

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра микро- и наноэлектроники

А. И. Воробьева, Е. А. Уткина

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

*Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов специальностей
«Микро- и наноэлектронные технологии и системы»,
«Квантовые информационные системы»,
«Моделирование и компьютерное проектирование РЭС»
учреждений, обеспечивающих получение высшего образования*

Минск БГУИР 2007

УДК 621.315.5/.6 (075)
ББК 32.852 я 73
В 75

Рецензенты:
кафедра физической электроники БГУ;
чл.-корр. НАН Беларуси, д-р физ.-мат. наук Ф. Ф. Комаров;
ст. науч. сотр. Института электроники НАН Беларуси,
канд. физ.-мат. наук А. А. Ходин

Воробьева, А. И.

В 75 **Материалы электронной техники : учеб. пособие / А. И. Воробьева, Е. А. Уткина. – Минск : БГУИР, 2007. – 226 с. ISBN 978-985-488-106-5**

В учебном пособии рассмотрены общая классификация и основные физико-химические свойства материалов, практическое значение каждой из групп материалов и области их применения. Отражено современное состояние разработок в области материаловедения.

Предназначено для студентов специальностей «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы», «Квантовые информационные системы», «Моделирование и компьютерное проектирование РЭС».

УДК 621.315.5/.6 (075)
ББК 32.852 я 73

ISBN 978-985-488-106-5

© Воробьева А. И., Уткина Е. А., 2007
© УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
1 МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ. Общий обзор.....	8
1.1 Общая классификация материалов.....	8
1.2 Физико-химическая природа материалов (строение вещества)....	12
1.3 Зонная теория твердых тел.....	14
2 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ.....	18
2.1. Основные виды поляризации и зависимость свойств материалов от вида поляризации.....	18
2.1.1 Связь между поляризацией \bar{P} и электрическим смещением \bar{D}	22
2.1.2 Виды поляризации диэлектриков.....	23
2.1.3 Зависимость диэлектрической проницаемости от различных факторов.....	30
2.1.4 Диэлектрическая проницаемость смешанных диэлектриков.....	31
2.2 Электропроводность диэлектриков.....	33
2.3 Диэлектрические потери. Основные виды диэлектрических потерь.....	40
2.3.1 Основные определения.....	40
2.3.2 Потери на электропроводность.....	48
2.3.3 Релаксационные потери.....	49
2.3.4 Резонансные потери.....	52
2.3.5 Потери в неоднородных диэлектриках.....	54
2.3.6. Полный диэлектрический спектр.....	55
2.4 Электрическая прочность диэлектриков.....	56
2.5 Механические, тепловые и химические свойства диэлектриков...	59
2.6 Особенности свойств тонкопленочных диэлектриков. Микропробой и электрическая прочность тонких пленок.....	62
2.7 Механизмы проводимости диэлектрических пленок.....	66
2.7.1 Проводимость в сильных полях.....	66
2.7.2 Проводимость в слабых полях.....	67
2.8 Основные типы диэлектрических материалов и их использование в электронной технике.....	67
2.8.1 Классификация диэлектрических материалов.....	67
2.8.2 Твердые диэлектрические материалы.....	68
2.9 Активные диэлектрики.....	76
2.9.1 Сегнетоэлектрики.....	76
2.9.2 Пьезоэлектрики.....	79
2.9.3 Электреты.....	84
2.9.4 Пироэлектричество.....	85
2.10 Диэлектрические материалы для микроэлектроники.....	86
2.10.1 Диэлектрические пленки окислов.....	87

2.10.2 Диэлектрические пленки на основе стекол.....	90
2.10.3 Пленки нитридов.....	91
2.10.4 Пленки фторидов.....	92
2.10.5 Пленки органических диэлектриков.....	92
2.11 Функциональное назначение диэлектриков в микроэлектронике.....	93
2.11.1 Диэлектрические материалы для тонкопленочных конденсаторов.....	93
2.11.2. Диэлектрические материалы для межслойной и межкомпонентной изоляции	95
2.11.3 Диэлектрические материалы для подложек тонкопленочных интегральных схем.....	96
2.11.4 Диэлектрические материалы для защитных покрытий ИС.....	97
2.11.5 Прочие диэлектрические материалы	98
3 ПОЛУПРОВОДНИКИ.....	99
3.1 Основные свойства полупроводниковых материалов.....	99
3.1.1 Собственные и примесные полупроводники. Основные и неосновные носители заряда.....	100
3.1.2 Статистика электронов в полупроводниках.....	103
3.1.3 Концентрация свободных носителей заряда.....	104
3.1.4. Неравновесные носители заряда в полупроводниках.....	105
3.1.5. Электропроводность полупроводников.....	107
3.1.6 Температурная зависимость концентрации носителей заряда... ..	108
3.1.7 Фотопроводимость полупроводников.....	112
3.1.8 Электропроводность полупроводников в сильных электриче- ских полях.....	114
3.1.9 Механизмы рассеяния и подвижность носителей заряда в полупроводниках.....	114
3.1.10 Факторы, определяющие подвижность.....	116
3.1.11 Требования, предъявляемые к современным полупроводниковым материалам, используемым в электронной технике.....	118
3.2 Простые полупроводники.....	119
3.2.1 Основные группы полупроводниковых материалов.....	119
3.2.2 Германий.....	121
3.2.3 Кремний.....	125
3.3 Полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^V$	133
3.4 Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{VI}$	136
3.5 Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{IV}$	139
3.6 Органические полупроводники.....	141
3.7 Тонкопленочные полупроводники.....	143
4 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	146
4.1 Природа магнетизма и основные свойства магнитных материалов.....	146

4.1.1 Основные типы магнитного состояния вещества.....	146
4.2 Основные параметры магнитных материалов.....	151
4.2.1 Кривые намагничивания и магнитные характеристики.....	154
4.2.2 Температурная зависимость магнитных свойств.....	156
4.2.3 Тип гистерезисной кривой для практического применения.....	160
4.3 Магнитные материалы, их свойства и применение.....	164
4.3.1 Магнитомягкие материалы.....	164
4.3.2 Магнитотвердые материалы.....	168
4.3.3 Материалы специального назначения.....	171
4.4 Магнитные материалы в микроэлектронике.....	174
5 ПРОВОДНИКИ.....	182
5.1 Основные свойства проводниковых материалов.....	182
5.2 Основные параметры проводниковых материалов.....	184
5.2.1 Удельное сопротивление и удельная проводимость проводников.....	184
5.2.2 Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов.....	185
5.2.3 Термоэлектродвижущая сила.....	187
5.2.4 Температурный коэффициент линейного расширения проводников.....	188
5.2.5 Работа выхода.....	189
5.2.6 Теплопроводность металлов.....	189
5.3 Проводниковые материалы и их применение.....	190
5.3.1 Материалы с высокой проводимостью.....	190
5.3.2 Материалы с высоким удельным сопротивлением.....	193
5.3.3 Резистивные материалы.....	194
5.3.4 Материалы и сплавы различного назначения.....	196
5.3.5 Сверхпроводники.....	197
5.3.6 Размерные эффекты в тонкопленочных проводниках.....	199
5.4 Термоэлектрические эффекты.....	200
5.4.1 Эффект Зеебека.....	201
5.4.2 Эффект Пельтье.....	202
6 МАТЕРИАЛЫ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ.....	204
6.1 Материалы для изготовления мазеров и лазеров.....	204
6.2 Люминофоры.....	209
6.3 Электрооптические и нелинейно-оптические материалы.....	211
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	217
ЛИТЕРАТУРА.....	223
АНГЛО-РУССКИЙ СЛОВАРЬ.....	225

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данном пособии рассмотрена общая классификация материалов и их основные физико-химические свойства. Главный акцент сделан на электрические и оптические свойства, а также на их применение при создании устройств микро- и нанoeлектроники.

Введение дает представление об основных принципах классификации материалов, важности микро- и нанoeлектроники в современном мире и необходимости создания материалов с новыми специфическими свойствами.

В первом разделе рассмотрены основные свойства диэлектрических материалов и их классификация на основе электрических свойств, а также по функциональному назначению в микро- и нанoeлектронике. Особое внимание уделено материалам в тонкопленочном исполнении. Описаны способы формирования диэлектрических пленок и такие важные свойства, как диэлектрические потери, диэлектрическая прочность и надежность. В связи с развитием сенсорики особое внимание уделено таким явлениям, как сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество и принципам работы устройств на основе этих явлений.

Во втором разделе рассмотрены свойства полупроводников и полупроводниковых соединений групп $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{VI}B^{VI}$. Приведены основные методы формирования монокристаллов полупроводников, способы маркировки и обозначения монокристаллических подложек полупроводников, производство подложек с диаметром более 300 мм. Особый акцент сделан на использование материалов при создании таких современных тонкопленочных приборов, как сверхрешетки на гетерепереходах, одноэлектронные транзисторы, а также твердотельных полупроводниковых приборов.

В третьем разделе рассмотрены свойства магнитных материалов, особенности и перспективные направления их использования при создании устройств записи и хранения информации с чрезвычайно высокой плотностью записи. Рассмотрены специфические особенности магнитных материалов в пленочном исполнении.

В четвертом разделе рассмотрены свойства проводниковых материалов. Приведена классификация этих материалов по функциональным признакам, а также их основные электрические свойства и механизмы проводимости в объемном и пленочном исполнении. Отражены достижения в области создания металлизации нового поколения.

В пятом разделе рассмотрены особенности материалов, используемых в квантовой оптоэлектронике. Это такие направления, как лазерная техника, создание устройств отображения информации на жидких кристаллах, а также принципы работы люминофоров и основные области их использования.

В заключении представлены основные направления развития науки о наноматериалах и области их использования при создании устройств на принципах одноэлектронного переноса.

В современной науке о материалах все большее значение приобретают вопросы масштабирования, т.е. постоянного уменьшения размеров функцио-

нальных элементов вплоть до нанометровых. Это коренным образом меняет наши представления о механизмах работы устройств с использованием наноразмерных компонентов. Однако все представления о нанотехнологии и материалах нанотехнологии пока неоднозначны и находятся в процессе развития. В связи с этим в каждом разделе рассматриваются вопросы, связанные с использованием всех типов материалов в наноразмерном исполнении, приведены примеры использования таких материалов в технологиях нанoeлектроники.

Информация, представленная в учебном пособии более мелким шрифтом, предназначена для углубленного изучения рассматриваемой темы. В конце пособия приведен краткий англо-русский словарь используемых в тексте терминов.

Библиотека БГУИР

1 МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ. Общий обзор

Основными целями изучаемой дисциплины являются:

1 Ознакомление с общей классификацией материалов электронной техники.

2 Изучение основных свойств и характеристик материалов в зависимости от их состава и внешних воздействий.

3 Рассмотрение областей применения каждой группы материалов при изготовлении устройств микро- и нанoeлектронной техники.

Развитие науки и техники на современном этапе неразрывно связано с созданием и изучением свойств новых материалов. Именно с выбора материала, опираясь на глубокое знание его свойств, начинается создание сложнейшей электронной аппаратуры. Поэтому изучению материалов отводится особое, значительное место в системе знаний инженера электронной техники. Микроэлектронные изделия – полупроводниковые и гибридные интегральные схемы (ИС, ГИС), микросборки, микропроцессоры проникают во все области науки и техники. Их применение преобразует традиционные радиоэлектронные устройства, расширяет возможности автоматизации и вычислительной техники благодаря тому, что процессы обработки информации осуществляются теперь полупроводниковыми средствами в твердом теле, а не вакуумными приборами, как это было в ранний период развития электроники. Постоянно растущий поток информации и необходимость ее быстрой обработки подталкивают разработчиков к уменьшению размеров и увеличению быстродействия устройств при одновременном увеличении их надежности и долговечности. Совсем недавно мы вполне осознали значение микронных и субмикронных размеров приборов, а перед нами уже стоит необходимость осознания нанометровых размеров и устройств, ключевым элементом которых является атом и молекула.

В течение нескольких десятилетий, прошедших со времени изобретения транзистора, создано полупроводниковое производство, обеспечивающее промышленность монокристаллами высокой чистоты. Именно высокочистые материалы демонстрируют свойства, совершенно отличные от материала в обычном состоянии. Введение разнообразных добавок в такие материалы позволяет добиваться больших успехов в самых различных областях нашей жизни. Прогресс полупроводников стимулировал совершенствование диэлектрических и проводниковых материалов, без которых невозможно ни изготовление ИС, ни их коммутация в составе аппаратуры. Новый уровень требований к проводникам и диэлектрикам обусловлен спецификой их применения в пленочном состоянии, и, будучи, по существу, избавленными от механических, чисто конструктивных функций, они работают в предельных электрических режимах.

1.1 Общая классификация материалов

Материалы микро- и квантовой электроники характеризуются определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяются в микро- и нанотехнологии с учетом этих свойств. На практике различные материалы подвергаются воздействию как отдельно электрических или магнитных полей, так и их совокупности. По поведению в магнитном поле материалы подразделяют на *сильномагнитные* (магнетики) и *слабوماгнитные*. По поведению в электрическом поле материалы подразделяют на *проводниковые*, *полупроводниковые* и *диэлектрические*. Большинство технологических материалов можно отнести к слабوماгнитным или практически немагнитным. Однако и среди магнетиков следует различать проводящие, полупроводящие и непроводящие, что определяет частотный диапазон их применения.

Проводниковыми называют материалы, основным электрофизическим свойством которых является высокая электропроводность при нормальной температуре по сравнению с другими электротехническими материалами. К ним относятся, с одной стороны, сверхпроводниковые и криопроводниковые материалы, удельное сопротивление (ρ) которых при очень низких температурах весьма мало, а с другой – материалы высокого сопротивления, применяемые для изготовления резисторов и электронагревательных элементов.

Полупроводниковыми называют материалы, которые по своей удельной проводимости являются промежуточными между проводниками и диэлектриками, обладают сильной зависимостью удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также (в большинстве случаев) от внешних энергетических воздействий (температура, освещенность и др.) Из этих материалов изготавливают диоды, транзисторы, термисторы, фотоэлектронные приборы и другие полупроводниковые приборы.

Диэлектрическими называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. В различных случаях применения диэлектриков используются пассивные или активные свойства этих материалов. На основе пассивных свойств диэлектрические материалы применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов. Активными (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, электреты и др.

В зависимости от условий эксплуатации к материалам микро- и наноэлектроники предъявляются очень жесткие и разнообразные требования. Материалы по возможности должны быть легкими, механически прочными, не бояться тряски, вибраций и ударных нагрузок с большими ускорениями. Они должны обеспечивать надежность как при 150...200 °С (а иногда и выше), так и при 60...80 °С, при многократных температурных циклах, при влажности окружающей среды до 98 % и температуре 40 °С и т. д.

Материалы могут оказаться под воздействием электромагнитных волн самых различных частот (рисунок 1.1), многие из которых совпадают с частотами собственных колебаний частиц вещества.

По агрегатному состоянию все материалы подразделяют на твердые, жидкие и газообразные. Твердые материалы по структуре могут быть *монокристаллическими, поликристаллическими, аморфными и смешанными*.

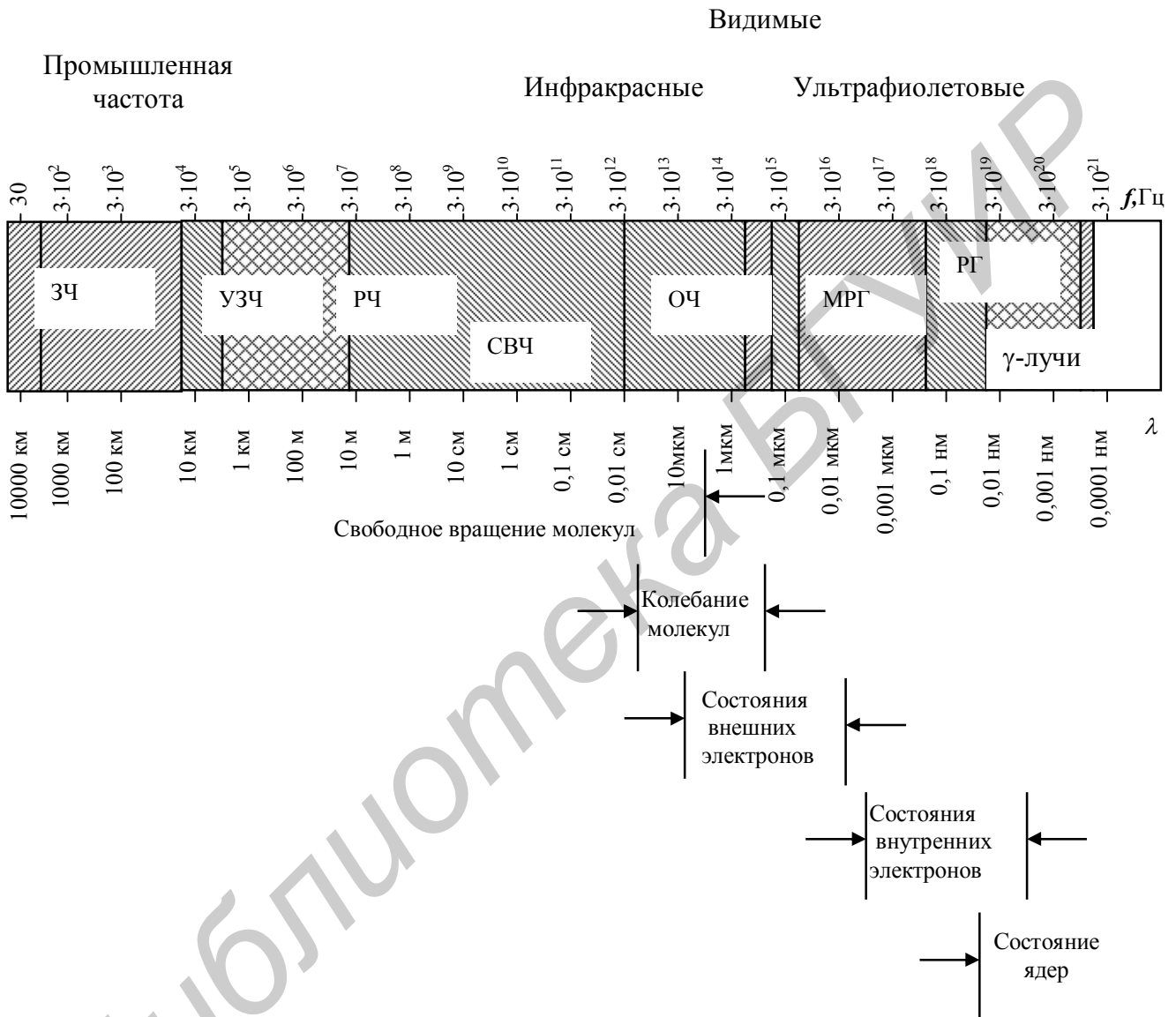
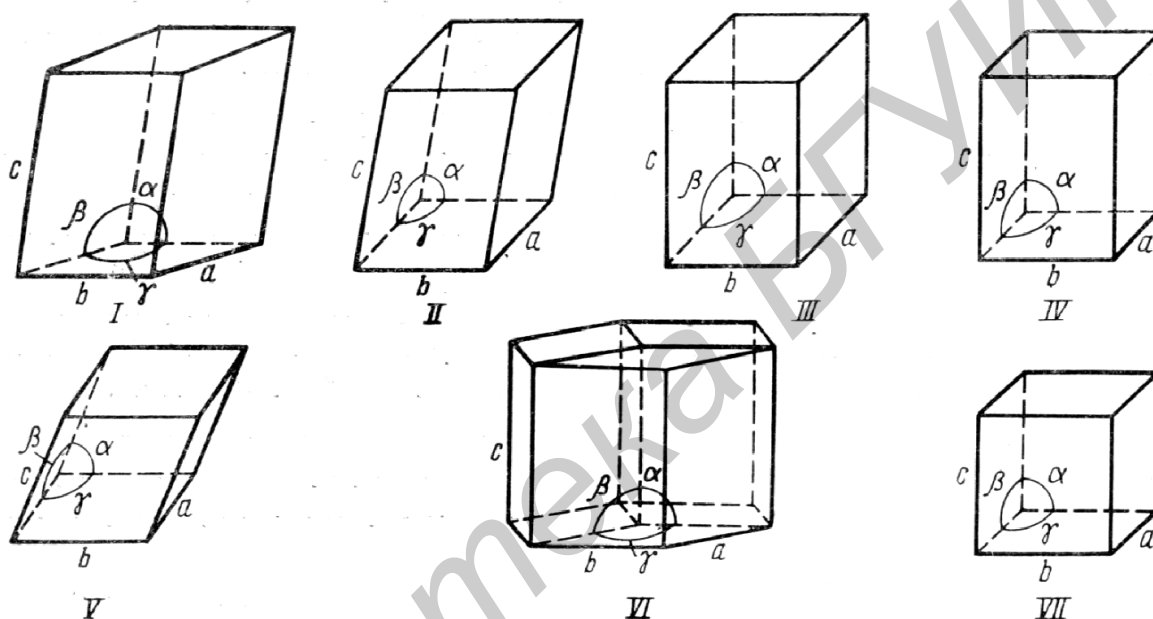


Рисунок 1.1 – Шкала электромагнитных волн

Монокристаллы – это однородные *анизотропные* тела, которые характеризуются правильным порядком в расположении атомов во всем объеме и состоят из периодически повторяющихся одинаковых элементарных кристаллических ячеек. По виду симметрии все кристаллы можно подразделить на 32 класса, составляющие 7 кристаллографических систем (сингоний). Системы отличаются друг от друга (рисунок 1.2) формой элементарной ячейки: соотношениями между длинами ребер a , b и c и углами α , β и γ между гранями. В кубической системе такая ячейка представляет собой куб; в гексагональной – пря-

мую призму, основанием которой является ромб с углами 120° и 60° , а три ячейки составляют шестигранную призму; в тригональной (или ромбоэдрической) – ромбоэдр, стороны которого равны, а углы одинаковы, но отличны от 90° и меньше чем 120° ; в тетрагональной – прямоугольный параллелепипед, в основании которого лежит квадрат; в ромбоэдрической (или орторомбической) – прямоугольный параллелепипед с неравными ребрами; в моноклинной – наклонный параллелепипед; в триклинной (где нет осей и плоскостей симметрии) – параллелепипед, все ребра и углы которого не равны между собой. Электрические и магнитные свойства кристаллов разных сингоний и классов существенно отличаются.



I– триклинная ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$); II– моноклинная ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$); III– ромбоэдрическая $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); IV– тетрагональная ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); V– тригональная ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$); VI– гексагональная ($a = b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 120^\circ$); VII– кубическая ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Рисунок 1.2 – Системы кристаллов

Поликристаллические материалы состоят из большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен (кристаллитов), хаотически ориентированных в разных направлениях. К поликристаллическим материалам относятся металлы, многие керамические материалы. Поликристаллические вещества обычно *изотропны*. Однако если в ориентации кристаллитов создать упорядоченность (например механической обработкой металла, поляризацией сегнетокерамики), то материал становится анизотропным. Такие материалы с искусственно созданной анизотропией называют *текстурами*.

В аморфных материалах отсутствует строго упорядоченное расположение атомов – это затвердевшие жидкости, которые образуются с понижением температуры при сравнительно быстром повышении вязкости, затрудняющем перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов. К аморфным материалам относятся, например, стекла, смолы, полимеры, некоторые неорганические оксиды.

Смешанные (аморфно-кристаллические) материалы – частично закристаллизованные аморфные. Частично кристаллическую структуру имеют многие полимеры. Стекла определенных составов при выдержке при повышенных температурах начинают кристаллизоваться; благодаря образующимся мелким кристалликам они теряют прозрачность, превращаясь в аморфно-кристаллический материал – *ситалл*.

1.2 Физико-химическая природа материалов (строение вещества)

Основными элементарными частицами, из которых построены все известные нам вещества, являются **протоны, нейтроны и электроны**. Из протонов и нейтронов состоят атомные ядра; электроны заполняют оболочки атома, компенсируя положительный заряд ядра.

В атоме разрешенными для электронов орбитами являются только те, на длине которых ($2\pi r$) укладывается целое число длин волн Де-Бройля (λ):

$$2\pi r = K\lambda = K \frac{h}{mv}.$$

Размеры атомов – порядка ангстремов ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{м}$), размеры положительных ионов – атомов, лишенных части электронов – меньше, чем атомов, и размеры отрицательных ионов, присоединивших дополнительные электроны, – больше, чем размеры соответствующих атомов.

Принципиально можно описать свойства вещества с точки зрения квантово-механического взаимодействия названных частиц. Однако строгий подход к решению таких задач связан с весьма значительными математическими преобразованиями, которые в рамках данного курса не предусмотрены. Мы будем использовать методы упрощенного анализа свойств материалов, основанные на макроскопических параметрах материалов, полученных, как правило, экспериментально. Одним из таких методов является *анализ химических связей* элементов вещества. Сопоставляя между собой расположение атомов в структуре вещества, электронную конфигурацию этих атомов, тип химической связи между ними, можно определить или оценить многие основные макроскопические свойства материалов, такие, как электропроводность, способность к намагничиванию, плотность, твердость, пластичность и др.

Наиболее важным в данном подходе к анализу свойств материалов является вопрос о силах связи, удерживающих атомы вместе. Эти силы почти полностью являются силами электростатического взаимодействия между электронами и ядрами атомов. Роль сил магнитного происхождения весьма незначительна, а гравитационными силами из-за малых значений масс взаимодействующих

частиц можно пренебречь. Экспериментально установлено, что электрофизические и механические свойства вещества или материала определяются характером связи и количественным значением энергии связи между атомами вещества.

Различают следующие *типы химических связей* между атомами вещества:

- *ионная или гетерополярная;*
- *атомная или ковалентная неполярная и ковалентная полярная;*
- *металлическая;*
- *донорно-акцепторная;*
- *молекулярная.*

Ионная связь возникает при образовании вещества из разноименных атомов. При этом атом одного химического элемента (металла) отдает валентный электрон, слабо связанный с атомом, а другой (как правило, галоген) присоединяет или захватывает электрон, достраивая орбиту атома до устойчивого состояния (8 электронов). В результате образуются два иона, между которыми действуют силы кулоновского электростатического притяжения. Ионные связи взаимодействия достаточно велики, поэтому вещества с ионной связью имеют сравнительно высокую механическую прочность, температуру плавления и испарения. Такие связи наиболее характерны для неорганических диэлектриков, имеющих в своем составе ионы противоположных знаков.

Донорно-акцепторная связь является разновидностью ионной связи и возникает при образовании вещества элементами различных групп таблицы Менделеева, например соединения типа $A^{III}B^V$. В таких полупроводниковых соединениях атом одного элемента, называемый донором, отдает электрон атому другого элемента, называемого акцептором. В результате возникает донорно-акцепторная химическая связь, являющаяся достаточно прочной. Материалы с такой связью могут быть диэлектриками и полупроводниками.

Ковалентная (атомная) связь возникает между атомами путем образования общих пар валентных электронов – по одному от каждого атома. Такая пара электронов устойчива в результате обменного взаимодействия при противоположной ориентации спиновых и соответствующих орбитальных магнитных моментов электронов.

Ковалентная неполярная связь возникает при объединении одноименных атомов и молекул, например H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , алмаз, S (сера) и др. Молекулы с ковалентной неполярной связью имеют симметричное строение, т.е. центры положительного и отрицательного зарядов совпадают. В результате электрический момент молекулы равен нулю, т. е. она неполярная или нейтральная. *Ковалентная неполярная* связь характерна для диэлектриков и полупроводников.

Электрический момент, отличный от нуля, характерен для дипольных молекул. Они представляют собой систему из двух одинаковых по величине и разноименных по знаку электрических зарядов q , расположенных на некотором

расстоянии друг от друга l . Для такой системы зарядов или молекулы электрический или дипольный момент равен $\mu = ql$.

Ковалентная полярная связь возникает при объединении разноименных атомов, например H_2O , CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 и др. При этом также происходит обобществление пар валентных электронов и дополнение внешней оболочки до устойчивого состояния. Однако каждая связь имеет дипольный момент. Тем не менее молекула может быть нейтральной или полярной.

В отличие от ионной атомная связь имеет *направленный характер* – она образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая плотность объединенных электронов. Поэтому вещества с ковалентными связями обычно твердые и хрупкие. К ним относятся кристаллы германия, кремния, алмаза, соединения элементов из средних групп таблицы Менделеева – SiC , BN . Соединения с гомеоплярной связью могут быть диэлектриками (полимерные органические материалы – полиэтилен, политетрафторэтилен) и полупроводниками.

Металлическая связь возникает между атомами в металлах и является следствием обобществления всех валентных электронов, образующих электронный газ и компенсирующих заряд ионов кристаллической решетки. Обобществленные электроны слабо связаны с атомами (ионами) и с энергетической точки зрения являются свободными. Поэтому уже при очень слабых внешних электрических полях проявляется высокая электропроводность металлов. «Электронный газ» оказывает цементирующее действие на кристаллическую структуру металлов и приводит к их высокой теплопроводности и электропроводности. *Ненаправленный* характер связи обуславливает высокую пластичность металлов.

Молекулярная (или остаточная) связь возникает между отдельными молекулами за счет электростатического притяжения между имеющимися в них зарядами противоположных знаков (силы Ван-дер-Ваальса). Эти связи удерживают вместе молекулы в твердом водороде, азоте, углекислом газе, во многих органических соединениях (парафин). Ввиду слабости молекулярных связей эти вещества легко разрушаются при тепловом движении молекул и имеют низкие температуры плавления и кипения.

1.3 Зонная теория твердых тел

Различие между вышеназванными материалами наиболее наглядно можно показать с помощью энергетических диаграмм зонной теории твердых тел.

Исследования спектров излучения различных веществ в газообразном состоянии, когда атомы находятся друг от друга на больших расстояниях, показывает, что для атомов каждого вещества характерны вполне определенные спектральные линии. Это свидетельствует о наличии определенных *энергетических уровней (состояний)* для разных атомов. На рисунке 1.3 показано различие энергетических диаграмм (при $T = 0 \text{ K}$) диэлектриков, полупроводников и металлов.

В кристалле между электронами определенного атома и электронами соседних атомов существует взаимодействие, наиболее сильное для электронов на самых внешних оболочках атомов (валентные электроны). Следовательно, расщепление энергетических уровней в этих верхних зонах кристалла самое значительное, а ширина зон наибольшая. Взаимодействие между электронами глубинных уровней (внутренних оболочек) соседних атомов вследствие существования в кристалле потенциальных барьеров между ними много слабее и нижние зоны более узкие. Для самых низких зон, т.е. для наиболее глубоких электронных оболочек, взаимного влияния почти нет, так как электроны на них экранированы от поверхности внешними электронными оболочками. Поэтому по ширине зоны сравнимы с отдельными электронными уровнями.

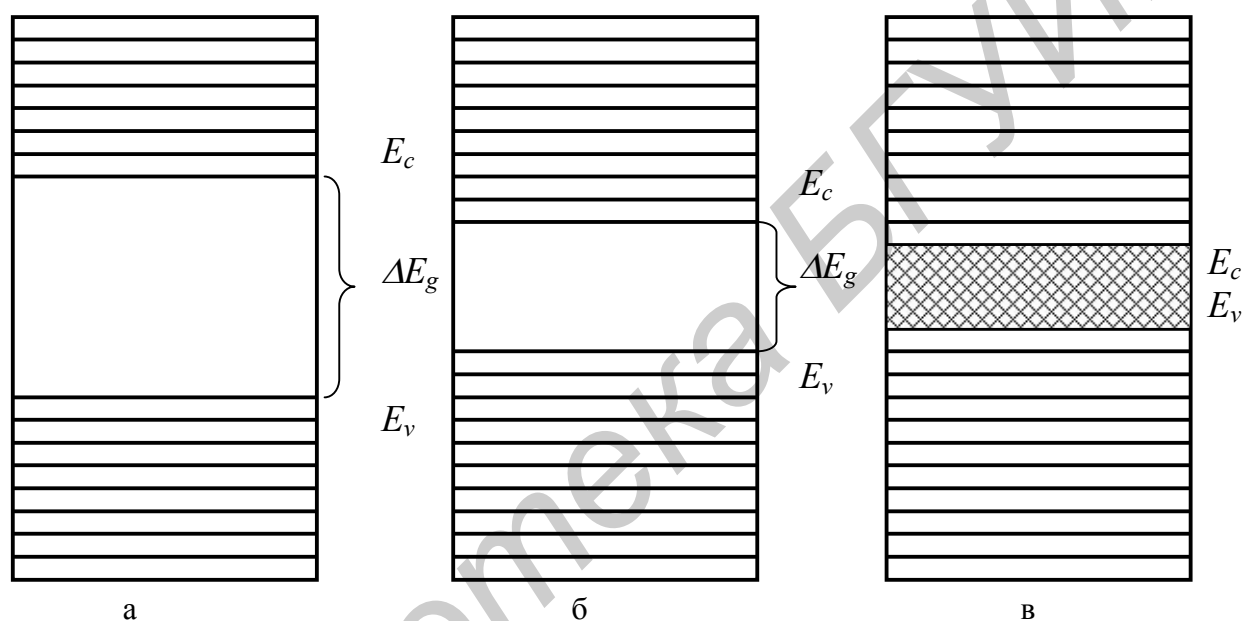


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение зонных диаграмм: диэлектриков (а); полупроводников (б) и металлов (в)

При образовании вещества орбитали валентных электронов, которые наиболее сильно взаимодействуют между собой, значительно перекрываются. Поскольку свойства вещества в значительной степени определяются валентностью, наибольший интерес представляют энергетическая зона валентных электронов и свободная зона, в которую могут перейти валентные электроны в случае возбуждения (внешнего воздействия).

