронів атомів B^V . У кожному ковалентному зв'язку максимум електронної щільності зміщений у бік атома з вищою електронегативністю, тобто електронні хмари стягнуті до вузлів ґратки, де знаходяться атоми B^V . Завдяки такій поляризації зв'язків атоми A^{III} набувають деякий ефективний позитивний заряд, а атоми B^V - негативний. Величина цього ефективного заряду ($\pm q$) визначає міру іонності сполуки, яка закономірно змінюється при переході від однієї сполуки до іншої відповідно до положення хімічних елементів в Періодичній таблиці Д. И. Менделєєва.

Цінною властивістю багатьох напівпровідників типу $A^{III}B^V$ є висока ефективність випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для генерації випромінювання у видимій області спектру ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати 1,7 еВ. Із з'єднань типу $A^{III}B^V$, освоєних в технологічному відношенні, цій умові задовольняють фосфід галію GaP і нітрид галію GaN. Матеріали з вузкою забороненою зоною здатні

ефективно випромінювати в інфрачервоній області. До їх числа відноситься, зокрема, арсенід галію, $\Delta E_g = 1,43$ еВ.

Технологія отримання напівпровідникових сполук відрізняється від технології отримання елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. При отриманні сполук типу $A^{III}B^V$ (антимонідів), що не розкладаються, синтез здійснюють безпосереднім сплавом початкових компонентів, наприклад, індію і сурми. Подальші технологічні операції (кристалізаційне очищення, легування, вирощування монокристалів) принципово не відрізняються від вживаних в технології отримання германію.

При отриманні кристалів сполук, що розкладаються, технологічне устаткування ускладнюється. Найбільш ефективним методом вирощування монокристалів з'єднань, що розкладаються, є витягування на затравку з-під шару інертного флюсу. Шар рідкого прозорого флюсу, інертного газу, що знаходиться під тиском, забезпечує повну герметизацію тигля і пригнічує випар леткого компонента з розплаву. Як герметизуючу рідину використовують розплав борного ангідриду B_2O_3 , що має низьку хімічну активність і невисоку температуру розм'якшення. Товщина шару флюсу зазвичай складає близько 1 см.

Монокристали, отримані витягуванням з розплаву, мають недостатньо високу хімічну чистоту, містять значну кількість точкових дефектів структури, які є ефективними рекомбінаційними пастками і обумовлюють малий час життя нерівноважних носіїв заряду. Тому більшість напівпровідникових приладів виготовляють на основі епітаксціальних шарів, що осаджують з рідкої або газової фази. Як підкладки використовують пластини, вирізані з монокристалічних зливків в заданому кристалографічному напрямі. При проведенні процесів рідкофазної епітаксії найбільш широкого поширення набув метод багатоканального човника.

Різноманіття властивостей напівпровідників типу $A^{III}B^V$ обумовлює їх широке застосування в приладах і пристроях різного технічного призначення. Особливий інтерес до цієї групи матеріалів був викликаний потребами оптоелектроніки в швидкодіючих джерелах і приймачах випромінювання. Інжекційні лазери і світлодіоди на основі напівпровідників типу $A^{III}B^V$ характеризуються високою ефективністю перетворення електричної енергії в електромагнітне випромінювання. Істотними перевагами таких приладів є малі габаритні розміри, простота конструкції, можливість внутрішньої модуляції випромінювання шляхом зміни напруги, що управляє, сумісність з елементами інтегральних мікросхем по робочих параметрах і технологічних операціях.

Завдяки цьому напівпровідникові лазери і світлодіоди з успіхом використовуються в обчислювальній, інформаційно-вимірній і оборонній техніці, в космонавтиці і техніці зв'язку, а також в побутовій апаратурі. Арсенід галію став першим напівпровідником, на якому в 1962 р. був створений інжекційний лазер, тобто здійснена генерація когерентного випромінювання за допомогою $p - n$ -переходу.

Великий набір значень ширини забороненої зони у напівпровідників типу $A^{III}B^V$ дозволяє створювати на їх основі різні види фотоприймачів, що

перекривають широкий діапазон спектру. Серед них найбільшого поширення набули фотодіоди і фотоелементи. Арсенід галію потенційно є одним з кращих фоточутливих матеріалів для застосування в сонячних батареях. Антимонід індію має важливе технічне значення для виготовлення приймачів інфрачервоного випромінювання.

Арсенід галію і антимонід індію застосовуються для виготовлення тунельних діодів. В порівнянні з германієвими діодами прилади з арсеніду галію характеризуються вищою робочою температурою, а діоди з InSb мають кращі частотні властивості при низьких температурах.

На основі вузькозонних напівпровідників типу $A^{III}B^V$ (InSb, InAs) виготовляють магніторезистори і перетворювачі Холла.

Прогрес в технології арсеніду галію, досягнутий за останнє десятиліття, відкрив широкі перспективи застосування цього матеріалу для створення польових транзисторів і швидкодіючих інтегральних мікросхем. В порівнянні з кремнієм арсенід галію є складнішим в технологічному плані матеріалом. На ньому важко виростити стабільний власний оксид, він не допускає дифузійного легування донорними домішками. Розкладання при високих температурах створює труднощі при проведенні операцій відпалу. Проте вдосконалення техніки епітаксії, освоєння технології іонного легування, лазерного відпалу, електронно-променевої літографії, розробка нових методів осадження захисних шарів дозволяють реалізувати можливості арсеніду галію в підвищенні міри інтеграції і швидкодії інтегральних мікросхем.

Карбід кремнію. Карбід кремнію SiC є єдиним бінарним з'єднанням, утвореним напівпровідниковими елементами IV групи Періодичної таблиці. У природі цей матеріал зустрічається у край рідко і в обмежених кількостях.

За типом хімічного зв'язку карбід кремнію відноситься до ковалентних кристалів. Доля іонного зв'язку, обумовлена деякою відмінністю в електронегативністю атомів Si і C, не перевищує 10-12%. Наслідком сильних хімічних зв'язків між атомами кремнію і вуглецю є дуже висока хімічна і температурна стабільність SiC, а також висока твердість.

Гексагональна модифікація SiC складається з безлічі політипів, тобто кристалічних структур, що відрізняються порядком розташування атомів. Політипізм обумовлений різною орієнтацією одного шару однойменних атомів відносно іншого, хоча в усіх політипах зберігається однаковий ближній порядок, тобто кожен атом кремнію в кристалічній решітці знаходиться в оточенні тетраедра атомів вуглецю, і навпаки. Нині відомо більше 100 різних політипів SiC. Електрофізичні властивості найбільш поширених політипів карбіду кремнію систематизовані в таблиці. 3. 4.

Таблиця 3.4. Електрофізичні властивості основних політипів карбіду кремнію (T=300 K)

Модифікація	β - SiC	α - SiC			
		3C	15 R	6H	4H
Символ політипу					
Період ґратки $\times 10$, нм	4,359	3,073 (a) 37,3(c)	3,081 15.12	3,076 10.05	—
Ширина забороненої зони, eВ	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Рухливість електронів, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,1	0,05	0,033	0,07	—
Рухливість дірок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Як видно з таблиці. 3.4, у різних політипів досить істотно розрізняються значення ширини забороненої зони і рухливості електронів. Варіація основних електрофізичних властивостей в різних політипах дозволяє розглядати карбід кремнію як групу напівпровідникових матеріалів, що мають однаковий хімічний склад.

Електропровідність кристалів при нормальній температурі, домішкова. Тип електропровідності і забарвлення кристалів карбіду кремнію залежать від чужорідних домішок або визначаються надлишком атомів Si або C над стехіометричним складом. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний.

Практичний інтерес карбід кремнію представляє для виготовлення потужних випрямних діодів, високотемпературних тензорезисторів, лічильників часток високої енергії, які здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Показані можливості використання карбіду кремнію для створення польових транзисторів з хорошими частотними властивостями, НВЧ-діодів, термісторів і деяких інших приладів.

На основі порошкоподібного карбіду кремнію, скріпленого єднальним матеріалом, виготовляють варистори (нелінійні напівпровідникові резистори), високотемпературні нагрівачі, хвилеводні поглиначі. Варистори застосовують в системах автоматики, обчислювальній техніці, електроприладобудуванні для стабілізації струмів і напруги, захисту схем від перенапруження, регулювання і перетворення сигналів. Завдяки високій твердості карбід кремнію використовується для механічної обробки різних матеріалів.

Розділ 4. Діелектрики

4.1. Загальні відомості

Діелектриками називають речовини, основною електричною властивістю яких є здатність поляризуватися в електричному полі. У газоподібних, рідких і твердих діелектриках електричні заряди міцно пов'язані з атомами, молекулами або іонами і в електричному полі можуть лише зміщуватися, при цьому

відбувається розподіл центрів позитивного і негативного зарядів, тобто поляризація. Діелектрики містять і вільні заряди, які переміщуючись в електричному полі, обумовлюють електропровідність. Проте кількість таких вільних зарядів в діелектрику невелика, тому струм малий. Використовувані як ізоляційні матеріали діелектрики називають пасивними. Існують активні діелектрики, параметри яких можна регулювати, змінюючи напруженість електричного поля, температуру, механічну напругу. По хімічному складу їх розділяють на органічні сполуки вуглецю з воднем, азотом, киснем і іншими елементами; елементоорганічним, в молекули яких входять атоми кремнію, магнію, алюмінію, титану і інших елементів; неорганічні, такі, що не містять у своєму складі вуглецю. З різноманіття властивостей діелектриків, що визначають їх технічне застосування, основними є: електропровідність, поляризація, діелектричні втрати, електрична міцність, електричне старіння. Основними властивостями, що визначають застосування діелектриків в електро- і радіотехнічній апаратурі, є їх ізолюючі якості, а також здатність створювати електричну ємність за рахунок існування внутрішнього електричного поля, тобто поляризації. Для виконання функції електричної ізоляції діелектричні матеріали повинні перешкоджати проходженню електричного струму шляхами, небажаними для роботи приладу. З цієї точки зору основною характеристикою діелектриків є величина питомої електропровідності або питомого опору.

4.2. Поляризація діелектриків

Фундаментальне явище, що визначає можливість використання діелектрика для створення ємності конденсаторів електронної апаратури це поляризація.

Електрична поляризація при дії електричного поля проявляється в обмеженому пружному зміщенні пов'язаних зарядів, орієнтації дипольних молекул, внаслідок чого деякий об'єм або поверхня діелектрика набувають електричний момент. Після зняття електричного поля зв'язані заряди повертаються в первинний стан.

Для порівняння діелектриків, що мають різну міру поляризації, користуються поняттям відносної діелектричної проникності ε . Ця величина є відношенням заряду Q конденсатора з конкретним діелектриком до заряду Q_0 конденсатора тих же розмірів і при тій же напрузі, між обкладаннями якого знаходиться вакуум:

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0}, \quad (4.1)$$

ε - величина безрозмірна і завжди більше одиниці, оскільки реальні діелектрики, на відміну від вакууму, завжди містять електричні заряди.

Діелектрики діляться на два класи: полярні і неполярні. У молекул неполярних речовин центри тяжіння сумарних позитивних і негативних зарядів співпадають. Молекули полярних матеріалів мають вигляд електричних диполів, здатних орієнтуватися в електричному полі.

Електронна поляризація є пружним зміщенням і деформацією електронних оболонок атомів і іонів. Час встановлення електронної поляризації дуже малий (близько 10-15 с), процес відбувається практично без втрат енергії. Електронна поляризація спостерігається у усіх діелектриках без виключення, оскільки у усіх діелектриках є електрони, що знаходяться в зв'язаному стані.

Іонна поляризація характерна для твердих діелектриків з іонною будовою (слюда, корунд, кам'яна сіль) і проявляється в пружному зміщенні пов'язаних іонів під дією електричного поля. При цьому зміщення іонів відбувається на відстані, меншій постійної кристалічної ґратки (мінімальної відстані між однаковими іонами). Час встановлення поляризації близько 10-13 с, втрат енергії не відбувається.

Електронно- і іонно-релаксаційна поляризації супроводжуються діелектричними втратами. Електронно-релаксаційна поляризація виникає внаслідок збудження тепловою енергією надлишкових (дефектних) електронів або дірок. Іонно-релаксаційна поляризація характерна для матеріалів іонної будови з нещільною упаковкою іонів (наприклад, в неорганічних стеклах). При цьому виді поляризації слабо пов'язані іони під дією поля переміщуються на одне або декілька атомних відстаней і закріплюються в новому положенні, що створює асиметрію розподілу зарядів і електричний момент одиниці об'єму. Час релаксації складає 10^{-11} - 10^{-8} с.

Дипольно-релаксаційна поляризація зазвичай спостерігається в полярних органічних діелектриках (поліметилметакрилат, полівінілхлорид і так далі) і полягає в орієнтації, повороті дипольних молекул, дипольних груп під дією електричного поля. Цей вид поляризації супроводжується втратами енергії. Чим нижче температура і більше диполі, тим більше час релаксації, що змінюється в межах 10^{-10} - 10^{-6} с.

Структурна поляризація обумовлена рухом вільних зарядів (позитивних і негативних іонів, електронів) і їх закріпленням на дефектах і поверхнях розділу різних компонентів електроізоляційного матеріалу. Цей вид поляризації спостерігається в неоднорідних діелектриках (композиційні пластмаси, гетинаксы, текстоліти, кераміка і так далі), компоненти яких мають різні електричні властивості. Час релаксації може досягати десятків хвилин, поляризація супроводжується діелектричними втратами.

Розглянуті вище механізми поляризації властиві так званим лінійним діелектрикам, залежність заряду (поляризованості) яких від напруженості електричного поля є лінійною функцією, а величина ϵ від поля не залежить. Особливу групу діелектриків, які називають нелінійними або активними, складають сегнетоелектрики, які мають спонтанну поляризацію.

При температурі, характерній для матеріалу і яку називають точкою Кюрі, окремі елементарні осередки кристала сегнетоелектрика набувають дипольний електричний момент за рахунок зміщення катіона до аніона, тобто створення несиметричного розподілу різнойменних зарядів. Сукупність сусідніх елементарних осередків є областю з розділеними позитивним і негативним зарядами, тобто областю що має внутрішній дипольний електричний момент.

Такі області мають розмір $\sim 0,1-1 \text{ мкм}^3$ і називаються доменами. Таким чином, за певних умов матеріал виявляється спонтанно поляризованим.

До дії зовнішнього електричного поля напрями дипольних моментів окремих доменних областей хаотичні і їх сума дорівнює нулю, тому сегнетоелектрик в цілому нейтральний, неполяризований. Під дією зовнішнього електричного поля в сегнетоелектрику відбуваються процеси зміщення меж доменів, орієнтації векторів електричних моментів доменів переважно у напрямі зовнішнього поля, тобто посилюється поляризованість. Залежність заряду (поляризованості) сегнетоелектрика від напруженості електричного поля має нелінійний характер і в змінному полі є петлею діелектричного гістерезису (рис. 4.1а). Тому при спонтанній поляризації і відносна діелектрична проникненість матеріалу нелінійно залежить від напруженості електричного поля (рис. 4.1в).

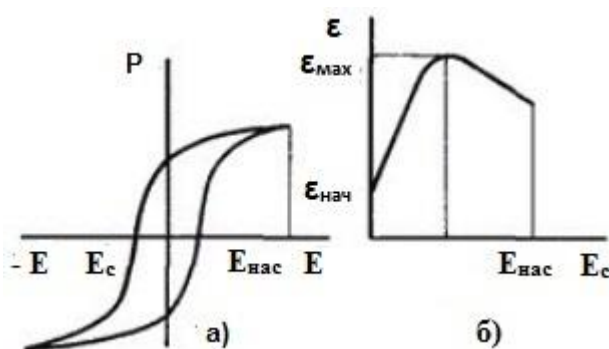


Рис. 4.1. Залежність поляризації P (а) та відносної діелектричної проникненості ϵ (б) сегнетоелектрика від напруженості електричного поля E .

Спонтанна поляризація супроводжується діелектричними втратами, при цьому площа петлі діелектричного гістерезису пропорційна потужності втрат.

Характер залежності $\epsilon(T)$ конкретного діелектрика обумовлений переважаючим видом поляризації. У неполярних матеріалів (поліетилен, парафін) ϵ із зростанням температури знижується із-за зменшення щільності і відповідно до концентрації об'єктів поляризації. При підвищенні температури до точки Кюрі ϵ сегнетоелектриків збільшується внаслідок полегшення поляризації доменів, а вище за точку Кюрі зменшується через те, що порушується доменна будова.

4.3. Струми зміщення і електропровідність діелектриків

Поляризаційні процеси зміщення будь-яких зарядів в речовині, протікаючи в часі до моменту встановлення і отримання рівноважного стану, обумовлюють появу поляризаційних струмів, або струмів зміщення $J_{зм}$ в діелектриках. Струми зміщення пружно пов'язаних зарядів при електронній і іонній поляризаціях настільки короточасні, що їх зазвичай не вдається зафіксувати приладом. Струми зміщення при різних видах уповільненої поляризації, які спостерігаються у багатьох технічних діелектриків, називають струмами абсорбції $J_{аб}$.

При постійній напрузі струми абсорбції, міняючи свій напрям, проходять тільки в періоди включення і виключення напруги. При змінній напрузі вони мають місце протягом усього часу знаходження матеріалу в електричному полі.

Наявність в технічних діелектриках невеликого числа вільних зарядів, а також інжекція їх з електродів призводять до виникнення невеликих струмів прохідної електропровідності (чи прохідних струмів $J_{пр}$).

Таким чином, повна щільність струму в діелектрику, який називають струмом витоку, є сумою щільності струмів абсорбції і прохідного:

$$J_{вт} = J_{аб} + J_{пр} \quad . \quad (4.2)$$

Використовувані діелектрики, як відмічалось, містять у своєму об'ємі невелику кількість вільних зарядів, які переміщуються в електричному полі. Цей струм називається прохідним (крізним) струмом витоку. У діелектриках вільними зарядами, які переміщуються в електричному полі, можуть бути іони (позитивні і негативні), електрони і електронні вакансії (дірки), полярони. Енергію, достатню для переходу в зону провідності електрони можуть придбати в результаті нагрівання діелектрика або при іонізуючому опроміненні. У сильних полях можлива інжекція зарядів (електронів, дірок) в діелектрик з металевих електродів; можливе утворення вільних зарядів (іонів і електронів) в результаті ударної іонізації, коли енергія вільних зарядів достатня для іонізації атомів при зіткненні. Для твердих діелектриків характерною є іонна електропровідність. При нагріванні або освітленні, дії радіації, сильного електричного поля спочатку іонізуються дефекти, що містяться в таких діелектриках, і домішки. Іони, що утворилися таким чином, визначають низькотемпературну домішкову область електропровідності діелектрика. При інтенсивнішій дії на діелектрик іонізуються основні частки матеріалу. Питома провідність в цьому випадку змінюється із зростанням температури з більшою швидкістю, оскільки число іонів, що утворилися при іонізації основних часток, більше, ніж при іонізації дефектів і домішок. Енергія активації основних часток більша, ця область електропровідності називається високотемпературною власною. Поверхнева електропровідність діелектриків визначається здатністю поверхні матеріалу адсорбувати забруднюючі компоненти, зокрема вологу, що міститься в навколишній атмосфері. Добре звожуються полярні діелектрики, їх називають гідрофільними на відміну від гідрофобних, які не змочуються водою. Гідрофобними є неполярні діелектрики. Тонкий шар вологи на поверхні знижує поверхневий опір.

4.4. Діелектричні втрати в діелектриках

Діелектричними втратами називається потужність, що розсіюється в діелектрику під дією прикладеного до нього електричного поля, що викликає його нагрів. Розглядають повні діелектричні втрати що викликаються як при змінній, так і при постійній напрузі за рахунок струмів, обумовлених провідністю.

Природа діелектричних втрат в ізоляційних матеріалах різна і залежить від агрегатного стану речовини : газоподібної, рідкої і твердої. При вивченні діелектричних втрат, пов'язаних з явищем поляризації діелектрика, розглядають криві залежностей заряду Q на обкладках конденсатора із заданим діелектриком від напруги електричного поля. Втрати, викликані миттєвими поляризаціями, не розігрівають діелектрик і графічне відображення їх є лінійна залежність. Втрати, викликані будь-якою уповільненою поляризацією, виражаються площею овалу пропорційній енергії розсіяння на тепло за один період напруги. Для діелектриків із спонтанною поляризацією втрати енергії за один період визначаються площею, обмеженою петлею гістерезису. Розглянемо втрати в діелектрику використовуючи векторні діаграми схем заміщення.

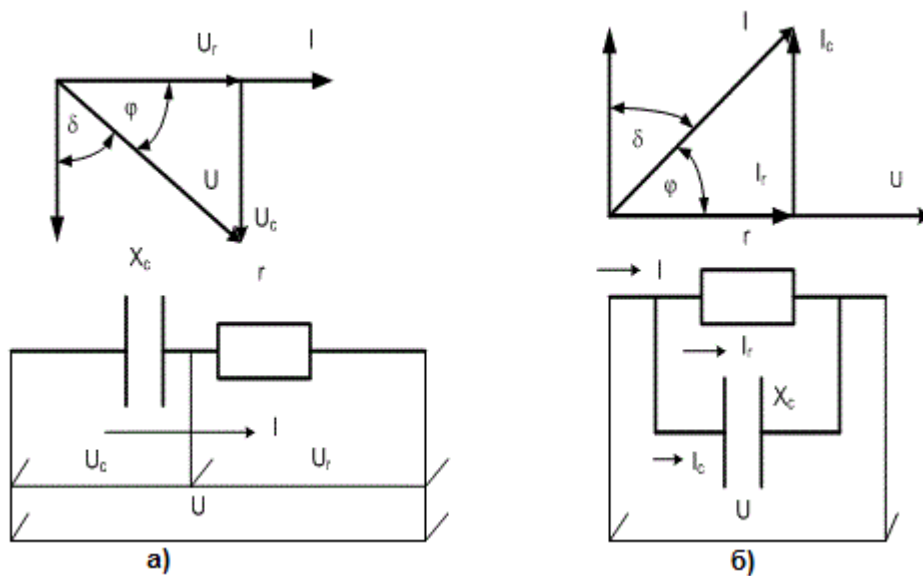


Рис. 4.2. Векторні діаграми послідовної а) і паралельної б) схем заміщення

При постійній напрузі U на ділянці ізоляції з опором R значення активних втрат P_a визначиться як

$$P_a = U^2 / R = U I = I^2 R, \quad (4.3)$$

де I - струм витоку через діелектрик або ізоляцію.

При змінній формі напруги матимемо значення енергії розсіяння на тепло W_a або активні втрати P_a , на ділянці ізоляції ємністю C , при діючому значенні прикладеної напруги U , частоті f , або $\omega = 2\pi f$ (колова частота). Тут необхідно з векторних діаграм послідовної і паралельної схем заміщення ізоляції знайти кут фази φ між загальним струмом і загальною напругою і, доповнивши його до 90° , знаходять кут δ - кут діелектричних втрат, по рисунках 4.2. а), б). Причому, чим більше розсіяння потужності в діелектрику, що переходить в тепло, тим менше кут зрушення фаз φ і тим більше кут δ і, отже, його функція $\operatorname{tg} \delta$ - тангенс кута діелектричних втрат. Таким чином

$$W_a = P_a = U I \cos \varphi = U I \operatorname{tg} \delta = U \omega C \operatorname{tg} \delta \quad (4.4)$$

Можна виразити $\operatorname{tg} \delta$ з векторних діаграм рис. 4.2. а), б):

$$\operatorname{tg} \delta = U_a / U_c \quad \text{і} \quad \operatorname{tg} \delta = I_a / I_c \quad . \quad (4.5)$$

Кут втрат δ - це параметр як самого матеріалу, так і виробу з діелектричного матеріалу. Часто користуються терміном "добротність ізоляції" - це величина, зворотна тангенсу кута діелектричних втрат

$$Q = 1 / \operatorname{tg} \delta = U_c / U_r \text{ або } Q = 1 / \operatorname{tg} \delta = I_c / I_r . \quad (4.6)$$

Значення $\operatorname{tg} \delta$ для високоякісних матеріалів складають тисячні і навіть десятитисячні долі одиниці, але можуть бути і більше для електротехнічних матеріалів нижчої якості (декількох сотих долей одиниці).

Добуток відносної діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат ($\varepsilon \operatorname{tg} \delta$) називається коефіцієнтом діелектричних втрат матеріалу.

При змінній напрузі втрати зазвичай більше, ніж на постійній напрузі, що відображається нерівністю

$$f \rho \varepsilon \operatorname{tg} \delta > 1,8 \cdot 10^{10}.$$

Ця нерівність зв'язує питомий об'ємний опір ρ , виміряний при постійній напрузі, з параметрами ε і $\operatorname{tg} \delta$ на змінній напрузі при частоті f .

4.5. Електричний пробій діелектриків

Надійність і довговічність електричної ізоляції дротів, діелектрика конденсатора і інших деталей радіоелектронної апаратури залежать від так званої електричної міцності діелектрика. Пробоєм називається втрата діелектриком електроізолюючих властивостей матеріалу в каналі, що утворюється між електродами, під дією електричного поля. Напруга, при якій відбувається пробій, називається пробивною напругою (U_{np}).

Електричну міцність діелектрика E_{np} в однорідному електричному полі визначають величиною пробивної напруги U_{np} , віднесеною до товщини діелектрика d (відстані між електродами) :

$$E_{np} = \frac{U_{np}}{d} . \quad (4.7)$$

У разі неоднорідного поля під E_{np} мають на увазі середнє значення пробивної напруженості.

Величина E_{np} характеризує здатність діелектрика протистояти руйнівній дії електричного поля.

Явище пробою пов'язане з порушенням хімічних зв'язків між молекулами (атомами), іонізацією атомів речовини лавиноподібно наростаючим під дією ударної іонізації потоком електронів. Електрична міцність матеріалу визначається довжиною вільного пробігу електронів, тобто щільністю речовини і його агрегатним станом.

4.6. Пробій твердих діелектриків

У твердих діелектриках розрізняють три основні види пробою: електричний, електротепловий і електрохімічний. Виникнення того або іншого виду пробою в діелектрику залежить від його властивостей, форми електродів, умов. Електричний пробій - це пробій, обумовлений ударною іонізацією або розривом зв'язків між частинками діелектрика безпосередньо під дією електричного поля.

Електрична міцність E_{np} твердих діелектриків при електричному пробі лежить в порівняно вузьких межах: 100 - 1000 МВ/м, що близько до E_{np} сильно стислих газів і дуже чистих рідин. Величина E_{np} обумовлена головним чином внутрішньою будовою діелектрика (щільністю упаковки атомів, міцністю їх зв'язків) і слабо залежить від таких зовнішніх чинників, як температура, частота прикладеної напруги, форма і розміри зразка (за винятком дуже малої товщини). Характерний дуже малий час електричного пробі, який складає менше мікросекунди.

Електротепловий пробі обумовлений порушенням теплової рівноваги діелектрика внаслідок діелектричних втрат.

Потужність, що виділяється в зразку діелектрика ємністю C , при подачі на нього напруги U з кутовою частотою ω визначається:

$$P_n = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta. \quad (4.8)$$

Теплова потужність, що відводиться від зразка, пропорційна площі тепловідводу S і різниці температур зразка T і довкілля T_0 :

$$P_p = kS(T - T_0), \quad (4.9)$$

де k - коефіцієнт тепловіддачі.

Умова теплової рівноваги визначається рівністю потужностей, що поглинається і розсіюванаю: $P_n = P_p$. Оскільки $\operatorname{tg} \delta$ зазвичай росте з підвищенням температури, то, починаючи з деякої критичної температури $T_{кр}$, значення $P_n > P_p$ (рис. 4.3); інша точка рівності P_n і $P_p(T_1)$ відповідає стійкій рівновазі. В результаті перевищення тепловиділення над тепловіддачею діелектрик лавиноподібно розігрівається, що призводить до його руйнування (плавленню, згорянню).