Если в единичном объеме вещества (кристалла) содержится N одновалентных атомов, то валентная зона состоит из N близко расположенных энергетических уровней, на которых могут находиться, согласно принципу Паули, $2N$ электронов. Таким образом, у материалов из одновалентных атомов валентная зона заполнена наполовину. Свободная и валентная зоны могут перекрываться, что характерно для металлов. Когда зоны не перекрываются, между ними обра-

зуются зона запрещенных энергий для электронов, запрещенная зона, от ширины которой существенно зависят свойства материалов.

С энергетической точки зрения, согласно зонной теории твердого тела, можно дать следующие определения различным типам материалов.

Диэлектрики – это вещества, у которых запрещенная зона настолько велика, что валентные электроны не могут ее преодолеть, поэтому электронной электропроводности не наблюдается. Ширина запрещенной зоны у диэлектриков может достигать 8 эВ.

Полупроводники – это вещества с более узкой запрещенной зоной, не превышающей 3 эВ, которая может быть преодолена электронами валентной зоны за счет внешних энергетических воздействий (температуры, электрического поля, электромагнитного излучения).

Проводники – это материалы, у которых заполненная электронами зона вплотную прилегает или даже перекрывается зоной свободных энергетических уровней. Вследствие этого электроны беспрепятственно могут переходить с уровней заполненной зоны на незанятые уровни свободной зоны под влиянием слабых внешних электрических полей и обеспечивать тем самым высокую электропроводность.

С точки зрения зонной теории разделение материалов на диэлектрики и полупроводники совершенно условно, так как оно не обосновывается никакими качественными физическими особенностями, и разница между ними заключается лишь в ширине запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны меняется с изменением температуры как следствие изменения амплитуды тепловых колебаний атомов решетки и изменения межатомных расстояний, т.е. объема тела. При повышении температуры первая причина приводит к сужению запрещенной зоны, вторая может вызвать как сужение, так и расширение запрещенной зоны.

Ширина энергетических зон определяется типом материала и строением кристалла. Валентные зоны большинства твердых тел имеют ширину в несколько эВ. Последняя не зависит от размера образца и общего числа атомов, заключенных в нем. В двух образцах одного и того же вещества, из которых один в 2 раза больше другого, первый имеет в 2 раза больше энергетических уровней в каждой зоне, чем второй, и эти уровни расположены в 2 раза ближе друг к другу в зонах и вмещают в 2 раза больше электронов. Но соответствующие края верхней и нижней зон в обоих образцах имеют одинаковое взаимное расположение по шкале энергий.

При $T = 0$ К свободная энергетическая зона любого вещества не содержит электронов, тогда как валентная зона заполнена электронами. Однако они не участвуют в электропроводности, поскольку связаны с атомами вещества. Таким образом, при $T = 0$ К все вещества не обладают электропроводностью, т.е. являются диэлектриками. При нормальных условиях ($T = 300$ К) внешняя тепловая энергия передается электронам валентной зоны, а фактически – для разрыва связи между атомами и валентными электронами, при этом последние

переходят в валентную зону и обеспечивают электропроводность вещества, что характерно для полупроводников с узкой запрещенной зоной. С увеличением температуры растет концентрация свободных электронов и электропроводность. Таким образом, различие между металлом и полупроводником стирается с ростом температуры, а различие между полупроводником и диэлектриком – с понижением температуры.

Теоретически электрические свойства всех материалов можно проанализировать с точки зрения энергии возбуждения носителей заряда, или энергии активации электропроводности. Она близка к нулю у металлов и непрерывно растет у полупроводников, переходящих в класс диэлектриков при значительном увеличении этой энергии. У металлов проводящее состояние является нормальным (расстояние между энергетическими уровнями $\sim 10^{-22}$ эВ, а энергия, приобретаемая электроном на длине свободного пробега под влиянием электрического поля, достигает 10^{-8} – 10^{-4} эВ) в отличие от полупроводников и диэлектриков, где оно (проводящее состояние) является возбужденным, требующим затраты энергии извне на переход электронов через запрещенную зону.

Однако величина электропроводности не является бесспорным признаком принадлежности материалов к одному из указанных классов. Решающее значение имеет физический механизм электропроводности. Кроме того, вещество одного и того же химического состава при фазовых переходах и изменении внешних условий может переходить из одного класса электропроводности в другой. Так, металлы в твердом и жидком состоянии – типичные проводники, а в газообразном – диэлектрики. Кристаллический германий, являющийся полупроводником при нормальных условиях, превращается в диэлектрик при температурах, близких к нулю, а в расплавленном состоянии обладает металлической электропроводностью. Углерод в модификации алмаза – диэлектрик, а в модификации графита – проводник.

Для общего представления о делении материалов по электропроводности следует привести диапазон значений их удельных сопротивлений:

проводники – $10^{-8} \dots 10^{-5}$ Ом·м;

полупроводники – $10^{-6} \dots 10^9$ Ом·м;

диэлектрики – $10^7 \dots 10^{17}$ Ом·м.

Следует отметить, что деление твердых тел по приведенному признаку носит в значительной мере условный характер и говорит о многообразии подходов к определению свойств и классификации электротехнических материалов.

2 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основными электрофизическими свойствами диэлектриков принято считать способность поляризоваться, электропроводность, возникновение диэлектрических потерь, пробой диэлектриков. Каждое из этих свойств характеризуется количественными параметрами, позволяющими оценивать, сравнивать и классифицировать различные диэлектрики по указанным свойствам, что дает возможность определить области их применения.

2.1 Основные виды поляризации и зависимость свойств материалов от вида поляризации

Диэлектриком называется вещество, основным электрическим свойством которого является способность поляризоваться в электрическом поле.

Как и всякое вещество в природе, диэлектрики состоят из атомов и молекул, положительные и отрицательные заряды которых связаны достаточно большими силами электростатического взаимодействия, т.е. **для диэлектрика характерно наличие сильно связанных зарядов и отсутствие свободных зарядов, способных участвовать в электропроводности.**

В любом веществе независимо от наличия или отсутствия в нем свободных электрических зарядов всегда имеются связанные заряды: электроны оболочек атомов, атомные ядра, ионы.

Под действием внешнего электрического поля напряженностью E связанные заряды в диэлектрике смещаются из своих равновесных, устойчивых состояний: положительные в направлении вектора напряженности поля E , отрицательные – в обратном направлении, т.е. происходит ориентация зарядов внешним электрическим полем, рисунок 2.1. В результате этого каждый элементарный объем диэлектрика dV приобретает *индуцированный (наведенный) электрический момент dP* , а в объеме диэлектрика возникает внутреннее электрическое поле $E_{вн}$, обусловленное заряженными частицами самого вещества, суммарное поле в диэлектрике будет равно: $E_d = E - E_{вн} > 0$.

Образование индуцированного электрического момента P в диэлектрике и представляет собой явление **поляризации – состояние вещества, при котором электрический момент некоторого объема вещества отличен от нуля.**

Диэлектрики, которые поляризуются благодаря механическому воздействию, называются **пьезоэлектриками**, а явление – **пьезоэлектрическим эффектом.**

Диэлектрики, в которых возникает **самопроизвольная** поляризация в определенном интервале температур, называются **сегнетоэлектриками**, а явление поляризации – **спонтанной поляризацией.**

Пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики являются **нелинейными** диэлектриками и относятся к классу **активных диэлектриков.**

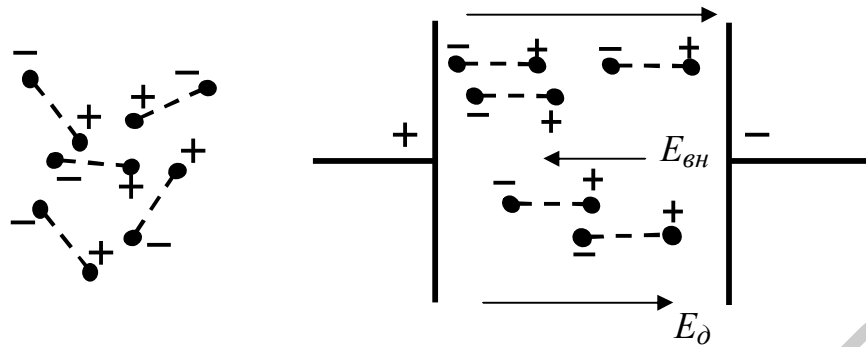


Рисунок 2.1 – Расположение зарядов в диэлектрике: при отсутствии внешнего поля (а); при помещении в электрическое поле (б); $E_{\text{д}} = E - E_{\text{вн}} > 0$

Рассмотрим самый простой объект – единичный атом. Атом содержит положительно заряженное ядро и электронное облако (рисунок 2.2). Размазанный отрицательный заряд, связанный с электронным облаком, можно усреднить в пространстве и времени, и центр тяжести его заряда будет в точке пространства, которая *точно* совпадает с расположением ядра, учитывая сферическую симметрию атома.

Если теперь приложить электрическое поле, центры зарядов будут разделены. Электронное облако будет смещено в направлении положительного полюса поля, ядро – в сторону отрицательного. Грубо мы можем это представить следующим образом:

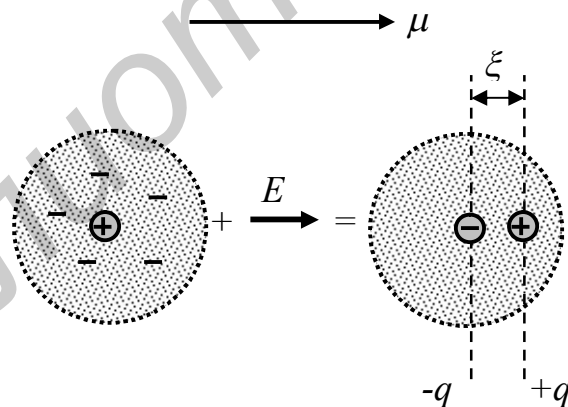


Рисунок 2.2 – Смещение электронного облака атома относительно ядра при воздействии внешнего электрического поля

Центры положительного и отрицательного зарядов ($q = z \cdot e$) находятся теперь на расстоянии ξ , и, таким образом, возникает дипольный момент μ , который является векторной величиной.

Величина этого *индуцированного дипольного момента* является свойством рассматриваемого отдельного атома или в общем случае «частиц», образующих материал.

Для описания *объемного* материала (т.е. множества частиц) *суммируем все индивидуальные дипольные моменты*, содержащиеся в данном объеме материала, и делим сумму на объем V . Это дает (независящую от объема) поляризацию \bar{P} материала, которая представляет собой *сумму векторов*:

$$\bar{P} = \frac{\sum \bar{\mu}}{V} = \langle \bar{\mu} \rangle \cdot N_V, \quad (2.1)$$

где $\langle \bar{\mu} \rangle$ – вектор усредненного дипольного момента, N_V – концентрация диполей в метре кубическом.

Поляризованность \bar{P} – векторная величина, ее направление совпадает с направлением электрического момента – от отрицательного заряда к положительному. Физическая размерность поляризации – Кл/м² (кулон на квадратный метр), т.е. поляризация имеет размерность заряда на *единицу площади*, совпадающую с единицей поверхностной плотности электрического заряда и с единицей электрического смещения.

У обычных («линейных») диэлектриков поляризованность пропорциональна напряженности внешнего поля E :

$$\bar{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \bar{E}, \quad (2.2)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, c – скорость света в вакууме.

Безразмерный параметр χ называют *электрической восприимчивостью вещества*. В изотропных веществах направления векторов \bar{P} и \bar{E} совпадают.

Для количественной оценки степени поляризации диэлектрика при «макроскопическом» рассмотрении способности материалов к поляризации чаще используют другой *безразмерный* параметр – *диэлектрическую проницаемость* ε . Различают абсолютную диэлектрическую проницаемость ε^* и относительную, или просто диэлектрическую проницаемость ε . *Абсолютная диэлектрическая проницаемость есть величина, характеризующая способность диэлектрика образовывать электрическую емкость*; ее размерность – [Ф/м]. Связь между абсолютной и относительной диэлектрической проницаемостью определяется соотношением $\varepsilon^* = \varepsilon \cdot \varepsilon_0$, где ε_0 – электрическая постоянная, характеризующая электрическое поле при отсутствии его взаимодействия с веществом, т. е. она характеризует электрическое поле в вакууме:

$$\varepsilon_0 = 10^{-9}/36\pi \text{ [Ф/м]} = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ [Ф/м]} = 8,85 \cdot \text{пФ/м}.$$

Относительная диэлектрическая проницаемость ε является безразмерной величиной и определяется соотношением

$$\varepsilon = \varepsilon^* / \varepsilon_0. \quad (2.3)$$

С точки зрения существования внутреннего электростатического поля в диэлектрике **относительная диэлектрическая проницаемость ε показывает, во сколько раз ослабляется поле в диэлектрике по сравнению с полем в вакууме при одинаковом заряде, создающем это электрическое поле, т.е.**

$$\varepsilon_r = \frac{E}{E_{\partial}} = \frac{E}{E - E_{вн}} > 1. \quad (2.4)$$

Третье определение **диэлектрической проницаемости** вытекает из рассмотрения конденсатора, к пластинам которого приложено постоянное напряжение, а между обкладками вносится диэлектрик, рисунок 2.3.

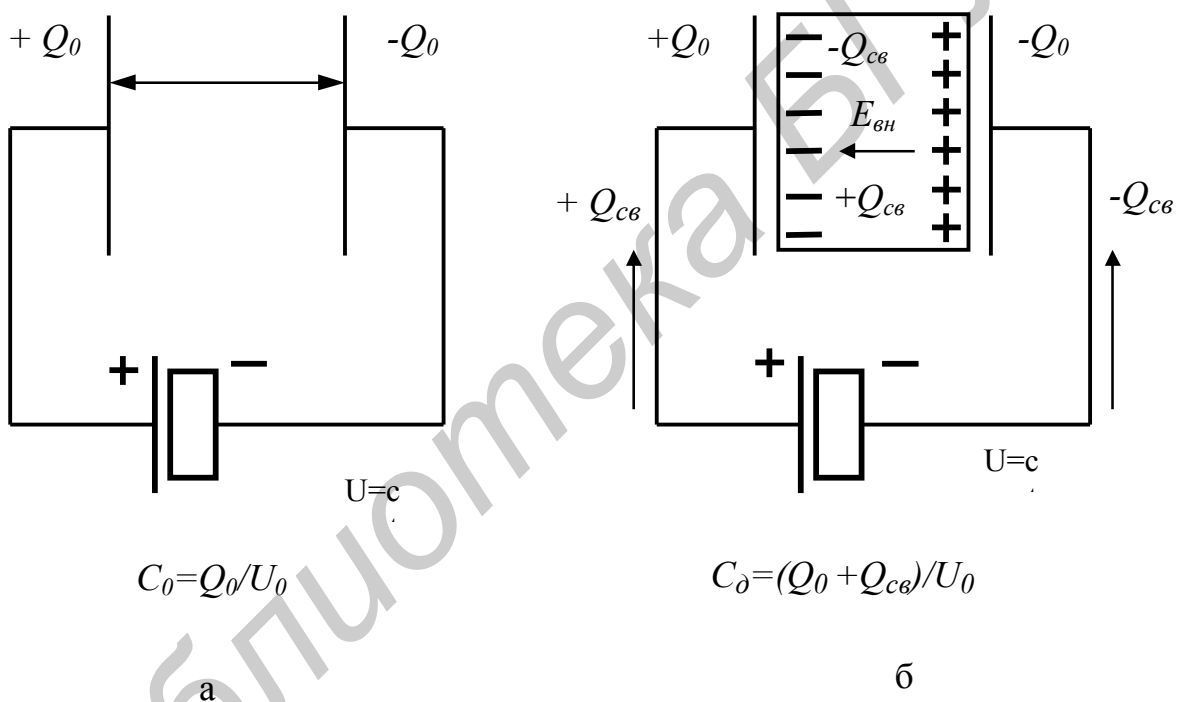


Рисунок 2.3 – Схема конденсатора: без диэлектрика (а); с диэлектриком (б)

При отсутствии между обкладками конденсатора диэлектрика на них от источника U_0 накапливается свободный заряд Q_0 , и емкость конденсатора определяется соотношением

$$C_0 = Q_0 / U_0. \quad (2.5)$$

При внесении между обкладками конденсатора диэлектрика в нем за счет поляризации образуется связанный $Q_{св}$, который уменьшает напряженность электрического поля между обкладками до значения E_{∂} . Однако напряженность

поля в соответствии с выражением $E = U/d$ (рисунок 2.3, б) определяется только геометрией конденсатора и напряжением внешнего источника. Следовательно, уменьшение напряженности поля в конденсаторе должно компенсироваться. Это происходит за счет натекания на обкладки от источника U_0 дополнительного заряда, обратного по знаку $Q_{св}$. В таком случае емкость конденсатора с диэлектриком будет определяться соотношением

$$C_d = (Q_0 + Q_{св})/U_0. \quad (2.6)$$

Из приведенных соотношений следует, что $C_d > C_0$ за счет наличия диэлектрика между обкладками конденсатора. Это неравенство тем больше, чем выше степень поляризации диэлектрика, характеризуемая диэлектрической проницаемостью ϵ . Отношение емкости конденсатора с диэлектриком к емкости конденсатора без диэлектрика количественно характеризует способность диэлектрика поляризоваться, что выражается в увеличении емкости конденсатора с диэлектриком:

$$\epsilon_r = \frac{C_d}{C_0} = \frac{(Q_{св} + Q_0)}{U_0} \cdot \frac{U_0}{C_0} = \left[1 + \frac{Q_{св}}{Q_0} \right] \geq 1. \quad (2.7)$$

Следовательно, **относительная диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз увеличивается емкость конденсатора с диэлектриком по сравнению с емкостью конденсатора того же размера без диэлектрика.**

Диэлектрическую проницаемость можно рассчитать по экспериментально измеренной емкости, используя для расчета выражение для емкости плоского конденсатора, зная его геометрические размеры:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d}, \quad (2.8)$$

где S – площадь обкладок конденсатора, d – расстояние между ними.

В то же время при заданных размерах конденсатора можно, изменяя материал диэлектрика (т. е. ϵ), получить требуемое значение емкости.

Таким образом, для получения конденсатора максимальной емкости при минимальных размерах нужен диэлектрик с большим значением ϵ , а для изоляции проводников и радиодеталей (микроэлементов) друг о друга нужен диэлектрик с минимальным значением ϵ с целью уменьшения паразитных емкостей.

2.1.1 Связь между поляризацией \bar{P} и электрическим смещением \bar{D}

Исторически *внутри материалов* напряженность электрического поля E заменяли вектором (и все еще заменяют) \bar{D} , названным электрическим смещением или плотностью электрического потока, который определяется как

$$\bar{D} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \bar{E}, \quad (2.9)$$

где ε – относительная диэлектрическая постоянная материала, а произведение $\varepsilon \cdot \varepsilon_0$ называется диэлектрической проницаемостью.

В зарубежной литературе часто используется сокращение κ (каппа), когда говорят о «материалах с низкой относительной диэлектрической проницаемостью». \bar{D} определяет «действующий» поток внутри материала.

При рассмотрении простого плоского конденсатора можно связать воедино все эти характеристики. *Электрическое смещение* \bar{D} в диэлектрике, обусловленное некоторым внешним полем $\bar{E}_{\text{вн}}$, представляет собой смещение \bar{D}_0 в вакууме плюс поляризация \bar{P} , т.е.

$$\bar{D} = \bar{D}_0 + \bar{P} = \varepsilon_0 \cdot \bar{E} + \bar{P}. \quad (2.10)$$

Относительная диэлектрическая постоянная ε – это просто *диэлектрическая восприимчивость* χ плюс 1.

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (2.11)$$

Для этих превращений используется соотношение $P = \varepsilon_0 \chi E$. Необходимо доказать справедливость этого соотношения для специальных, но очень общих случаев и, таким образом, подтвердить приведенные выше уравнения.

Для *изотропных материалов* применяется простое допущение, что \bar{P} параллелен \bar{E} . В *анизотропной* среде, например, для некубических кристаллов \bar{P} не параллелен \bar{E} , тогда скалярные величины ε и χ являются *тензорами*.

Базовая задача науки о диэлектрических материалах в настоящее время рассчитать (тензор) χ на основании «первых принципов», т.е. на основании знания базовой структуры материала.

2.1.2 Виды поляризация диэлектриков

Диэлектрики можно подразделить на *полярные*, т.е. содержащие постоянные диполи, способные к переориентации, и *неполярные*, не содержащие ориентирующихся диполей. В зависимости от природы частиц, составляющих материал, и сил связи между ними в диэлектриках наблюдаются различные виды поляризации. Основными механизмами или видами поляризации являются:

- электронная;
- ионная (в общем случае атомная);
- дипольно-релаксационная;
- электронно-релаксационная;
- ионно-релаксационная.

Все частицы диэлектрика, способные смещаться или ориентироваться под действием внешнего электрического поля, можно отнести к двум видам: *упругосвязанные* (сильно связанные) или *слабо связанные*. Упругосвязанная частица имеет одно положение равновесия, около которого она совершает тепловые колебания. Под действием внешнего электрического поля частица смещается из этого положения равновесия на небольшое расстояние. Это ведет к поляризации. В отличие от упругосвязанных частиц слабо связанные частицы имеют несколько положений равновесия, в которых они в отсутствие внешнего электрического поля могут находиться с определенной вероятностью. Переход из одного положения равновесия в другое осуществляется под действием флуктуации теплового движения. Во внешнем электрическом поле энергия частицы в равновесных состояниях изменяется, так что частица занимает их с другой вероятностью, чем в отсутствие поля. В результате положительно заряженные частицы смещаются относительно отрицательно заряженных частиц. Появляется асимметрия в распределении заряженных частиц, т.е. поляризация. Основную роль в этом процессе играет *тепловое движение*.

Поляризацию делят на *упругую* и *релаксационную* (или тепловую). Термин «релаксационная поляризация» происходит от более общего понятия релаксационного процесса, т.е. явления установления равновесного состояния в системе, состоящей из множества частиц, находящихся в тепловом движении. Суть релаксационной поляризации можно понять на следующем примере. В отсутствие внешнего электрического поля молекулы-диполи распределены хаотически, т.е. имеют различные ориентации, хотя и занимают вполне определенные положения в кристаллической решетке. После наложения электрического поля молекулы-диполи будут стремиться расположиться вдоль поля. Через некоторое время установится равновесное состояние. В равновесном состоянии молекулы-диполи не располагаются строго вдоль поля, так как этому мешает тепловое движение, а имеют лишь некоторую преимущественную ориентацию вдоль поля. При снятии электрического поля тепловое движение дезориентирует молекулы-диполи, и опять устанавливается равновесное состояние, которое в данном случае соответствует хаотической ориентации дипольных молекул.

Механизмы поляризации. Эквивалентную схему диэлектрика, в котором существуют различные механизмы поляризации, можно представить в виде ряда подключенных параллельно к источнику напряжения U конденсаторов, рисунок 2.4. Емкость C_0 и заряд Q_0 соответствуют различным механизмам поляризации, r означает сопротивления, эквивалентные потерям энергии при этих механизмах поляризации. Вся емкость конденсатора эквивалентной схемы

шунтирована сопротивлением изоляции $R_{ИЗ}$, представляющим собой сопротивление диэлектрика току сквозной электропроводности.

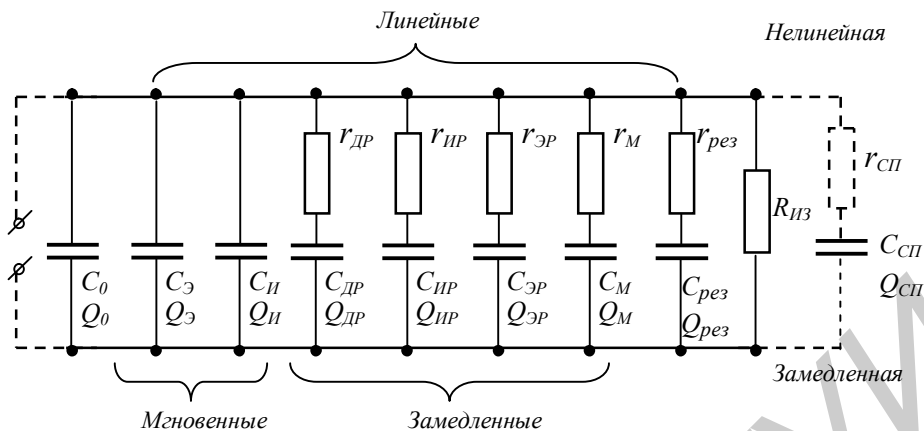


Рисунок 2.4 – Эквивалентная схема диэлектрика сложного состава с различными механизмами поляризации

Электронная поляризация ($C_Э, Q_Э$) представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов относительно положительно заряженного ядра.

На рисунке 2.2 показана схема модели атома водорода в отсутствие электрического поля и при его воздействии. При отсутствии внешнего поля центры положительного и отрицательного зарядов совпадают и, таким образом, электрический момент зарядов равен нулю. При наложении внешнего поля происходит деформация орбиты, а точнее, перераспределение отрицательного заряда, т.е. появляется асимметрия зарядов и возникает электрический момент ($\mu = qx$). Возникновение электрического момента и есть электрическая поляризация.

Поскольку $x \ll r$, смещение центров зарядов (10^{-17} м) весьма незначительно. Это связано с тем, что напряженность внешнего поля много меньше напряженности поля электростатического взаимодействия ($E_{внеш} = 10^2 - 10^3$ В/см, $E_{внутр} = 5 \cdot 10^{11}$ В/см).

Электронная поляризация – упругая поляризация. Время ее установления ничтожно мало (около 10^{-15} с). Поэтому электронную поляризацию условно называют мгновенной. Она проявляется при всех частотах, вплоть до $10^{14} - 10^{16}$ Гц. Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков и не связана с потерями энергии до резонансных частот.

Величина диэлектрической проницаемости вещества с чисто электронной поляризацией численно равно квадрату показателя преломления света. Поляризуемость частиц при электронной поляризации не зависит от температуры, а диэлектрическая проницаемость ϵ уменьшается с повышением температуры в связи с тепловым расширением диэлектрика и уменьшением числа частиц в единице объема. Кривая зависимости ϵ от температуры подобна кривой изме-

нения плотности, причем наиболее резкие снижения наблюдаются при агрегатных переходах вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, как показано на рисунке 2.5.

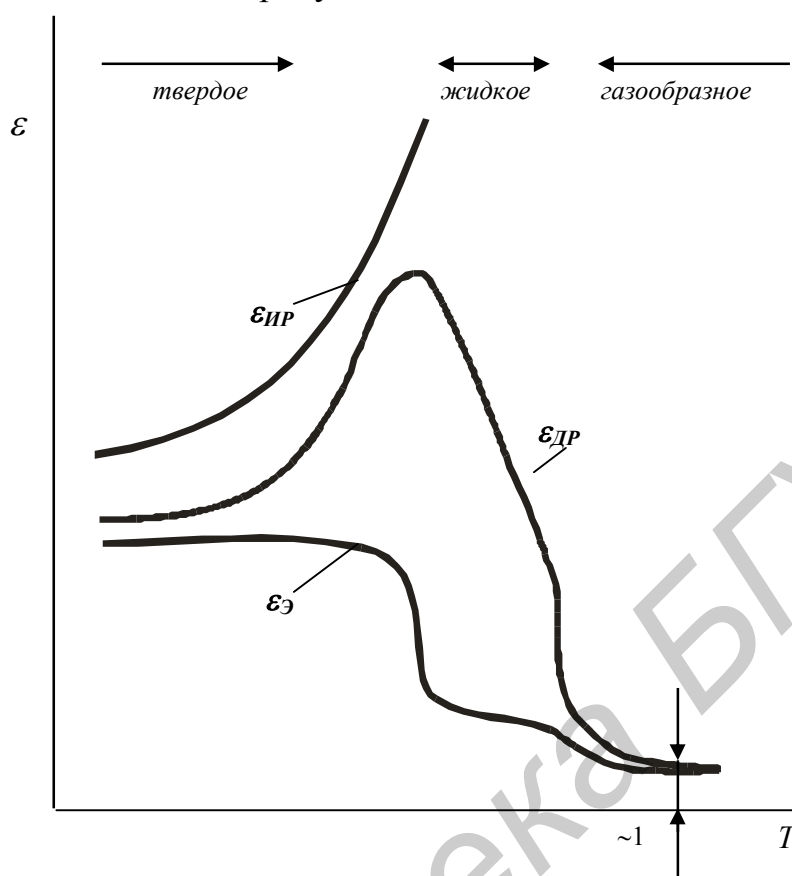


Рисунок 2.5 – Кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости при электронной ($\epsilon_{\text{э}}$), дипольно-релаксационной ($\epsilon_{\text{др}}$) и ионно-релаксационной ($\epsilon_{\text{ир}}$) поляризациях

Ионная поляризация ($S_{\text{и}}$, $Q_{\text{и}}$) характерна для твердых тел с ионным строением упругосвязанных ионов на расстояния, меньше постоянной решетки.

На рисунке 2.6 на модели кристаллической решетки каменной соли показано смещение ионов натрия из узлов решетки по направлению электрического поля и ионов хлора против поля. Величина поляризации возрастает с повышением температуры в результате ослабления упругих сил, действующих между ионами, из-за увеличения расстояния между ними при тепловом расширении.

При помещении ионного диэлектрика в электрическое поле ионы смещаются относительно своих устойчивых положений на незначительное расстояние d , меньшее размера элементарной ячейки a , рисунок 2.6. В результате поляризации возникает электрический момент $\mu = q(a+2d)$.

Время установления ионной поляризации порядка 10^{-13} с, т.е. поляризация почти мгновенна. Она успевает произойти при частотах внешнего поля, соответствующих частотам световых колебаний. При частоте менее 10^{13} Гц затрат энергии внешнего поля на поляризацию нет. Ионная поляризуемость больше у

тех веществ, в которых ионы слабо связаны друг с другом и несут большие электрические заряды, т.е. являются многовалентными.