Згідно з умовою теплової рівноваги

$$U_{нд} = \sqrt{\frac{kS(T_{кр} - T_0)}{2\pi f C \cdot \operatorname{tg} \delta}}, \quad (4.10)$$

де $\operatorname{tg} \delta$ відповідає критичній температурі $T_{кр}$.

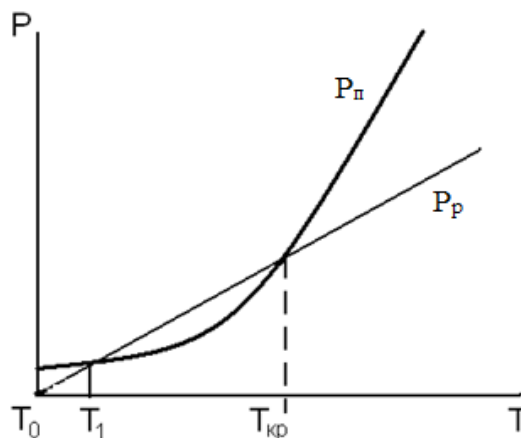


Рис. 4.3. Залежність потужності P_n , що поглинається, і розсіюваною P_p зразком діелектрика, від його температури.

Отже, з цього матеріалу при заданій робочій частоті ізоляція може бути виготовлена з розрахунку на пробивну напругу не вище вказаного значення. Ця напруга залежить від коефіцієнта діелектричних втрат і інших параметрів.

На відміну від електричного пробою напруга електротеплового пробою, як видно з (4.10), залежить від частоти:

$$U_{пр} = A/\sqrt{f}, \quad (4.11)$$

де A - постійна (якщо частотною залежністю діелектричних втрат знехтувати).

Отже, $U_{пр}$ знижується на високих частотах. Аналогічно $U_{пр}$ при тепловому пробої залежить від температури, знижуючись з її підвищенням за рахунок зростання $tg \delta$ [див. (4.10)]. З указаних причин з підвищенням частоти f або температури T , коли напруга теплового пробою $U_{пр.T}$ велика, відбувається електричний пробій, а при високих f або T , коли $U_{пр.T}$ знижується до значень, менших напруги електричного пробою $U_{пр.E}$, пробій стає електротепловим (рис. 4.4).

Критична частота $f_{кр}$ або температура $T_{кр}$, при яких відбувається перехід від електричного до теплового пробою, залежать від властивостей діелектрика, умов тепловідводу ізоляції, часу подання напруги, характеру імпульсів.

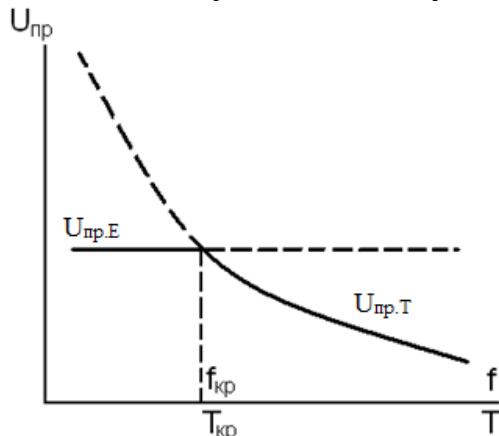


Рис. 4.4. Типова залежність пробивної напруги від частоти і температури.

Пробивна напруга із збільшенням тривалості дії прикладеної напруги зменшується із-за додаткового розігрівання діелектрика, а також хімічного старіння і інших явищ. При короткочасному поданні напруги (наприклад, імпульсному) вірогідність теплового пробою мала навіть при порівняно великій провідності, оскільки зразок не устигає прогрітись.

Електрична міцність при тепловому пробої зменшується із зростанням товщини діелектрика внаслідок збільшення його неоднорідності і погіршення тепловіддачі.

У діелектриках, що тривало знаходяться в електричному полі, може відбуватися електрохімічний пробій внаслідок електролізу, іонізації газових включень і так далі. Ці процеси призводять до хімічного старіння діелектрика. Кінцевою стадією електрохімічного пробою найчастіше є тепловий пробій.

Найбільшу електричну міцність мають тверді діелектрики, які однорідні по структурі, мають низьку електричну провідність, підвищену теплопровідність і нагрівостійкість (плівкові фторопласт, поліетилен, лавсан, слюда і так далі). $E_{пр}$ таких матеріалів досягає 100-300 МВ/м

4.7. Пасивні діелектрики. Застосування пасивних діелектричних матеріалів

Нині з діелектричних матеріалів виготовляються численні вироби технічного і побутового призначення. Вище було розглянуто фізичні властивості діелектричних матеріалів, що визначають їх практичне застосування.

До діелектриків відноситься надзвичайно широкий круг матеріалів як органічного (синтетичні смоли, каучуки, волокнисті матеріали), так і неорганічного (стекла, кераміка) походження. Широке практичне застосування знайшли діелектричні матеріали в твердому, рідкому і газоподібному станах, а також у вигляді плазми (при пробі газу). Синтетичними називають матеріали, отримані за допомогою синтезу - реакції полімеризації з речовин-мономерів. Ці матеріали носять також назви: полімери, пластичні маси, синтетичні смоли. До штучних відносять матеріали, отримані хімічною переробкою сировини природного походження (целофан, папір, віскоза, ацетат). Існує також безліч композиційних матеріалів найрізноманітнішого складу, що включають як синтетичні, так і штучні компоненти (целулоїд, шаруваті пластики, феноласти, амінопласти).

Розділяють ряд основних груп діелектричних матеріалів в твердому стані: синтетичні смоли (пластмаси, полімери), еластомери, волокнисті матеріали, шаруваті пластики, стекла, кераміка, природні неорганічні діелектрики.

Пластмаси. Основною речовиною, що утворює пластмасу, є синтетична смола. Для виробництва пластмас застосовують два типи смол : термопластичні і термореактивні. Смоли, які зберігають здатність плавитися при повторному нагріванні і які твердіють при охолодженні, називаються термопластичними. Термореактивними називаються такі смоли, які твердіють при підвищеній температурі і переходять в неплавке і нерозчинне, тобто безповоротний стан.

Поліетилен ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) відноситься до синтетичних смол і є продуктом полімеризації етилену, газу, що отримується термічним розкладанням вуглеводнів або піролізом рідкої нафтової сировини. Залежно від властивостей отриманого полімеризату розрізняють три основні групи поліетиленів : низька щільність, середня щільність, висока щільність.

Поліетилен відрізняється високою хімічною стійкістю до агресивних середовищ, за винятком мінеральних кислот. Вода практично не сорбується поліетиленом.

Величина молекулярної маси, міра кристалічності, міра розгалуженості лінійного полімеру, а також вид надмолекулярної структури роблять великий вплив на властивості поліетилену. Нині відомі різні марки поліетиленів з молекулярною масою від 20 000 до 6 500 000. Поліетилен з молекулярною масою вище 100 000 дістав назву високомолекулярного поліетилену.

Із збільшенням молекулярної маси зменшуються щільність і жорсткість матеріалу, але покращуються антифрикційні властивості, зносостійкість і удароміцність. Оптимальні властивості високомолекулярного поліетилену як конструкційного антифрикційного матеріалу досягаються при молекулярній

масі, рівній 1 000 000. Міцнісні властивості у поліетиленів з молекулярною масою більше 1 000 000 залишаються практично однаковими.

Поліетилен є неполярним діелектриком і характеризується високими ізолюючими властивостями: $\rho \approx 10^{14}$ Ом·м; $\varepsilon = 2,3 - 2,4$; $tg \delta \sim 10^{-4}$; $E_{np} = 15 - 20$ МВ/м

Поліетилен має стійкість до дії кислот і лугів, з нього виготовляють хімічний посуд, пробки, кришки. Високе відносне подовження Θ перед розривом (300 - 750 %, див. таблицю. 4.1. У таблиці приведені наближені дані для синтетичних смол без наповнювачів) створює технологічні переваги при формуванні виробів складної форми. Поліетилен застосовують для ізоляції радіочастотних, телефонних і силових кабелів. Поліетиленову плівку використовують як пакувальний матеріал.

Таблиця 4.1. Властивості синтетичних смол

Смоли	Густина, мг/м ³	σ , МПа	Θ , %	Нагрівостійкість, °С	Водопоглинання за 24 години, % по масі
Поліетилен	0,91-0,97	10-15	300-750	80-90	0,01
Поліпропілен	0,90-0,91	30-40	400 - 700	170	0,005
Полістирол	1,05	35-60	1-4	70-80	0,04
Політетрафторетилен	2,30	15-30	250-300	250	0,01
Полівінілхлорид	1,40-1,70	30-50	50-150	60-70	0,10
Поліметилметакрилат	1,20	40-70	2-10	70-90	0,35
Поліаміди	1,10-1,15	70-90	90	70-90	0,35

Багато властивостей поліпропілену аналогічні властивостям поліетилену, проте є принципові відмінності, що є причиною його частішого застосування. Модуль пружності, опір на вигин, міцність на розрив, пластичні властивості у поліпропілену кращі, ніж у поліетилену високої щільності (відносне подовження перед розривом 400 - 700 %).

Хімічна стійкість до більшості речовин досить висока, за винятком сірчаної і соляної кислот при підвищених температурах. Стійкість до ультрафіолетового випромінювання недостатня, проте для поліпшення цієї стійкості використовують стабілізатори.

Полістирол (таблиця. 4.1) має меншу в порівнянні з поліетиленом пластичність, тобто значно нижчою величиною відносного подовження перед розривом. Тому полістирол проявляє крихкість (особливо при зниженій температурі), схильність до поступового утворення поверхневих тріщин. Недолік міцності полістиролу усунений в так званому удароміцному полістиролі, який отримують в результаті сополімеризації стиролу з різними каучуками. Чим більше каучуку в матеріалі, тим вище його міцність і опірність ударам. Діелектричні властивості полістиролу характеризуються наступними параметрами: $\rho \approx 10^{14} - 10^{15}$ Ом·м; $\varepsilon = 2,4 - 2,6$; $tg \delta \sim 10^{-4}$; $E_{np} = 20 - 35$ МВ/м

Полістирол характеризується низькою стійкістю до дії розчинників (зокрема, рідких вуглеводнів) і невисокою нагрівостійкістю. До достоїнств

цього матеріалу, як і поліетилену, відноситься низька гігроскопічність. Він легко забарвлюється в різні кольори і відтінки.

Полістирол і його полімери широко використовуються для виготовлення конструкційних елементів радіоелектронної апаратури.

Політетрафторетилен (ПТФЕ). Фторопласти (чи фторлони, фторополімери), до яких відноситься ПТФЕ, - це полімери і сополімери галогенпохідних етилену і пропілену. Фторопласт-4 - продукт суспензійної полімеризації тетрафторетилену, фторопласт-4Д - продукт емульсивної полімеризації тетрафторетилену. Фторопласт-4 і модифіковані фторопласт-4ДМ складають більше 90 % від загального обсягу випуску фторопластів і є основними представниками фторополімерів. Вони переробляються методами, близькими до методів виробництва виробів в порошковій металургії. Вироби з ПТФЕ виготовляють механічною обробкою. ПТФЕ має виняткову хімічну стійкість, перевершуючи в цьому відношенні навіть золото і платину : на нього не діє соляна, сірчана і плавикова кислоти, а також луги. Широке використання цього матеріалу обмежується його відносно високою вартістю. Хімічний посуд з фторлона-4 застосовується для зберігання лише найбільш хімічно активних реактивів. Політетрафторетилен негігроскопічний і не змочується водою, має високу зносостійкість і пластичність (таблиця. 4.1). Він абсолютно негорючий, відрізняється надзвичайно широким температурним діапазоном можливої експлуатації. Може піддаватися нагріванню до температури 90 - 200 °С і охолодженню в таких же межах до негативних температур. Фторопласт-4, хоча і відноситься до термопластичних матеріалів, не піддається розм'якшенню при високих температурах внаслідок великої молекулярної маси полімеру. При температурі 280 - 300 °С він виділяє отруйний газоподібний фтор.

Особливостями фторопласта-4 є його високі антифрикційні властивості і здатність до самозмащування, що дозволяє використовувати його у відсутність доступу мастила. При малих швидкостях ковзання і невисоких навантаженнях коефіцієнт тертя полімеру по сталі дорівнює 0,04. Проте фторопласт-4 на відміну від інших антифрикційних матеріалів схильний до значного зносу при навантаженнях, що перевищують 1 МПа. По зносостійкості ПТФЕ значно поступається іншим термопластам, хоча і має найменший коефіцієнт тертя.

За електроізоляційними властивостями ПТФЕ належить до кращих з відомих діелектриків: його $\epsilon = 1,9-2,1$ при частотах від 50 до 10^{10} Гц; $\text{tg } \delta \sim 10^{-4}$; питомий опір $\rho \approx 10^{16}$ Ом·м; $E_{np} = 20 - 30$ МВ/м.

Полівінілхлорид(табл. 4.1) стійкий до дії води, лугів, розбавлених кислот, масел, бензину і спирту. Він має низьку міцність, у зв'язку з чим не використовується при дії механічного навантаження. Крім того, ПВХ проявляє нестабільність властивостей під впливом тепла і світла. При додаванні різних пластифікаторів він використовується для виготовлення пластичних мас і резиноподібних матеріалів. Полівінілхлорид характеризується наступними діелектричними параметрами: $\rho \approx 10^{13}-10^{14}$ Ом·м; $\epsilon = 3,0 - 5,0$; $\text{tg } \delta \sim 10^{-4}$; $E_{np} = 15 - 20$ МВ/м. Властивості матеріалу залежать від параметрів різних добавок (барвників, стабілізаторів, пластифікаторів і др). На основі ПВХ розроблена

велика кількість пластикатів (вініпластів) різної міри еластичності, прозорих і забарвлених.

Поліаміди - полімери з лінійною будовою молекул, в ланцюзі яких знаходяться амідні групи - CO - NH -. Ці матеріали мають високу хімічну стійкість. Діелектричні параметри поліамідів : $\rho = 10^{11} - 10^{12}$ Ом·м; $\varepsilon = 3,0 - 4,0$; $tg \delta \sim 10^{-2}$; $E_{np} = 15 - 20$ МВ/м. Найбільш поширеними поліамідами є капрон і нейлон.

Поліаміди широко застосовують для виготовлення синтетичних волокон, гнучких плівок і тому подібне.

Поліуретани (ПУ), що відносяться до поліамідів, - це продукти взаємодії діізоціанатів з багатоатомними спиртами. Значна кількість поліуретанів виробляється в різноманітних фізичних формах, включаючи тверду піну, м'яку піну і тверді еластомери.

Діелектричні властивості поліуретанів залежать від технології отримання і змінюються в досить широких межах: $\rho = 10^{11} - 10^{14}$ Ом·м; $\varepsilon = 3,0 - 4,5$; $tg \delta = 0,002 - 0,020$; $E_{np} = 15 - 25$ МВ/м.

Поліуретани використовуються для емалювання дротів. Недоліком є схильність до розм'якшення емалевої плівки при температурах вище 150 °С.

Поліетилентерефталат (лавсан, терилен, ін.)(ПЭТФ) відноситься до класу складних ефірів і виходить реакцією переестерифікації диметилтерефталату етилгліколем у присутності каталізаторів і наступної поліконденсації отриманого діглікольтерефталату. Відмітною особливістю ПЭТФ є його здатність до кристалізації: при швидкому охолодженні розплаву виходить аморфний полімер, а при нагріванні до температури 190 - 200 °С - полімер з мірою кристалізації 55-75 %.

Характерними для ПЭТФ є наступні діелектричні параметри: $\rho = 10^{12}$ Ом·м; $\varepsilon = 3,5 - 4,5$; $tg \delta = 10^{-2}$; $E_{np} = 20 - 25$ МВ/м.

Еластичні вироби (еластомери) отримують на основі натурального або синтетичних каучуків, які є основним компонентом гуми. Натуральний каучук (матеріал рослинного походження) отримують з латексу - соку дерева гевеї, зростаючого в екваторіальних країнах. Із-за малої стійкості до дії як підвищених, так і знижених температур, а також розчинників чистий натуральний каучук не застосовується. Для усунення вказаних недоліків каучук піддають вулканізації, тобто нагріву до 140 °С після введення в нього сірки (1-3 %), що дозволяє отримати м'яку гуму, що має дуже високу розтяжність і пружність. Відносне подовження її перед розривом складає 700 - 800 %. Натуральний каучук практично неполярний: він має $\rho \approx 10^{14}$ Ом·м; $\varepsilon = 2,4$; $tg \delta = 0,002$. Вулканізація призводить до посилення полярних властивостей матеріалу із-за впливу атомів сірки. Для звичайних електроізоляційних гум $\rho \approx 10^{13}$ Ом·м; $\varepsilon = 3 - 7$; $tg \delta = 0,02 - 0,10$; $E_{np} = 20 - 30$ МВ/м.

Шаруваті пластики відносяться до термореактивних матеріалів. Вони є пластмасами, в яких наповнювачем є листовий волокнистий матеріал (папір, тканина, нетканий матеріал) з паралельно розташованими шарами, що визначає анізотропію їх властивостей.

Залежно від призначення розрізняють шаруваті пластики конструкційні, електроізоляційні і декоративні.

Залежно від хімічної природи єднального і наповнювача електричні властивості електроізоляційних шаруватих пластиків можуть змінюватися в широких межах ($\rho = 10^8 - 10^{14}$ Ом·м; $\varepsilon = 6 - 8$; $\operatorname{tg} \delta = (2 - 10)10^{-2}$; $E_{np} = 8 - 33$ кВ/мм при товщині $h = 1$ мм). Шаруваті пластики мають високий рівень механічних властивостей, можуть тривало експлуатуватися при температурах до 180 °С. Найбільш поширені шаруваті пластики - гетинакс і текстоліт.

Гетинакс отримують шляхом пресування декількох шарів паперу, просоченого олігомерами феноло- або крезолоформальдегідних смол або їх сумішами. При температурі $150 - 160$ °С і тиску $6 - 10$ МПа олігомер розплавляється, заповнює пори між волокнами паперу і окремими її листами і твердне.

Фольгований гетинакс використовують для виготовлення друкованих плат для схем низькочастотних пристроїв радіоелектроніки. Він є листовим матеріалом, покритим з однією або з обох боків фольгою з електролітичної міді ($99,9$ %).

Текстоліт є шаруватим пластиком, виготовленим з декількох шарів тканини, заздалегідь просоченої олігомером фенолоформальдегідної смоли. Як наповнювач можуть використовуватися тканина бавовняна, скляна, азбестова, а також неткані матеріали та ін.

Найбільш поширеним є текстоліт на основі бавовняної тканини. В порівнянні з гетинаксом він значно дорожчий, проте має вищі механічні властивості. Електричні властивості текстоліту приблизно такі ж, як і у гетинаксу, за винятком нижчої електричної міцності. Текстоліт застосовують у виробках, що піддаються ударним навантаженням або стиранню (деталі перемикачів і тому подібне).

Електротехнічний склотекстоліт виробляють з використанням склотканини. Виготовляють також фольгований склотекстоліт, що має вищі волого- і термостійкість в порівнянні з фольгованим гетинаксом. Електрична міцність склотекстоліту майже в три рази вище, ніж у текстоліту з бавовняної тканини.

Скловидні речовини (неорганічні стекла) характеризуються тим, що при охолодженні тверднуть, не кристалізуючись, утворюють нерегульоване тверде тіло. Властивості такого тіла постійні незалежно від просторового напрямку.

Стекла по своїй будові неоднорідні, гетерогенні. У них можуть знаходитися пори, включення інших речовин. При цьому пори складають до 60 % об'єму скла, тому електричне поле в нім неоднорідне, що призводить до істотного зниження електричної міцності.

Найбільш поширеними технічними стеклами є силікатні на основі SiO_2 . Стекла підрозділяються на 1) лужні (віконні, пляшкові і тому подібне) що містять оксиди натрію і калію; 2) лужні з високим вмістом оксидів важких металів (PbO , BaO). Стекла з великим вмістом PbO називають флінтами, а з великим змістом BaO - кронами; 3) безлужні - кварцеве скло, що є чистим двоокисом кремнію SiO_2 . Останні два види використовують як

електроізоляційні і оптичні стекла. У них високі значення ε і ρ і малі $tg \delta$. Наприклад, для кварцового скла $\varepsilon = 3,8$; $\rho = 10^{15}$ Ом·м; $\varepsilon = 6 - 8$; $tg \delta = 2 \cdot 10^{-4}$; $E_{np} = 60$ МВ/м.

Оптичне скло застосовується у виготовленні лінз окулярів і медичних приладів. Є сім сортів класу крон і сім сортів флінтів, що дозволяє підібрати стекла з потрібним показником заломлення від 1,47 (легкий крон) і до 1,75 - важкий флінт. При виготовленні окулярів - світлофільтрів для світлового захисту очей зварювальників, металургів та ін. застосовують кольорове скло: забарвлене в синій колір оксидами кобальту і заліза, жовто-зеленого кольору, забарвлене оксидами заліза з різним коефіцієнтом пропускання світлового потоку. Більшість стекол завдяки змісту суміші оксиду заліза сильно поглинають ультрафіолетові промені.

Залежно від призначення розрізняють декілька основних видів електротехнічних стекол : електровакуумні, ізоляторні, конденсаторні, склоемалі, скловолокно.

Електровакуумні стекла використовують для виготовлення балонів і ніжок освітлювальних ламп, різних електронних приладів. Найважливіша вимога до таких стекол - дуже близькі коефіцієнти термічного розширення у тих скла і металу, що спаюються один з одним.

Ізоляторні стекла використовують у виробництві різних ізоляторів: лінійних, у тому числі штирьових і підвісних, станційних - опорних і прохідних, телеграфних, антенних та ін. Електрична місткість скляних ізоляторів, і зокрема підвісних, більше, ніж фарфорових. Ізоляторні стекла широко використовують також як герметизовані введення в деяких типах конденсаторів, терморезисторів, в кремнієвих і германієвих транзисторах та ін.

Конденсаторні стекла служать для виготовлення електричних конденсаторів, які використовуються в імпульсних генераторах і як високовольтні фільтри. Для цих виробів необхідно, щоб у стекол були високі значення E_{np} і ε , а у стекол для височастотних конденсаторів, крім того, ще і малі значення $tg \delta$.

Скляні волокна 20-30 мкм використовують для виготовлення світловодів. Діаметр самого світлопровода досягає 5-6 мм. Світловедуче волокно складається з серцевини і оболонки, матеріал для яких підбирається так, щоб коефіцієнт заломлення світла серцевини був більше коефіцієнта заломлення світла оболонки. Тому для виготовлення серцевини світловедучого волокна використовують стекла типу важких флінтів, баритових флінтів і надважких кронів, а для виготовлення оболонки - скла типу крону або легкого крону. Стекла вказаних типів виготовляють на основі чистого кварцу. Світловий промінь, що падає на вхідний торець волокна, поширюється по ньому уздовж завдяки багатократному повному внутрішньому віддзеркаленню від поверхні розділу серцевина-оболонка і виходить з протилежного торця. Якість світлопроводу (втрати світлової енергії) залежить в першу чергу від міри чистоти початкових матеріалів і стерильності на усіх етапах його виробництва. Так, наприклад, для освітлення використовують дешевші полімерні волокна з поліметилметакрилату, полістиролу та ін.

Ситали - це полікристалічні непрозорі матеріали, отримані шляхом спрямованої кристалізації стекол спеціального складу. Міра кристалічності ситалів може складати 30-95 %, а розмір кристалітів 0,01-2 мкм, усадка при кристалізації досягає 2 %. Назва "ситал" пішло від скорочення слів "силікат" і "кристал". При виготовленні ситалів в скломасу вводять спеціальні добавки, що служать для утворення центрів (зародків) кристалізації. Залежно від природи введеної добавки і наступної технології кристалізації розрізняють термоситали і фотоситали.

Електричні властивості ситалів, як правило, вище, ніж у стекло того ж складу, а в порівнянні з керамікою у ситалів того ж складу вища E_{np} : $\epsilon=5-7$, $\rho = 10^{10}-10^{12}$ Ом·м; $tg \delta = (1 - 80) \cdot 10^{-3}$; $E_{np} = 20-80$ МВ/м, інтервал робочої температури від - 50 до 700 °С.

Ситали використовують як підкладки для тонкоплівкових і гібридних мікросхем, опор для кріплення розрядників.

Керамічні матеріали (фарфор і фаянс) отримують в результаті випалення при високій температурі суміші, приготованої з глини з додаванням кварцу (піску) і польового шпату. Процес виробництва керамічних виробів проходить в три основні етапи: 1) приготування керамічної маси шляхом очищення від домішок її складових компонентів, ретельного їх подрібнення і перемішування з водою в однорідну масу; 2) формування виробу заданої конфігурації і розмірів методом пресування, витискування або литва; 3) сушка, випалення.

Керамічні матеріали можуть бути дуже різноманітні за властивостями і застосуванням. Фарфорові вироби мають високу стійкість до теплового старіння. Фарфор має високу межу міцності при стискуванні (400 - 700 МПа), значно менша межа міцності при розтягуванні (45-70 МПа) і при вигині (80-150 МПа), підвищену крихкість при ударах.

Основним представником низькочастотної кераміки є електрофарфор, який широко застосовується для виготовлення ізоляторів. На відміну від інших видів кераміки електрофарфор має нижчі електричні і механічні властивості. Переваги полягають в можливості виготовляти вироби складної конфігурації, використовуючи прості технологічні процеси і малодефіцитну сировину.

Особливо щільну структуру має полікор (Al_2O_3) і на відміну від звичайної (непрозорої) корундової кераміки прозорий, тому його застосовують для виготовлення колб деяких спеціальних електричних джерел світла. Він має ρ на порядок вище, ніж непрозора глиноземиста кераміка.

Керамічні діелектрики характеризуються високим питомим опором ($\rho \approx 10^{14}$ Ом·м) і малим тангенсом кута діелектричних втрат ($tg \delta = 10^{-4} - 10^{-3}$) навіть при підвищених температурах (до 1000 °С). Значення $\epsilon = 6 - 10$. У виробництві конденсаторів застосовують керамічні матеріали - сегнетоелектрики з високою ϵ (до 10 000 і більш).

До природних мінеральних неорганічних діелектриків відносяться слюда і азбест. Слюда має високі електроізоляційні властивості, нагрівостійкість, механічну міцність, гнучкість. У тонких шарах багато видів слюди прозорі.

Слюда зустрічається у вигляді кристалів, які легко розщепляються на тонкі пластинки по паралельних один одному площинам. По хімічному складу слюда - водний алюмосилікат.

Фактичний склад природної слюди багато складніше із-за присутності в них домішок.

Робоча температура слюди (500-900) °С обмежується виділенням води, що входить до її складу, що пов'язано з втратою прозорості, збільшенням товщини ("спученням") і руйнуванням кристалічної структури; зневоднена слюда плавиться при температурі 1250 - 1300°С. Значення ϵ слюди складає 6 - 8; $\operatorname{tg} \delta \sim 10^{-4}$; $\rho = 10^{11} - 10^{14}$ Ом·м.

4.8. Активні діелектрики

а) Класифікація активних діелектриків

Активними називають діелектрики, властивостями яких можна управляти за допомогою зовнішніх енергетичних дій і використовувати ці дії для створення функціональних елементів електроніки. Активні діелектрики дозволяють здійснити генерацію, посилення, модуляцію електричних і оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації. У міру нарощування складності електронної апаратури і переходу до функціональної електроніки роль і значення активних матеріалів при рішенні найважливіших наукових і технічних завдань безперервно зростають.

До активних діелектриків відносять сегнето-, п'єзо- і пиро-електрики, електрети, матеріали квантової електроніки, рідкі кристали, електро-, магніто- і акустооптичні матеріали, діелектричні кристали з нелінійними оптичними властивостями та ін.

Властивості активних діелектриків можуть мати не лише тверді, але також рідкі і навіть газоподібні речовини (наприклад, активне середовище газових лазерів). По хімічному складу це можуть бути органічні і неорганічні матеріали. По будові і властивостям їх можна підрозділити на кристалічні і аморфні, полярні і неполярні діелектрики. Ряд матеріалів проявляє свою активність лише завдяки наявності в них спонтанної або стійкої залишкової поляризації. Проте поляризований початковий стан не є обов'язковою умовою прояву активності матеріалу при зовнішніх діях. Строга класифікація активних діелектриків, яка охоплює багато ознак цих матеріалів, виявляється дуже скрутною. До того ж різкої межі між активними і пасивними діелектриками не існує. Один і той же матеріал в різних умовах його експлуатації може виконувати або пасивні функції ізолятора або конденсатора, або активні функції елемента, що управляє або перетворює.