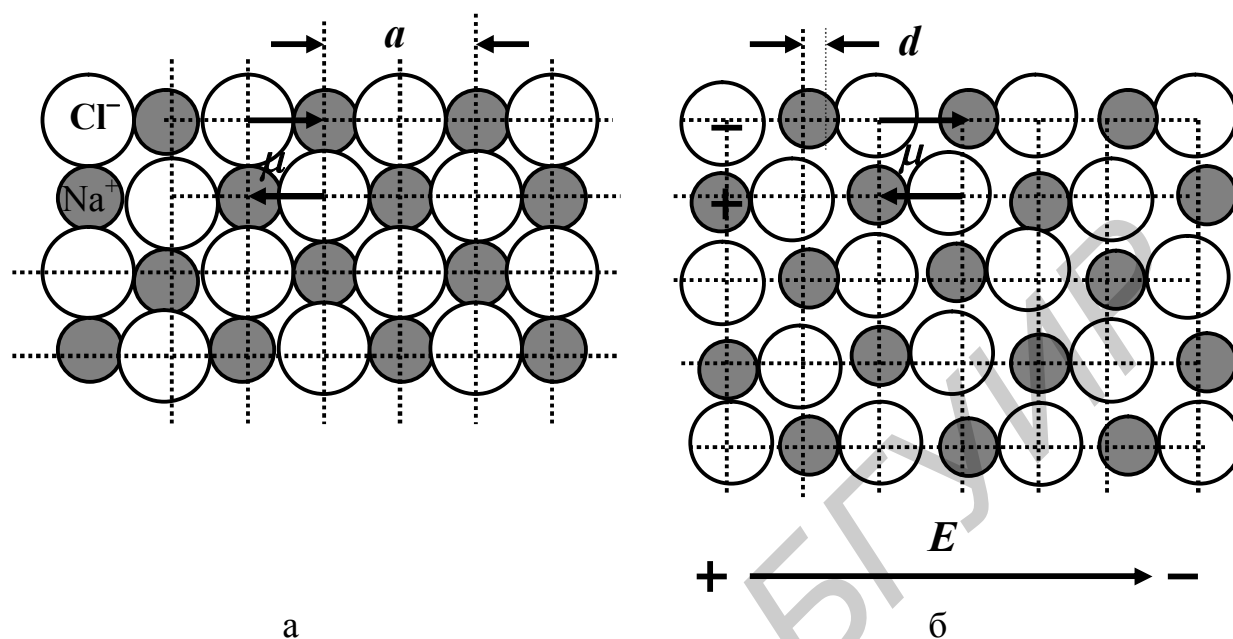


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение NaCl в отсутствие поля (а) и смещение ионов натрия из узлов решетки по направлению электрического поля и ионов хлора против поля при его воздействии (б)

Дипольно-релаксационная поляризация ($\epsilon_{др}$, $Q_{др}$) возникает в ионных полярных диэлектриках, состоящих из дипольных молекул, и отличается от электронной и ионной тем, что дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, частично ориентируются под действием поля, что и является причиной поляризации. Сущность этого вида поляризации заключается в повороте (ориентации) в направлении электрического поля молекул, имеющих постоянный электрический момент. Следовательно, эта поляризация по своей природе связана с тепловым движением молекул, и на нее оказывает существенное влияние температура.

На рисунке 2.7 показано примерное расположение дипольных молекул в отсутствие электрического поля (а) и при его воздействии (б). С увеличением температуры молекулярные силы ослабевают, что должно усиливать дипольно-релаксационную (ДР) поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля.

В связи с этим величина дипольно-релаксационной поляризации с увеличением температуры сначала возрастает, а затем падает согласно рисунку 2.4. Поворот диполей в вязкой среде требует преодоления некоторого сопротивления, а потому дипольно-релаксационная поляризация связана с потерями энергии на выделение тепла. Это отражено на рисунке 2.4 в виде последовательно включенного с конденсатором активного сопротивления $r_{др}$.

Дипольно-релаксационная поляризация свойственна полярным газам и жидкостям, а также может наблюдаться в твердых полярных органических веществах (целлюлоза). Но в этом случае поляризация обычно обусловлена уже не поворотом самой молекулы, а поворотом имеющихся в ней полярных радикалов по отношению к молекуле. Такую поляризацию называют также **дипольно-радикальной**.

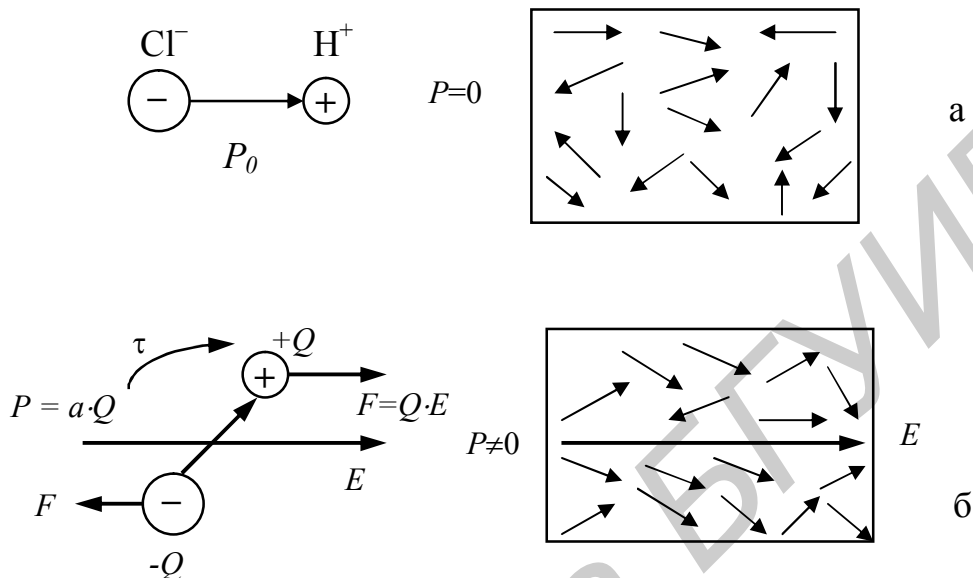


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение механизма дипольно-релаксационной поляризации: в отсутствие электрического поля (а); под действием электрического поля (б)

Процесс установления дипольной поляризации после включения диэлектрика под напряжение (или процесс ее ликвидации после снятия напряжения) требует относительно большого по сравнению с практически безынерционными явлениями электронной и ионной поляризации времени. Время установления поляризации или время релаксации τ определяется типом диполей, а также силой химической связи между молекулами, и находится в пределах $10^{-6} - 10^{-10}$ с. Это говорит о том, что данный вид поляризации замедленный и требует затрат энергии внешнего поля на ориентацию молекул. Это выражается в выделении теплоты, т.е. нагреве диэлектрика в процессе поляризации.

Поляризация протекает вначале быстро, а затем замедляется, т.е. ослабевает. Отсюда происходит название – релаксационная, т.е. ослабевающая, или замедляющаяся.

Поляризованность P_D при дипольной поляризации за время t с момента снятия приложенного напряжения уменьшается по экспоненциальному закону:

$$P_D(t) = P_0(0) \cdot \exp(-t/\tau). \quad (2.12)$$

Постоянную времени этого процесса τ называют *временем релаксации* дипольной поляризации. Время релаксации – это время, в течение которого

упорядоченность ориентированных полей молекул после его снятия уменьшается в $\epsilon = 2,73$ раз от установившегося значения, и система фактически возвращается из неравновесного состояния в равновесное. Если период приложенного переменного напряжения меньше τ , то диполи не успевают ориентироваться вслед за полем, и дипольная поляризация не дает вклад в поляризованность диэлектрика. Так как обычно τ имеет порядок $10^{-6} - 10^{-10}$ с, то дипольная поляризация проявляется только на частотах ниже $10^6 - 10^{10}$ Гц. При понижении температуры τ сильно возрастает.

Электронно-релаксационная поляризация возникает в диэлектриках, имеющих дефекты структуры, когда в узле кристаллической решетки отсутствует ион. В силу электронейтральности системы в месте дефекта должны находиться электрон или дырка, принадлежащие всем соседним ионам и поэтому слабо с ними связанные. Их принадлежность к соседним ионам равновероятна, а тепловое хаотическое перемещение не создает электрического момента в системе. В случае приложения внешнего поля большая часть «дефектных» зарядов сравнительно легко смещается полем, что приводит к асимметрии электрических зарядов и возникновению электрического момента в объеме диэлектрика, т.е. возникает электронно-релаксационная поляризация. Время релаксации τ находится в пределах $10^{-7} \dots 10^{-11}$ с.

Ионно-релаксационная поляризация ($C_{ир}$, $Q_{ир}$, $r_{ир}$) наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов, например в неорганических стеклах и в некоторых кристаллических веществах.

В этом случае слабо связанные ионы вещества под действием внешнего электрического поля смещаются на расстояния, превышающие постоянную решетки. После снятия электрического поля ионы постепенно, сравнительно медленно возвращаются к центрам равновесия в результате теплового хаотического движения, т.е. этот механизм можно отнести к релаксационной поляризации. Время релаксации порядка $10^{-3} - 10^{-7}$ с, и достаточно большие расстояния смещения ионов свидетельствуют о том, что этот вид поляризации требует затрат энергии внешнего поля, т.е. в диэлектрике происходят необратимые потери энергии, выделяемые в виде тепла.

Миграционная поляризация наблюдается в некоторых диэлектриках и системах изоляции, в частности в неоднородных диэлектриках, особенно с полупроводящими включениями. Этот вид поляризации заключается в перемещении (миграции) зарядов на границах раздела. Процессы установления и снятия миграционной поляризации сравнительно медленны и могут продолжаться секунды, минуты и даже часы. Поэтому миграционная поляризация обычно наблюдается лишь при весьма низких частотах.

В реальном диэлектрике может быть несколько видов поляризации с различным временем τ . Если все поляризационные процессы присутствуют в диэлектрике и происходят независимо друг от друга, то поляризованность и, следовательно, диэлектрическая проницаемость диэлектрика являются суммой всех составляющих поляризации:

$$\varepsilon = \varepsilon_{ДР} + \varepsilon_{ИР} + \varepsilon_{ЭР} + \varepsilon_{И} + \varepsilon_{Э}. \quad (2.13)$$

При изменении частоты внешнего поля часть поляризационных процессов, успевающая следовать за изменением поля, будет вносить вклад в диэлектрическую проницаемость ε , а процессы, отстающие от изменения поля, не будут влиять на значение ε .

Таким образом, диэлектрическая проницаемость является частотно-зависимой; ее зависимость от частоты называется *дисперсией диэлектрической проницаемости*.

2.1.3 Зависимость диэлектрической проницаемости от различных факторов

Зависимость ε от частоты. Как уже отмечалось, время установления электронной и ионной поляризации весьма мало. Поляризация диэлектрика в этом случае полностью устанавливается за очень небольшое время по сравнению с полупериодом напряжения даже при наиболее высоких частотах, используемых в электротехнике и радиотехнике. Поэтому у таких диэлектриков нет заметной зависимости ε от частоты. У таких веществ квадрат показателя преломления n^2 в оптическом диапазоне равен ε на радиочастотах.

У ионных кристаллов ε начинает зависеть от частоты в инфракрасном диапазоне ($10^{12} - 10^{14}$ Гц). В видимой области спектра ионы не успевают смещаться вслед за полем, и ионная поляризация отсутствует. Значение ε в оптическом диапазоне (при частоте выше $3 \cdot 10^{14}$ Гц) падает до $\varepsilon_{opt} = n^2$.

Изменение ε с изменением частоты называют *диэлектрической дисперсией* (рисунок 2.8). Дисперсию, выражающуюся в монотонном снижении ε с ростом частоты, называют *релаксационной*. Она характерна для дипольной и миграционной поляризации. Ионная и электронная поляризации претерпевают резонансную дисперсию, при которой ε вначале растет, а затем уменьшается, проходя через минимум, и достигает высокочастотного значения (рисунок 2.8).

Зависимость ε от температуры. У неполярных диэлектриков температура на процесс поляризации непосредственно не влияет. Электронная поляризуемость молекул от температуры не зависит. Однако вследствие теплового расширения вещества количество поляризующихся молекул в единице объема уменьшается, и ε при повышении температуры уменьшается (поз. 1, 2 на рисунке 2.9), т.е. температурный коэффициент диэлектрической проницаемости

$$TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \text{ [K}^{-1}\text{]}$$

отрицателен.

У большинства твердых ионных диэлектриков (стекла, керамические материалы, ситаллы и др.) ε при росте температуры увеличивается (поз. 4 на рисунке 2.9), что связано с ростом ионной поляризуемости. Исключением являются вещества с высокой ε - рутил TiO_2 , перовскит CaTiO_3 и др., у которых $TK\varepsilon < 0$.

У полярных диэлектриков, как уже отмечалось, в области низких температур ориентация диполей обычно невозможна, так как τ очень велико. При повышении температуры τ уменьшается и появляется дипольная поляризация, что обуславливает значительное увеличение ε .

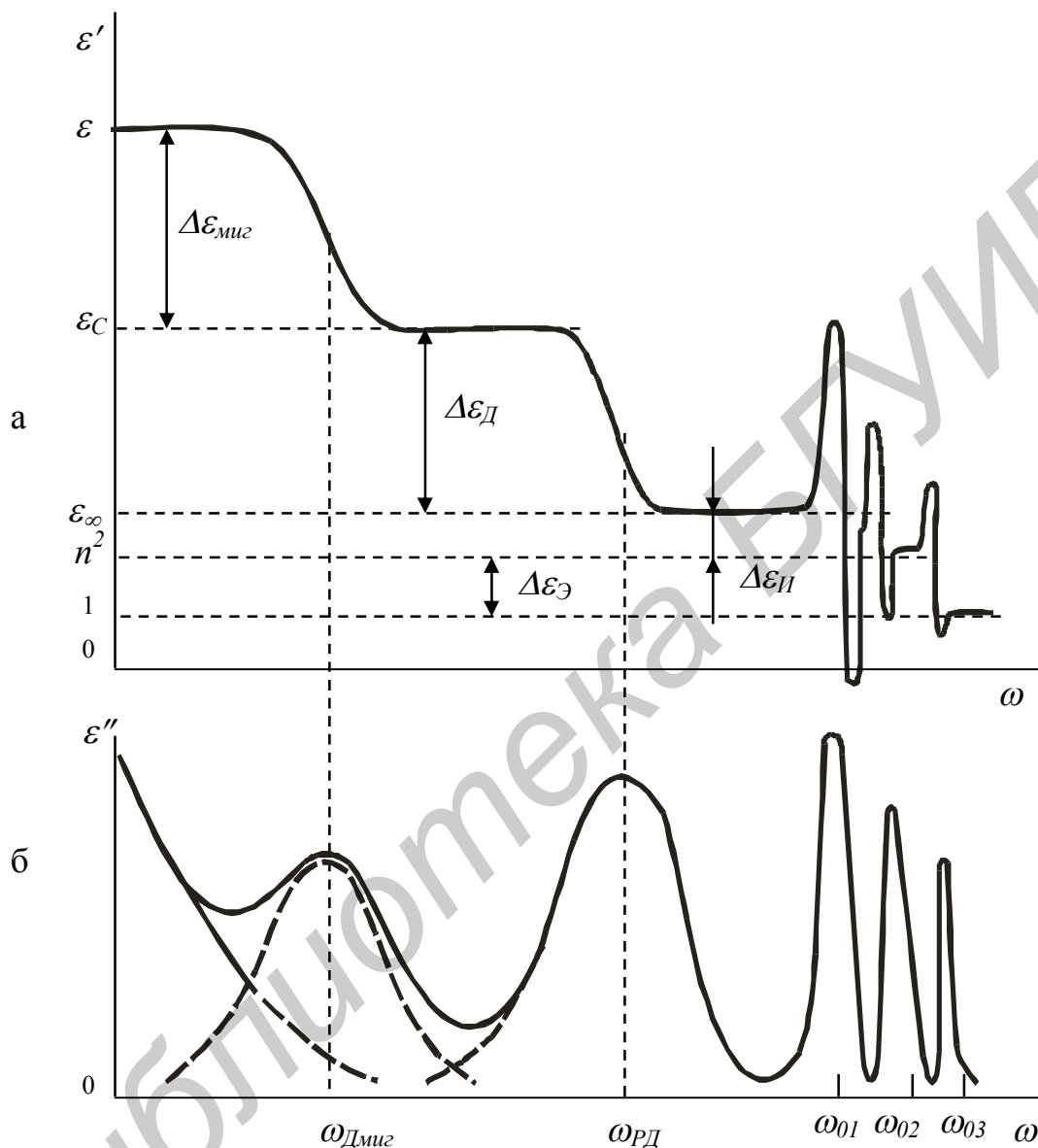
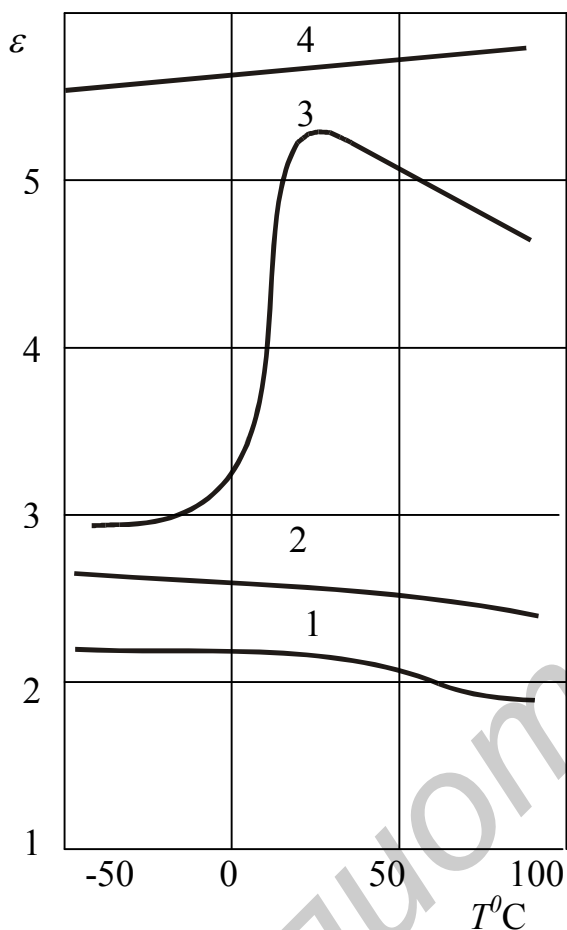


Рисунок 2.8 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ε' (а); спектр поглощения материала, обладающего всеми механизмами потерь в слабом поле ($\varepsilon''_{ион} = 0$) (б)

Однако при дальнейшем росте температуры усиливается влияние хаотических тепловых колебаний молекул, и соответственно уменьшается вероятность упорядоченности их ориентации. Это приводит к тому, что в зависимости $\varepsilon(T)$ появляется типичный «дипольный» максимум (поз. 4 на рисунке 2.9).

2.1.4 Диэлектрическая проницаемость смешанных диэлектриков

Эффективная (усредненная) диэлектрическая проницаемость смешанных диэлектриков или системы из n компонентов, которые образуют диэлектрик плоского конденсатора при параллельном соединении (рисунок 2.10, а) или при последовательном (рисунок 2.10, б – многослойный диэлектрик), определяется по следующим формулам:



1- парафин; 2-полистирол; 3- хлорированный дифенил; 4- хлористый натрий

Рисунок 2.9 – Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры T для различных диэлектриков

в первом случае

$$\epsilon^* = \sum_{i=1}^{i=n} (\Theta_i \epsilon_i); \quad (2.14)$$

во втором случае

$$\frac{1}{\epsilon^*} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\Theta_i}{\epsilon_i}, \quad (2.15)$$

где ϵ_i и Θ_i – значения диэлектрической проницаемости i -го компонента и значения объемного содержания в смеси этого же компонента.

Таким образом, в первом случае ϵ подчиняется простому арифметическому закону смешения.

Однако чаще всего композиционные диэлектрики (компаунды с наполнителями, керамические материалы сложного состава, смеси электроизоляционных жидкостей и др.) представляют собой хаотические, неупорядоченные в пространстве статистические смеси.

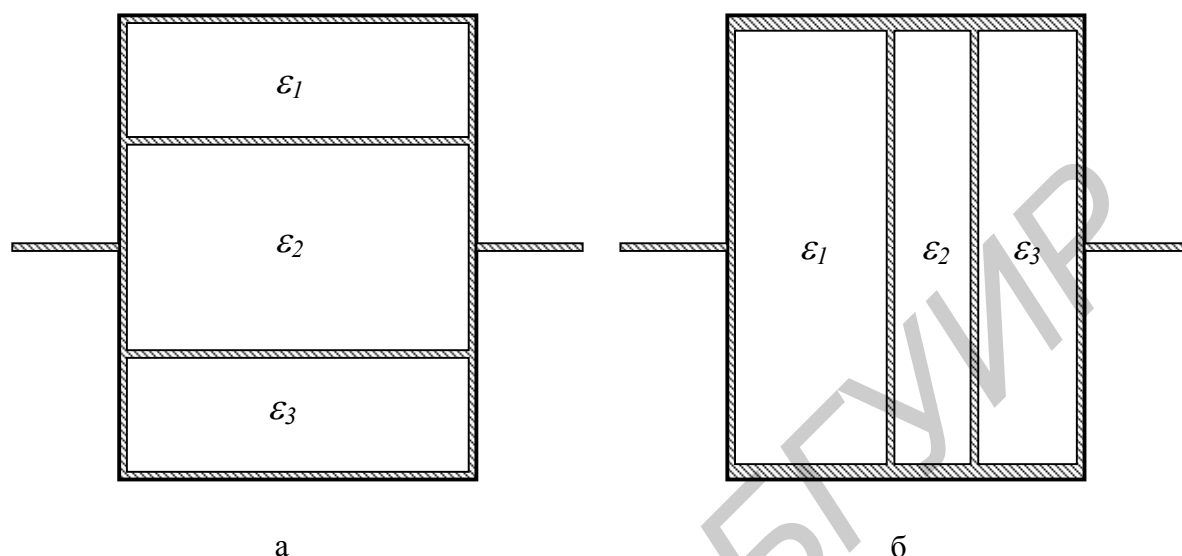


Рисунок 2.10 – Плоский конденсатор с различными диэлектриками (ε_1 , ε_2 , ε_3), соединенными параллельно (а) и последовательно (б)

Значение ε^* таких смесей обычно достаточно точно можно определить по формуле, предложенной Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем:

$$\sqrt[3]{\varepsilon^*} = \sum_{i=1}^{i=n} (\Theta_i \sqrt[3]{\varepsilon_i}). \quad (2.16)$$

Близкие к экспериментальным данным дает также формула К. Лихтенеккера (логарифмический закон смешения):

$$\lg \varepsilon^* = \sum_{i=1}^{i=n} (\Theta_i \lg \varepsilon_i) \quad (2.17)$$

(обозначения те же, что и ранее).

Очевидные условия применимости представленных формул – смесь должна быть физической. Это значит, что компоненты не должны вступать друг с другом в химические реакции, и образовывать новые соединения. При этом же условия формулы можно применять для расчета коэффициента теплопроводности, а также магнитной проницаемости смесей самых разнообразных веществ.

2.2 Электропроводность диэлектриков

Электропроводностью называется способность вещества проводить электрический ток под действием постоянного электрического поля.

В идеальных диэлектриках нет свободных носителей заряда, поэтому они не проводят электрический ток, т. е. являются изоляторами.

В твердых реальных диэлектриках за счет несовершенства структуры и наличия примесей имеется незначительное число свободных носителей зарядов, перемещение которых под действием электрического поля создает **ток сквозной проводимости** ($I_{скв}$), называемый еще током утечки ($I_{ум}$). Величина этого тока определяется количеством свободных носителей и, как правило, лежит в области 10^{-9} А.

Смещение связанных зарядов обуславливает протекание поляризационных токов смещения, называемых **токами абсорбции** ($I_{абс}$). Они возникают только в момент включения и выключения внешнего электрического поля. При подключении образца диэлектрика к источнику постоянного напряжения в начальный момент времени протекают оба тока – и $I_{скв}$, и $I_{абс}$, а в процессе установления поляризации ток абсорбции спадает до нуля, и в диэлектрике протекает только сквозной ток.

В переменном электрическом поле токи смещения имеют место при изменении фазы напряженности внешнего поля, т. е. они протекают все время, пока приложено внешнее электрическое поле.

На рисунке 2.11 показано изменение во времени полного тока в диэлектрике после его подключения к источнику постоянного напряжения.

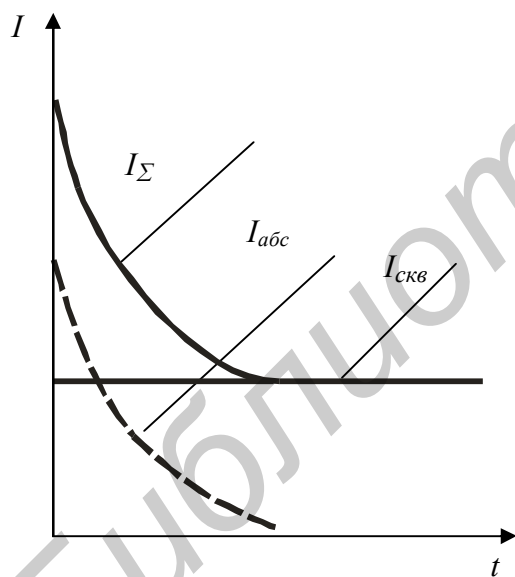


Рисунок 2.11 – Изменение тока в диэлектрике после подключения постоянного напряжения

Количественной мерой электропроводности является **удельная проводимость** σ , равная заряду, протекающему через единичное сечение образца в единицу времени при единичной напряженности поля.

Согласно закону Ома, плотность тока J пропорциональна напряженности поля E . Коэффициентом пропорциональности является удельная проводимость σ , т.е.

$$J = \sigma E. \quad (2.18)$$

В то же время плотность тока равна заряду, протекающему в единицу времени через единичное сечение образца при заданной напряженности поля, т.е. $J = qnv$, где n – концентрация носителей заряда, а v – скорость направленного движения зарядов в электрическом поле напряженностью E . Следовательно, можно записать $\sigma E = qnv$, откуда

$$\sigma = qnv/E = qn\mu. \quad (2.19)$$

Величина μ называется **подвижностью носителей заряда**. Она равна скорости направленного движения носителя в электрическом поле единичной напряженности. Носителями зарядов могут быть электроны (дырки), ионы и молионы – заряженные группы молекул (коллоидные частицы). В связи с этим по типу носителей заряда различают **электронную, ионную и молионную электропроводности**.

Практической мерой электропроводности является не удельная проводимость, а величина, ей обратная, – **удельное сопротивление** ρ . Для твердых диэлектриков различают удельное объемное ρ_v и удельное поверхностное ρ_s сопротивления.

В системе СИ **удельное объемное сопротивление численно равно сопротивлению куба вещества с ребром 1 м, если ток проходит через объем между противоположными гранями куба, и имеет размерность Ом·м**.

Оно рассчитывается по формуле

$$\rho_v = R_v \cdot S/d \text{ [Ом·м]}, \quad (2.20)$$

где R_v – экспериментально полученное объемное сопротивление образца, рассчитанное по закону Ома, Ом; S – площадь электродов, м²; d – толщина образца, т.е. расстояние между электродами, м.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_s численно равно сопротивлению квадрата любого размера на поверхности диэлектрика, если ток протекает между противоположными сторонами этого квадрата, и имеет размерность Ом, Ом/квadrat (Ом/□). Последняя форма записи размерности характерна для тонких проводящих, резистивных и полупроводниковых пленок, используемых в микроэлектронике.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_s рассчитывается по формуле $\rho_s = R_s \cdot L/d$ [Ом], где R_s – поверхностное сопротивление образца, рассчитанное по закону Ома, Ом; L – длина электродов, м; d – расстояние между электродами, м.

Электропроводность диэлектриков зависит от многих факторов и определяется:

- агрегатным состоянием вещества (газообразное, жидкое, твердое);
- структурой вещества (атомная, ионная, молекулярная, кристаллическая, аморфная);

- природой и химическим составом (простые вещества, сложные химические соединения, органические, неорганические);
- строением молекул и их полярностью (мономеры, полимеры, полярные, неполярные);
- гигроскопичностью (не поглощающие или поглощающие влагу, т.е. гидрофобные, гидрофильные вещества);
- пористостью вещества;
- наличием атомов примеси в объеме, адсорбированных атомов и загрязнений на поверхности.

Поэтому в каждом конкретном случае механизм и вид электропроводности устанавливается экспериментально.

Газообразные диэлектрики в нормальных условиях обладают исключительно малой электропроводностью. Протекание тока в них обусловлено только наличием свободных электронов или ионов. Они появляются либо под действием внешних ионизирующих факторов, таких, как рентгеновские, ультрафиолетовые, космические лучи, радиоактивное излучение или тепловое воздействие, либо за счет ударной ионизации в сильных электрических полях. При нормальных условиях величина удельного сопротивления газообразных диэлектриков имеет порядок 10^{15} Ом·м.

Для жидких и твердых диэлектриков возможны все виды электропроводности. **Электронная электропроводность** больше характерна для проводников (металлов) и полупроводников. В диэлектриках электронная электропроводность встречается относительно редко, в то же время она является доминирующей в сильных электрических полях.

Ионная электропроводность наблюдается у кристаллических диэлектриков за счет ионов самого вещества, оторвавшихся от узлов кристаллической решетки под действием теплового движения, либо за счет ионов примесных атомов. Однако она наиболее характерна для аморфных веществ типа стекол, смол, лаковых пленок и компаундов в твердом состоянии, а также для жидких диэлектриков. Прохождение ионных токов в жидких диэлектриках сопровождается переносом вещества с образованием вблизи электродов новых химических веществ. Это явление называется **электролизом** и используется в технике при нанесении различных покрытий.

Молионная электропроводность по своей природе (физической сущности) достаточно близка к ионной и наблюдается у жидких лаков и компаундов, увлажняющих масел, в коллоидных системах, представляющих собой смесь двух веществ (фаз), одно из которых в виде макроскопических частиц находится во взвешенном состоянии в другом веществе. Из коллоидных систем наиболее часто используются в электроизоляционной технике эмульсии (обе фазы – жидкости) и суспензии (одна фаза – твердое вещество, другая – жидкость). При наложении внешнего электрического поля молионы приходят в движение, и процесс сопровождается явлением **электрофореза**, который отличается от электролиза тем, что не происходит образования новых веществ, а лишь изме-

няется концентрация одной фазы в другой за счет осаждения молионов на электродах. Примером практического использования электрофореза является покрытие металлических предметов каучуком и смолами из их суспензий.

Независимо от типа электропроводности величина удельного сопротивления жидких диэлектриков, используемых в технике, находится в пределах $10^{12} \dots 10^{15}$ Ом·м.

Особенностью электропроводности твердых диэлектриков является наличие в них как объемных, так и поверхностных токов. Поэтому их полная электропроводность складывается из объемной и поверхностной и характеризуется *сопротивлением изоляции* $R_{ИЗ}$. Оно определяется как частное от деления напряжения на величину полного тока, измеренного через 1 мин после включения напряжения. Это время необходимо, чтобы закончились поляризационные процессы, и ток адсорбции стал равным нулю и не влиял на величину измеряемого полного тока в диэлектрике и на значение $R_{ИЗ}$. Сопротивление изоляции является важным параметром для электроизоляционных материалов, используемых в конденсаторах, проводах, кабелях и системах металлизации.

Для органических полимерных электроизоляционных материалов величина удельного объемного сопротивления находится в пределах $10^{14} \dots 10^{16}$ Ом·м, а сопротивление изоляции изделий, использующих эти материалы, изменяется от гигаом до тераом, т.е. $10^9 \dots 10^{12}$ Ом.

Электропроводность твердых диэлектриков характеризуется как удельным объемным, так и удельным поверхностным сопротивлением. Как уже отмечалось, ρ_v зависит от многих факторов, и для получения требуемых значений ρ_v необходимо подбирать соответствующий материал или его обработку. Для пористых материалов, например, повышение ρ_v достигается путем просушивания и пропитки лаками, смолами, фтор- и кремнийорганическими составами. Диапазон значений ρ_v для различных твердых диэлектриков достаточно широк и составляет величину от $10^6 \dots 10^9$ Ом·м для слоистых пластиков и некоторых типов стекол до $10^{11} \dots 10^{15}$ Ом·м для слюдяных и керамических материалов.

Величина поверхностного сопротивления сильно зависит от состояния поверхности, т.е. влажности, степени загрязнения, окисления. неполярные диэлектрики слабо адсорбируют влагу, и ρ_s слабо зависит от влажности. Ионные диэлектрики – керамика, стекло – гигроскопичны, поэтому для них ρ_s во влажной среде мало. Для устранения влияния влажности и повышения ρ_s керамические и стеклянные детали покрывают влагостойкими кремнийорганическими лаками. Применяют также различные способы очистки поверхности – промывку спиртом, кипячение в дистиллированной воде с последующей сушкой.