Залежно від технічного призначення істотно різні і вимоги до матеріалів. Так, одна з головних вимог, що пред'являються до пасивних діелектриків, полягає в збереженні стабільності властивостей при зовнішніх діях. В той же час вимоги до активного матеріалу абсолютно протилежні: чим сильніше змінюються його властивості при зовнішніх впливах, тим краще може виконувати активний елемент функції управління енергією або перетворення інформації, що поступає.

В більшості випадків активні діелектрики класифікують по роду фізичних ефектів, які можна використовувати для управління властивостями матеріалів. Проте така класифікація, хоча і є цілком логічною і обґрунтованою, все ж не дозволяє чітко відокремити одну групу матеріалів від іншої.

б) Сегнетоелектрики

Сегнетоелектриками називають речовини, що мають спонтанну поляризацію, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля.

У відсутність зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики, як правило, мають доменну структуру. Домени є макроскопічними областями, що мають спонтанну поляризацію, яка виникає під впливом внутрішніх процесів в діелектрику. Напрями електричних моментів у різних доменів різні. Тому сумарна поляризованість зразка в цілому може дорівнювати нулю. В принципі, якщо кристал має малі розміри, то він може складатися усього лише з одного домена. Проте великі зразки завжди розбиваються на безліч доменів, оскільки однодомений стан енергетично не вигідний. Розбиття на домени зменшує електростатичну енергію сегнетоелектрика.

У монокристалі відносна орієнтація електричних моментів доменів визначається симетрією кристалічної ґратки. Енергетично найбільш вигідною є така структура, при якій забезпечується електрична нейтральність доменних меж, тобто проекція вектора поляризації на межу з боку одного домена має бути рівна по довжині і протилежна по напрямку проекції вектора поляризації з боку сусіднього домена.

Зовнішнє електричне поле змінює напрями електричних моментів доменів, що створює ефект дуже сильної поляризації. Цим пояснюються властиві сегнетоелектрикам надвисокі значення діелектричної проникності (до сотень тисяч). Доменна поляризація пов'язана з процесами зародження і зростання нових доменів за рахунок зміщення доменних меж, які у результаті викликають переорієнтацію вектора спонтанної поляризованості у напрямі зовнішнього електричного поля.

Якщо в поляризованому до насичення зразку зменшити напруженість поля до нуля, то індукція в нуль не звернеться, а набуде деякого залишкового значення. При дії полем протилежної полярності індукція швидко зменшується і при деякій напруженості поля змінює свій напрям. Подальше збільшення напруженості поля знову переводить зразок в стан технічного насичення. Звідси витікає, що переполаризація сегнетоелектрика в змінних полях супроводжується діелектричним гістерезисом. Напруженість поля, при якій індукція проходить через нуль, називається коерцитивною силою.

Діелектричний гістерезис обумовлений безповоротним зміщенням доменних меж під дією поля і свідчить про додатковий механізм діелектричних втрат, пов'язаних з витратами енергії на орієнтацію доменів. Площа гістерезисної петлі пропорційна енергії, що розсіюється в діелектрику за один період. Нелінійність поляризації по відношенню до поля і наявність гістерезису обумовлюють залежність діелектричної проникності і ємності

сегнетоелектричного конденсатора від режиму роботи. Для характеристики властивостей матеріалу в різних умовах роботи нелінійного елемента використовують поняття статичної, реверсивної, ефективної і іншої діелектричної проникненості.

Специфічні властивості сегнетоелектриків проявляються лише в певному діапазоні температур. В процесі нагрівання вище деякої температури відбувається розпад доменної структури і сегнетоелектрик переходить в параелектричний стан. Температура T_c такого фазового переходу дістала назву сегнетоелектричної точки Кюрі. У точці Кюрі спонтанна поляризованість зникає, а діелектрична проникненість досягає свого максимального значення.

Нині відомі декілька сотень сегнетоелектриків. Групу істотно доповнюють і розширюють тверді розчини на основі різних з'єднань. Таким чином, сегнетоелектрика є досить широко поширеним явищем в діелектриках. При цьому сегнетоелектричні кристали характеризуються різноманітними структурними типами, що свідчить про відмінність молекулярних механізмів виникнення спонтанної поляризації. Температура переходу в спонтанно поляризований стан (точка Кюрі) у різних сегнетоелектриків складає від декількох кельвінів до півтори тисяч кельвінів.

За типом хімічного зв'язку і фізичними властивостями усі сегнетоелектрики прийнято підрозділяти на дві групи: 1) іонні кристали; 2) дипольні кристали.

У з'єднань першої групи характерним структурним елементом кристалічної ґратки є кисневий октаедр, завдяки чому ці матеріали дістали назву сегнетоелектриків киснево-октаедричного типу. До іонних сегнетоелектриків відносяться титанат барію (BaTiO_3), титанат свинцю (PbTiO_3), та ін.

Уперше були виявлені особливості в поведінці діелектриків саме в кристалах сегнетової солі, обумовлені спонтанною поляризацією. Звідси сталася і назва усієї групи матеріалів із специфічними властивостями - сегнетоелектрики.

Переважає більшість сегнетоелектриків першої групи мають значно вищу температуру Кюрі і більше значення спонтанної поляризованості, ніж сегнетоелектрики другої групи. У значній частині дипольних сегнетоелектриків точка Кюрі лежить набагато нижче за кімнатну температуру.

в) П'єзоелектрики

До п'єзоелектриків відносять діелектрики, які мають сильно виражений п'єзоелектричний ефект. Прямим п'єзоелектричним ефектом називають явище поляризації діелектрика під дією механічної напруги. Це явище було відкрито братами Кюрі в 1880 р.. Електричний заряд що виникає на кожній з поверхонь діелектрика змінюється за лінійним законом залежно від механічних зусиль:

$$Q = kF; \quad Q/S = kF/S, \text{ або } q_s = P = k\sigma, \quad (8.1)$$

де Q - заряд; k - п'єзомодуль; F - сила; S - площа; q_s - заряд, який припадає на одиницю площі; P - поляризованість; σ - механічна напруга в перерізі діелектрика.

Зворотнім п'єзоелектричним ефектом називають явище при якому під дією електричного поля виникає механічна деформація діелектрика. Деформація п'єзоелектрика залежить від напрямку електричного поля і міняє знак при зміні напрямку останнього. Розрізняють також подовжній і поперечний п'єзоелектричні ефекти. Під першим розуміють такий ефект, коли виникнення зарядів на протилежних гранях пластинки визначають в тому ж напрямі, в якому були докладені механічні зусилля, а при зворотному п'єзоелектричному ефекті деформацію вимірюють у напрямі прикладеного електричного поля. При поперечному п'єзоелектричному ефекті виникаючі заряди або деформації вимірюють в напрямі, перпендикулярному напрямку механічних зусиль або електричного поля відповідно.

П'єзоефект спостерігається лише в речовинах з гетерополярним хімічним зв'язком, тобто п'єзоелектриками можуть бути або іонні, або сильнополярні діелектрики. Другою необхідною умовою існування п'єзоефекту є відсутність центру симетрії в структурі діелектрика. Інакше деформація викликає симетричне зміщення позитивних і негативних зарядів, і електричний момент не виникає. П'єзоелектриками можуть бути лише речовини з високим питомим опором. У середовищах, що проводять, п'єзоелектрична поляризація швидко компенсується вільними носіями заряду. Оскільки будь-який діелектрик має деякий струм витоку, усі застосування п'єзоефекту пов'язані із змінними процесами.

Відома більше тисячі речовин, що мають п'єзоелектричні властивості, у тому числі усі сегнетоелектрики. Проте практичне застосування знаходить обмежений круг матеріалів. Серед них одне з важливих місць займає монокристалічний кварц. Це одна з модифікацій двоокису кремнію.

Великі природні прозорі кристали кварцу дістали назву гірського кришталю. Зазвичай природні кристали мають форму шестигранної призми, що відбиває симетрію внутрішньої будови.

Плоскопаралельна полірована кварцева пластинка з електродами і утримувачем є п'єзоелектричним резонатором, тобто є коливальним контуром з певною резонансною частотою коливань. Остання залежить від товщини пластини і напрямку кристалографічного зрізу. Перевагами кварцевих резонаторів є малий $tg \delta$ і висока механічна добротність (тобто дуже слабкі механічні втрати). У кращих кристалах кварцу механічна добротність може складати 10^6 - 10^7 . Кварцовий п'єзоелемент, поставлений у вхідний ланцюг електричного генератора, нав'язує йому власну резонансну частоту.

Завдяки високій добротності кварцеві резонатори використовуються як фільтри з високою виборчою здатністю, а також для стабілізації і еталонування частоти генераторів (в станціях радіолокації, в електронному годиннику і тому подібне).

Зважаючи на обмежені запаси природного кварцу основні потреби п'єзотехники задовольняються штучно вирощуваними кристалами. Їх

отримують гідротермальним методом. Кристалізація походить з воднолужних розчинів в сталевих автоклавах великої місткості при температурі 350-400°C і тисках близько 10^8 Па. Із-за малої розчинності кремнезему у водних розчинах тривалість одного циклу вирощування складає декілька місяців.

Окрім кварцу в різних п'єзоперетворювачах застосовують кристали сульфату літію, сегнетової солі, дігідрофосфату амонію, а також ніобат і танталат літію. Останні складають значну конкуренцію кварцу, перевершуючи його по добротності в діапазоні високих і надвисоких частот.

Найбільш широке застосування як п'єзоелектричний матеріал знаходить сегнетоелектрична кераміка. У звичайному стані сегнетокераміка не проявляє п'єзоактивності, оскільки є ізотропним середовищем внаслідок хаотичного розташування окремих кристалічних зерен і ділення їх на домени з різним напрямом спонтанної поляризованості. Проте, якщо піддати сегнетокераміку дії сильного електричного поля, то поляризованість доменів отримає переважну орієнтацію в одному напрямі. Після зняття поля зберігається стійка залишкова поляризованість. За своїми властивостями поляризований сегнетокерамічний зразок близький до однодоменого кристала, тобто володіє високою п'єзоактивністю.

Поляризовану сегнетокераміку, призначену для використання в п'єзоелектричних перетворювачах, називають п'єзокерамікою. П'єзокераміка має перед монокристалами ту перевагу, що з неї можна виготовити активний елемент практично будь-якого розміру і будь-якої форми (наприклад, порожнистий циліндр, що є частиною гідролокатора).

Основним матеріалом для виготовлення п'єзокерамічних елементів є цирконат – титанат свинцю (ЦТС). Ця кераміка широко використовується для створення потужних ультразвукових випромінювачів в широкому діапазоні частот для цілей гідроакустики, дефектоскопії, механічної обробки матеріалів. Такі ультразвукові генератори застосовуються також в хімічній промисловості для прискорення різних процесів (емульсифікатори, полімеризатори, стерилізатори і тому подібне) і в напівпровідниковій технології для ефективного відмивання і знежирення напівпровідникових пластин за допомогою ультразвукової ванни. З п'єзокераміки роблять малогабаритні мікрофони, телефони, гучномовці (високочастотні), слухові апарати, детонатори, різні пристрої підпалу в газових системах. П'єзокерамічні елементи можна використовувати як датчики тисків, деформацій, прискорень і вібрацій. Подвійне перетворення енергії (електричної в механічну і навпаки) покладене в основу роботи п'єзорезонансних фільтрів, ліній затримки і п'єзотрансформаторів.

П'єзотрансформатори призначені для отримання високої напруги. Змінне електричне поле, що підводиться до затисків збудника, викликає резонансні механічні коливання по довжині бруска. У свою чергу, механічні коливання, що виникають в генераторній частині, призводять до появи вихідної електричної напруги. Трансформатори можуть бути сконструйовані для роботи в діапазоні частот 10-500 кГц.

г) Піроелектрики

Піроелектричним ефектом називають зміну спонтанної поляризованості діелектриків при зміні температури. До піроелектриків відносять діелектрики, які мають сильно виражений піроелектричний ефект.

Якість піроелектричного матеріалу прийнято характеризувати приведеним фізичним параметром

$$R_B = p/(\epsilon c) . \quad (4.12)$$

Де p – піроелектричний коефіцієнт, ϵ - діелектрична проникність; c - питома об'ємна теплоємність.

Чим більше значення R_B , тим більшу різницю потенціалів можна отримати на зразку при одній і тій же потужності, що поглинається.

Піроелектричні властивості мають деякі лінійні діелектрики (наприклад, турмалін, сульфат літію) і усі сегнетоелектричні матеріали. Особливість лінійних піроелектриків полягає в тому, що в них, на відміну від сегнетоелектриків, напрям спонтанної поляризованості не може змінюватися за допомогою зовнішнього електричного поля.

Сегнетоелектрики проявляють піроелектричні властивості тільки в монодоменованому стані, для якого характерна однакова орієнтація спонтанної поляризованості усіх доменів. У полідоменовму зразку сумарна поляризованість дорівнює нулю, і тому піроефект відсутній. Монодоменозація сегнетоелектрика здійснюється шляхом витримки його в постійному електричному полі при температурі дещо нижче за точку Кюрі. Створення і закріплення монодоменованого стану в сегнетоелектричних кристалах є однією з найважливіших проблем при використанні їх як піроелектриків.

Температурна зміна спонтанної поляризованості обумовлена двома основними причинами. З одного боку, підвищення температури порушує впорядкованість в розташуванні елементарних дипольних моментів (первинний або істинний піроефект), а з іншого боку, нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрика і п'єзоелектричну поляризацію, обумовлену деформацією.

Значний піроефект в сегнетоелектриках використовується для створення теплових датчиків і приймачів променистої енергії.