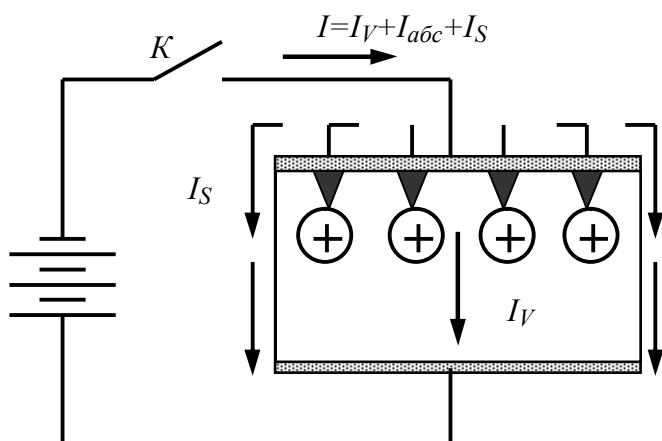
По сравнению с электропроводностью проводников и полупроводников электропроводность диэлектриков имеет ряд характерных особенностей.

Во-первых, ввиду очень большого удельного сопротивления диэлектрика ток через макроскопический объем участка изоляции – *объемный сквозной ток* I_v – очень мал и сравнимым с ним оказывается ток по поверхности этого участ-

ка – *поверхностный сквозной ток* I_s , рисунок 2.12. Поэтому при изучении электропроводности диэлектриков необходимо учитывать наряду с объемным и поверхностный ток, полагая общий ток участка изоляции равным

$$I = I_s + I_v. \quad (2.21)$$

Второй характерной особенностью электропроводности диэлектриков является постепенное уменьшение тока со временем (рисунок 2.11) после подключения напряжения (замыкания контакта K на рисунке 2.12).



Р и с у н о к 2.12 – В и д ы
э л е к т р и ч е с к о
т о к а в о б р а з ц е д и -
э л е к т р и к а

В начальный момент времени в цепи протекает быстро спадающий ток смещения $I_{см}$. Этот ток быстро прекращается, остается ток абсорбции (I_{abs}), обусловленный перераспределением свободных зарядов в диэлектрике. Ток абсорбции связан с поглощением носителей заряда объемом диэлектрика: часть носителей захватывается ловушками захвата (это дефекты решетки) и удерживается. Со временем, когда все ловушки заполняются носителями, ток абсорбции прекращается (по времени это минуты или часы) и остается только не изменяющийся со временем сквозной ток $I_{скв}$, который обусловлен прохождением носителей заряда от одного электрода до другого и равен сумме объемного и поверхностного сквозных токов:

$$I_{скв} = I_v + I_s. \quad (2.22)$$

Ток абсорбции приводит к накоплению носителей заряда в определенных местах диэлектрика – дефектах решетки, границах раздела, неоднородностях. Накопление объемного заряда приводит к такому нежелательному явлению, как неполный разряд конденсатора при коротком замыкании его обкладок. Ток абсорбции используют при изготовлении электретов.

При измерении удельного сопротивления ток абсорбции необходимо исключить, выдерживая образец под напряжением в течение некоторого времени.

Электропроводность твердых диэлектриков в отличие от полупроводников чаще всего носит не электронный, а *ионный* характер. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны в диэлектриках $\Delta W \gg kT$ и лишь ничтожное количество электронов может отрываться от своих атомов за счет теплового движения. Ионы же часто оказываются слабо связанными в узлах решетки, и энергия ΔW , необходимая для их отрыва, сравнима с kT . Поэтому, несмотря на меньшую подвижность ионов ($\mu_{\text{ион}}$) по сравнению с подвижностью электронов ($\mu_{\text{эл}}$), ионная проводимость оказывается больше электронной за счет значительно большей концентрации свободных ионов:

$$n_{\text{ион}}q\mu_{\text{ион}} \gg n_{\text{эл}}e\mu_{\text{эл}} . \quad (2.23)$$

Носителями заряда в диэлектриках обычно оказываются ионы малых размеров, подвижность которых выше.

Удельная электрическая проводимость твердых диэлектриков, как и полупроводников, растет с ростом температуры по экспоненциальному закону

$$\sigma = nq\mu \sim \exp(-\Delta W/kT). \quad (2.24)$$

Однако зависимость $\sigma(T)$ часто обусловлена не экспоненциальным ростом концентрации носителей, как в полупроводниках: $n \sim \exp(-\Delta W/kT)$, а ростом подвижности: $\mu \sim \exp(-\Delta W/kT)$. Это связано с тем, что дрейфовая подвижность ионов мала и осуществляется путем их перескока с ловушки на ловушку, разделенных потенциальным барьером W (так называемая «прыжковая» электропроводность). Вероятность таких тепловых перескоков прямо пропорциональна $\exp(-\Delta W/kT)$. Обычно в диэлектрике имеется несколько видов носителей заряда. Например, кроме ионов основного вещества, могут иметься слабо связанные ионы примесей. В этом случае удельная проводимость складывается из собственной с энергией активации ΔW и примесной, с энергией активации $\Delta W_{\text{пр}}$. В широком диапазоне температур зависимость логарифма удельной проводимости от обратной величины температуры состоит из двух прямолинейных участков с различными значениями угла наклона к оси абсцисс (рисунок 2.13).

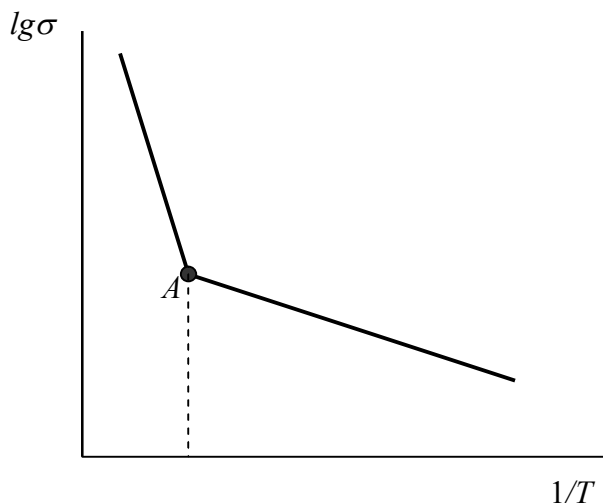


Рисунок 2.13 – Зависимость удельной электрической проводимости диэлектрика от температуры

В кристаллах удельное сопротивление зависит от направления. Так, в кварце $\rho = 10^{12}$ Ом·м вдоль оптической оси и больше $2 \cdot 10^{14}$ Ом·м поперек этой оси.

При температуре выше точки излома A электропроводность определяется в основном собственными дефектами – это область высокотемпературной или собственной электропроводности. Ниже излома, в области низкотемпературной, или примесной, электропроводности, зависимость более пологая. В отличие от трудно воспроизводимой низкотемпературной области электропроводности, определяемой в основном природой и концентрацией примесей, значение собственной удельной проводимости не зависит от примесей, хорошо воспроизводимо и является физическим параметром данного материала.

Температура, при которой наблюдается излом температурной зависимости логарифма удельной электропроводности, сильно зависит от степени чистоты и совершенства кристалла. По наклону прямолинейных участков этой зависимости можно определить энергию активации носителей заряда и их природу.

2.3 Диэлектрические потери. Основные виды диэлектрических потерь

2.3.1 Основные определения

Диэлектрическими потерями называют мощность, рассеиваемую в виде тепла в диэлектрике, помещенном в электрическое поле, т.е. энергию электрического поля, затрачиваемую на нагрев диэлектрика в течение одной секунды.

Потери энергии в диэлектриках наблюдаются как при переменном, так и при постоянном напряжении. При помещении диэлектрика в постоянное электрическое поле в нем протекает ток сквозной проводимости или ток утечки, обусловленный электропроводностью. Наличие тока сквозной проводимости,

согласно закону Джоуля-Ленца, приводит к выделению теплоты в диэлектрике, т.е. к необратимым потерям энергии внешнего поля.

При **постоянном напряжении**, когда нет периодической поляризации, качество материала характеризуется величиной удельного объемного и поверхностного сопротивлений, которые определяют значение сопротивления изоляции.

В диэлектрике, находящемся в **переменном электрическом поле**, существуют две причины необратимых потерь энергии электрического поля:

- нагрев за счет протекания тока сквозной проводимости;
- потери энергии из-за наличия замедленных видов поляризации, отстающих от изменения поля.

При **переменном напряжении** используют другую характеристику качества материала, так как в этом случае кроме сквозной электропроводности возникает ряд добавочных причин, вызывающих потери энергии в диэлектрике. Чаще всего для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют тангенс угла диэлектрических потерь.

Рассмотрим поведение диэлектрика в переменном поле, так как оно относится к более общим случаям. Если поляризационные процессы успевают следовать за изменением внешнего поля, то сдвиг фаз между напряженностью поля E и поляризованностью P отсутствует (рисунок 2.14).

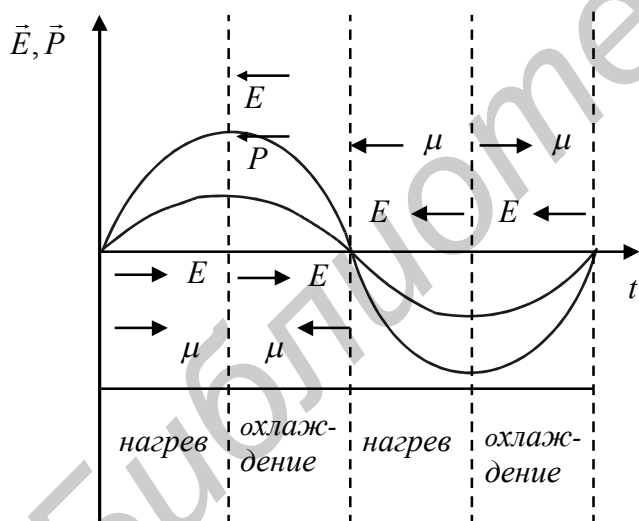


Рисунок 2.14 – Поляризация диэлектрика на низких частотах (при быстрых видах поляризации)

В этом случае в течение первой четверти периода поле ориентирует связанные заряды по направлению, совершая работу. Направления поля и электрического момента совпадают. Кинетическая энергия связанных зарядов растет, что равносильно повышению их температуры, т.е. нагреву диэлектрика.

Во вторую четверть периода направление поля E остается прежним, а поляризованность P уменьшается, т.е. связанные заряды за счет уменьшения E

начинают возвращаться в исходное состояние, отдавая накопленную кинетическую энергию, что означает понижение их температуры, т.е. охлаждение диэлектрика.

В течение периода нагрев компенсируется охлаждением и, таким образом, необратимые потери энергии не имеют места. Такой процесс характерен для быстрых видов поляризации, а на низких частотах – для практически всех видов поляризации. В случае медленных видов поляризации наблюдается отставание поляризации от изменения внешнего поля (рисунок 2.15).

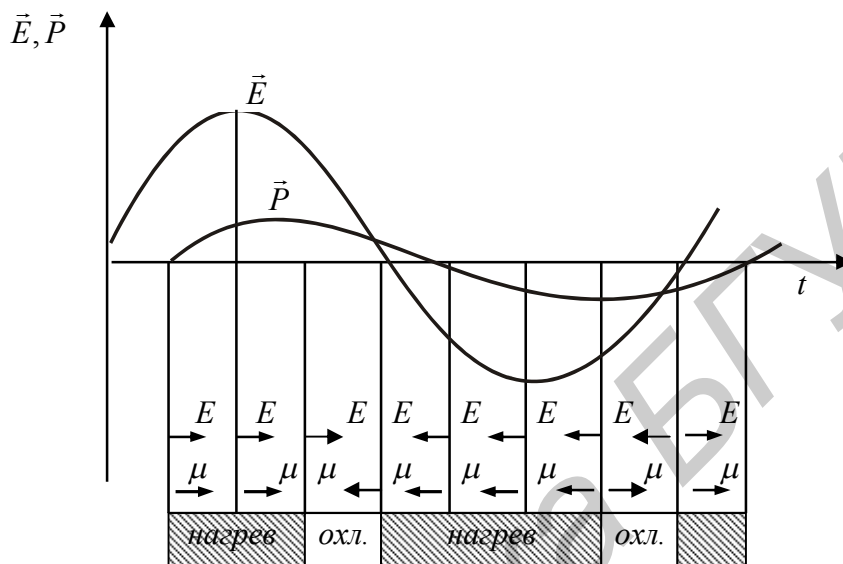


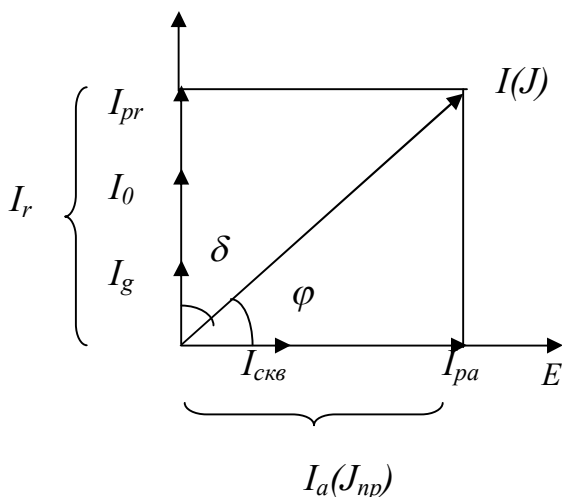
Рисунок 2.15 – Поляризация диэлектрика на высоких частотах (при медленных видах поляризации)

За счет сдвига фаз между напряженностью \vec{E} и поляризованностью \vec{P} время нагрева диэлектрика оказывается большим, чем время его охлаждения, т.е. время накопления кинетической энергии больше времени ее отдачи. Следовательно, диэлектрик нагревается или в нем есть необратимые потери энергии внешнего поля. Потери энергии на ориентацию связанных зарядов равносильны тому, что в диэлектрике как бы протекает активный ток, обусловленный поляризационными процессами, отстающими от изменений поля.

Такой процесс характерен для замедленных видов поляризации при высоких частотах внешнего поля.

При поляризации происходит смещение зарядов, т.е. движение зарядов. Это дает основание рассматривать процесс поляризации как протекание токов. Если при протекании тока диэлектрик не нагревается – это реактивный ток, что характерно для мгновенных и не отстающих от изменения поля видов поляризации. При замедленных видах поляризации, отстающих от изменения поля, диэлектрик нагревается, следовательно, такие процессы можно характеризовать как протекание в диэлектрике активного тока.

Представление поляризационных процессов в виде протекания активных и реактивных токов позволяет количественно характеризовать потери в диэлектрике с помощью векторной диаграммы токов (рисунок 2.16).



I_g – ток, протекающий в цепи, содержащей вакуумный конденсатор таких же геометрических размеров, как и изучаемый конденсатор; I_0 – реактивный ток, обусловленный быстрыми видами поляризации; I_{pr} – реактивный ток, обусловленный замедленными видами поляризации; $I_{скв}$ – сквозной активный ток или ток сквозной проводимости; I_{pa} – активный ток, обусловленный замедленными видами поляризации

Рисунок 2.16 – Векторная диаграмма плотностей тока в диэлектрике

При внесении диэлектрика в переменное электрическое поле векторная диаграмма токов в диэлектрике имеет вид, показанный на рисунке 2.16.

Реактивный ток $I_r = I_g + I_0 + I_{pr}$ опережает напряжение U на 90° . Активный ток $I_a = I_{скв} + I_{pa}$ совпадает по фазе с напряжением. Полный ток I сдвинут относительно приложенного напряжения на угол φ . Угол δ , дополняющий угол сдвига фаз φ между током и напряжением до 90° , называется углом диэлектрических потерь.

Согласно векторной диаграмме, тангенс угла диэлектрических потерь определяется выражением $tg\delta = I_a/I_r$ и характеризует потери в диэлектрике.

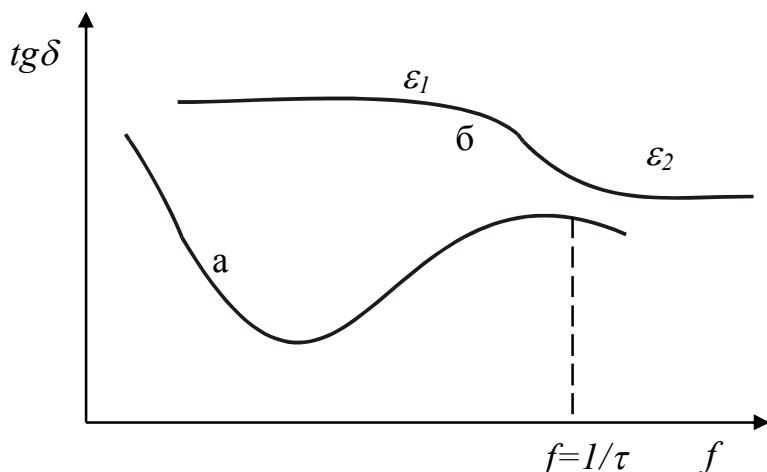
Из формулы следует, что чем больше активный ток I_a , нагревающий диэлектрик, тем больше δ и $tg\delta$ и, следовательно, больше потери в диэлектрике. По значению $tg\delta$ оценивают качество диэлектрика: чем он выше, тем хуже диэлектрик. Для хороших диэлектриков $tg\delta \leq 10^{-4}$.

Тангенсом угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) пользуются для инженерных расчетов таких потерь в различных материалах. Введение безразмерного параметра $tg\delta$ удобно потому, что он не зависит от формы и размеров участка изоляции, а определяется лишь свойствами диэлектрического материала. Наряду с потерями $tg\delta$ характеризует добротность конденсатора (а следовательно, и максимально возможную добротность контура с данным конденсатором):

$$Q = 1/tg\delta. \quad (2.25)$$

Таким образом, $tg\delta$ есть величина, обратная добротности Q . Поскольку поляризационные процессы зависят от частоты внешнего поля, то и потери, и $tg\delta$ будут зависеть от частоты. В диэлектрике, находящемся в **постоянном** электрическом поле, потери определяются только током сквозной проводимости и могут быть определены по величине тока $I_{скв}$ и приложенному напряжению. Поскольку в этом случае реактивного тока не существует, параметр $tg\delta$ не имеет смысла. В диэлектрике, помещенном в **переменное** электрическое поле, час-

тотная зависимость $tg\delta$ имеет вид, показанный на рисунке 2.17. Для наглядности на нем представлен фрагмент частотной зависимости ε .



При низких частотах величина $tg\delta$ определяется в основном током сквозной проводимости. С увеличением частоты реактивное емкостное сопротивление уменьшается пропорционально частоте. Поэтому растет реактивный ток и, следовательно, $tg\delta$ уменьшается. При некоторой частоте релаксационные процессы начинают отставать от изменения внешнего поля. В результате появляется поляризационный активный ток, растущий пропорционально квадрату частоты. Это приводит к увеличению потерь и росту $tg\delta$. Когда время поляризации τ становится сравнимым с периодом приложенного напряжения, поляризационные потери максимальны и $tg\delta$ достигает максимума.

При дальнейшем увеличении частоты один из релаксационных видов поляризации, если их несколько, перестает успевать следовать за изменением внешнего поля. Следовательно, этот вид поляризации исчезает, уменьшается ε и $tg\delta$ также уменьшается. Таким образом, при воздействии электрического поля на любое вещество в последнем наблюдается рассеяние некоторого количества электрической энергии, превращающейся в тепловую.

Обычно говорят о «потерях», имея в виду среднюю за некоторый промежуток времени рассеиваемую электрическую мощность. Как правило, потери прямо пропорциональны квадрату напряженности поля. Оценим величину этой мощности через вышерассмотренные параметры диэлектрика.

В диэлектрике, помещенном в переменное синусоидальное электрическое поле с напряженностью E и угловой частотой ω , возникают электрические токи двух видов: ток смещения и ток проводимости. Плотность тока смещения равна

$$J_{см} = j\omega\varepsilon\varepsilon_0 E, \quad (2.26)$$

плотность тока проводимости

$$J_{пр} = \sigma_a E, \quad (2.27)$$

где σ_a – активная удельная проводимость диэлектрика на угловой частоте ω .

Плотность общего тока J равна векторной сумме плотностей токов смещения и проводимости, как показано на векторной диаграмме на комплексной плоскости, рисунок 2.16 (обозначения в скобках). Если бы диэлектрик был идеальным, т.е. без потерь ($\sigma_a = 0$), ток был бы чисто реактивным и его плотность $J = J_{cm} = j\omega\varepsilon\varepsilon_0 E$ была бы направлена по мнимой оси под углом 90° к вектору \vec{E} . Однако у реальных диэлектриков с σ_a , отличной от нуля, суммарный ток сдвинут на угол $\delta = 90^\circ - \varphi$ относительно тока идеального диэлектрика (φ – угол сдвига фаз между током и напряжением). Чем больше σ_a , тем больше угол δ , характеризующий степень отличия реального диэлектрика от идеального. Угол δ между векторами плотностей переменного тока диэлектрика и тока смещения на комплексной плоскости, называемый углом диэлектрических потерь, можно определить по формуле

$$tg\delta = J_{np}/J_{cm} = \sigma_a (\omega\varepsilon_0 \varepsilon). \quad (2.28)$$

Он является одним из важнейших параметров не только диэлектриков, но также конденсаторов, изоляторов и других электроизоляционных элементов.

Мощность, рассеиваемая в единице объема вещества, т.е. так называемые удельные диэлектрические потери, определяется как $P = \sigma_a E^2$ или с учетом (2.28)

$$P = \omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon tg\delta \text{ [Вт/м}^3\text{]}, \quad (2.29)$$

где E – действующее значение напряженности переменного поля, В/м. Чем выше $tg\delta$, тем больше нагрев диэлектрика в электрическом поле заданной частоты и напряженности.

В радиоэлектронике часто используют комплексные величины, что упрощает расчеты. Путем введения комплексной диэлектрической проницаемости реальный диэлектрик, обладающий удельной проводимостью σ_a на частоте ω , заменяют «идеальным» с проницаемостью $\acute{\varepsilon}$ вместо действительной величины ε . При этом уравнения электродинамики сохраняют свою форму, характерную для диэлектрика без потерь. Комплексная диэлектрическая проницаемость определяется формулой

$$\acute{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon - \sigma_a/(\omega\varepsilon_0). \quad (2.30)$$

Действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = \varepsilon$, а мнимая

$$\varepsilon'' = \sigma_a/(\omega\varepsilon_0) = \varepsilon tg\delta. \quad (2.31)$$

Отношение ε к ε'' определяет потери. В постоянном поле $\varepsilon'' = 0$, а $\varepsilon' = \varepsilon$. Мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости ε'' опре-

деляют удельные диэлектрические потери (2.28) при заданном действующем значении и частоте электрического поля:

$$P = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2. \quad (2.32)$$

Поэтому ε'' называют *коэффициентом диэлектрических потерь*. Использование ε'' особенно удобно при описании диэлектрической дисперсии. С учетом (2.30) выражение для $\hat{\varepsilon}$ (2.31) запишется в виде

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon(1 - j \cdot \operatorname{tg} \delta). \quad (2.33)$$

Высокие диэлектрические потери приводят к разогреву и тепловому пробою диэлектриков в сильном электрическом поле, снижению добротности и избирательности колебательных контуров. В связи с этим стремятся снизить $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических материалов, что возможно, если известна природа диэлектрических потерь.

Рассмотрим схему, эквивалентную конденсатору с диэлектриком, обладающим потерями. Эта схема должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы активная мощность, расходуемая в данной схеме, была равна мощности, рассеиваемой в диэлектрике конденсатора, а ток сдвинут относительно напряжения на тот же угол, что и в рассматриваемом конденсаторе. Поставленную задачу можно решить, заменив конденсатор с потерями идеальным конденсатором с параллельно включенным активным сопротивлением (параллельная схема) или конденсатором с последовательно включенным сопротивлением (последовательная схема). Такие эквивалентные схемы, конечно, не дают объяснения диэлектрических потерь и введены только условно.

Параллельная и последовательная схемы представлены на рисунке 2.18.

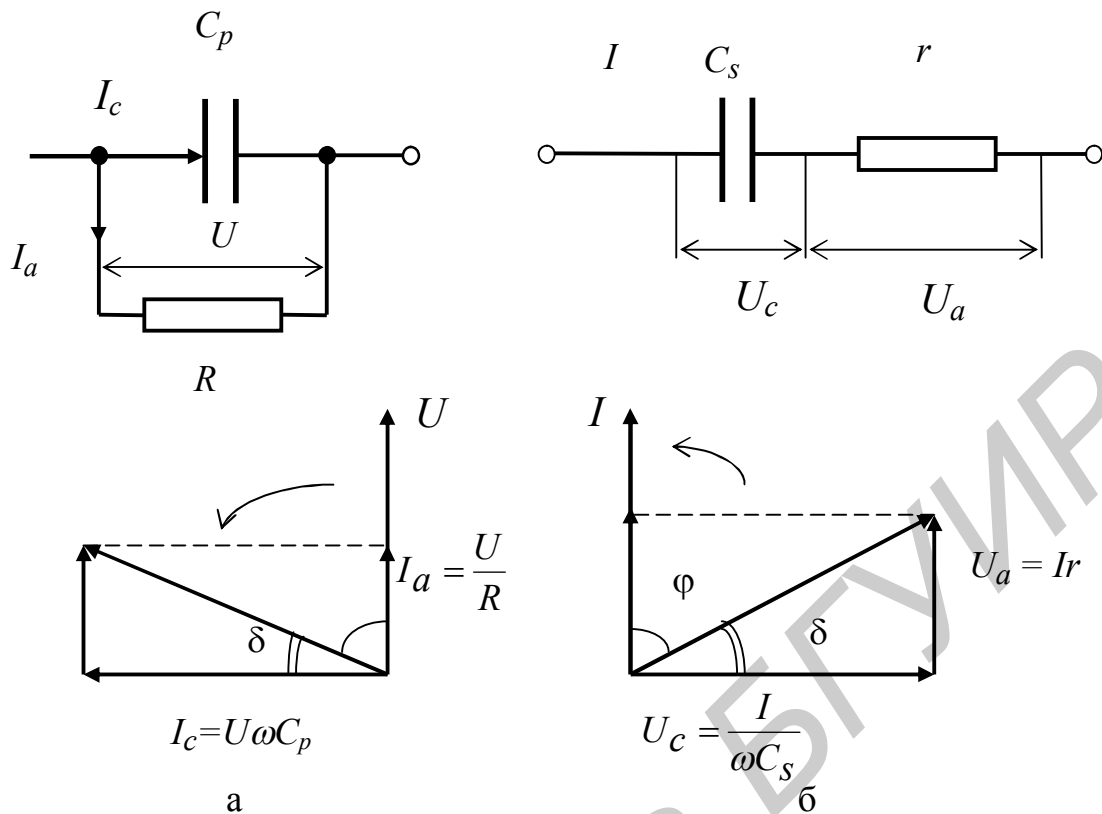


Рисунок 2.18 – Векторная диаграмма при параллельном (а) и последовательном (б) включении с конденсатором активного сопротивления

Там же даны соответствующие диаграммы токов и напряжений. Обе схемы эквивалентны друг другу, если при равенстве полных сопротивлений $Z_1=Z_2=Z$ равны соответственно их активные и реактивные составляющие. Это условие будет соблюдаться, если углы сдвига тока относительно напряжения равны и значения активной мощности одинаковы.

Для параллельной схемы из векторной диаграммы

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_c} = 1 / (\omega C_p R), \quad (2.34)$$

$$P_a = UI_a = U^2 \omega C_p \operatorname{tg} \delta, \quad (2.35)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота.

Для последовательной схемы

$$\operatorname{tg} \delta = U_a / U_c = \omega C_s r, \quad (2.36)$$

$$P_a = IU_a = I^2 r = \frac{U^2 r}{x^2 + r^2} = \frac{U^2 r}{x^2 \left(1 + r^2 / x^2\right)} = \frac{U^2 \omega C_s \operatorname{tg} \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}. \quad (2.37)$$

Приравнивая выражения (2.35) и (2.37), а также (2.34) и (2.36), найдем соотношения между C_p и C_s и между R и r :

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (2.38)$$

$$R = r \left(1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta} \right). \quad (2.39)$$

Для доброкачественных диэлектриков можно пренебречь значением $\operatorname{tg}^2 \delta$ по сравнению с единицей в формуле (2.38) и считать $C_p \approx C_s = C$. Выражения для мощности, рассеиваемой в диэлектрике, в этом случае будут также одинаковы у обеих схем:

$$P_a = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta, \quad (2.40)$$

где P_a – выражено в ваттах, Вт; U – в вольтах, В; ω – в В с^{-1} ; C – в фарадах, Ф.

Следует отметить, что при переменном напряжении в отличие от постоянного емкость диэлектрика с большими потерями становится условной величиной и зависит от выбора той или иной эквивалентной схемы. Отсюда диэлектрическая проницаемость материала с большими потерями при переменном напряжении также условна. Таким образом, $\operatorname{tg} \delta$ – это отношение активной составляющей проводимости к емкостной (реактивной) составляющей. Поэтому для плоского конденсатора при данной частоте справедливо соотношение

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma_f S/d}{\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 S/d} = \frac{\sigma_f}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (2.41)$$

где σ_f – полная удельная активная проводимость на данной частоте, учитывающая как сквозную электропроводность, так и активные составляющие поляризационных токов; $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ – комплексная диэлектрическая проницаемость.

Понятно, что диэлектрические потери имеют важное значение для материалов, используемых в установках высокого напряжения, в высокочастотной аппаратуре и особенно в высоковольтных, высокочастотных устройствах, поскольку значение диэлектрических потерь пропорционально квадрату приложенного к диэлектрику напряжения и частоте.

Материалы, предназначенные для применения в указанных условиях, должны отличаться малыми значениями угла потерь и диэлектрической проницаемости, так как в противном случае мощность, рассеиваемая в диэлектрике, может достигнуть недопустимо больших значений. Большие диэлектрические потери в электроизоляционном материале вызывают сильный нагрев изготовленного из него изделия и могут привести к его тепловому разрушению. Если диэлектрик используется в колебательном контуре, то диэлектрические потери препятствуют достижению высокой добротности, так как с увеличением экви-

валентного сопротивления потерь усиливается затухание колебаний в контуре. Значение $tg\delta$ для обычного (чип) изолятора, который был доступен 20 лет назад на очень низких частотах (50 Гц, по существу постоянный ток), составляло около $tg\delta = 0,01$.

Если использовать его для высоковольтной линии ($U = 300$ кВ) при современной напряженности поля в диэлектрике ($E = 15$ МВ/м), соответствующей толщине 20 мм, мы имеем потерю 14 кВт/м³ в диэлектрике, которая передается примерно на 800 м высоковольтной линии. Поэтому вызывает определенное удивление, что совсем недавно высоковольтные линии изолировали не диэлектриком, а воздухом! Наконец, приведем несколько значений $tg\delta$ для общеиспользуемых материалов (таблица 2.1.).

Таблица 2.1 – Значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости наиболее применимых материалов

Материал	ϵ_r	$tg\delta \times 10^{-4}$
Al ₂ O ₃ очень хорошая керамика	10	5 ... 20
SiO ₂	3,8	2
BaTiO ₃	500 (!!)	150
Нейлон	3,1	10 ... 0,7
Поликарбонат, полиэтилен, полистирол	Около 3	
PVC	3	160

2.3.2 Потери на электропроводность

Сквозной электрический ток существует не только на постоянном, но и на переменном напряжении. При этом он характеризуется той же удельной электрической проводимостью σ (или удельным сопротивлением $\rho = 1/\gamma$), что и на постоянном токе. Наличие сквозного тока в переменном поле приводит к рассеянию мощности

$$\rho_{скв} = \sigma E^2 \quad (2.42)$$

в единице объема диэлектрика. Эту часть диэлектрических потерь, обусловленную сквозным током диэлектрика, называют **диэлектрическими потерями на электропроводность**.

Мощность потерь на электропроводность, как видно из (2.42), не зависит от частоты. Однако тангенс угла потерь, обусловленных сквозным током, обратно пропорционален частоте (слабо зависит от частоты):

$$tg\delta = \sigma/\omega\epsilon_0\epsilon = (1,8 \times 10^{10})/f\epsilon\rho. \quad (2.43)$$

Поэтому

$$P = \omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta \quad (\text{Вт/м}^3), \quad (2.44)$$

где E – действующее значение напряженности переменного поля, В/м. Чем выше $\operatorname{tg} \delta$, тем больше нагрев диэлектрика в электрическом поле заданной частоты и напряженности.

На высоких частотах (при $\rho > 10^{10}$ Ом·м – выше 10 кГц) $\operatorname{tg} \delta$ очень мал – менее 10^{-4} (см. рисунок 2.19, а). Следовательно, потери на электропроводность существенны лишь при низких частотах (50 – 1000 Гц).

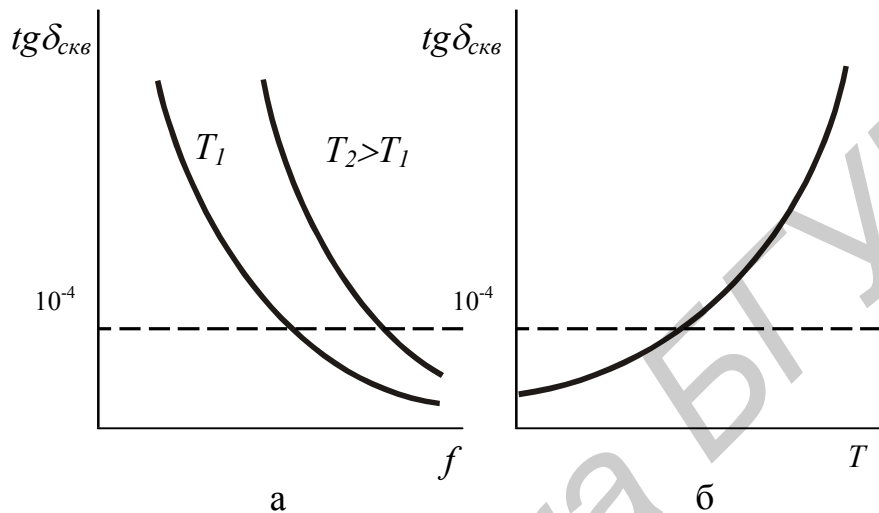


Рисунок 2.19 – Влияние тангенса угла диэлектрических потерь на электропроводность: от частоты при температурах T_1 и T_2 (а); от температуры (б)

Влияние потерь на электропроводность и на $\operatorname{tg} \delta$ диэлектриков возрастает с ростом температуры. Это связано с увеличением удельной проводимости в области высоких температур. В случае повышенных температур $\operatorname{tg} \delta_{\text{скв}}$ (2.43) может быть высоким даже при высоких частотах (рисунок 2.19, б).

Потери на электропроводность ничтожно малы у электроизоляционных материалов с высоким удельным сопротивлением, а на высоких и сверхвысоких частотах – практически у всех материалов. Однако их необходимо учитывать в изоляции, работающей при повышенных температурах (выше 100°C), а также при высокой влажности и прочих условиях, приводящих к снижению удельного сопротивления.

2.3.3 Релаксационные потери

Активная проводимость диэлектриков при переменном токе σ_a обычно значительно больше, чем при постоянном (σ), а тангенс угла потерь даже на высоких частотах не падает ниже 10^{-4} . Следовательно, существуют другие механизмы потерь, кроме обусловленных током сквозной проводимости. Эти механизмы связаны с поляризацией диэлектрика.

Диэлектрические потери на поляризацию максимальны, когда период изменения электрического поля сравним со временем установления поляризации

τ . Если частота поля $\omega > 1/\tau$, поляризация не успевает следовать за изменениями поля, поляризованность и диэлектрическая проницаемость станут ниже низкочастотных. В области частот $\omega \sim 1/\tau$ наблюдается изменение диэлектрической проницаемости с увеличением частоты, называемое **диэлектрической дисперсией**.

Диэлектрическая дисперсия может носить релаксационный (ϵ монотонно снижается с ростом ω) или резонансный характер (ϵ с ростом частоты проходит через максимум и минимум).

Комплексная диэлектрическая проницаемость определяется по уравнению

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_c - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}, \quad (2.45)$$

где $\epsilon_{\infty} = 1 + \chi_{эл} + \chi_{ион}$ – значение ϵ при $\omega \rightarrow \infty$, обусловленное электронной и ионной поляризацией; $\epsilon_c = 1 + \chi_{эл} + \chi_{ион} + \chi_{дс}$ – статическая ϵ при $\omega \rightarrow 0$; $\epsilon_c - \epsilon_{\infty} = \chi_{дс}$. Уравнение 2.44 – это формула Дебая, описывающая частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости при релаксации.

Частотные зависимости ϵ' , ϵ'' и $tg\delta$ представлены на рисунке 2.20.

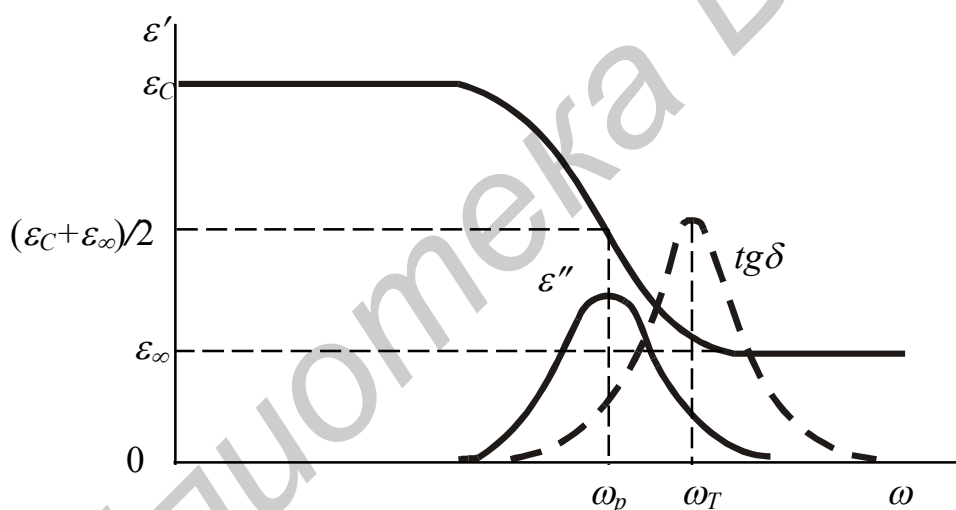


Рисунок 2.20 – Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь при релаксационной дебаевской дисперсии (масштаб $tg\delta$ увеличен)

Ширина максимума $\epsilon''(\omega)$ на половинном уровне составляет несколько больше одного порядка по частоте. В действительности релаксационные потери часто занимают значительно более широкую область спектра.

Это объясняется тем, что существует не одно время релаксации, а ряд таких времен (если в диэлектрике имеются диполи с различными τ). Наложение нескольких смещенных относительно друг друга кривых $\epsilon''(\omega)$, соответствующих различным τ , дает более широкий максимум диэлектрических потерь (рисунок 2.21).

Время релаксации сильно зависит от температуры, подчиняясь экспоненциальному закону:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta W/kT), \quad (2.46)$$

где τ_0 – постоянный множитель, а ΔW – энергия активации диполя, равная высоте потенциального барьера, разделяющего два его положения равновесия.

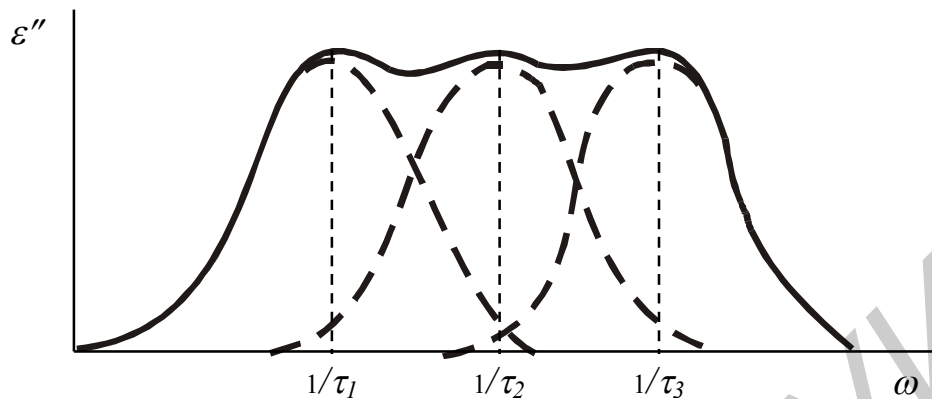


Рисунок 2.21 – Зависимость коэффициента диэлектрических потерь от частоты при наличии диполей с различными временами релаксации τ_1, τ_2, τ_3

Частота релаксации растет с повышением температуры:

$$\omega_p = 1/\tau_0 \exp(-\Delta W/kT). \quad (2.47)$$

Соответственно частота релаксационного максимума диэлектрических потерь также повышается с ростом температуры (рисунок 2.22).

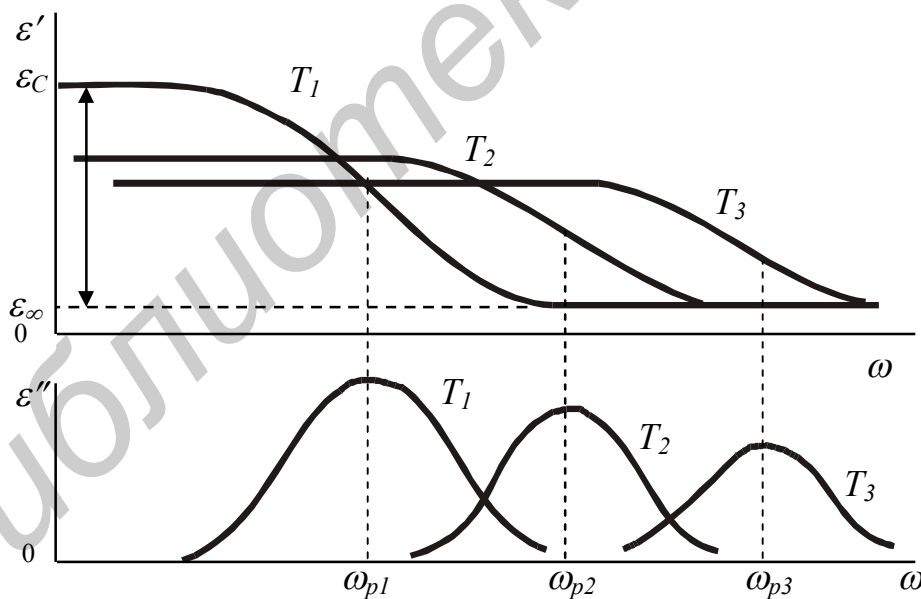


Рисунок 2.22 – Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' полярного диэлектрика при различных температурах

Значения ϵ и $\text{tg} \delta$ полярных диэлектриков сильно зависят от температуры T (рисунок 2.23). При высоких температурах снижение ϵ с ростом T связано с разориентирующим влиянием на дипольную поляризацию хаотического теплового движения, в результате чего $\epsilon \rightarrow \epsilon_\infty$ при $T \rightarrow \infty$.

При низких температурах ε падает до значения ε_∞ , потому что частота релаксации становится ниже частоты измерений. Чем выше частота измерений, тем выше температура падения $\varepsilon(T)$. При температурах падения $\varepsilon(T)$ наблюдаются релаксационные максимумы потерь (рисунок 2.23).

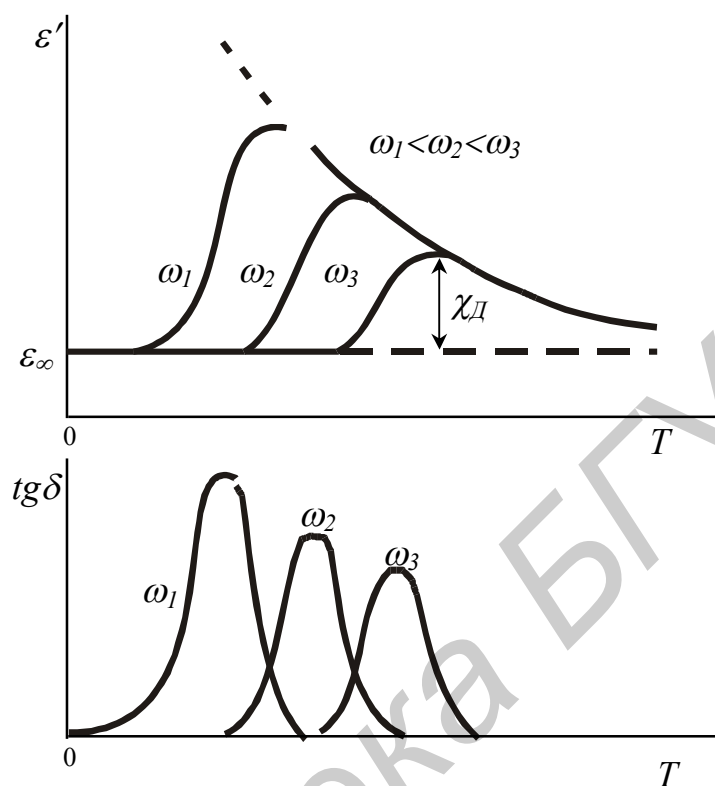


Рисунок 2.23 – Температурные зависимости ε и $tg\delta$ полярных диэлектриков на разных частотах

Таким образом, релаксационная дисперсия может наблюдаться при изменении не только частоты, но и температуры.

В полярных диэлектриках наблюдаемые потери ε'' представляют собой сумму из потерь на электропроводность и релаксационных потерь.

2.3.4 Резонансные потери

Резонансные диэлектрические потери происходят при дисперсии резонансного характера, когда частота электрического поля приближается к частотам собственных колебаний электронов или ионов.

С повышением частоты ε' растет от своего низкочастотного значения $\varepsilon_{н.ч.}$, достигает максимума, затем падает и снова растет, приближаясь к значению ε_∞ (рисунок 2.24). При частоте $\omega = \omega_0$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$. Минимум ε' может быть меньше 1 и даже меньше нуля (в отличие от статической проницаемости, которая всегда больше 1). Отрицательный знак ε' означает, что колебания вектора смещения D происходят в противофазе с вектором E .

Разность значений диэлектрической проницаемости на частотах, соответствующих началу ($\varepsilon_{н.ч}$) и окончанию (ε_{∞}) диэлектрической дисперсии, называют глубиной дисперсии.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{н.ч} - \varepsilon_{\infty} = Nq^2/(\varepsilon_0 k). \quad (2.48)$$

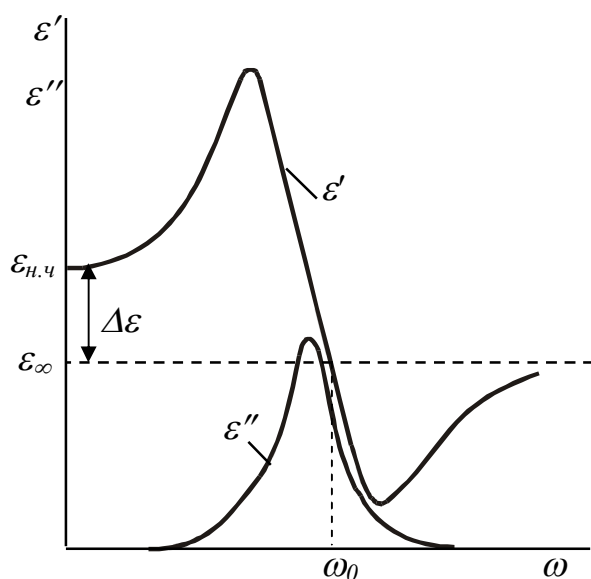


Рисунок 2.24 – Частотные зависимости ε' и ε'' при резонансной дисперсии

Глубина дисперсии равна вкладу данного механизма поляризации в ε (при $\omega \gg \omega_0$ частицы не успевают совершить колебания вместе с полем и на ε влияния не оказывают).

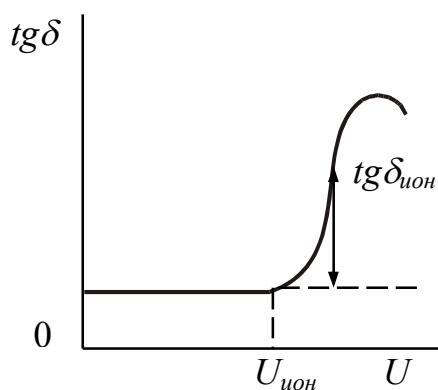
Резонансные диэлектрические потери ε'' максимальны при частоте, близкой к $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ – угловая частота собственных колебаний частиц (рисунок 2.24). В отличие от частоты релаксации резонансная частота очень стабильна и слабо зависит от температуры и других факторов. Резонансные потери электронной поляризации имеют максимумы в оптическом диапазоне: инфракрасной, видимой, и ультрафиолетовой областях спектра (на частотах $10^{14} - 10^{17}$ Гц). С ними связано поглощение света веществом. Потери сопровождаются частотной зависимостью показателя преломления и максимальны в области так называемой «аномальной» дисперсии, где ε снижается с ростом ω (под «нормальной» дисперсией в оптике имеют в виду увеличение показателя преломления с ростом частоты). Максимумы резонансных потерь ионной поляризации наблюдаются в инфракрасном диапазоне на частотах $10^{13} - 10^{14}$ Гц. Однако в веществах с высокой диэлектрической проницаемостью, а также в стеклах и ситаллах, где есть слабо связанные ионы, частоты ионного резонанса могут быть и ниже ($\sim 10^{12}$ Гц). В этом случае начало резонансного максимума потерь захватывает диапазон СВЧ ($10^9 - 10^{10}$ Гц).

2.3.5 Потери в неоднородных диэлектриках

В диэлектриках, содержащих проводящие включения, вместе с миграционной поляризацией наблюдаются дополнительные релаксационные потери, а в диэлектриках, содержащих газовые включения, – ионизационные потери.

Для композиционных материалов, состоящих из двух хороших диэлектриков, частота релаксации получается очень низкой (менее 1 Гц).

Миграционные потери существуют в таких диэлектриках, как гетинакс, текстолит, слюдопласты, керамические материалы, и тем больше, чем больше влажность атмосферы. **Ионизационные потери**, или потери на частичные разряды, наблюдаются в пористых диэлектриках при повышении напряжения сверх определенного предела $U_{ион}$, называемого порогом ионизации (рисунок 2.25).



При напряжениях выше $U_{ион}$ в воздушных включениях или других дефектах внутри диэлектрика происходят частичные микрозаряды, приводящие к рассеянию энергии электрического поля. Диэлектрические потери, обусловленные ионизацией диэлектрика в электрическом поле, и называют **ионизационными диэлектрическими потерями**.

Под действием частичных зарядов диэлектрик может постепенно разрушаться, поэтому рабочее напряжение следует выбирать ниже напряжения ионизации $U_{ион}$, соответствующего началу роста $tgδ$.

График зависимости $tgδ$ от напряжения (рисунок 2.25) называют **кривой ионизации** диэлектрика. По кривой ионизации оценивают качество электрической изоляции высокого напряжения: чем меньше приращение $tgδ$ вследствие ионизационных потерь ($tgδ_{ион}$) и чем при более высоких напряжениях $U_{ион}$ начинается рост $tgδ$, тем изоляция лучше. Для повышения качества электрической изоляции высокого напряжения ее пропитывают, заполняя поры маслами, лаками, компаундами, газами под высоким давлением.

2.3.6 Полный диэлектрический спектр

Удельная мощность общих потерь складывается из мощности потерь на электропроводность ($\omega_{скв}$), мощностей дипольных релаксационных потерь (ω_{δ}), резонансных ($\omega_{рез}$), миграционных ($\omega_{миг}$) и ионизационных ($\omega_{ион}$) потерь:

$$\omega = \omega_{скв} + \omega_{\delta} + \omega_{рез} + \omega_{миг} + \omega_{ион}. \quad (2.49)$$

Поскольку каждая из составляющих $\omega = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$, то мнимая составляющая комплексной диэлектрической проницаемости складывается из компонент, обусловленных всеми перечисленными механизмами потерь:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{скв} + \varepsilon''_{\delta} + \varepsilon''_{рез} + \varepsilon''_{миг} + \varepsilon''_{ион} \quad (2.50)$$

(отметим, что $tg\delta$ не имеет аддитивных свойств).

Для некоторого материала, обладающего всеми механизмами потерь, частотная зависимость ε'' (спектр поглощения) в слабом поле ($\varepsilon''_{ион} = 0$) выглядит, как показано на рисунке 2.8. Там же приведена частотная зависимость ε' .

В гамма- и рентгеновском диапазоне частот (выше 10^{17} Гц), когда длина волны сравнима или меньше размеров атомов, **макроскопическая** поляризация вещества не происходит, диэлектрическая восприимчивость равна нулю, $\varepsilon = 1$ и диэлектрических потерь нет. **Микроскопическая** поляризация в нанoeлектронных приборах может иметь значительную величину и должна учитываться при конструировании и выборе материалов для конкретного применения.

Начиная с ультрафиолетовой и видимой области, появляется электронная поляризация, дающая вклад в ε на всех более низких частотах: $\Delta\varepsilon_{эл} = \chi_{эл} \approx 1$ в твердых и жидких веществах. В области дисперсии электронной поляризации ($10^{14} - 10^{16}$ Гц), когда частота внешнего поля совпадает с одной из частот собственных колебаний электронных оболочек, наблюдаются узкие максимумы резонансных потерь, известные как оптические спектры поглощения.

В инфракрасном диапазоне ($10^{12} - 10^{14}$ Гц) вслед за изменением поля начинают смещаться более тяжелые частицы – ионы. При этом появляется ионная поляризация, увеличивающая ε на более низких частотах на $\Delta\varepsilon_{ион} = \chi_{ион}$. На частотах резонанса ионов (ω_{01}, ω_{02}) наблюдаются максимумы резонансного поглощения.

В радиочастотном диапазоне ($10^3 - 10^{11}$ Гц) у полярных диэлектриков появляется дипольная поляризация, приводящая к дальнейшему повышению ε на $\Delta\varepsilon_{\delta} = \chi_{\delta}$. В области релаксационной дисперсии, когда диполи не успевают переориентироваться за полупериод изменения электрического поля, наблюдаются релаксационные потери. При наличии нескольких типов диполей или интервала распределения времен релаксации эти потери занимают очень широкую область частот (3–6 порядков), благодаря чему $tg\delta$ в некоторых диэлектриках слабо зависит от частоты в радиодиапазоне.

В некоторых диэлектриках на низких частотах возникает миграционная поляризация, изменяющая ε на $\Delta\varepsilon_{\text{mig}}$, и связанные с ней потери, имеющие максимум на частоте релаксации миграционной поляризации $\omega_{p.\text{mig}}$. Во всех материалах возникают потери сквозной проводимости, возрастающие с понижением частоты по гиперболическому закону ($\varepsilon''_{\text{скв}} \sim 1/\omega$).

Требуемое на практике снижение диэлектрических потерь достигается путем выбора однородных ($\Delta\varepsilon_{\text{mig}} = 0$), неполярных ($\Delta\varepsilon_d = 0$) диэлектриков с высоким удельным сопротивлением. В таких материалах $tg\delta$ во всем диапазоне частот электро- и радиотехники ($50 - 10^{11}$ Гц) лежит на уровне 10^{-4} . В полярных же диэлектриках $tg\delta$ в области частот релаксации достигает значений $0,01 - 0,3$, что может привести к недопустимому нагреву и выходу из строя электрической изоляции.

2.4 Электрическая прочность диэлектриков

Явление образования в диэлектрике проводящего канала под действием электрического поля называют пробоем. Пробой может быть *полным*, если проводящий канал проходит от одного электрода к другому и замыкает их, *неполным*, если проводящий канал не достигает хотя бы одного из электродов, и *частичным*, если пробивается лишь газовое или жидкое включение твердого диэлектрика. У твердых диэлектриков кроме пробоя по объему возможен пробой по поверхности, называемый *поверхностным пробоем*. Естественно, что в случае пробоя диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства.

Значение напряжения, при котором происходит пробой, называется пробивным напряжением $U_{\text{пр}}$, а соответствующая ему напряженность электрического поля $E_{\text{пр}}$ – *электрической прочностью диэлектрика*, имеющей размерность [В/м], поскольку $E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}}/d$. Электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ является одним из важнейших параметров электроизоляционного материала.

Вольт-амперная характеристика образца диэлектрика (или участка электрической изоляции), линейная при обычных напряжениях U , отклоняется от линейной с приближением U к $U_{\text{пр}}$ (рисунок 2.26), а в момент пробоя ток через диэлектрик резко возрастает, так что $dI/dU \rightarrow \infty$. В месте пробоя возникает искра или электрическая дуга. Вследствие образования плазменного сильно проводящего канала пробоя между электродами образец оказывается короткозамкнутым, и напряжение на нем падает, несмотря на рост тока (рисунок 2.26).

При медленном увеличении напряжения $U_{\text{пр}}$ называют *статическим пробивным напряжением*, а при воздействии импульсов – *импульсным пробивным напряжением*. *Отношение импульсного пробивного напряжения диэлектрика к его статическому пробивному напряжению называют коэффициентом импульса, который обычно больше единицы.*

Продолжительное воздействие электрического поля высокой напряженности приводит к необратимым процессам в диэлектрике, в результате которых

его пробивное напряжение снижается, т.е. происходит *электрическое старение* изоляции.

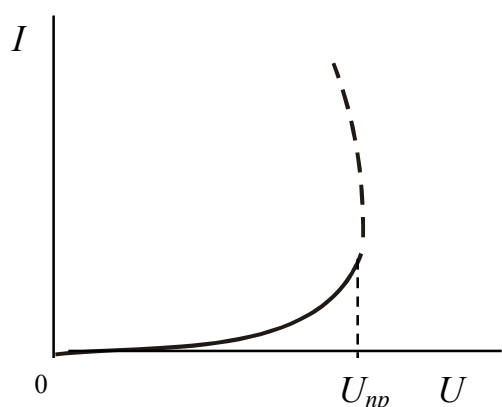


Рисунок 2.26 – Вольт-амперная характеристика электрической изоляции

Пробивное напряжение зависит от толщины диэлектрика d . Чем больше d , тем большее напряжение требуется для образования канала высокой проводимости, т.е. пробоя. Величина E_{np} нормирована по толщине и поэтому является количественной мерой электрической прочности, т.е. качества диэлектрика.

Для надежной работы любого радиотехнического устройства необходимо, чтобы рабочее напряжение U_p было меньше пробивного напряжения U_{np} . Номинальное напряжение электрической изоляции должно быть меньше пробивного напряжения. Величину, равную отношению пробивного напряжения к номинальному, называют *коэффициентом запаса электрической прочности*.

В зависимости от причин, вызывающих пробой, различают несколько механизмов (видов) пробоя твердых диэлектриков: *электрический, тепловой, электрохимический, ионизационный, электромеханический*.

Электрический пробой – это пробой, обусловленный ударной ионизацией или разрывом связей между частицами диэлектрика непосредственно под действием электрического поля.

Электрическая прочность E_{np} твердых диэлектриков при электрическом пробое лежит в сравнительно узких пределах (100 – 1000 МВ/м), что близко к E_{np} сильно сжатых газов и очень чистых жидкостей. Величина E_{np} обусловлена главным образом внутренним строением диэлектрика (плотностью упаковки атомов, прочностью их связей) и слабо зависит от таких внешних факторов, как температура, частота приложенного напряжения, форма и размеры образца (за исключением очень малых толщин). Характерно очень малое время электрического пробоя – микросекунды и менее.

Тепловой пробой – обусловлен нарушением теплового равновесия диэлектрика вследствие диэлектрических потерь, когда количество теплоты, выделяющееся в диэлектрике за счет диэлектрических потерь, превышает количество теплоты, которое может быть рассеяно в окружающую среду. В результате температура изделия (изоляции) увеличивается, что приводит к пробую.

Мощность, выделяющаяся в образце диэлектрика емкостью C , при подаче на него напряжения U (действующее значение) с угловой частотой ω равна

$$P_n = U^2 C \omega \operatorname{tg} \delta = 2\pi f C \operatorname{tg} \delta U^2 . \quad (2.51)$$

Тепловая мощность, отводимая от образца, пропорциональна площади теплоотвода S и разности температур образца T и окружающей среды T_0 :

$$P_p = kS(T-T_0), \quad (2.52)$$

где k – коэффициент теплоотдачи.

Условие теплового равновесия определяется равенством мощностей, поглощаемой и рассеиваемой: $P_n = P_p$. Так как $\operatorname{tg} \delta$ обычно растет с повышением температуры, то, начиная с некоторой критической температуры $T_{кр}$, значение $P_n > P_p$ (рисунок 2.27); другая точка равенства P_n и P_p соответствует устойчивому равновесию T_1 . В результате превышения теплонакопления над теплоотдачей диэлектрик лавинообразно разогревается, что приводит к его разрушению.

Согласно условию теплового равновесия

$$U_{np} = \sqrt{\frac{kS(T_{кр} - T_0)}{2\pi f C \operatorname{tg} \delta}} , \quad (2.53)$$

где $\operatorname{tg} \delta$ соответствует критической температуре $T_{кр}$.

В отличие от электрического пробоя напряжение теплового пробоя зависит от частоты:

$$U_{np} = A \cdot j \cdot \sqrt{f}, \quad (2.54)$$

где A – постоянная (частотной зависимостью диэлектрических параметров пренебрегаем); f – частота.

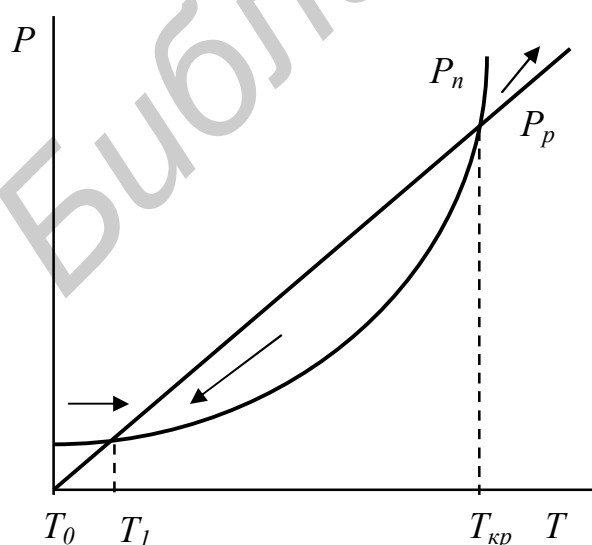


Рисунок 2.27 – Зависимость мощности, поглощаемой P_n и рассеиваемой P_p образцом диэлектрика, от температуры

Следовательно, U_{np} снижается на высоких частотах. Аналогично U_{np} при тепловом пробое зависит от температуры, снижаясь с ее повышением за счет роста $tg\delta$. По указанным причинам с повышением температуры или частоты может меняться механизм пробоя диэлектрика: при низких f или T , когда напряжение теплового пробоя велико, происходит электрический пробой, а при высоких f или T , когда $U_{np.t}$ снижается до значений, меньших напряжений электрического пробоя $U_{np.э}$, пробой становится тепловым (рисунок 2.27).

Критическая частота $f_{кр}$ или температура $T_{кр}$, при которой происходит переход от электрического пробоя к тепловому пробую, зависят от свойств диэлектрика, условий теплоотвода изоляции, времени приложения напряжения, скважности импульсов.

Электрохимический пробой обусловлен химическими процессами, приводящими к необратимым изменениям в диэлектрике (уменьшению сопротивления) под действием электрического поля особенно при повышенных температурах и влажности воздуха. Электрическое и электрохимическое старение особенно существенно при воздействии **постоянного напряжения**.

Ионизационный пробой – это пробой, обусловленный ионизационными процессами вследствие частичных разрядов в диэлектрике. Он наиболее характерен для диэлектриков с воздушными включениями.

Как указывалось ранее, в твердых диэлектриках наряду с объемным пробоем возможен и **поверхностный пробой**, т.е. пробой в жидком или газообразном диэлектрике, прилегающем к поверхности твердой изоляции. Так как E_{np} жидкостей и особенно газов ниже E_{np} твердых диэлектриков, а нормальная составляющая напряженности электрического поля непрерывна на границе раздела, то при одинаковом расстоянии между электродами в объеме и на поверхности пробой в первую очередь произойдет по поверхности твердого диэлектрика. Чтобы не допустить поверхностный пробой, необходимо удлинить возможный путь разряда по поверхности. Поэтому поверхность изоляторов делают гофрированной, а в конденсаторах оставляют не металлизированными торцы диэлектрика. Поверхностное напряжение пробоя U_{np} повышают также путем герметизации поверхности электрической изоляции лаками, компаундами, жидкими диэлектриками с высокой электрической прочностью.