Максимальні значення піроелектричних коефіцієнтів мають сегнетоелектрики з точкою Кюрі, близькою до кімнатної температури. До їх числа відносяться кристали ніобату барію-стронцію ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), у яких $p = (4-28)10^{-4}$ Кл/м²·К. Найбільш високе значення R_B ($8,5-10^{-12}$ м/В) мають кристали тригліцинсульфату. Завдяки хорошему поєднанню властивостей, а також порівняльній простоті технології отримання великих кристалів цей матеріал широко використовується в низькочастотних детекторах випромінювання. Деяка незручність представляє гігроскопічність, яка обумовлює необхідність його спеціальної герметизації в практичних пристроях.

Підвищеною чутливістю на високих частотах характеризуються кристали LiNbO_3 і LiTaO_3 , що відрізняються стабільністю піроелектричних властивостей. Завдяки високій температурі Кюрі вони не вимагають спеціальних прийомів закріплення монодоменованого стану і можуть стійко працювати до температур близько 500°C.

Піроелектричний ефект проявляється і в поляризованій сегнетокераміці, хоча піроелектричні властивості полікристалічних зразків помітно гірше, ніж у монокристалів. Для виготовлення фотоприймачів можна використовувати усі види пьезокераміки, проте найбільш відповідним матеріалом для цих цілей є кераміка ЦТСЛ. Введення добавки окислу лантану дозволяє наблизити температуру Кюрі до кімнатної і набути вищих значень піроелектричних коефіцієнтів.

д) Рідкі кристали

Рідкими кристалами називають такі речовини, які знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропною рідиною і твердим кристалічним тілом. З одного боку, вони мають плинність, здатність знаходитися в каплевидному стані, а з іншої - для них характерна анізотропія властивостей і, передусім, оптична анізотропія.

Малі величини міжмолекулярних сил, що забезпечують впорядковану структуру рідкого кристала, є принциповою основою сильної залежності властивостей від зовнішніх чинників (температури, тиску, електричного поля та ін.). Ця залежність, у свою чергу, відкриває багаті можливості при розробці індикаторних пристроїв різного призначення. Рідкі кристали були відкриті в 1888 р. австрійським ботаніком Ф. Рейнитцером. Проте широке практичне застосування ці речовини знайшли відносно нещодавно. Специфіка рідких кристалів полягає в обмеженому температурному інтервалі існування мезофазы (рідкокристалічного стану). Рідкокристалічний стан утворюють в основному органічні сполуки з подовженою паличкоподібною формою молекул. Значну частину рідких кристалів складають з'єднання ароматичного ряду, тобто з'єднання, молекули яких містять бензоліві кільця.

Нині відомі більше 3000 органічних сполук, здатних існувати в мезоморфному стані. Серед них є і такі речовини, у яких температурний інтервал існування мезофазы включає кімнатну температуру.

За ознакою загальної симетрії усі рідкі кристали підрозділяються на три види: смектичні, нематичні і холестеричні.

Смектична фаза характеризується шаруватою будовою (мал. 4.5, а). Центри тяжіння подовжених молекул знаходяться в площинах, рівновіддалених один від одного. У кожному шарі молекули орієнтовані паралельно за рахунок пружної дисперсійної взаємодії. Плинність забезпечується лише взаємним ковзанням шарів, тому в'язкість середовища досить велика. Із-за високої в'язкості смектичні рідкі кристали не отримали широкого застосування в техніці.

У нематичній фазі довгі осі молекул орієнтовані уздовж одного загального напрямку, який називають нематичним директором. Проте центри тяжіння молекул розташовані безладно, так що виникає симетрія нижчого порядку, ніж у смектичних кристалів (рис. 4.5,6). При такій будові речовини можливе взаємне ковзання молекул уздовж нематичного директора.

Холестерична фаза на молекулярному рівні схожа на нематичну. Проте уся її структура додатково закручена навколо осі витта, яка перпендикулярна

молекулярним осям. В результаті виходить шарувата гвинтова структура з кроком спіралі близько 300 нм (мал. 4.5, в). Така фаза поводиться по відношенню до випромінювання, що падає, подібно до інтерференційного фільтру, тобто світлові промені здійснюють селективні віддзеркалення. Явище багато в чому аналогічно дифракції рентгенівських променів на кристалічних решітках твердих тіл.

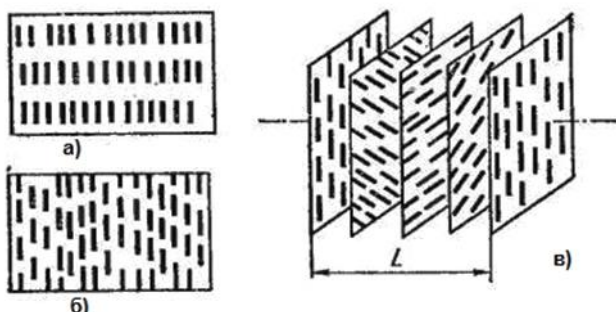


Рис. 4.5. Схематичне зображення будови рідких кристалів :
а - смектичні; б - нематичні; в - холестеричні

Якщо плоский шар холестеричного рідкого кристалу освітлювати білим світлом, то у відбитому світлі він здаватиметься забарвленим, причому забарвлення може змінюватися залежно від кута спостереження.

Крок гвинтової спіралі сильно залежить від зовнішніх дій. При зміні температури змінюється відстань між молекулярними шарами, відповідно змінюється довжина хвилі максимального розсіяння при заданому вуглі спостереження. В результаті виходить колірний термометр, який знайшов різні застосування. Зміна кольору текстури при зміні температури називають термохромним ефектом. Колірні термоіндикатори з успіхом застосовуються для цілей технічної і медичної діагностики. Вони дозволяють дуже просто отримати картину теплового поля у вигляді колірної діаграми.

Для управління світловим променем і для візуального відображення інформації найбільший практичний інтерес представляють електрооптичні ефекти в нематичних рідких кристалах. Як і в сегнетоелектриках, увесь об'єм нематичного рідкого кристала розбивається на невеликі області - домени, що розрізняються напрямом переважної орієнтації, внаслідок чого виникає оптична неоднорідність середовища і спостерігається сильне розсіяння світла. Такий рідкий кристал у відбитому і світлі, що проходить, представляється каламутним. Для практичного використання вимагаються тонкі однорідно орієнтовані шари. При цьому розрізняють гомогенну (горизонтальну) і гомеотропну (вертикальну) орієнтації молекул відносно підкладок, які виготовляють із скла. Необхідна орієнтація досягається спеціальною обробкою поверхні скляних підкладок (травлення, натирання, скрайбування, осадження органічних і неорганічних покриттів та ін.) або вступом поверхнево-активних речовин в мезофазу.

За електричними властивостями нематичні рідкі кристали відносяться до групи полярних діелектриків з невисоким питомим опором ($\rho = 10^6 - 10^{10}$ Ом·м),

значення якого можна легко регулювати розчиненням дисоціюючих іонних з'єднань. Важливими характеристиками нематичних рідких кристалів є оптична і діелектрична анізотропія. Мірою оптичної анізотропії служить різниця $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ (де n_{\parallel} і n_{\perp} - показники заломлення для світлової хвилі, електричний вектор якої або паралельний, або перпендикулярний напрямку переважної орієнтації молекул (відповідно, незвичайний і звичайний промінь)).

При створенні пристроїв відображення інформації на рідких кристалах найбільш широке застосування знаходять ефект динамічного розсіяння світла і польовий "твіст" - ефект (розкручування нематичної фази).

Динамічне розсіяння світла спостерігається в рідких кристалах з негативною діелектричною анізотропією і невисоким питомим опором (порядку 10^6 Ом·м). Початковому стану відповідає гомеотропна орієнтація молекул мезофази. Завдяки внутрішній впорядкованості середовище прозоре для світла, що падає. Під дією зовнішньої напруги відбувається поворот диполів (їх електричний момент перпендикулярний довгим осям молекул) і орієнтація змінюється на гомогенну. Одночасно сильне електричне поле ініціює потік іонів, який порушує впорядковане статичне розташування молекул. При вирівнюванні молекулярних осей по напрямку руху іонів виникають турбулентності в мезофазі, які призводять до локальних змін показника заломлення, тобто виникають розсіюючі світло центри. Зовні це проявляється як помутніння середовища. Інтенсивність розсіяння світла, а відповідно і контрастність оптичного відгуку, посилюються із збільшенням управляючої напруги. Геометрія висвічуваного знаку задається формою електроду. При відключенні поля середовище повертається в початковий прозорий стан.

Для отримання кольорових зображень в рідкі кристали вводять молекули барвника, які також мають подовжену паличкообразну форму, і орієнтуються паралельно молекулам мезофази за рахунок пружної дисперсійної взаємодії. Спектр поглинання таких молекул є функцією їх орієнтації відносно напрямку поляризації світла, що падає. Поглинання максимальне, якщо довгі осі молекул паралельні коливанням електричного вектора світлової хвилі. Зовнішнє поле змінює статичну орієнтацію молекул, відповідно змінюється спектр поглинання лінійно поляризованого світла і обумовлений їм колірний контраст електрооптичного осередку.

Рідкі кристали, використовувані в індикаторних пристроях, зазвичай є сумішшю двох або декількох з'єднань. У змішаних системах вдається отримати ширший температурний інтервал існування мезофази.

Сфера застосування нематичних рідких кристалів доки в основному обмежується індикаторними пристроями. До таких пристроїв відносяться дисплеї, великоформатні табло, цифрові індикатори для мікрокомп'ютерів, циферблати електронного годинника і цифрових вимірювальних приладів. Основними перевагами таких індикаторів є: а) хороший контраст при яскравому освітленні; б) низька споживана потужність; в) сумісність з інтегральними схемами по робочих параметрах і конструктивному виконанні; г) порівняльна простота виготовлення і низька вартість. В рідких кристалах для індикації використовується навколишнє світло, завдяки чому їх споживана

потужність значно менша, ніж в інших індикаторних пристроях і складає 10^{-4} - 10^{-6} Вт/см². Це на декілька порядків нижче, ніж у світлодіодах, порошкових і плівкових електролюмінофорах, а також в газорозрядних індикаторах. Принциповими недоліками пристроїв на рідких кристалах є невисока швидкодія, а також схильність до процесів електро- і фотохімічного старіння.

Розділ 5. Магнітні матеріали

5.1. Загальні поняття про магнетизм

По характеру взаємодії з магнітним полем матеріали прийнято ділити на слабо взаємодіючі і сильно взаємодіючі матеріали. Мірою взаємодії матеріалів з магнітним полем є магнітна індукція (B), тобто середня напруженість магнітного поля усередині матеріалу при знаходженні в зовнішньому магнітному полі напруженістю H . Магнітна індукція є суперпозицією напруженості зовнішнього магнітного поля і намагніченості :

$$B = \mu_0(H + M), \quad (5.1)$$

де M - намагніченість матеріалу, тобто відношення векторної суми елементарних магнітних моментів до об'єму матеріалу, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнітна стала.

У речовинах, які слабо взаємодіють з полем намагніченість невелика $B \approx H$. До таких речовин відносяться діамагнетики і парамагнетики. У діамагнетиках індукція нижча за напруженість зовнішнього поля, а в парамагнетиках індукція вища за напруженість зовнішнього поля. У речовин, що сильно взаємодіють з полем намагніченість велика. До таких речовин відносяться феромагнетики, антиферимагнетики (ферити), супермагнетики, спінові стекла.

5.2. Класифікація магнітних матеріалів

По реакції на зовнішнє магнітне поле і характеру внутрішнього магнітного впорядкування усі речовини в природі можна поділити на п'ять груп: діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, антиферомагнетики і феримагнетики. Перерахованим видам магнетиків відповідають п'ять різних типів магнітного стану речовини: діамагнетизм, парамагнетизм, феромагнетизм, антиферомагнетизм і феримагнетизм.

До діамагнетиків відносять речовини, у яких магнітна сприйнятливість негативна і не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля.

Діамагнетизм обумовлений невеликою зміною кутової швидкості орбітального обертання електронів при внесенні атома до магнітного поля. Діамагнітний ефект є проявом закону електромагнітної індукції на атомному рівні. Електронну орбіту можна розглядати як замкнутий контур, що не має активного опору. Під дією зовнішнього поля в контурі змінюється сила струму і виникає додатковий магнітний момент. Згідно із законом Ленца, цей момент спрямований назустріч зовнішньому полю. Діамагнітний ефект є

універсальним, властивим усім речовинам. Проте в більшості випадків він маскується сильнішими магнітними ефектами. Діамагнетизм електронних оболонок виступає на перший план, коли власний магнітний момент атомів дорівнює нулю.

До діамагнетиків відносяться інертні гази, водень, азот, багато рідин (вода, нафта і її похідні), ряд металів (мідь, срібло, золото, цинк, ртуть, галій та ін.), більшість напівпровідників (кремній, германій та ін.) і органічних сполук, лужно-галоїдні кристали, неорганічні стекла та ін. Діамагнетиками є усі речовини з ковалентним хімічним зв'язком і речовини в надпровідному стані.

Чисельне значення магнітної сприйнятливості діамагнетиків складає 10^{-6} - 10^{-7} . Оскільки діамагнетики намагнічуються проти напрямку поля, для них виконується нерівність $\mu < 1$. Проте відносна магнітна проникність дуже мало відрізняється від одиниці (за винятком надпровідників). Магнітна сприйнятливість діамагнетиків дуже слабо змінюється з температурою. Це пояснюється тим, що діамагнітний ефект обумовлений внутрішньоатомними процесами, на які тепловий рух часток не чинить впливу. Зовнішнім проявом діамагнетизму є виштовхування діамагнетиків з неоднорідного магнітного поля.

До парамагнетиків відносять речовини з позитивною магнітною сприйнятливістю, не залежною від напруженості зовнішнього магнітного поля. У парамагнетиках атоми мають елементарний магнітний момент навіть у відсутність зовнішнього поля, проте із-за теплового руху ці магнітні моменти розподілені хаотично так, що намагніченість речовини в цілому дорівнює нулю. Зовнішнє магнітне поле викликає переважну орієнтацію магнітних моментів атомів в одному напрямі. Теплова енергія протидіє створенню магнітної впорядкованості. Тому парамагнітна сприйнятливість сильно залежить від температури.