2.5 Механические, тепловые и химические свойства диэлектриков

Механические свойства. Под действием механических напряжений σ_j материал деформируется. При небольших σ_j выполняется закон Гука – *относительная деформация x_i прямо пропорциональна σ_i* :

$$x_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij} \sigma_j = s_{ij} \sigma_j \quad (2.55)$$

или компоненты напряжения σ_j являются линейными функциями компонент деформации:

$$\sigma_j = \sum_{i=1}^6 c_{ij} x_i = c_{ij} x_i \quad (2.56)$$

(по повторяющимся индексам предполагается суммирование).

Здесь коэффициенты пропорциональности s_{ij} называются *упругими податливостями*, а c_{ij} – *упругими жесткостями* или *упругими константами*.

С помощью упругих констант определяют деформируемость материалов и скорость звука в них. Закон Гука линейной связи деформации с напряжением сохраняется лишь в определенных пределах. С некоторого значения напряжения σ_T деформация растет быстрее, чем по линейному закону (рисунок 2.28).

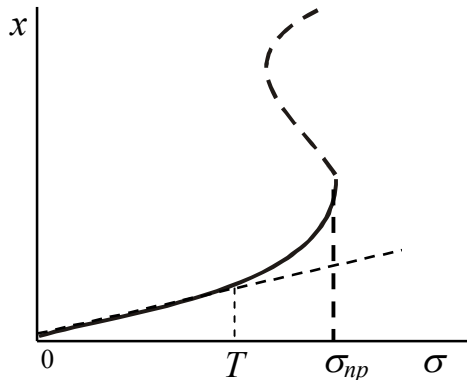


Рисунок 2.28 – Типичная зависимость деформации x от механического напряжения σ

Это явление холодного пластического течения материала; после снятия напряжения форма образца не восстанавливается. Напряжение σ_T называют *пределом текучести*. Дальнейшее повышение напряжения приводит к разрушению образца при напряжении $\sigma_{пр}$, называемом *пределом прочности*. В таких материалах, как стекла, керамика, пластическая деформация не наблюдается и образец разрушается сразу: $\sigma_{пр} = \sigma_m$. Эти вещества называют *хрупкими*. Во многих полимерах, наоборот, участок пластической деформации $\sigma_m - \sigma_{пр}$ очень широк – они могут вытягиваться в десятки раз. Это – *пластичные* материалы.

Прочность материалов характеризуют пределами прочности при *растяжении* (σ_p), *сжатии* (σ_c), *изгибе* (σ_u). Для металлов все три предела прочности близки, но для диэлектриков могут сильно отличаться: $\sigma_c \gg (\sigma_p, \sigma_u)$. Пределы прочности измеряются в единицах механического напряжения – паскалях (Па). Механическая прочность зависит от типа связей молекул вещества: она максимальна в кристаллах с ковалентной связью и минимальна в кристаллах с молекулярной связью.

Нагревостойкость – это способность электрической изоляции выдерживать повышенную температуру без существенного уменьшения эксплуатационной надежности, так как от этого зависит наивысшая допустимая рабочая температура прибора или устройства. Помимо ухудшения качества электрической изоляции, которое проявляется уже при кратковременном повышении температуры, при длительном воздействии повышенной температуры могут наблюдаться нежелательные изменения за счет медленно протекающих химических процессов – так называемого *теплового старения* изоляции.

Кроме температуры существенное влияние на скорость старения могут оказать: повышение давление воздуха или концентрации кислорода, наличие в окружающей среде озона, являющегося еще более сильным окислителем, чем кислород, а также различных химических реагентов, ускоряющих старение. Тепловое старение ускоряется при освещении ультрафиолетовыми лучами, при воздействии электрического поля, механических нагрузок и т. п. Для ряда электроизоляционных материалов, особенно хрупких (стекла, керамика и т. д.), важна стойкость к резким сменам температуры (*термоударам*).

Способность электроизоляционных материалов и изделий без ущерба для них как кратковременно, так и длительно выдерживать высокую температуру, а также резкую смену температур (термоциклы), называют *нагревостойкостью*.

По отечественным стандартам электроизоляционные материалы различают по классам нагревостойкости, приведенным в таблице 2.2, основным отличительным признаком которых является фактически температура.

Таблица 2.2 – Класс нагревостойкости электроизоляционных материалов

Класс нагревостойкости	Y	A	E	B	F	H	C
Рабочая температура, °C	90	105	120	130	155	180	>180

Международная электротехническая комиссия (МЭК) предложила более сложные способы оценки нагревостойкости электрической изоляции с учетом воздействия не только температуры, но и других факторов. Поэтому требования в технических заданиях на электрическую изоляцию в отечественных и зарубежных разработках иногда не совпадают.

Холодостойкость. Во многих случаях для изоляции, например, самолетного и космического электро- и радиооборудования, линий электропередачи и связи и т.п. важна холодостойкость, т.е. *способность электрической изоляции не снижать эксплуатационной надежности при низких температурах*, например $-(60 - 70)^{\circ}\text{C}$ и более низких (криогенных) температурах. При низких температурах, как правило, электрические свойства изоляционных материалов улучшаются; однако многие материалы, гибкие и эластичные в нормальных условиях, при низких температурах становятся хрупкими и жесткими. Проверку изоляционных материалов на холодостойкость нередко осуществляют при одновременном воздействии вибраций.

Теплопроводность. От теплопроводности электрической изоляции зависит нагрев проводников и магнитопроводов. Особое значение имеет теплопроводность сравнительно толстой изоляции в устройствах высокого напряжения. Теплопроводность влияет на электрическую прочность при тепловом пробое и на стойкость материалов к термоударам.

Количественно теплопроводность материалов характеризуется *коэффициентом теплопроводности* λ , определяемым как количество тепла, прошедшего через единицу площади за единицу времени при градиенте температуры в 1 К/м.

Большинство диэлектриков имеет значения λ намного меньшие, чем проводниковые материалы. Лишь некоторые керамические материалы на основе оксидов (Al_2O_3 , MgO , BeO) имеют λ того же порядка, что и проводниковые материалы.

Радиационная стойкость – это способность работать, не теряя основных свойств, в условиях интенсивного облучения или после радиационного воздействия.

Жесткое электромагнитное излучение (рентгеновское и гамма), электроны высоких энергий, тяжелые заряженные частицы (протоны, альфа-частицы) и нейтроны поглощаются веществом, создавая различного рода радиационные дефекты. Количество дефектов, а следовательно, и радиационные эффекты, со временем накапливаются. Поэтому радиационная стойкость определяется суммарной (интегральной) дозой излучения, поглощенного веществом.

Единицами поглощенной дозы рентгеновского и гамма-излучения являются рентген (Р) и Кл/кг ($1\text{Р} = 2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг), а корпускулярных излучений – рад и Дж/кг ($1\text{ рад} = 0,01$ Дж/кг). Часто радиационную стойкость выражают общим числом радиоактивных частиц, попадающих на единицу площади вещества, например, нейтрон/м². Полупроводниковые материалы и приборы заметно повреждаются реакторным излучением дозой в 10^{18} нейтрон/м². Многие диэлектрики обладают значительно большей радиационной стойкостью, выдерживая дозы до 10^{22} нейтрон/м².

2.6 Особенности свойств тонкопленочных диэлектриков. Микропробой и электрическая прочность тонких пленок

Тонкие пленки обычно имеют физические свойства, отличные от свойств массивных материалов. Это связано с влиянием как поверхности, так и границы раздела между пленкой и подложкой на структуру, образованную в результате процесса первоначальной конденсации. Рост пленки включает следующие стадии:

- зарождение зерен: появляются маленькие зерна (0,5 нм), статистически распределенные на поверхности;
- рост зерен: зерна растут на больших пространственных островках, которые часто превращаются в маленькие кристаллы;
- объединение островков: межсоединения островков образуют сеть, содержащую пустые каналы;
- заполнение каналов.

Завершение этой стадии происходит в диапазоне от десятков до нескольких сотен нанометров по толщине в зависимости от подложки, ее температуры и испаряемого вещества. После последней стадии пленка может стать аморфной (ближний порядок), случайно ориентированным поликристаллом, ориентированным в одном направлении поликристаллом (в направлении роста пленки)

или однородно ориентированным монокристаллом (эпитаксиальные пленки) в зависимости от условий роста пленки. При выращивании очень тонких пленок с особыми свойствами первая стадия имеет решающее значение.

Пленка по своей структуре может быть аморфной, поликристаллической со случайной ориентацией поликристаллов или строго определенной ориентацией, а также монокристаллической.

Под пленочной структурой понимают систему пленка-подложка или многослойная пленка-подложка. Потери в диэлектрических пленках связаны с поляризацией, сквозной проводимостью и структурными неоднородностями материала пленки. Величину диэлектрических потерь на практике также характеризуют тангенсом угла диэлектрических потерь, который определяется, как отношение мнимой части диэлектрической проницаемости к действительной, так как диэлектрическая проницаемость является комплексной функцией частоты:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega), \quad (2.57)$$

где

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{4\pi x_1}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad (2.58)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{4\pi x_2 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.59)$$

x_1 и x_2 – диэлектрические восприимчивости; ω – частота; τ – время релаксации.

Диэлектрические потери в пленках, обусловленные процессами поляризации, следует рассматривать в связи с их структурой, составом и условиями эксплуатации. Так как диэлектрические пленки применяются в аппаратуре, работающей в радиочастотном и СВЧ-диапазоне, то в них отсутствуют, как правило, потери, вызванные электронной и ионной поляризацией. Это объясняется тем, что как электронное, так и ионное смещение устанавливается за очень короткое время – много меньше полупериода приложенного напряжения. Если частота собственных колебаний ионов и электронов совпадает с частотой электрического поля, что имеет место при частотах ИК- и УФ-диапазонов, то протекающие процессы поляризации вызывают поглощение энергии приложенного электрического поля. Поэтому пленки из неполярных молекулярных диэлектриков (полистирол, фторопласт), которым свойственна только электронная поляризация, обладают весьма малыми потерями и находят применение в конденсаторах для высоких частот. Остальные виды поляризации, связанные с тепловым движением ионов и электронов, устанавливаются гораздо медленнее и являются в большинстве случаев основным источником диэлектрических потерь в пленках, в широкой области частот, за счет нарушения теплового движения частиц диэлектрика под влиянием поля.

Релаксационная поляризация всегда связана с диэлектрическими потерями, если время релаксации близко периоду изменения поля.

Результаты исследований показывают, что после изготовления пленок их диэлектрические потери убывают по мере старения пленок; по мере увеличения размеров анионов и уменьшения размеров катионов потери возрастают, а скорость старения убывает; поглощаемая влага заметно повышает потери даже пленок, получаемых из материалов, нерастворимых в воде.

Сквозная проводимость пленок определяется структурными свойствами, так как в основном структура диэлектрических пленок является аморфной, зернистой с максимальным размером зерна около 0,1 мкм. Наблюдается три механизма прохождения тока через диэлектрические пленки: 1) туннельный эффект; 2) ток, вызванный объемным зарядом; 3) автоэлектронная эмиссия электронов в зону проводимости диэлектрика из материала, находящегося с ним в контакте. Если потери в пленках обусловлены только сквозной электропроводностью, то они, как правило, не зависят от частоты и возрастают с повышением температуры по экспоненциальному закону вида

$$P_T = A e^{-B/T}, \quad (2.60)$$

где A и B – постоянные материала.

Тангенс угла диэлектрических потерь в этом случае снижается с частотой, если потери от других механизмов незначительны, и может быть рассчитан по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi}{\omega \rho \varepsilon'}, \quad (2.61)$$

где ω – круговая частота электрического поля, Гц; ρ – удельное объемное сопротивление при постоянной температуре, равное

$$\rho = A \cdot e^{U/kT}, \quad (2.62)$$

где U – энергия активации (потенциальный барьер), эВ; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – температура, К; ε' – относительная диэлектрическая проницаемость при постоянной температуре. Ввиду разнообразия структурных неоднородностей диэлектрических пленок не существует общей формулы расчета диэлектрических потерь. Например, для простейшего случая, когда пленка состоит из двух различных по структуре областей, ее можно представить в виде двух слоев, включенных последовательно. Эквивалентная схема замещения такой пленки может быть представлена в виде двух включенных последовательно конденсаторов, шунтированных сопротивлениями. Величина емкостей зависит от диэлектрической проницаемости областей пленки, а величина сопротивлений определяется обычным удельным сопротивлением этих областей и их геометрическими размерами. Из рисунка 2.29 видно, что величина тангенса угла диэлектрических потерь определяется следующим выражением:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega^2 (C_2^2 R_2^2 R_1 + C_1^2 R_1^2 R_2) + (R_1 + R_2)}{\omega (C_1 R_1^2 + C_2 R_2^2) + \omega^3 (C_2^2 R_2^2 C_1 R_1^2 + C_1^2 R_1^2 C_2 R_2^2)}. \quad (2.63)$$

Если величины сопротивлений и емкости не зависят от частоты, а потери обусловлены только электропроводностью, то можно показать, что $\operatorname{tg}\delta$ в зависимости от частоты имеет минимум и максимум. Можно сделать вывод, что диэлектрические потери пленок в случае неоднородной структуры зависят от характера и количественного соотношения компонентов в пленке. Изучение диэлектрических потерь в пленках обычно проводят на готовых конденсаторах. Поэтому необходимо при оценке величины потерь в пленке учитывать потери в проводящих обкладках (электродах) за счет поверхностных эффектов. Потери являются объемным свойством диэлектрика и не зависят от толщины пленки. Однако при определенной толщине поверхность пленки начинает влиять на переориентацию диполей и, следовательно, на величину потерь, которые также зависят от структурных дефектов, образовавшихся в процессе изготовления пленки.

Установлено, что потери для пленок не зависят от частоты, и обусловлены слабыми точками в пленке. С другой стороны величина потерь связана с шириной запрещенной зоны. Электрическая прочность диэлектрических пленок характеризуется величиной пробивного напряжения или величиной пробивной напряженности поля, при котором происходит пробой и диэлектрическая пленка теряет свои изолирующие свойства. Пробой диэлектрических пленок вызывается как тепловыми, так и электрическими процессами. Основным фактором, влияющим на величину пробивного напряжения, является вид кристаллической структуры пленки и ее геометрические размеры (толщина). Особенностью электрического пробоя является малая зависимость пробивной напряженности от температуры и времени воздействия. Электрическому пробое в меньшей степени подвержены плотные пленки, в которых отсутствуют пористость и сквозные отверстия.

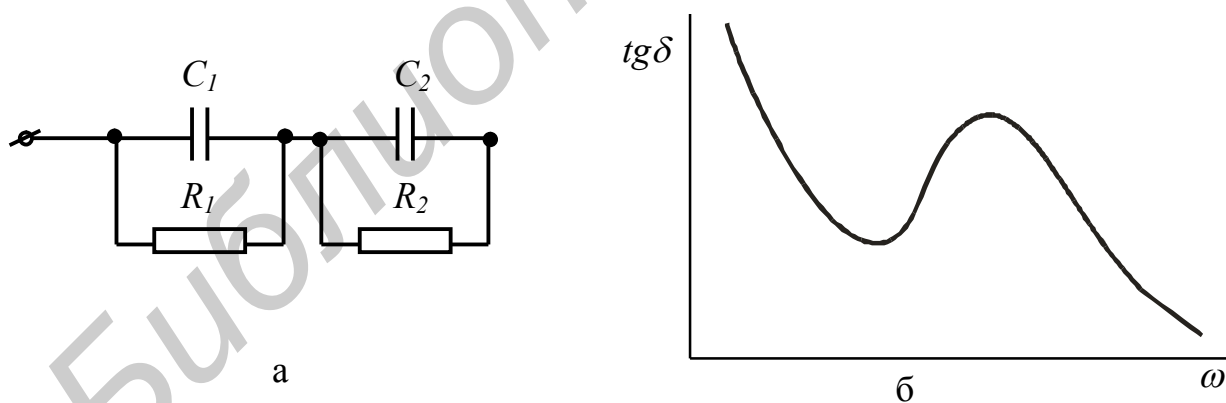


Рисунок 2.29 – Эквивалентная схема замещения пленки из двух различных по структуре областей (а); зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от частоты этой же пленки (б)

Хотя пробой не зависит от времени воздействия электрического поля, при длительном его воздействии в пленке могут протекать электрохимические процессы. В результате этого постепенно понижается электрическая прочность пленок и происходит пробой при меньших значениях напряженности поля, чем

в случае испытаний на кратковременное воздействие. Этот процесс обычно называют старением диэлектрических пленок. Для установления реального механизма пробоя диэлектрических пленок и выработки рекомендаций по их практическому использованию обычно проводят изучение поведения в электрических полях пленочных структур типа МДМ (металл-диэлектрик-металл). Обнаружено уменьшение электрической прочности диэлектрической пленки с увеличением скорости образования верхнего электрода. Конденсирующийся металл не только заполняет микронеровности на поверхности диэлектрической пленки, но и частично внедряется в нее, образуя микроотверстия, проникающие в глубь диэлектрической пленки. Пробои на дефектах сопровождаются выгоранием электродов вокруг мест пробоя. В результате происходит прекращение пробойных явлений и диэлектрическая пленка значительно повышает свою электрическую прочность. Электрическая прочность диэлектрических пленок уменьшается с ростом толщины, что объясняется большим числом неоднородностей структуры в толстых пленках, возникающих в процессе их синтеза.

Лучшие изолирующие пленки имеют поле пробоя порядка 10 МВ/см. Такая величина поля пробоя может быть связана со следующим:

- 1) материал электродов может диффундировать сквозь дефекты в пленках и закорачивать последние;
- 2) наличие примеси в виде второй фазы и неоднородность состава электродов создают области повышенного электрического напряжения;
- 3) тонкие участки или границы поликристаллов могут пропускать большие токи, приводящие к локальному плавлению или термомеханическому повреждению.

Для тонких пленок характерно явление микропробоя. *Микропробой* – это кратковременное нарушение изоляции диэлектрика, не приводящее к выходу его из строя. Энергии, которая выделяется при такой закоротке, достаточно для расплавления верхней части электрода и испарения. Поэтому электрическая прочность определяется по формуле: $E = U_{\text{микропроб}}/d$, где $U_{\text{микропроб}}$ – напряжение первого микропробоя. Как правило, испытания пленок диэлектриков на прочность проводят при $U = U_{\text{микропроб}}$, а не при традиционном соотношении $U = 3U_{\text{раб}}$, где $U_{\text{раб}}$ – рабочее напряжение прибора.

2.7 Механизмы проводимости диэлектрических пленок

2.7.1 Проводимость в сильных полях

1. Электронная проводимость.

Установлено на практике, что даже при отсутствии дефектов через пленки протекают значительно большие электронные токи, чем ожидалось, исходя из свойств массивного образца. Причиной тому может быть:

– проводимость за счет электронов в зоне проводимости диэлектрика, которые могут попасть в зону проводимости одним из следующих способов: за счет те-

пловой энергии из валентной зоны при достаточно малой ширине запрещенной зоны и достаточно высокой температуре; за счет эмиссии Шоттки из металла; за счет термического возбуждения в зону проводимости с уровнем захвата в диэлектрике;

– процессы туннелирования: из металла в зону проводимости; с уровней захвата в диэлектрике; непосредственно между валентной зоной и зоной проводимости или непосредственно между двумя металлическими электродами;

– примесная проводимость: этот термин используется обычно в отношении электронов, перескакивающих из одного центра захвата в другой, не попадая в зону проводимости. Величина тока может быть довольно большой при наличии большого количества центров захвата;

– эффекты, обусловленные пространственным зарядом.

2. Ионная проводимость.

Ионы самостоятельно перемещаются в теле под действием электрического поля.

2.7.2 Проводимость в слабых полях

При наличии слабых полей туннелирование может происходить непосредственно между электродами при условии, если слой диэлектрика достаточно тонкий (порядка 10Å – 10 плоскостей решетки). Однако реализовать столь тонкие пленки трудно, поэтому обычно изучаются процессы, происходящие в пленках толщиной более 500Å :

1) примесная проводимость

Электроны будут перемещаться от одной ловушки к другой, не попадая в зону проводимости. Условием примесной проводимости является наличие доноров и акцепторов в кристаллах. Аморфное вещество может также иметь ловушки, созданные структурными дефектами;

2) ионная проводимость

При миграции примесей или дефектов в пленке возникает ионная проводимость.

Омическая проводимость в слабых полях, независимо от ее электронного или ионного происхождения, выражается экспоненциальной зависимостью от температуры:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/kT), \quad (2.64)$$

Q – энергия активации процесса проводимости или энергия иона, необходимая для перескока.

2.8 Основные типы диэлектрических материалов и их использование в электронной технике

2.8.1 Классификация диэлектрических материалов

Строгая классификация диэлектрических материалов по какому-либо общему признаку затруднительна. Поэтому существует несколько квалификационных признаков, используемых в настоящее время.

По поведению в электромагнитном поле диэлектрические материалы делятся на *неуправляемые (пассивные)* и *управляемые (активные)*.

По функциям, выполняемым в радиоэлектронной аппаратуре, диэлектрики можно разделить на *электроизоляционные* и *конденсаторные* материалы.

К электроизоляционным материалам относятся диэлектрики с высоким удельным сопротивлением, малым $tg\delta$, высокой электрической прочностью и низкими значениями ϵ (для уменьшения паразитных связей). От электрической изоляции требуется сохранение электроизоляционных свойств в широком интервале температур, в условиях повышенной влажности, при воздействии механических нагрузок и химически активных веществ.

В конденсаторах пассивные (и активные) диэлектрики служат для увеличения электрической емкости. Конденсаторные диэлектрики должны иметь большую ϵ_r (что связано с необходимостью уменьшения паразитных связей и уменьшением размеров конденсаторов), малый $tg\delta$, высокую температурную стабильность свойств. В то же время один и тот же материал может быть и электроизоляционным, и конденсаторным, для чего достаточно удовлетворять основным функциональным требованиям. По агрегатному состоянию диэлектрики классифицируются на *газообразные, жидкие и твердые*.

2.8.2 Твердые диэлектрические материалы

Из-за огромного многообразия твердых диэлектрических материалов не представляется возможным привести их четкую классификацию. Поэтому ограничимся делением на *неорганические и органические материалы*, а в каждой из этих групп рассмотрим наиболее известные и широко применяемые в микроэлектронике.

Органические диэлектрики. Среди органических диэлектриков наибольшее распространение получили полимерные электроизоляционные материалы. *Полимеры* – это высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, образованных исходными мономерами. Существует два основных метода синтеза полимеров: полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – это реакция соединения молекул мономера в макромолекулы полимера по схеме $nA \rightarrow A_n$, где n – коэффициент полимеризации. Под действием температуры и высокого давления, например, при образовании полиэтилена, непрочная двойная связь разрывается, и молекулы соединяются друг с другом в цепочку, в которой $n > 1250$, а масса макромолекулы $M > 35000$. Обычно в результате реакции полимеризации получают *линейные полимеры*. Линейные полимеры эластичны, могут образовывать гибкие и прочные волокна

и пленки, легко размягчаются и расплавляются. Благодаря таким свойствам их называют **термопластичными**.

Поликонденсация – это реакция образования полимеров, при которой происходит отщепление низкомолекулярных продуктов и замещение или обмен между функциональными группами исходных мономеров. В результате получают материалы, которые обладают большой жесткостью, нерастворимы, нагревостойки (расплавляются при высоких температурах), а многие еще до температуры плавления разрушаются химически, обугливаются или сгорают. Они не способны к образованию волокон и пленок. Из-за изменения химического состава исходного мономера такие материалы называют **терморективными**.

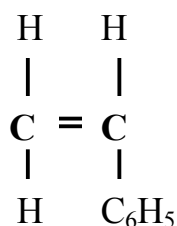
Нагревостойкость органических материалов менее 100 °С. Поэтому для ее повышения синтезированы **фтор- и кремнийорганические соединения**. Если в этилене C₂H₄ заменить водород на фтор, то, поскольку энергия связи C–F значительно больше, чем энергия связи C–H, нагревостойкость повышается. В кремнийорганических соединениях энергия связи Si–O достаточно прочная, нагревостойкость их возрастает до 250 – 300 °С.

В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на два основных типа – **линейные и пространственные**. В **линейных** полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности полимерных звеньев. В **пространственных** полимерах макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию массы. Линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчается и расплавляется. Пространственные полимеры обладают большой жесткостью, расплавление их происходит при высоких температурах с химическим разрушением. Благодаря этим особенностям линейные полимеры называют **термопластичными**, а пространственные – **терморективными**.

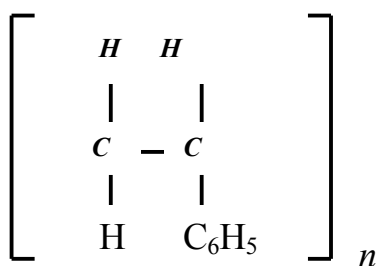
Рассмотрим свойства некоторых наиболее широко используемых органических диэлектрических материалов.

Полиэтилен – термопластичный полимер, применяемый для изоляции ВЧ-кабелей, в радиолокационных и телеустановках, радиоаппаратуре и для изготовления радиодеталей. Наиболее ценное его свойство – практическая независимость ϵ и $tg\delta$ от частоты и температуры.

Полистирол – твердый, прозрачный материал, используемый в конденсаторах с малым значением $tg\delta$, для изоляции ВЧ-кабелей, изготовления радиодеталей, пленок и пенопластов. Полистирол получают из мономера стирола

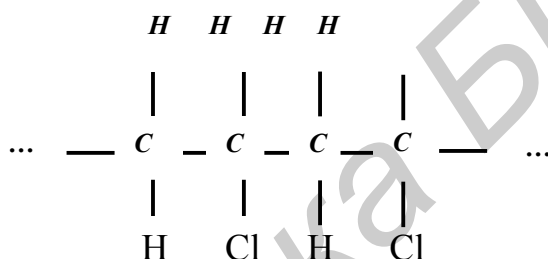


Стирол легко полимеризуется даже при хранении на холоде. В темноте и в отсутствии катализаторов он постепенно превращается в твердую, прозрачную и бесцветную, как стекло, массу. Полистирол имеет строение



причем n может достигать 6000.

Поливинилхлорид – продукт полимеризации газообразного винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$, представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом водорода замещен атомом хлора. Поливинилхлорид имеет состав $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ и строение



Термопластичный полимер, растворимый в дихлорэтано, нитробензоле, устойчив к действию влаги, кислот, щелочей. Легко окрашивается в разные цвета и обрабатывается. Применяется для изготовления защитных оболочек проводов и кабелей низкочастотной аппаратуры. Изготавливается в виде трубок, лент, листов. Благодаря сильным полярным межмолекулярным связям является жестким и негибким материалом. Для придания пластичности добавляют пластификаторы (полярные жидкости с высокой точкой кипения), которые раздвигают молекулярные цепи, ослабляют взаимодействие, но ухудшают электрические свойства полимера.

Полиамиды. Полиамиды обладают высокой механической прочностью и эластичностью. Растворимы лишь в ограниченном числе растворителей (в частности в крезоле и расплавленном феноле). Полиамидам присуща относительно высокая гигроскопичность, легкая деформируемость при повышенных температурах, малая радиационная стойкость. Их широко применяют при изготовлении синтетических волокон и гибких пленок.

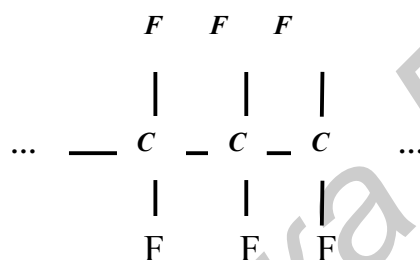
Полиуретаны используются для эмалирования проводов. Особенностью полиуретановых эмалированных проводов является их способность облуживаться без предварительной зачистки эмалевой изоляции, при простом погружении конца не зачищенного провода в расплавленный припой. Эти «самооблуживающиеся» проводники весьма удобны при монтаже.

Полиимиды очень перспективны и принадлежат к числу наиболее нагровостойких органических полимеров: допустимая для них рабочая температура – длительно порядка 200 – 250 °С, а кратковременно – 500 °С.

Фторопласт-3 – твердый белый материал, растворимый только в бензоле и толуоле, не смачивается водой. Из-за высокого значения $tg\delta$ применяется для изготовления изоляции НЧ-кабелей.

Фторопласт-4 (политетрафторэтилен, тефлон, фторолон) обладает абсолютной химической стойкостью, не растворяется ни в одном из известных растворителей, негигроскопичен, негорюч, хорошо обрабатывается. Имеет исключительно высокие изоляционные свойства вплоть до 10^{10} Гц и 200 °С. Является лучшим ВЧ- и СВЧ-диэлектриком для изготовления электроизоляционных деталей.

Получают полимеризацией тетрафторэтилена $F_2C = CF_2$ (этилен, в молекуле которого 4 атома водорода замещены атомами фтора). Макромолекула фторопласта имеет регулярное симметричное строение



Свойства объясняются большой энергией связи С–F. При нагревании до 415 °С разлагается с выделением ядовитого газа фтора. Все неполярные полимеры характеризуются небольшой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот, высокой электрической прочностью и весьма высоким удельным сопротивлением. Диэлектрическая проницаемость неполярных полимеров определяется электронной поляризацией, поэтому не зависит от частоты и слабо уменьшается с повышением температуры.

Пластмасса – это композиция (смесь) полимера, наполнителя, пластификатора и красителя. Изделия из пластмасс изготавливаются методом горячего прессования или литьем под давлением. Из пластмасс изготавливают корпуса приборов, ламповые панели, кнопки, ручки, розетки, разъемы, переключатели, различные конструкционные детали.

Широко распространенными диэлектрическими материалами конструкционного назначения являются **слоистые пластики**. Их изготавливают путем горячей прессовки исходного материала (основы), пропитанного фенолформальдегидными или другими смолами либо кремнийорганическим лаком (в случае получения стеклотекстолита).

Гетинакс получают посредством горячей прессовки бумаги, пропитанной бакелитом. Пропитанная бумага нарезается листами определенного формата, собирается пачками нужной толщины и укладывается между стальными плитами гидравлического пресса. Бакелит – термореактивная смола (FR2-бумага

плюс фенольная смола, FR3-бумага плюс эпоксидная смола) Плотность гетинакса – (1350–1450) Кг/м³, электрическая прочность (перпендикулярно слоям) – (20–40) МВ/м, $\varepsilon = 5–6$. Слоистая структура приводит к заметной анизотропии свойств. Так, удельное объемное сопротивление гетинакса вдоль слоев в 50–100 раз, а электрическая прочность в 5–8 раз ниже, чем поперек слоев.

Текстолит – пластик, аналогичный гетинаксу, изготавливаемый из пропитанной ткани. Он намного дороже гетинакса, но стоек к ударным нагрузкам и применяется главным образом для изделий, подвергающихся ударным нагрузкам или работающих на истирание.

Наибольшей нагревостойкостью, влагостойкостью, и механической прочностью обладают **стеклотекстолиты** (FR-4-стеклоткань плюс эпоксидная смола).

Фольгированные слоистые пластики, облицованные с одной или с обеих сторон металлической (обычно медной) фольгой, широко применяют для изготовления оснований печатных плат в различных электротехнических и радиотехнических устройствах.

Неорганические диэлектрики – представляют собой не менее разнообразную группу, нежели органические. По виду исходного материала и методам получения классифицируются на три группы:

- природные и синтетические слюдяные материалы;
- стекла;
- керамика.

Слюда встречается в природе в виде кристаллов, способных расщепляться на пластины. Важнейшими модификациями слюды являются *мусковит* и *флогопит*. Из мусковита изготавливают конденсаторную слюду в виде пластин размером (7–60)х(4–50) мм при толщине $(25–55) \pm 5$ мкм и используют в качестве диэлектрика в разнообразных слюдяных конденсаторах (КСО, КСГ, СГМ). **Фторфлогопит** – синтетическую слюду – получают искусственно, выращиванием кристаллов из расплава и используют в качестве изоляционных экранов в электронных лампах и в конденсаторах при рабочих температурах до 700 °С.

Микалекс получают на основе тонко размолотых порошков мусковита и легкоплавкого стекла и изготавливают в виде листов и стержней с последующей механической обработкой. Применяется для изготовления держателей мощных ламп, панелей, гребенок, корпусов катушек индуктивности, плат, переключателей. Допускает запрессовку металлических контактов.

Новомикалекс – является смесью фторфлогопита и стекла и обладает лучшими свойствами, чем микалекс (область применения та же).

Вторая группа неорганических диэлектриков более разнообразна как по типу материала, так и по областям их применения.

Стекла – неорганические квазиаморфные термопластичные вещества, представляющие собой системы различных оксидов. Кроме стеклообразующих оксидов, каждый из которых способен образовывать стекло (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), в состав стекол входят и другие оксиды, определяющие их свойства: щелочные

– Na₂O, K₂O, щелочноземельные – CaO, BaO, а также PbO, Al₂O₃, ZnO и др. Основную часть большинства стекол составляет SiO₂, такие стекла называются силикатными. По виду оксидов стекла бывают еще боросиликатными, алюмосиликатными, фосфатными. По составу стекла делятся на оксидные (на основе SiO₂, B₂O₃, P₂O₅); галогенидные (на основе галогенидов, в основном BeF₂); халькогенидные (на основе сульфидов, селенидов, теллуридов).

Стекло получается при быстром охлаждении расплавленной смеси оксидов (стекломассы). Сначала приготавливают смесь (шихту) исходных материалов в необходимой пропорции, затем нагревают (варят) в стекловаренных печах при температуре 1300...2100 °С, когда летучие вещества (H₂O, CO₂, SO₃) удаляются, а оставшиеся оксиды реагируют между собой, образуя стекломассу. Далее проводят формование изделий из стекла методом выдувания, вытягивания, литья, прессования и достаточно быстрое охлаждение с целью получения аморфной структуры материала. Необходимой операцией является отжиг для снятия напряжений, появляющихся из-за быстрого и неравномерного охлаждения, дополнительная обработка в виде шлифования, полирования, закалки, металлизации.

Кварцевое стекло характеризуется высокой прозрачностью в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Используется для изготовления баллонов ламп высокого давления, термостойкой химической посуды, в качестве изолирующих слоев при производстве полупроводниковых приборов и ИС.

Электровакуумные стекла используются для изготовления баллонов и ножек электровакуумных ламп.

Конденсаторные стекла применяются в качестве диэлектрика высокочастотных конденсаторов.

Лазерные стекла используются в оптических квантовых генераторах вместо рубиновых кристаллов благодаря технологичности, однородности, легкости изготовления. Но срок службы их меньше, чем у рубина.

Халькогенидные стекла – бескислородные сплавы сульфидов, селенидов, теллуридов мышьяка, сурьмы, фосфора, висмута; имеют широкий диапазон удельного сопротивления (от 0,1 до 10¹² Ом·м), значение которого может управляться электрическим напряжением или импульсами.

Стеклоэмали используются для защиты поверхности металлов от коррозии, для покрытия трубчатых резисторов, в конденсаторах (диэлектрик) малой емкости.

Стекла с проводящей поверхностью (на основе SnO₂) обладают низким значением $\rho_s = 10\text{--}40$ Ом и применяются в качестве основы для фотоэлементов, а при больших ρ_s – в качестве пленочных резисторов.

Стекловолокно применяют в качестве световодов, нагревостойкой изоляции, а также для изготовления стеклотканей, стекловаты и как наполнитель в пресс-порошках. *Световоды* – тонкие волокна для передачи света, могут быть соединены в жгуты (световые кабели), изготавливаются из щелочных алюмоси-

ликатных или бесщелочных и малощелочных алюмоборосиликатных стекол методом вытяжки из расплавленной стекломассы через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан.

Ситаллы – стеклокристаллические материалы, получаемые путем стимулированной кристаллизации стекол специального состава. Кристаллизация осуществляется с помощью катализаторов, обеспечивающих образование тонко-кристаллической структуры. Отличаются от стекол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики – значительно меньшим размером кристаллических зерен. Размер кристаллов 1–2 мкм, а процент кристаллизации – от 30 до 95 %. Обладают прекрасными электроизоляционными свойствами и используются в качестве подложек ИС. По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы белого и от светло-бежевого до коричневого цвета. Отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения $(12-120) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики ($\text{tg} \delta = (10-800) \cdot 10^{-4}$ – на частоте 10^6 Гц).

Керамика представляет собой многофазную систему из кристаллической и стекловидной фаз. Кристаллическая фаза определяет электромеханические свойства, а стекловидная – технологичность изготовления деталей. Керамику изготавливают: прессованием сухого порошка – при изготовлении плоских изделий небольшого размера; штампованием – для изделий массового производства; литьем жидкой массы в специальные формы – при изготовлении изделий больших размеров и сложной формы. Обязательной операцией является обжиг заготовок. Для обеспечения возможности пайки проводят металлизацию керамики вжиганием серебра.

Керамика находит применение при изготовлении подложек толсто пленочных гибридных интегральных схем (ГИС). В качестве материалов для таких керамических подложек на различных этапах развития технологии ГИС использовались алюмооксидная, бериллиевая, стеатитовая, форстеритовая керамика, радиофарфор и др. В последние годы ведутся работы по изучению возможности использования нитрида алюминия, имеющего, как и бериллиевая керамика, высокую теплопроводность. В настоящее время самым распространенным материалом для подложек толсто пленочных ГИС является алюмооксидная керамика, содержащая от 94 до 99,7 мас.% Al_2O_3 с добавками 4...6 мас. % таких оксидов, как CaO , MgO , SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 и др. Такие добавки снижают температуру спекания с 2000°C до $1600-1700^\circ\text{C}$ за счет образования стеклофазы. В таблице 2.3 приведены некоторые характеристики подложек из алюмооксидной керамики.

Наиболее широкое распространение среди пассивной керамики получили материалы с кристаллической фазой системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. К ним относятся радиофарфор, алюминоксид, ультрафарфор, корундомуллитовая и цельзиановая керамика $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, муллит - $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$. Разновидность корундовой керамики (корунд – α -модификация Al_2O_3) – *поликор*, обладающий

особо плотной структурой; прозрачен и обеспечивает высокий класс обработки поверхности подложек ИС, что является ценным при осаждении пассивных элементов гибридных интегральных микросхем.

Таблица 2.3 – Характеристики подложек из алюмооксидной керамики

Характеристика	Материал подложек			
	ВК94-1, Россия	Поликор	94 % Al ₂ O ₃ , Kyoto Ceramic, Япония	99,5 % Al ₂ O ₃ , Desmarquest, Франция
Плотность, г/см ³	3,65	3,89	3,7	3,85
ТКЛР·10 ⁷ , К ⁻¹	75 (20–900 °С)	70–75 (20–800 °С)	68–76 (20–1000 °С)	86 (20–1000 °С)
Теплопроводность (20 °С), Вт/м·К	18	30	-	-
tgδ (20 °С, 1 МГц)	0,0006	0,0018	-	-
ε (20 °С, 1 МГц)	10,3	10,5	9,3	9,7

Для производства мощных ГИС используются подложки из бериллиевой керамики, содержащей 99,5 мас.% оксида бериллия.

Брокерит – керамика на основе окиси бериллия. BeO – 93 %, SiO₂+CaO – 7%. Самый лучший материал по теплопроводности. Помимо подложек для ИМС брокеритовую керамику применяют в особо мощных приборах СВЧ. Однако при производстве брокерита выделяются вредные газы, т.е. его производство нерентабельно и небезопасно. В таблице 2.4 приведены некоторые характеристики подложек из бериллиевой керамики.

Таблица 2.4 – Характеристики подложек из бериллиевой керамики

Характеристика	Страна-изготовитель подложек	
	Россия	Япония
Плотность, г/см ³	–	2,9
ТКЛР·10 ⁷ , К ⁻¹	70 (20–800 °С)	70–75 (20–900 °С)
Теплопроводность (20 °С), Вт/м·К	210	240
tgδ (20 °С, 1 МГц)	0,0016	0,0005
ε (20 °С, 1 МГц)	6,4–9,5	6,8

Аналогом поликора является немецкий материал Degussit (дегуссит), американский – Lucalox (лукалокс). Аналогом брокерита является французская керамика Forsher (форшер). Аналогами миналунда, 22-Х, 22-ХС являются: английский материал Alsimag (альсимаг) и японские – HA95; HA96.

Алюмонитридная керамика обладает повышенной теплопроводностью, хорошими электроизоляционными и диэлектрическими свойствами, высокой

термостойкостью и механической прочностью. Начинает широко применяться в производстве одноуровневых коммутационных плат.

Некоторые виды керамики относятся к классу активных диэлектриков, свойства которых зависят от внешних воздействий и применяются в основном как *сегнето- и пьезоэлектрики*.

2.9 Активные диэлектрики

Активными называются диэлектрики, предназначенные для *генерации, усиления, модуляции и преобразования электрических сигналов*. Если в обычных (пассивных) диэлектриках, применяемых в качестве электроизоляционных материалов, основным используемым явлением служит *поляризация* диэлектриков, индуцируемая внешним электрическим полем, то в активных диэлектриках используется широкий спектр свойств и взаимодействий: *пьезоэлектрические, пироэлектрические, сегнетомагнитные, магнитострикционные, термоупругие* и др. взаимодействия.

2.9.1 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие *спонтанной поляризацией*, направление которой может быть изменено при внешних воздействиях, например электрическим током.

Спонтанная (самопроизвольная) поляризация – это поляризация, возникающая под влиянием внутренних процессов в диэлектрике, *без внешних воздействий*. Объем сегнетоэлектрика (СЭ), как правило, разделен на *домены* – области с различным направлением векторов спонтанной поляризованности P_s . В результате этого суммарная поляризованность образца в целом равна нулю (как и намагниченность ферромагнетиков). Спонтанной поляризацией обладают и классические пироэлектрики, но направление вектора P_s в них строго фиксировано, и они не разбиваются на домены. Зависимость поляризованности P от напряженности поля E в СЭ нелинейна и при циклическом изменении E имеет вид характерной замкнутой кривой, называемой *петлей гистерезиса* (рисунок 2.30).

Напряженность поля, при которой происходит изменение направления спонтанной поляризации, называют *коэрцитивной силой*. **Наличие петли гистерезиса – основное свойство сегнетоэлектриков, отличающее их от других классов диэлектриков.**

По значению коэрцитивной силы СЭ подразделяют на *сегнетомягкие* ($E_c < 0,1$ МВ/м) и *сегнетотвердые* ($E_c > 1$ МВ/м). Другим характерным параметром СЭ является *сегнетоэлектрическая точка Кюри* – температура, при которой возникает (при охлаждении) или исчезает (при нагреве) спонтанная поляризация. После достижения точки Кюри происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния в *параэлектрическое*, когда $P_s = 0$.

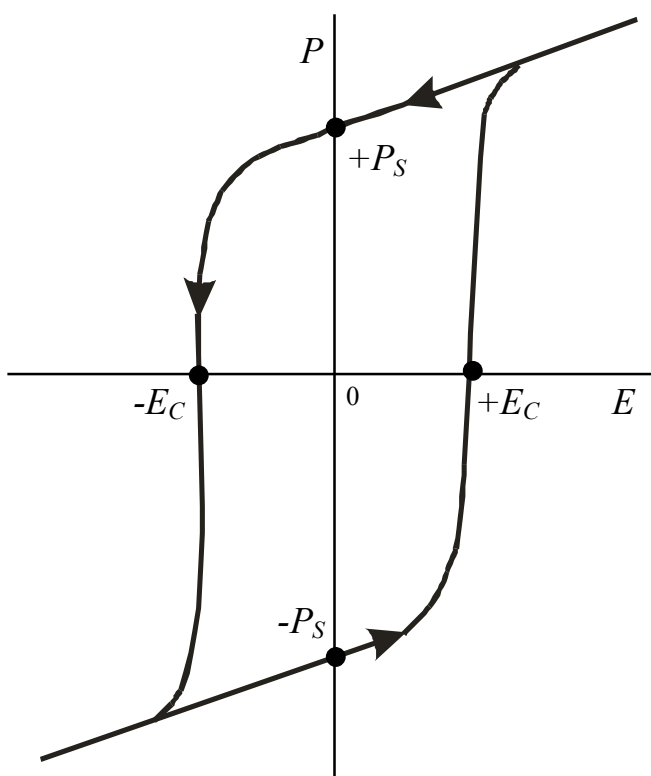


Рисунок 2.30 – Петля диэлектрического гистерезиса идеального сегнетоэлектрика

По типу химической связи и физическим свойствам все сегнетоэлектрики делятся на две группы: ионные кристаллы и дипольные кристаллы.

К ионным сегнетоэлектрикам относятся многие соединения со структурой типа перовскита (минерал CaTiO_3): титанат бария BaTiO_3 ($T_k = 120^\circ\text{C}$), титанат свинца PbTiO_3 ($T_k = 490^\circ\text{C}$), ниобат калия KNbO_3 ($T_k = 435^\circ\text{C}$), иодат калия KIO_3 ($T_k = 210^\circ\text{C}$) и др. Спонтанная поляризация в таких СЭ является следствием упорядоченного смещения ионов из положения равновесия. Поэтому фазовый переход в ионных СЭ в точке Кюри называют *переходом типа смещения*.

К дипольным СЭ относятся сегнетова соль ($T_k = 24^\circ\text{C}$), триглицинсульфат ($T_k = 49^\circ\text{C}$), нитрит натрия NaNO_2 ($T_k = 160^\circ\text{C}$) и др. В элементарной ячейке этих кристаллов содержатся атомы или группы атомов с двумя положениями равновесия. В результате хаотического теплового движения атомы перемещаются из одного положения равновесия в другое, вызывая переориентацию электрического момента структурной единицы. В параэлектрической фазе диполи распределены беспорядочно, равновероятно по всем направлениям, а в сегнетоэлектрической – упорядоченно, с ориентацией преимущественно в одном на-

правлении. Поэтому фазовый переход в дипольных диэлектриках называют *переходом типа порядок – беспорядок*.

Антисегнетоэлектриками являются кристаллы цирконата свинца, ниобата натрия, дигидрофосфата аммония и др.

В некоторых веществах упорядоченная электрическая дипольная структура (сегнето- или антисегнетоэлектрическая) сочетается с упорядоченной магнитной дипольной структурой (ферро-, ферри- либо антиферромагнитной). Эти вещества называют *сегнетомагнетиками*. Сегнетомагнетики могут одновременно обладать электрической и магнитной точками Кюри и высокими диэлектрической и магнитной проницаемостями. Сегнетомагнетики можно перемагничивать с помощью электрического поля, а переполяризовывать – за счет магнитного.

Сегнетокерамика с высокой диэлектрической проницаемостью используется в конденсаторах. Длительно сохраняемое поляризованное состояние используется в запоминающих устройствах, четко выраженная нелинейность – в варикапах и варикондах, особенности электропроводности – в позисторах. Сегнетоэлектрики служат основой многих пьезоэлектрических, электрооптических и нелинейнооптических материалов.

Рассмотрим **механизм спонтанной поляризации** на примере титаната бария, который обладает кристаллической структурой типа перовскит, рисунок 2.31.

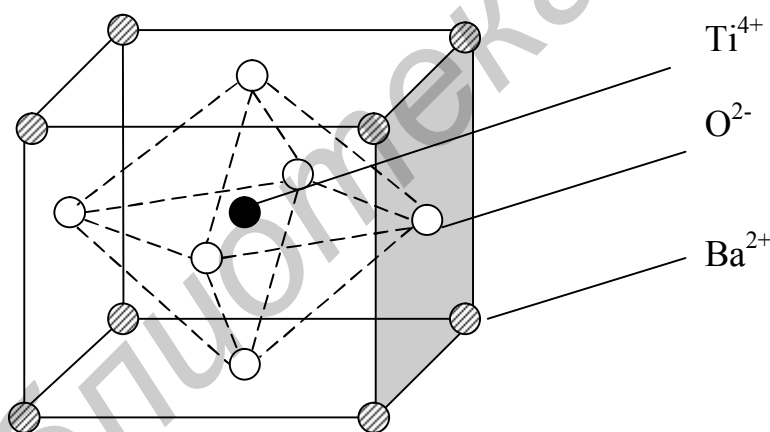


Рисунок 2.31 – Пространственная решетка типа перовскит титаната бария

Самопроизвольная поляризация происходит в кристаллах типа $Ba_xTi_yO_3$. В центре решетки Ti^{4+} , в центре граней куба O^{2-} , в вершинах куба Ba^{+2} . Ион титана имеет некоторую свободу перемещения в пределах кислородного октаэдра. Взаимодействие между заряженными частицами соседних ячеек приводит к тому, что смещение ионов титана происходит в них согласованно в одном направлении, а это в свою очередь приводит к образованию доменов. При этом решетка деформируется и становится тетрагональной. Существенный вклад в электрический момент каждой ячейки вносит и смещение кислородных ионов.

При температуре $125^{\circ}C$ (температура Кюри) и выше ион Ti^{4+} совершает колебания от одного иона O^{2-} к другому (наиболее вероятное положение Ti^{4+} в

центре решетки). В этом случае энергия теплового хаотического движения будет больше энергии ионного взаимодействия. При температуре $<125^{\circ}\text{C}$ начинает преобладать энергия ионного взаимодействия, которая будет больше энергии теплового хаотического движения. Поэтому ион Ti^{4+} притягивается к одному из ионов O^{2-} . При этом возникает электрический момент, равный $\mu = ql$. Сегнетокерамика применяется при изготовлении низкочастотных нелинейных конденсаторов с большой удельной емкостью (вариконды); усилителей и модуляторов сигналов, умножителей частоты; ячеек памяти; полосковых фильтров, резонаторов, а также для модуляции и преобразования лазерного излучения.

Жидкокристаллические сегнетоэлектрики – широкий класс жидких кристаллов, содержащих упорядоченные полярные молекулы. Обладают целым рядом оптических и диэлектрических свойств. Будут подробно рассмотрены в разделе материалы оптоэлектроники.

2.9.2 Пьезоэлектрики

Явление поляризации диэлектрика под действием механического напряжения называют *прямым пьезоэлектрическим эффектом*. Возникающая поляризованность P прямо пропорциональна приложенному механическому напряжению σ :

$$P = k\sigma. \quad (2.65)$$

Коэффициент пропорциональности k называют *пьезоэлектрическим модулем, или пьезомодулем*. Изменение знака σ , т.е. замена растяжения сжатием, приводит к изменению знака P – переполяризации.

В то же самое время при поляризации любой диэлектрик деформируется. Деформация x (см. рисунок 2.32) обычно прямо пропорциональна квадрату поляризованности (квадратичная деформация):

$$x = QP^2, \quad (2.66)$$

где Q – электрострикционный коэффициент.

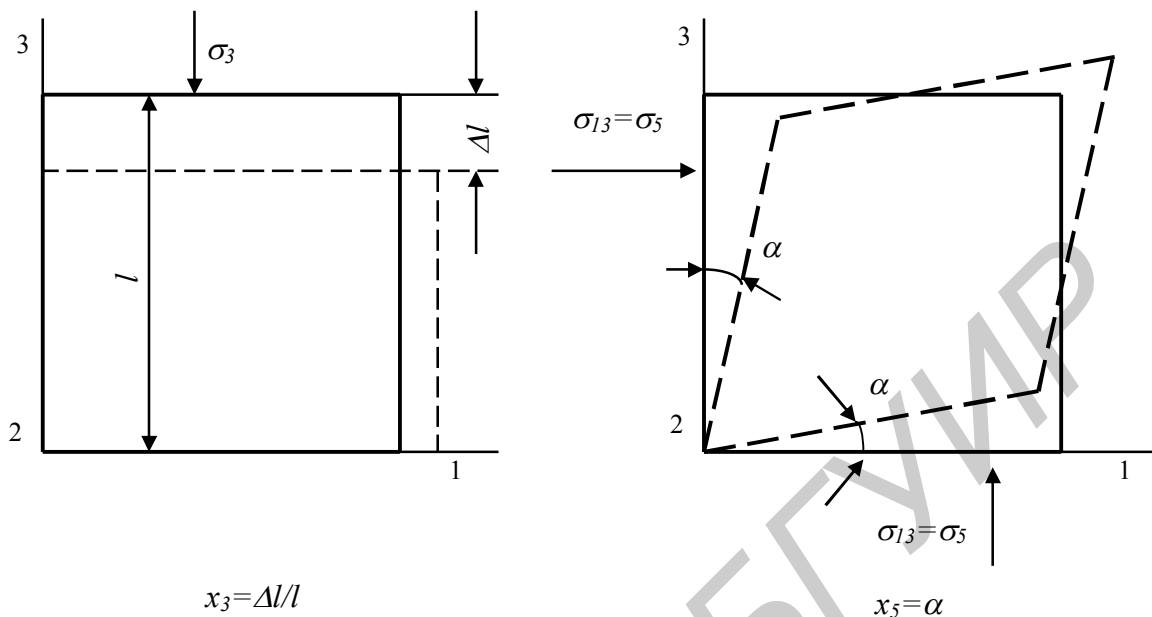


Рисунок 2.32 – Деформация сжатия x_3 и деформация сдвига x_5

Деформацию диэлектрика, не зависящую от знака поляризованности, называют *электрострикцией* (в магнитных материалах аналогичное явление называют магнестрикцией). Этот эффект, наблюдаемый во многих материалах, как правило, более слабый, чем пьезоэлектрический. Обратного эффекта не существует – деформация не порождает электрическое поле. Наряду с квадратичной деформацией (обычно очень малой) в некоторых диэлектриках наблюдается деформация, линейно зависящая от поляризованности:

$$x = gP. \quad (2.67)$$

Это явление называют *обратным пьезоэлектрическим эффектом*. Так как $P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1)E$, то

$$x = gP = g\varepsilon_0 (\varepsilon - 1)E = kE, \quad (2.68)$$

где k - пьезомодуль обратного пьезоэффекта, равный

$$k = \varepsilon_0 g (\varepsilon - 1). \quad (2.69)$$

В термодинамике доказывается, что пьезомодули прямого и обратного пьезоэффектов для одного и того же диэлектрика равны между собой.

Пьезоэффект, открытый братьями Кюри в 1880 году, широко используется в технике для преобразований механических смещений в электрические сиг-

налы (звукосниматели, приемники ультразвука, датчики деформаций и др.). Обратный пьезоэффект используется в акустических излучателях, генераторах ультразвука и др. Вещества с четко выраженными пьезоэлектрическими свойствами называют пьезоэлектриками, а материалы, предназначенные для использования их пьезоэффекта, – *пьезоэлектрическими материалами*.

Пьезоэффект наблюдается лишь в веществах с гетерополярной химической связью, т.е. пьезоэлектриками могут быть либо ионные, либо сильнополярные диэлектрики. Вторым необходимым условием пьезоэффекта является отсутствие центра симметрии в монокристаллической структуре диэлектрика (не должно быть центра симметрии или инверсии симметрии) или по крайней мере в сильно текстурированных поликристаллах. В противном случае деформация вызывает симметричное смещение зарядов, и электрический момент не возникает. Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным сопротивлением. Этим свойством обладают все сегнетоэлектрики.

Пьезоэлектрические материалы (более 1500 наименований) *анизотропны*.

В качестве пьезоматериалов широко применяют сегнетоэлектрики. По пьезоэлектрическим свойствам СЭ делят на две группы: 1) обладающие пьезоэффектом при температурах выше точки Кюри (сегнетова соль, дигидрофосфат калия и др.); 2) centrosymmetric и не обладающие пьезоэффектом в параэлектрической фазе (титанат бария, титанат свинца, триглицинсульфат и др.).

Пьезокерамика. Обычная сегнетокерамика как изотропная среда не обладает пьезоэффектом. Для придания пьезоэлектрических свойств ее подвергают поляризации: выдерживают в сильном постоянном электрическом поле ($E = 2-4$ МВ/м) при температуре $100-150$ °С в течение достаточно длительного времени (обычно около 1ч). После такой обработки векторы спонтанной поляризованности доменов оказываются ориентированными в направлении, ближайшем к направлению электрического поля, и закрепленными в этом направлении свободными зарядами противоположных знаков. После снятия поля в керамике сохраняется устойчивая остаточная поляризация; из изотропного тела керамика превращается в анизотропное – текстуру, имеющую выделенное направление – направление остаточной поляризованности P_0 . Это приводит к появлению пьезо- и пьезоэффекта. Такую керамику называют пьезокерамикой. В зависимости от назначения пьезокерамические материалы подразделяют по отечественным стандартам на четыре класса.

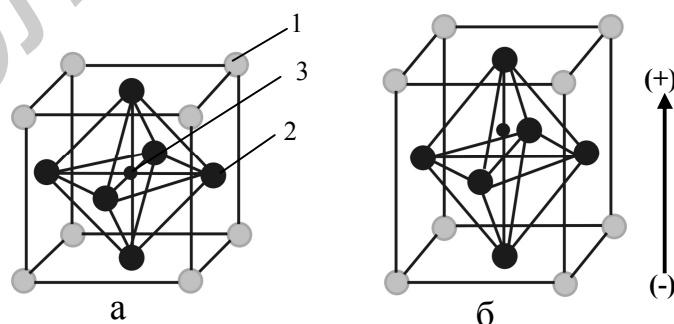
К *первому классу* относятся материалы, предназначенные для высокочувствительных пьезоэлементов, работающих, в частности, в режиме приема слабых сигналов. Так как механические и электрические напряжения при этом невелики, в качестве материалов этого класса используются сегнетомягкие составы. Их высокие диэлектрические и механические потери при работе в этом режиме несущественны, а определяющим параметром является пьезомодуль. Материалы *второго класса* (сегнетотвердые материалы) предназначены для использования в условиях воздействия сильных электрических и механических напряжений, например, в мощных источниках ультразвука, системах зажигания

ния. Дополнительным требованием для материалов высокочастотных генераторов ультразвука является малый тангенс дельта и высокая механическая добротность. Материалы *третьего класса* применяют в пьезоэлементах с повышенной стабильностью частотных характеристик, например, в фильтрах, частотнозадающих генераторах. Важнейшее требование к материалам этого класса – стабильность резонансной частоты, т.е. малый температурный коэффициент частоты ($30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и малый уход частоты со временем, высокая механическая добротность. К *четвертому классу* материалов относятся материалы, применяемые при особых условиях, например за пределами нормального интервала температур ($-60 \dots +70 \text{ }^\circ\text{C}$) – это высокотемпературные сегнетоэлектрики с повышенной точкой Кюри (выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Промышленные пьезокерамические материалы изготавливают в виде твердых растворов, свойства которых получают путем подбора соотношения компонентов и введением модифицирующих добавок.

Традиционная пьезоэлектрическая керамика представляет собой кристаллы перовскита, каждый из которых состоит из маленького иона четырехвалентного металла, как правило, титана или циркония в решетке большего размера ионов двухвалентного металла, как правило, бария и ионов O^{2-} . Для приготовления пьезоэлектрической керамики мелкодисперсные порошки оксидов металла смешиваются в определенной пропорции, затем нагревают с образованием однородного порошка. Этот порошок смешивают с органическим связующим и придают желаемую форму структурных элементов (диски, стержни, пластины и т.д.). Эти элементы спекают в течение определенного времени и при определенной температуре, при этом частицы порошка спекаются, и материал приобретает плотную кристаллическую структуру.

При температуре выше температуры Кюри каждый кристалл перовскита в спеченном керамическом элементе обладает простой кубической симметрией без дипольного момента (рисунок 2.33, а). Однако при температурах ниже температуры Кюри каждый кристалл обладает тетрагональной или орторомбической симметрией и дипольным моментом (рисунок 2.33, б).



1– A^{2+} – Pb, Ba, другие двухвалентные металлические ионы; 2– O^{2-} – кислород;
3– B^{4+} – Ti, Zr, другие четырехвалентные ионы металлов меньшего размера

Рисунок 2.33 – Кристаллическая структура традиционной пьезоэлектрической керамики: выше температуры Кюри, кубическая решетка, симметричное расположение положительных и отрицательных зарядов (а); ниже температуры Кюри, (тетрагональная (орторомбическая)

решетка, кристалл обладает электрическим диполем (б)

Объединяясь, диполи образуют области локального согласования, называемые диполями. Согласование дает суммарный дипольный момент домену, и, таким образом, суммарную поляризацию. Однако направление поляризации среди смежных доменов является хаотичным, так что керамический элемент не имеет общей поляризации (рисунок 2.34, а). Домены в керамическом элементе приобретают одинаковое направление при сильном воздействии электрического поля постоянного тока, как правило, при температуре несколько ниже точки Кюри (рисунок 2.34, б). Остаточная поляризация показана на рисунке 2.34, в.

Механическое сжатие или натяжение полярного пьезоэлектрического керамического элемента изменяет дипольный момент, создавая напряжение. Сжатие вдоль направления поляризации или натяжение, перпендикулярное направлению поляризации, порождает напряжение той же полярности, что и поляризующее напряжение (рисунок 2.35, б). Растяжение вдоль направления поляризации или сжатие перпендикулярно направлению поляризации создает напряжение с полярностью, противоположной поляризующему напряжению (рисунок 2.35, в). Таким образом, керамический элемент преобразует механическую энергию сжатия или натяжения в электрическую энергию. Такое поведение используется в зажигалках, твердотельных аккумуляторах, чувствительных к силе приборах и т.д. Если напряжение той же полярности, что и поляризую-

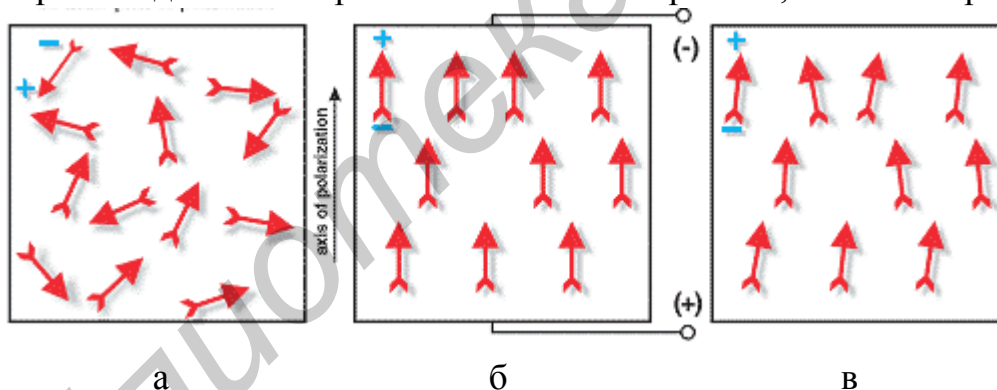


Рисунок 2.34 – Поляризация пьезоэлектрической керамики: хаотичная ориентация полярных доменов до поляризации (а); поляризация в постоянном электрическом поле (б); остаточная поляризация после удаления из электрического поля (в)

щее напряжение, прикладывается к керамическому элементу в направлении поляризующего напряжения, элемент будет удлиняться и его диаметр станет меньше (рисунок 2.35, д). Если прикладывается напряжение полярности, противоположной поляризующему напряжению, элемент будет удлиняться и укорачиваться циклически с частотой прикладываемого напряжения (рисунок 2.35, г). В этом случае электрическая энергия преобразуется в механическую. Этот принцип адаптируется для пьезоэлектрических моторов, звуковых или ультразвуковых генераторов и многих других продуктов.