При кімнатній температурі магнітна сприйнятливість парамагнетиків рівна 10^{-3} - 10^{-6} . Тому їх магнітна проникність трохи відрізняється від одиниці. Завдяки позитивній намагніченості парамагнетики, поміщені в неоднорідне магнітне поле, втягуються в нього. У дуже сильних полях і при низьких температурах в парамагнетиках може наставати стан магнітного насичення, при якому усі елементарні магнітні моменти орієнтуються паралельно H .

До парамагнетиків належать кисень, окисел азоту, лужні і лужноземельні метали, деякі перехідні метали, солі заліза, кобальту, нікелю і рідкоземельних елементів. Парамагнітний ефект по фізичній природі багато в чому аналогічний дипольно-релаксаційній поляризації діелектриків.

До феромагнетиків відносять речовини з великою позитивною магнітною сприйнятливістю (до 10^6), яка сильно залежить від напруженості магнітного поля і температури. Феромагнетикам властива внутрішня магнітна впорядкованість, що виражається в існуванні макроскопічних областей з паралельно орієнтованими магнітними моментами атомів. Найважливіша особливість феромагнетиків полягає в їх здатності намагнічуватися до насичення у відносно слабких магнітних полях.

Антиферомагнетиками є речовини, в яких нижче за деяку температуру спонтанно виникає антипаралельна орієнтація елементарних магнітних моментів однакових атомів або іонів кристалічної ґратки. Для антиферомагнетиків характерна невелика позитивна магнітна сприйнятливність ($k_m = 10^{-3} - 10^{-5}$), яка сильно залежить від температури. При нагріванні антиферомагнетик здійснює фазовий перехід в парамагнітний стан. Температура такого переходу, при якій зникає магнітна впорядкованість, дістала назву точки Нееля (чи антиферомагнітної точки Кюрі). Антиферомагнетизм виявлений у хрому, марганцю і ряду рідкоземельних елементів. Типовими антиферомагнетиками є прості хімічні сполуки на основі металів перехідної групи типу оксидів, галогенідів, сульфідів, карбонатів і тому подібне.

До феримагнетиків відносять речовини, магнітні властивості яких обумовлені некомпенсованим антиферомагнетизмом. Подібно до феромагнетиків вони мають високу магнітну сприйнятливність, яка істотно залежить від напруженості магнітного поля і температури. Разом з цим феримагнетики характеризуються і рядом істотних відмінностей від феромагнітних матеріалів. Властивості феримагнетиків мають деякі впорядковані металеві сплави, але, головним чином, - різні оксидні з'єднання, серед яких найбільший практичний інтерес представляють ферити.

Діа-, пара- і антиферомагнетики можна об'єднати в групу слабомагнітних речовин, тоді як феро- і феримагнетики є сильномагнітними матеріалами.

Усі магнітні матеріали прийнято умовно розділяти на магнітом'які і магнітотверді. Магнітом'якими називають матеріали що легко перемагнічуються під дією зовнішнього магнітного поля. Для таких матеріалів характерні низькі значення коерцитивної сили і високі значення магнітної проникності. Їх використовують для концентрації магнітного поля. В більшості випадків магнітом'які матеріали працюють в змінних магнітних полях, тому для них важливий високий питомий електричний опір. Історично першим магнітом'яким матеріалом було маловуглецеве залізо, що має низьку механічну твердість. Тому такі матеріали дістали назву магнітом'яких.

Магнітотвердими називають матеріали з високою коерцитивною силою і великою залишковою індукцією. Їх застосовують для виготовлення постійних магнітів - джерел постійного магнітного поля. Історично першими магнітотвердими матеріалами були механічно тверді, загартовані вуглецеві сталі. Тому, такі матеріалу дістали назву магнітотвердих.

5.3. Феромагнетики

Згідно з гіпотезою Ампера усередині атомів і молекул течуть молекулярні струми, а отже, є магнітні диполі. По суті справи гіпотеза Ампера блискуче підтвердилася, коли зрозуміли електронну структуру атома. Рух електронів навколо ядер атомів є елементарними струмами, що створюють магнітні моменти. Більш строгий розгляд елементарних магнітних моментів свідчить про те, що у атома є магнітні моменти ядер, орбітальні магнітні моменти електронів і спінові магнітні моменти електронів. Магнітні моменти ядер

атомів нікчемно малі в порівнянні з магнітними моментами електронів, тому їх впливом на магнітні властивості матеріалів можна нехтувати. Орбітальні магнітні моменти електронів також помітно менше спінових магнітних моментів. Тому магнітні властивості матеріалів в основному визначаються спіновими магнітними моментами електронів.

Згідно з правилом Хунда заповнення електронних орбіталей здійснюється так, щоб магнітний і механічний моменти електронів були максимальні. У перехідних металів внутрішні електронні орбіталі (3d або 5f) заповнені не повністю. Тому у атомів таких елементів є значний магнітний момент. Обмінна взаємодія може привести до взаємної орієнтації магнітних моментів сусідніх атомів. Залежно від орієнтації магнітних моментів сусідніх атомів усі речовини ділять на феромагнетики, антиферомагнетики і парамагнетики.

Для того, щоб речовина була феромагнітною потрібне виконання двох умов :

1) До складу матеріалу повинні входити атоми перехідних металів, що мають великі магнітні моменти;

2) Відношення відстані між атомами до радіусу незаповнених електронних оболонок повинне перевищувати 3.

Магнітні моменти сусідніх атомів феромагнетиків орієнтовані паралельно, проте в кристалі досить великої величини усі магнітні моменти не можуть бути орієнтовані паралельно. Інакше навколо кристала з'явиться магнітне поле і енергія системи зросте. Для зниження енергії системи кристал розбивається на домени - області спонтанної намагніченості, причому розбиття здійснюється так, щоб зовнішнє магнітне поле було відсутнє.

На межах доменів енергія атомів підвищена. Отже, для того, щоб енергія матеріалу була мінімальною необхідно, щоб протяжність меж доменів була мінімальною, або розмір доменів був як можна великим.

В той же час, зростанню доменів перешкоджає магнітострикція - деформація кристалічної ґратки під впливом магнітного поля. Обмінна взаємодія між атомами призводить до появи додаткових сил взаємодії і кристалічна ґратка деформується. Зростання домена веде до збільшення напруженості локального поля усередині домена і зростання деформації ґратки. При цьому енергія системи збільшується. Таким чином, протидія магнітної анізотропії і магнітострикції призводить до встановлення оптимального розміру магнітних доменів.

При розміщенні феромагнетика в зовнішнє магнітне поле вектори намагніченості деяких доменів виявляються такими, що співпали або близькі до збігу з вектором напруженості зовнішнього магнітного поля. Енергія таких доменів буде мінімальною, тоді як енергія усіх інших доменів підвищиться. Залежність індукції від напруженості зовнішнього магнітного поля прийнято називати кривою намагнічення (рис. 5.1).

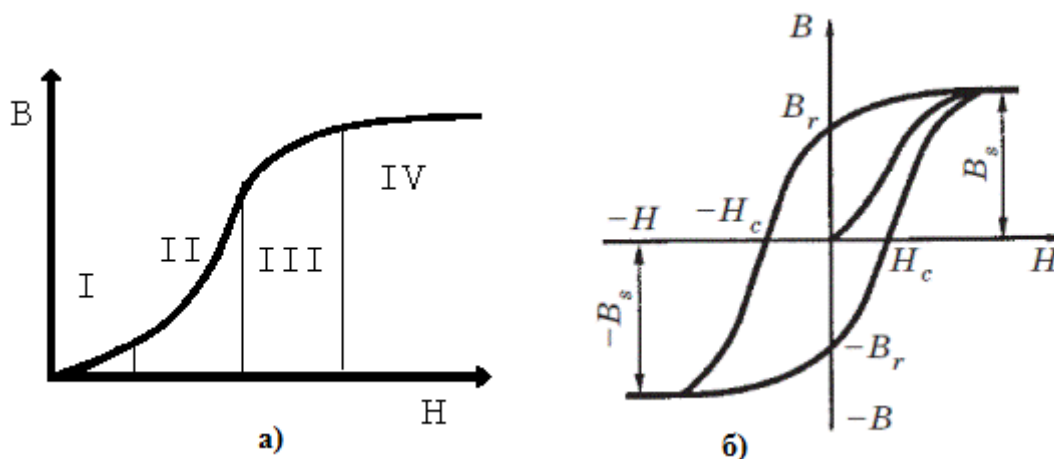


Рис. 5.1. Крива намагнічення а) і петля гістерезису б).

На початковій ділянці кривої намагнічення збільшення напруженості зовнішнього поля веде до незначного зростання індукції, причому при відключенні зовнішнього поля індукція знижується до нуля. Цю ділянку прийнято називати ділянкою зворотного намагнічення або областю Релея (I) (рис. 5.1. а). На другій ділянці незначна зміна напруженості зовнішнього поля веде до помітних змін індукції. Цю ділянку прийнято називати ділянкою різкого зростання індукції або областю стрибків Баркгаузена (II). На третій ділянці кривої намагнічення залежність індукції від напруженості зовнішнього поля знову слабшає. Цю ділянку називають ділянкою уповільненого намагнічення або областю намагнічення за рахунок процесів обертання (III). На четвертій ділянці індукція росте пропорційно напруженості магнітного поля. Цю ділянку називають ділянкою насичення або областю парапроцеса (IV).

При попаданні феромагнетика в зовнішнє магнітне поле починається зростання сприятливо орієнтованих доменів, тобто їх межі зміщуються. Проте структурні неоднорідності матеріалу перешкоджають зміщенню меж доменів (тобто є точками закріплення меж доменів) і межі згинаються під дією зовнішнього поля.

Вигин меж енергетично не вигідний, оскільки призводить до збільшення їх поверхні, тому при відключенні зовнішнього поля межі знову випрямляються і намагніченість зникає. Таким чином, при малих значеннях напруженості зовнішнього поля реалізується ділянка зворотного намагнічення або область Релея. При подальшому збільшенні напруженості зовнішнього поля вигин меж стає настільки великим, що енергія зігнутих меж співпадає з енергією меж що відірвалися від точок закріплення. Подальший вигин меж стає енергетично невигідним, межі відриваються від точок закріплення і скачками переміщуються до наступного ряду точок закріплення. При цьому спостерігається ділянка різкого зростання індукції або область стрибків Баркгаузена.

Після того, як зміщення меж доменів приведе до того, що сприятливо орієнтовані домени заповнять увесь об'єм кристала, і починається зростання намагніченості за рахунок повороту магнітних моментів атомів з напрямку

легкого намагнічення в напрямі важкого намагнічення. Оскільки поворот магнітних моментів енергетично не вигідний, то для його здійснення вимагається висока напруженість зовнішнього поля. Таким чином, реалізується ділянка уповільненого намагнічення або область намагнічення за рахунок процесів обертання. Коли усі магнітні моменти атомів будуть спрямовані по зовнішньому полю, приросту намагніченості не буде, а зростання індукції відбувається за рахунок зростання напруженості магнітного поля як в парамагнетиках. Спостерігається ділянка насичення або область парапроцесу.

Якщо після намагнічення феромагнетика до насичення відключити зовнішнє магнітне поле намагніченість феромагнетика повністю не знімається і зберігається залишкова індукція B_r (рис.5,б). Це викликано тим, що дефекти структури, що перешкоджають переміщенню меж доменів при намагніченні, перешкоджають зворотному зміщенню меж доменів при розмагнічуванні. Для того, щоб зняти залишкову індукцію необхідно прикласти поле зворотної полярності. При деякому значенні напруженості поля, яку називають коерцитивною силою H_c , індукція зникне. Подальше збільшення напруженості поля у зворотному напрямі приведе до намагнічення феромагнетика. Природно, що знак вектора магнітної індукції при цьому поміняється. Відключення зовнішнього магнітного поля знову приведе до появи залишкової індукції, для зняття якої необхідно прикласти коерцитивну силу. Таким чином, при знаходженні феромагнетика в змінному магнітному полі з'являється петля гістерезису (рис. 5.1.б). Чим більше в матеріалі дефектів структури, меж зерен, що утрудняють зміщення, тим вище значення коерцитивної сили і ширше петля гістерезису.

5.4. Магнітом'які матеріали

Поширеними магнітом'якими матеріалами є залізо і його сплави з кремнієм. Вони застосовуються для роботи магнітопроводами в постійних і низькочастотних полях. Найбільш дешевим матеріалом є технічно чисте залізо з сумарним змістом домішок до 0,1%. Завдяки порівняно низькому питомому електричному опору ($0,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$) технічно чисте залізо використовується в основному для магнітопроводів постійного магнітного потоку. Істотним недоліком технічно чистого заліза являється його старіння, тобто підвищення коерцитивної сили з часом за рахунок виділення тонко дисперсних часток карбідів і нітриду.

Очищення заліза від домішок призводить до зростання магнітної проникності і зниження коерцитивної сили. Ці переваги особливо яскраво проявляються в слабких полях, тобто в полях використовуваних в радіоелектроніці і вимірювальних пристроях. В залежності від технології очищення заліза розрізняють електролітичне, відновлене і карбонільне залізо. Оскільки очищення істотно збільшує вартість матеріалу, його застосування украй обмежене. Найбільше застосування отримало карбонільне залізо. Це пов'язано з тим, що при розкладанні пентакарбонілу заліза виходить металевий порошок. Змішавши цей порошок з яким-небудь лаком можна отримати

матеріал, що поєднує високий питомий електричний опір з високою магнітною проникністю.

Низький електричний опір заліза призводить до того, що в змінних полях виникають великі втрати на вихрові струми і знижується магнітна проникненість. При легуванні заліза кремнієм питомий електричний опір істотно зростає. Так у сплаві що містить 5% кремнію, питомий електричний опір досягає 0,7 мкОм·м, тобто збільшується більш ніж в 7 разів в порівнянні з чистим залізом. Крім того, присутність кремнію в залізі знижує магнітну анізотропію і магнітострикцію. Важливо відмітити, що взаємодія кремнію з дислокаціями призводить до зниження рухливості останніх, тому знижується пластичність сплавів. У зв'язку з цим промислові сплави заліза з кремнієм - електротехнічні сталі містять не більше 5% Si.

Оскільки у електротехнічних сталей зберігається магнітна анізотропія, то для поліпшення магнітних властивостей застосовують текстуровану сталь, тобто сталь, у якої деякі кристалографічні напрями в сусідніх зернах співпадають. Для отримання сталі з високою магнітною проникністю і малими втратами потрібний збіг напрямів типу [111]. Для того, щоб отримати магнітну текстуру застосовують холодне плющення з великими обтисканнями і наступний відпал при температурі 900-1000°C.

Для матеріалів, що працюють в слабких полях, надзвичайне значення має високе значення початкової магнітної проникненості. Інакше кажучи, для таких матеріалів важлива велика рухливість меж доменів в умовах малої напруженості зовнішнього магнітного поля. Отже, такі матеріали мають бути однофазними і мати малу магнітну анізотропію і магнітострикцію. Для досягнення максимальної магнітної проникненості використовують сильно леговані сплави. Прикладом можуть служити альсифер і пермалой.

Альсифер - сплав системи Fe - Si - Al, що містить близько 9,5% кремнію і 5,5% алюмінію. При цьому складі магнітна анізотропія мінімальна і сплав має дуже високу магнітну проникненість. Сплав відрізняється досить високим питомим електричним опором ($\rho=0,81$ мкОм·м), що знижує втрати на вихрові струми. В той же час, сплав непластичний і твердий. Деталі з нього виготовляють методом порошкової металургії, а остаточна обробка деталей можлива тільки анодно-механічним і електроіскровим способами, а також шліфовкою. Складність обробки підвищує вартість виробів, проте, оскільки сплав не містить дорогих компонентів його широко застосовують для виготовлення магнітних екранів і магнітопроводів.

Сплав заліза і нікелю називають пермалоєм. При цьому розрізняють низьконікелевий пермалой і високонікелевий пермалой. Низьконікелевий пермалой містить 45-65% Ni, високонікелевий пермалой - 76-80% Ni. Для низьконікелевих пермалоїв характерні вищий питомий електроопір і підвищена індукція насичення, проте, магнітна проникність низьконікелевого пермалою нижча за магнітну проникність високонікелевого пермалою.

У високочастотних полях різко зростають втрати на вихрові струми. Тому у високочастотних полях використовують матеріали з високим питомим

електричним опором - магнітодіелектрики, феромагнетики з аморфною структурою і ферити.

Магнітодіелектрики отримують, змішуючи порошкоподібні феромагнетики і органічну або неорганічну зв'язку. Як феромагнетик використовують карбонільне залізо, альсифер або молібденовий пермалой, додатково легований сіркою. Сірку в пермалой вводять для надання крихкості. Феромагнетики з аморфною структурою отримують надшвидким охолодженням розплаву, при цьому швидкості охолодження досягають $10^6 - 10^8$ градуса за секунду. При такому швидкому охолодженні кристалічна решітка не устигає формуватися, і матеріал є переохолодженою рідиною. Відсутність кристалічної решітки призводить до повної ізотропії магнітних властивостей, а за відсутності магнітної анізотропії рухливість меж доменів стає високою. Таким чином, матеріали з аморфною структурою є магнітом'якими.

Феритами називають іонні з'єднання типу $MeOFe_2O_3$, які по хімічній природі є солями кислоти $MeFe_2O_4$, де Me - катіон будь-якого двовалентного металу, або два катіони одновалентного металу. Більшість феритів мають симетричну кубічну кристалічну ґратку. Як магнітом'які матеріали найширше застосовують нікель-цинкові літій-цинкові і марганець-цинкові ферити.

За електричними властивостями ферити відносяться до напівпровідників або до діелектриків, тому втрати на вихрові струми у феритах нікчемно малі. Крім того, вони мають високу діелектричну проникненість, що призводить до зниження швидкості поширення електромагнітних хвиль у феритах. Ця обставина дозволяє виготовляти на базі феритів лінії затримки, магнітні вентиля та ін. Монокристали магнітом'яких феритів застосовуються для виготовлення магнітних голівок запису і відтворення сигналів звукового і відеодіапазону в магнітофонах.

5.5. Магнітотверді матеріали

Магнітотверді матеріали йдуть на виготовлення постійних магнітів, запасена магнітна енергія яких оцінюється як добуток залишкової індукції на величину коерцитивної сили

$$E_{\text{маг}} = H_c B_r \quad . \quad (5.2)$$

Для того, щоб збільшити коерцитивну силу треба утруднити зміщення меж доменів. Для цього необхідно щоб магнітна анізотропія була максимальною, розмір зерен був мінімальним і матеріал повинен містити частки, що перешкоджають руху меж доменів.

Магнітотвердими матеріалами є вуглецеві сталі, гартовані на мартенсит. Таким чином, виходить ідеальна з точки зору магнітотвердих матеріалів структура - дисперсна суміш феромагнітної і не феромагнітної фаз, причому у феромагнітної фази велика магнітна анізотропія. Проте властивості сталей, загартованих на мартенсит далекі від ідеалу, причина полягає в тому, що у загартованих сталей великий об'єм зайнятий не феромагнітною фазою - аустенітом, тому їх намагніченість, а отже, і залишкова індукція, невеликі.

Іншим недоліком сталей мартенситного класу є їх низька прожарюваність - здатність сприймати загартування на значну глибину, що перешкоджає мартенситному перетворенню в глибинних шарах матеріалу. Для підвищення прожарюваності сталі додатково легують хромом вольфрамом молібденом і кобальтом. Особливо ефективно легування сталей кобальтом, оскільки у атомів кобальту є магнітний момент і за наявності кобальту залишкова індукція зростає.

Магнітотверді матеріали непластичні, оскільки дисперсні частки виділень, що перешкоджають зміщенню меж доменів, утрудняють рух дислокацій. Проте у ряді випадків необхідно мати магнітотвердий матеріал у вигляді стрічок, листів, дроту для виготовлення штампуванням елементів вимірювальних систем, стрілок компасів і бусолей, стрічок магнітного запису і так далі. Такі матеріали повинні мати помітну пластичність.

До магнітотвердих матеріалів, що деформуються, відносяться сплави систем $\text{Cu} - 20\% \text{Ni} - 20\% \text{Fe}$ - куніфе, $\text{Cu} - 20\% \text{Ni} - 20\% \text{Co}$ - куніко, і $\text{Fe} - 52\% \text{Co} - (4-14)\% \text{V}$ - вікалой. У сплавів на мідній основі велика коерцитивна сила виникає після значного обтискання і наступної відпустки при 600°C . Високі магнітні властивості цих матеріалів обумовлені виділенням однодомених часток феромагнітної фази в процесі відпустки пересиченого твердого розчину. Важливо відмітити, що в ході попередньої деформації в матеріалі виникає гостра текстура, тому, частки, що виділяються, є орієнтованими. Сплави системи $\text{Co} - \text{V} - \text{Fe}$ характеризуються високою індукцією (до 1,8 Тл). Їх використовують для виготовлення невеликих магнітів, стрілок компасів і бусолей, магнітного дроту.

З магнітотвердих феритів найбільш відомий барієвий ферит $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ФБ, фероксдюр). На відміну від магнітом'яких феритів він має не кубічну, а гексагональну ґратку з одновісною анізотропією. Висока коерцитивна сила обумовлена малим розміром зерен і сильною кристалографічною анізотропією. Окрім барієвого фериту використовуються хромбарієвий ферит (ХБ) і кобальтовий ферит. Феритні матеріали значно дешевше металевих. В той же час у них істотно нижче питома вага. Висока коерцитивна сила дозволяє виготовляти магніти з малим відношенням довжини до поперечного перерізу.

До недоліків магнітотвердих феритів слід віднести низьку механічну міцність, крихкість, високу чутливість до зміни температури.

Додаток 1.

Таблиця.1. Властивості Ge, Si, GaAs (при 300 К).

Властивості	Ge	Si	GaAs
1	2	3	4
Кількість атомів в 1 см ³	$4,42 \cdot 10^{22}$	$5,0 \cdot 10^{22}$	$2,21 \cdot 10^{22}$
Атомна маса	72,6	28,08	144,63
Поле пробую, В/см	$\sim 10^5$	$\sim 3 \cdot 10^5$	$\sim 4 \cdot 10^5$
Кристалічна структура	Алмаза	Алмаза	Цинкової обманки
Щільність, г/см ³	5,3267	2,328	5,32
Відносна діелектрична проникність	16	11,8	10,9
Ефективна щільність станів в зоні провідності N_c , см ⁻³	$1,04 \cdot 10^{19}$	$2,8 \cdot 10^{19}$	$4,7 \cdot 10^{17}$
Ефективна щільність станів у валентній зоні N_v , см ⁻³	$6,1 \cdot 10^{18}$	$1,02 \cdot 10^{19}$	$7,0 \cdot 10^{18}$
Ефективні маси m^* : електронів дірок	0,22 m_e 0,39 m_e	1,06 m_e 0,56 m_e	0,07 m_e 0,5 m_e
Спорідненість до електрона, еВ	4,0	4,05	4,07
Ширина забороненої зони при 300 К, еВ	0,66	1,11	1,43
Власна концентрація, см ⁻³	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^7$
Постійна грати, нм	0,565748	0,543086	0,56534
Температурний коефіцієнт лінійного розширення $\Delta L/L\Delta T$, °C ⁻¹	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Точка плавлення, °C	937	1420	1238
Час життя неосновних носіїв, с	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-8}

Продовження таблиці 1			
1	2	3	4
Рухливість дрейфова см ² /(В·с) :	3900	1500	8500
електронів μ_n	1900	600	400
дірок μ_p			
Енергія рамановских фононів E_p , eВ	0,037	0,063	0,035
Питома теплота, Дж/(г·°С)	0,31	0,7	0,35
Теплопровідність (при 300 К), Вт/(см·°С)	0,64	1,45	0,46
Коефіцієнт теплової дифузії, см ² /с	0,36	0,9	0,44
Тиск пари, Па	0,133 при 1270°С $1,33 \cdot 10^{-6}$ при 800 °С	0,133 при 1600 °С $1,33 \cdot 10^{-6}$ при 930 °С	$1,01 \cdot 10^5$ при 1050°С $1,01 \cdot 10^{-7}$ при 1220 °С
Робота виходу, eВ	4,4	4,8	4,7

Література

1. Кучерук І.М., Горбачук І.Т.. Загальна фізика. Електрика та магнетизм.- К.: Вища школа. 1990.
1. Василенко І.І., Широков В.В., Василенко Ю.І. Конструкційні та електротехнічні матеріали. Навчальний посібник.- Львів: Магнолія, 2008 – 242 с.
2. Горбачук М.Т.. Електротехнічні матеріали. Навчальний посібник. LAP LAMBERT Academic Publishing. 17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius, 2017. ISBN: 978-620-2-05432-4, 110 с.
3. М.Т.Горбачук, А.П.Кліменко. Фізичні основи прогресивних технологій. /Конспект лекцій/. Київ, ДАЛПУ, 1999, 39с.
4. М.Т.Горбачук, А.П.Кліменко, М.Т.Степашко, Л.М.Ханат. Теоретичні основи прогресивних технологій. /Конспект лекцій/. Київ, ДАЛПУ, 1997, 44с.
5. R.K. Rajput. A Textbook of Electrical Engineering Materials. Firewall Media, 2004, 449p. ISBN 8170084016, 9788170084013

ЗМІСТ

Вступ. Електротехнічні матеріали – сучасний стан, перспективи розвитку	3
Розділ 1. Загальні відомості про електротехнічні матеріали.....	5
1.1. Класифікація електротехнічних матеріалів	5
1.2. Види хімічних зв'язків.....	7
1.3. Структура кристалічної ґратки. Індеси Міллера.....	10
1.4. Відмінність ідеальних та реальних кристалів. Коливання ґратки та дефекти кристалів.....	12
1.5. Структура енергетичних зон.....	13
1.6. Приведені зони та зони Бріллюена.....	15
1.7. Ефективна маса, електрони і дірки.....	16
1.8. Структура енергетичних зон кремнію.....	18
Розділ 2. Провідники. Електрофізичні властивості провідників.....	20
2.1. Загальні відомості.....	20
2.2. Електропровідність металів.	20
2.3. Температурна залежність електричного опору металів.....	23
2.4. Тонкі металеві плівки. Розмірні ефекти.....	25
2.5. Контактні явища. ТермоЕРС.....	27
2.6. Матеріали з високою провідністю.....	29
2.7. Надпровідники.....	33
2.8. Метали і сплави різного призначення.....	38

2.9. Нанотехнологічні матеріали та нанотехнології.	44
Розділ 3. Напівпровідникові матеріали	47
3.1. Власні і домішкові напівпровідники.....	47
3.2. Температурна залежність концентрації носіїв струму і питомої провідності в напівпровідниках	49
3.3. Рухливість носіїв струму у напівпровідниках.....	52
3.4. Кінетичні ефекти в напівпровідниках.....	54
а) Електропровідність.....	54
б) Ефект Холла.....	55
в) Зміна опору у магнітному полі.....	56
г) Ефект п'єзоопору.....	56
д) ТермоЕРС.....	57
3.5. Класифікація напівпровідникових матеріалів.....	59
3.6. Найбільш поширені напівпровідникові матеріали: кремній, германій, арсенід галію та інш.	61
Розділ 4. Діелектрики	72
4.1. Загальні відомості.....	72
4.2. Поляризація діелектриків.....	72
4.3. Струми зміщення і електропровідність діелектриків.....	75
4.4. Діелектричні втрати в діелектриках.....	76
4.5. Електричний пробій діелектриків.....	77
4.6. Пробій твердих діелектриків.....	78
4.7. Пасивні діелектрики. Застосування пасивних діелектричних матеріалів.....	80
4.8. Активні діелектрики.....	87
а) Класифікація активних діелектриків	87

б) Сегнетоелектрики.....	88
в) П'єзоелектрики.....	90
г) Піроелектрики.....	92
д) Рідкі кристали.....	93
Розділ 5. Магнітні матеріали.....	96
5.1. Загальні поняття про магнетизм.....	96
5.2. Класифікація магнітних матеріалів.....	96
5.3. Феромагнетики.....	99
5.4. Магніто м'які матеріали.....	101
5.5. Магнітотверді матеріали.....	103
Додаток 1	106
Література	107
Зміст.....	108