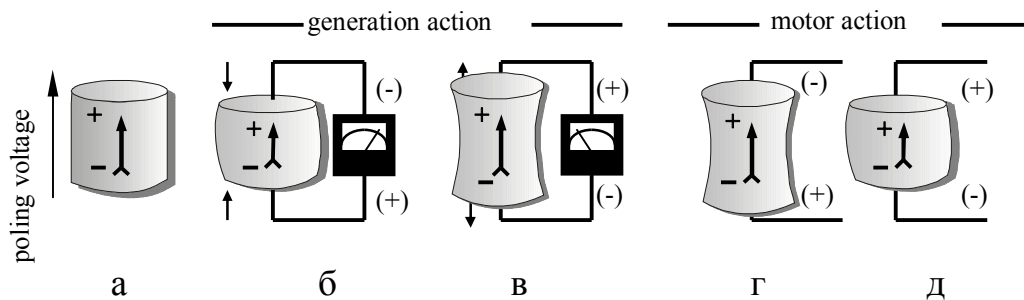


Рисунок 2.35 – Пьезоэлектрический элемент в качестве электрического генератора, либо механического двигателя; диск при поляризации (а); диск при сжатии; генерируемое напряжение имеет ту же полярность, что и напряжение поляризации (б); диск при растяжении; генерируемое напряжение имеет полярность, противоположную напряжению поляризации (в); диск удлиняется; приложенное напряжение той же полярности, что и напряжение поляризации (г); диск укорачивается: приложенное напряжение полярности, противоположной напряжению поляризации (д)

Ввиду высоких значений ε , $tg\delta$ и механических потерь пьезокерамику трудно использовать на частотах выше 10 МГц. На ВЧ и СВЧ применяют только *монокристаллические пьезоэлектрики*. К ним относятся:

- *кварц*. Из пьезоэлектрических кристаллов наиболее часто применяют кварц – двуокись кремния SiO_2 . Кристаллы кварца обладают очень высокой механической добротностью Q_m . Для обычных образцов Q_m равно $5 \times 10^4 - 10^6$, а для лучших кристаллов достигает 10^7 . Это обеспечивает весьма высокую частотную избирательность кварцевых резонаторов. Другим ценнейшим свойством кварца является высокая стабильность его параметров от самых низких температур до точки β - α -перехода при $573^\circ C$ (температура плавления $1700^\circ C$) и наличие срезов с нулевым температурным коэффициентом частоты. Эти свойства кварца используются в сверхчувствительных датчиках для контроля частот с весьма высокой точностью;

- *ниобат и танталат лития*. Обладают более высокими, чем кварц, пьезомодулями и коэффициентами электромеханической связи. Использование этих кристаллов в фильтрах вместо кварца позволяет достигать широкополосности при меньших габаритах, более низкое сопротивление в полосе прозрачности, большую изоляцию от паразитных колебаний. Механическая добротность ниобата и танталата лития сохраняет высокое значение ($10^5 - 10^6$) до СВЧ-диапазона, тогда как у кварца она максимальна при частоте 1 МГц, а выше 100 МГц снижается до значений, меньших 10^5 . Поэтому использование кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ наиболее перспективно в диапазоне высоких и сверхвысоких частот. Их применяют в основном в линиях задержки и фильтрах как объемных, так и поверхностных волн;

- *пьезополупроводники CdS , ZnS , ZnO* . Используют в основном для пленочных преобразователей электромагнитных колебаний в акустические колебания на высоких и сверхвысоких частотах (до 40 ГГц). Благодаря простому составу и структуре пленки подобных соединений осаждаются в вакууме непо-

средственно на поверхность тела, в котором необходимо возбуждать акустические волны. Исключение связи приводит к снижению потерь преобразования, а возможность получения тонких слоев – к высокой резонансной частоте преобразователей. Эффективному применению кристаллов на СВЧ способствуют и низкие значения ε (≤ 10).

Обратный пьезоэффект используется для точного контроля очень маленьких перемещений от долей нанометра до микрометра в наноэлектронике, например в сканирующих электронных микроскопах и механических наноманипуляторах.

2.9.3 Электреты

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле, т.е. электрет является формальным аналогом постоянного магнита. Существуют термоэлектреты и фотоэлектреты. Еще одним способом получения электретного состояния является воздействие на диэлектрик электрического поля.

Обычно электрет имеет вид тонкой пластинки или пленки с разноименными зарядами одинаковой поверхностной плотности на противоположных сторонах. Электреты могут быть использованы для изготовления микрофонов и телефонов, измерения механических вибраций, дозиметров радиации, электрометров и др.

Как уже упоминалось, электрострикция – это деформация диэлектрика под действием внешнего электрического поля, пропорциональная квадрату напряженности поля.

Электреты могут быть получены практически из любых диэлектриков: органических – политетрафторэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат; неорганических – кварц, корунд, керамика, ситаллы. Чаще всего электреты получают, электризуя диэлектрик во внешнем постоянном электрическом поле: в таунсендовском газовом разряде при комнатной (электроэлектреты) или при повышенной температуре (термоэлектреты); в коронном разряде, совмещая воздействие на диэлектрик постоянного электрического поля с воздействием электромагнитного излучения, например света (фотоэлектреты).

2.9.4 Пироэлектричество

Пироэлектрическим эффектом называют явление поляризации диэлектрика при однородном по его объему нагреве или охлаждении. Вещества с четко выраженным пироэлектрическим эффектом называют *пироэлектриками*. Как следует из определения, при изменении температуры пироэлектрик поляризуется, т.е. на противоположных сторонах его возникают разноименные заряды (рисунки 2.36).

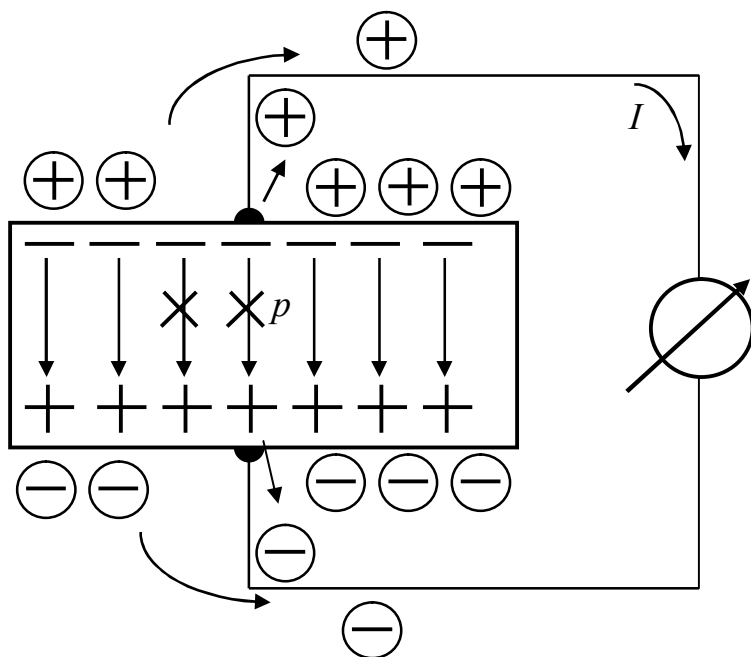


Рисунок 2.36 – Пироэлектрический эффект

Кроме того, **все пироэлектрики являются и пьезоэлектриками** (но не наоборот), поэтому в них при изменении температуры за счет температурного изменения размеров возникает *пьезоэлектрическая поляризация*. Это так называемый *вторичный пироэлектрический эффект*.

Для количественной оценки пироэлектрических свойств вещества вводят *пироэлектрический коэффициент*, или *пирокоэффициент* p_t , равный отношению изменения поляризованности к вызвавшему его изменению температуры:

$$p_t = dP/dT. \quad (2.70)$$

Пироэлектрики применяют в детекторах оптических сигналов и в тепловых датчиках. Наряду с единичными элементами из пироэлектриков изготавливают координатно-чувствительные детекторы и матрицы для приема изображений.

В качестве пироэлектрических материалов используют монокристаллы полярных классов, а также поляризованную сегнетокерамику и полимеры. Одним из самых известных пироэлектриков является *турмалин*. Наиболее стабильными пироэлектрическими свойствами из СЭ обладают кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 . Максимальными пирокоэффициентами обладают СЭ с T_k , близкой к комнатной температуре, такие как *стронций-барий-ниобат*. Однако их чувствительность по напряжению невысока, параметры нестабильны.

В качестве керамических пироэлектриков могут использоваться все типы пьезокерамики. Наибольшее применение нашли материалы типа цирконий-титан-свинец или стронций (ЦТС-керамика), которые могут работать при температуре до 200°C . Введение в них добавок лантана позволяет снизить температуру T_k до комнатной и получить очень высокие пирокоэффициенты.

Из полимерных материалов пирозэффектом обладают поляризованные пленки поливинилфторида и поливинилиденфторида. Чувствительность полимерных детекторов невысока, однако благодаря простоте изготовления, малой инерционности и небольшой стоимости их можно применять, в частности, на высоких частотах.

2.10 Диэлектрические материалы для микроэлектроники

Основные требования, предъявляемые к диэлектрикам, используемым в микроэлектронике. Диэлектрические материалы используются для создания изоляции между проводящими слоями, в качестве масок при диффузии и ионной имплантации, для обеспечения диффузии из легированных окислов, в качестве герметизирующих покрытий легированных пленок с целью предотвращения потерь легирующих элементов, для геттерирования примесей и для пассивирования с целью защиты приборов от загрязнения примесями, от воздействия влаги и механических повреждений.

Основные достоинства тонкопленочной технологии: высокая разрешающая способность и более высокая точность изготавливаемых элементов.

Диэлектрические материалы, используемые в микроэлектронике, делятся на тонкопленочные (толщиной до 1 мкм) и толстопленочные (толщиной свыше 1 мкм).

Тонкие диэлектрические пленки должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) высокая механическая прочность;
- 2) высокая химическая стабильность;
- 3) по возможности разумная толщина ($>1000 \text{ \AA}$);
- 4) минимальное количество дефектов и примесей;
- 5) слабая чувствительность к влаге;
- 6) отсутствие проколов или нарушения сплошности;
- 7) незначительное физическое изменение (старение и температурная зависимость);
- 8) большая ширина запрещенной зоны;
- 9) аморфная структура.

Специальные диэлектрические материалы с полупроводящими свойствами могут иметь кристаллическую структуру и добавки примеси с малой шириной запрещенной зоны. Во всех случаях требуется воспроизводимость характеристик проводимости.

2.10.1 Диэлектрические пленки окислов

Пленки монооксида и двуоксида кремния. Наиболее распространенными диэлектрическими окисными пленками в тонкопленочной технологии являются пленки *монооксида кремния*. Пленки SiO механически прочные, твердые, имеют

высокое значение пробивного напряжения $E_{np} = 10^3$ В/мкм (в случае однородных аморфных пленок).

Недостатком пленок SiO является наличие внутренних растягивающих напряжений, которые не связаны с различием температурных коэффициентов расширения пленки и подложки. Величина этих напряжений связана с составом пленки и зависит только от температуры испарения. Для изготовления пленок SiO с удовлетворительными параметрами осаждение в вакууме следует проводить при оптимальной температуре $T_{исп} = 1300$ °С и температуре подложки 300°С, что соответствует скорости осаждения 0,0012–0,0015 мкм/с. Пленки, полученные в этом режиме, механически прочные, твердые, имеют диэлектрическую проницаемость ϵ в диапазоне частот от 1 кГц до 1 МГц, равную 5 ... 7, а $tg\delta = 0,01 - 0,002$ при 20 °С. В таблице 2.5 приведены значения других параметров пленок SiO и GeO.

Наибольшее распространение в полупроводниковой технологии получили пленки двуокиси кремния SiO₂, с легирующими добавками или без них, которые изготавливают методами пиролитических реакций в инертной среде или в вакууме и термическим окислением кремния. Эти пленки являются термически стойкими, химически инертными в широком диапазоне температур, имеют относительно высокую электрическую прочность, низкий температурный коэффициент расширения и технологически совместимы с большинством полупроводников.

Таблица 2.5 – Основные характеристики пленок монооксида кремния и германия

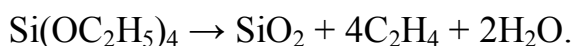
Характеристика	Диэлектрический материал	
	SiO	GeO
Удельная емкость, пФ/см ² (при толщине пленки 0,5 мкм)	10000	20000
Рабочее напряжение, В	15	15
$tg\delta$	0,002–0,001	0,002–0,01
ТКС·10 ⁶ , °С ⁻¹	50–400	30–400
E_{np} , В/мкм	100–300	100–300
Диэлектрическая проницаемость	4–7	9–12

Близкими по своим параметрам к пленкам монооксида кремния являются пленки монооксида германия, которые также получают методом термического испарения в вакууме. Свойства этих пленок в сравнении с пленками окиси кремния приведены в таблице 2.5.

Общий недостаток диэлектрических пленок, полученных термическим испарением, – наличие сквозных пор. Поэтому толщина пленок должна быть оптимальной с точки зрения пробивных напряжений и внутренних механических напряжений, которые тем больше, чем толще пленка окиси (из-за плохой теплопроводности последней).

Нелегированная двуокись кремния используется в качестве изолирующей пленки между уровнями в многослойной металлизации, в качестве маскирующей пленки в процессах диффузии и ионной имплантации, как защитная пленка, предохраняющая нелегированные области от автолегирования в ходе термоциклирования, для изоляции приборов друг от друга, в МОП структурах, а также для увеличения толщины подзатворного диэлектрика. Легированные фосфором пленки окисла используются в качестве изолятора между металлическими слоями как пассивирующие покрытия на поверхности уже сформированных приборов и в качестве геттерирующих слоев. Иногда окислы, легированные фосфором, мышьяком или бором, используются в качестве диффузионных источников.

Чаще всего для осаждения пленок SiO_2 используется тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, можно применять и другие кремнийорганические соединения. Пиролиз этого соединения происходит обычно в диапазоне температур 700-900 °С по следующей схеме:



Значения параметров пленок SiO_2 , полученных пиролизом в вакууме: $\text{tg}\delta = 0,005$; $U_{np} = 600\text{В}$; $C_{y\delta} = 40000$ пФ/см. Для пленок, полученных пиролизом в инертной среде: $\text{tg}\delta = 0,008$; $U_{np} = 500\text{В}$; $C_{y\delta} = 40000$ пФ/см. Присутствие кислорода в реакционной камере понижает температуру процесса до 400–500 °С и увеличивает U_{np} .

Пиролизом силоксанов получают еще более низкотемпературные пленки оксида. Практическое использование пленок показало, что плотность их достаточна для локального маскирования при диффузии галлия и мышьяка. Кроме того, низкотемпературный пиролиз позволяет уменьшить деградацию *p-n*-переходов при нанесении диэлектрических пленок. Пиролитические пленки, как правило, аморфны.

Пленки SiO_2 могут быть получены термическим окислением кремния. Выбор метода окисления определяется необходимой толщиной и свойствами формируемого окисла. Относительно тонкие окисные пленки выращиваются в сухом кислороде. При формировании толстых окисных пленок (>0,5 мкм) используют окисление во влажном кислороде (как правило, при ~ 1 атм либо при повышенном давлении до 25 атм). Более высокое давление позволяет выращивать толстые окисные пленки при средних температурах и приемлемых затратах времени. Наиболее распространенный метод окисления при атмосферном давлении реализуется в кварцевых диффузионных трубах, где подложки кремния располагаются в вертикальном положении в пазах специальной подставки (лодочки), сделанной из кварца или кремния. Типичные температуры окисления лежат в диапазоне 800–1200 °С и должны поддерживаться в процессе окисления с точностью ± 1 °С для обеспечения однородности формируемых пленок.

Пленки окиси алюминия по сравнению с пленками окиси кремния обладают более высокими значениями диэлектрической проницаемости и лучшими

маскирующими свойствами. В таблице 2.6 приведены свойства пленок Al_2O_3 в сравнении с параметрами диэлектрических пленок из других неорганических материалов.

Таблица 2.6 – Свойства диэлектрических пленок из неорганических материалов

Соединения	ε	$tg\delta$ при $f=1$ кГц	$E_{np} \cdot 10^2$ В/мкм	$TKC \cdot 10^{-6}$, $1/^\circ C$	Скорость осаждения, мкм/мин	Диапазон толщины, мкм	Наибольшая рабочая частота	Метод получения пленки
SiO	5–7	0,01–0,03	1-3	400–700	0,03–0,18	0,3–4,0	–	А
GeO	9–12	0,01–0,03	1-3	400–700	0,05–0,15	0,3–3,0	–	А
SiO_2	4	0,001–0,04	3	100	0,005	0,08–1,0	10^3 МГц	Б, В, Г
Ta_2O_5	22–50	0,01–0,5	1-3	250–350	0,00001–0,001 0,0035	0,05–0,25	10 кГц	Д,Е
Si_3N_4	5–7 9–10	0,003–0,01	10	300–400	0,015	1,0	–	Ж, Д
Al_2O_3	8–10	0,002–0,01	2-6	200–300	0,003	0,04–0,3	10^3 МГц	З, Е,
Силикат алюминия	6–7	0,003	10	300	0,015	1,0	500кГц	И
Оксинитрид кремния ($Si_xO_yN_z$)	6	0,0001–0,001	10	–	–	–	–	Б-SiO в N_2

Примечание: А– термическое испарение; Б– ВЧ распыление; В– плазменное пиролитическое выращивание; Г– термическое окисление; Д– реактивное распыление; Е– электролитическое окисление; Ж– пиролиз ВЧ; З– плазменное анодирование; И– НЧ пиролиз.

Пленки Al_2O_3 можно получить различными способами: электронно-лучевым испарением, анодированием, ВЧ и реактивным катодным распылением, термическим окислением, пиролизом и др. Пленки, полученные электронно-лучевым испарением, обладают воспроизводимыми диэлектрическими свойствами: при толщине 0,3 – 1,8 мкм они имеют $\varepsilon = 7,5 \pm 0,3$; $E_{np} = (1,5 - 0,3)10^2$ В/мкм; $TKC = (3,2 \dots 4,7) \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ C^{-1}$; $tg\delta = 0,004 \dots 0,013$.

2.10.2 Диэлектрические пленки на основе стекол

К многокомпозиционным пленкам (стеклянным) проявляется большой интерес в связи с возможностью их использования в различных областях микроэлектроники, например для изготовления масок при диффузии, изоляции и пассивации. Пленки из стекол классифицируют по способу их получения: термическое окисление, испарение в вакууме, пиролиз, пленки, получаемые из стекломалей, реактивным катодным распылением и распылением в ВЧ-разряде.

Термическим окислением получают пленки из *фосфорносиликатных и боросиликатных стекол*. Однако высокие температуры (900–1200 °С) получения ограничивают возможности их применения.

Методом прямого вакуумного испарения получены легкоплавкие халькогенидные стекла системы As–S–Se–Ge; As–TeS; As₂S₃ – Se; As₂S₃– SeGe. Температура испарения для первой системы – 500 °С, для остальных – (200–280) °С. Испарение осуществляется из танталовой лодочки в вакууме 10⁻⁵ мм рт. ст. со скоростью 0,15 мкм/мин. Пленки этих материалов достаточно стабильны, обладают низкой величиной диэлектрических потерь (менее 1%), $E_{np} = 100$ В/мкм.

Пленки из сложных стекол (боросиликатных, алюмосиликатных и бороалюмосиликатных) получают с помощью одновременного пиролитического разложения кремний и алюминийсодержащих органических соединений в паровой фазе, а также при участии материалов, содержащих соединения бора. При температурах 200–500 °С и скорости осаждения до 0,03 мкм/мин получают бороалюмосиликатные стекла, при более высоких температурах (900 °С и выше) – фосфоросиликатные при реакции влажного кислорода со смесью SiCl₄ и POCl₃.

Пленки на основе стеклоэмалей. Достоинствами пленок на основе стеклоэмалей являются простота получения и универсальность свойств. Технологический процесс состоит из приготовления пленкообразующего раствора; нанесения его на подложку; отжига покрытия при температуре, близкой к температуре размягчения стекла. Пленкообразующие *нитратные* растворы наносят методом центрифугирования. В зависимости от скорости центрифугирования (500 – 2500 об/мин) толщина покрытия может составлять от 0,3 мкм до 0,1 мкм соответственно. Температура раствора и подложки при нанесении 20 °С.

Ацетатные полукolloидные растворы наносят методом пульверизации. Температура подложки перед пульверизацией составляет 300–500 °С. Наиболее важным этапом является отжиг. Отжиг проводят при температурах образования SiO₂ из Si(OC₂H₅)₄ (*тетраэтоксисилан*) и H₄SiO₄ (500–900 °С) на воздухе или в атмосфере инертного газа с выдержкой около 1 мин.

Нитратные полукolloидные растворы обладают хорошей стеклообразующей способностью. Ацетатные – обладают плохой стеклообразующей способностью независимо от состава, поэтому могут быть использованы только для получения толстых стеклоэмалевых пленок (от 0,5 до 3 мкм). Напряженность поля пробоя таких пленок составляет 30–70 В/мкм, температурный коэффициент покрытий составляет $(32–151) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

2.10.3 Пленки нитридов

Пленки нитридов, в частности нитрида кремния, имеют предпочтительные электрические, физические и химические свойства по сравнению с оксидом кремния. Пленки Si₃N₄ имеют достаточно большое электросопротивление (10¹² Ом·см), высокую диэлектрическую прочность (10³ В/мкм). Электрические

свойства стабильны даже при высоких температурах, значения ϵ в 2–2,5 раза выше по сравнению с оксидами, коэффициент теплопроводности отличается на порядок. Существенным является также и то, что пленки нитридов стойки к воздействию агрессивных сред, например к растворам, содержащим плавиковую кислоту, исключая горячую ортофосфорную кислоту. Свойства пленок нитрида кремния, полученных разными методами, приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Физико-химические свойства нитрида кремния

Свойства	Структура пленки	
	аморфная	кристаллическая β -Si ₃ N ₄
Расстояние между атомами, 10 ⁻⁴ мкм	1,4-1,5	-
Пик поглощения в ИК-спектре, мкм	11,1–11,3 (пиролиз), 12,0 (реактивное осаждение)	10,7
Показатель преломления	1,78–2,06	2,1
Диэлектрическая постоянная	5,7–6,7 (пиролиз), 9–10(реактивное осаждение)	-
Пробивное напряжение, В/мкм	(0,2–1,6)·10 ³	-
Удельное сопротивление, Ом·см	10 ¹⁵ при 20 °С 10 ¹⁴ при 400 °С	-
Ионная проводимость	Не обнаружена при T < 400 °С	-
Поверхностная плотность электрического заряда, Кл/м ²	(3–5) · 10 ¹⁶ (пиролиз), (1,2–1,4) · 10 ¹⁶ (реактивное осаждение)	-
Скорость травления в HF, мкм/мин	130–120 (пиролиз силана), 0,015–0,06 (пиролиз), 0,0005–0,02 (реактивное осаждение)	-
Ширина запрещенной зоны, эВ	-	3,9–4,0
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	-	768,0
Растворимость в кремнии, атом/м ³	-	10 ¹⁸ (при 20 °С)

Пленки нитрида кремния изготавливают реактивным распылением и пиролизом (взаимодействием кремния или силана с аммиаком или тетрахлорида кремния с аммиаком с последующим разложением при различных температурах). Осаждение пленок пиролитическим методом происходит при достаточно высокой температуре, которая необходима для возникновения и поддержания соответствующих химических реакций.

2.10.4 Пленки фторидов

Пленки фторидов магния и кальция используются в качестве диэлектриков тонкопленочных конденсаторов, в технике СВЧ. Наилучшими диэлектрическими свойствами обладают пленки фторида магния, которые не разрушаются кислотами и водой после обжига и имеют высокую устойчивость к исти-

ранию (не поддаются царапанию иглой). Получают их методом испарения в вакууме.

Таким образом, свойства различных типов диэлектрических пленок из неорганических материалов (окислы, стекла, нитриды, фториды) определяются условиями получения и структурой.

2.10.5 Пленки органических диэлектриков

Эти пленки характеризуются высокой диэлектрической прочностью, низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь, широким диапазоном электрических характеристик и термостойкостью. Положительными свойствами органических пленок по сравнению с неорганическими являются их механическая гибкость и меньшее количество дефектов на единицу площади. Кроме того, вследствие специфики роста полимерной пленки минимальная толщина изолирующей пленки из органического материала составляет 0,01 мкм, а пленки из неорганического материала – 0,1 мкм.

Пленки из органических материалов можно разделить на две группы: пленки из полярных и неполярных органических материалов. Пленки из полярных материалов предназначены для использования в цепях постоянного или выпрямленного напряжения. Пленки из неполярных материалов используются на высоких частотах. Основным их преимуществом является малое значение $\operatorname{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ на частоте до 1 ГГц; большое удельное объемное сопротивление $10^{17} - 10^{18}$ Ом·см (при комнатной температуре), высокая электрическая прочность. Недостатком пленок является низкая термостабильность (до +85 °С) и низкая диэлектрическая проницаемость (2–2,5). Наиболее распространенными пленками являются *полистирольная пленка, пленки из полиэтилена и политетрафторэтилена*. Однако технология их изготовления сложна и поэтому высокая себестоимость ограничивает их применение в ИС.

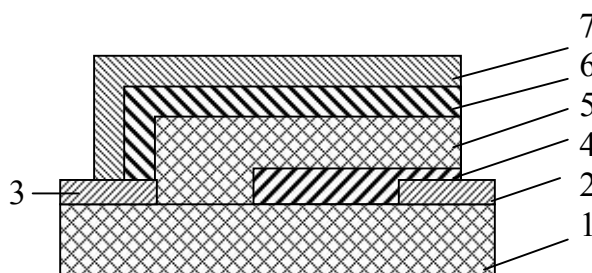
Перспективным диэлектриком для использования в ИС является *парилен (полипараксилилен – ППК)*, который наряду с отличными диэлектрическими свойствами, обладает достаточно высокой рабочей температурой (до 125 °С). Пленки ППК могут быть получены различными вакуумными методами. Следует отметить, что свойства пленок ППК практически не зависят от толщины, скорости осаждения и температуры подложки.

2.11 Функциональное назначение диэлектриков в микроэлектронике

По функциональному назначению тонкопленочные диэлектрики делятся на следующие основные группы:

- 1) диэлектрические материалы для тонкопленочных конденсаторов;
- 2) диэлектрические материалы для межслойной и межкомпонентной изоляции;
- 3) диэлектрические материалы для подложек ИС;
- 4) диэлектрические материалы для защитных покрытий ИС.

На рисунке 2.37 наглядно представлены различные варианты функционального использования тонкопленочных диэлектриков в конструкции ИС.



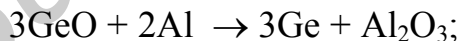
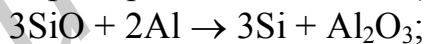
1– диэлектрическая подложка; 2– контактная площадка к нижнему металлическому электроду; 3– контактная площадка к верхнему металлическому электроду; 4– нижняя обкладка конденсатора; 5– диэлектрик конденсатора; 6– верхняя обкладка конденсатора; 7– диэлектрическое защитное покрытие

Рисунок 2.37 – Использование диэлектриков при создании интегральных схем

2.11.1 Диэлектрические материалы для тонкопленочных конденсаторов

Тонкопленочные диэлектрики для конденсаторов должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) $\varepsilon \geq 5-6$;
- 2) $\operatorname{tg} \delta \leq 10^{-2}$;
- 3) $\rho_v \geq 10^{12}$ Ом·м;
- 4) $E \geq 10^5$ В/см;
- 5) $C_{y\partial} \geq n \cdot 1000$, где $n \geq 1$ ($C_{y\partial}$ – удельная емкость $C_{y\partial} = C/S = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S/d$);
- 6) коэффициент линейного термического расширения диэлектрического материала должен приближаться к значению коэффициента линейного термического расширения материала обкладок;
- 7) материал диэлектрика (Д) должен быть совместим с материалом металлических (Ме) обкладок (это значит, что на границе раздела Ме-Д не должны происходить приэлектродные реакции; эти реакции возникают, если материал электрода имеет большее сродство к кислороду по сравнению с материалом окисла, например Al-/SiO₂, GeO₂/–Al):



- 8) на границе Ме-Д не должна происходить диффузия материала электрода в диэлектрик.

В настоящее время наиболее часто в качестве диэлектрика тонкопленочных конденсаторов используются следующие материалы: SiO_x, GeO_x, SiO₂, Al₂O₃, стекла (АСС, БСС, ИБСС – иттрий-боросиликатное стекло), TiO₂, Ta₂O₅.

Вышеперечисленные материалы получают одним из известных методов:

- 1) термическое испарение в вакууме (при распылении материала в вакууме при высокой температуре в пленке возникает много дефектов);

- 2) метод электрохимического анодного окисления (позволяет формировать качественные пленки, однако соприкосновение с электролитом вносит загрязнения, недопустимые при производстве некоторых приборов);
- 3) метод плазменного анодирования (подложка с металлом помещается в плазму тлеющего разряда с последующим окислением);
- 4) плазмохимическое осаждение;
- 5) метод химического осаждения из паровой фазы (CVD);
- 6) метод атомного послойного осаждения.

В таблице 2.9. приведены основные свойства диэлектрических материалов для тонкопленочных конденсаторов

Таблица 2.9 – Основные свойства диэлектрических материалов для тонкопленочных конденсаторов

Параметры Материалы	d , мкм	$tg\delta$	ϵ	E , В/см	$U_{1МПР}$, В	$U_{раб.}$, В	$C_{уд.}$, пФ/см ²	Материал электрода
SiO _x	0,3-0,5	10 ⁻²	5-6	10 ⁶	50-60	15	10 ³	Al
GeO _x	≤1	10 ⁻²	10-12	5·10 ⁵	30-40	6	9·10 ³	Al
SiO ₂	≤1	10 ⁻²	4	2·10 ⁵	45-60	15	4·10 ³	Al
Al ₂ O ₃	0,1-0,5	10 ⁻²	8-10	3·10 ⁶	70-80	20	1,5·10 ⁴	Al
Ta ₂ O ₅	0,1-0,5	10 ⁻²	13-50	5·10 ⁶	70-80	20	5·10 ⁴	Ta, Al
Dy ₂ O ₃	≤1	10 ⁻³	12-30	2·10 ⁶	15-20	6	1·10 ⁵	Ag, Au, Al
TiO ₂	≤1	10 ⁻²	100	4·10 ⁵	25-30	6-8	2·10 ⁵	Al, Ni
Si ₃ N ₄	0,04-0,3	10 ⁻³ - 10 ⁻²	5-7	10·10 ⁶				
АСС	0,2-0,5	10 ⁻³	8-9	2·10 ⁶	35	10	5·10 ³	Al, Cu
БСС	0,2-0,5	10 ⁻³	8-9	2·10 ⁶	40	12	7·10 ³	Al, Cu
ИБСС	0,2-0,5	10 ⁻³	11-13	2·10 ⁶	45	15	1·10 ⁴	Al, Cu

Примечание. АСС–алюмосиликатные стекла; БСС– боросиликатные стекла; ИБСС–иттрий-боросиликатные стекла

Пленки SiO_x, GeO_x, SiO₂ получают методом термического вакуумного испарения. Они дешевы, технологичны, однако имеют низкую удельную емкость, малое напряжение микропробоя и низкое рабочее напряжение.

Пленки Al₂O₃, Ta₂O₅ получают методом электрохимического анодирования или плазменного окисления. Они имеют высокую удельную емкость и напряженность поля пробоя и, следовательно, напряжение микропробоя и рабочее напряжение. Допускают формирование конденсаторов и резисторов в одном вакуумном цикле. TiO₂ имеет самое высокое значение удельной емкости.

Пленки на основе стекол и окислов редкоземельных металлов имеют самое низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь и могут использоваться в области СВЧ.

2.11.2 Диэлектрические материалы для межслойной и межкомпонентной изоляции

Основные требования к характеристикам этих материалов:

- 1) ε - должна быть как можно меньше (для исключения паразитных емкостей);
- 2) $\operatorname{tg}\delta \leq 10^{-2}$ как можно меньшим;
- 3) удельное сопротивление должно быть как можно большим;
- 4) электрическая прочность должна быть как можно большей.

Наиболее серьезным источником брака в ИС являются дефекты, связанные с нарушением сплошности *межслойного* изолирующего диэлектрика на ступеньках межсоединений многоуровневой металлизации.

Из множества известных диэлектриков для этих целей наиболее подходят SiO_x , SiO_2 , Al_2O_3 , нитриды кремния, стекла, полимерные органические диэлектрики. Очень полезными в технологии микроэлектроники оказались легированные фосфором пленки двуокиси кремния (*ФСС*), которые предотвращают диффузию примесей щелочных металлов, а кроме того, размягчаются и покрывают ступенчатую поверхность при температуре 1000–1100 °С, формируя при этом гладкий рельеф.

Химические реакции, происходящие при формировании легированных фосфором пленок двуокиси кремния, осуществляются при низких температурах, что позволяет осаждать эти пленки поверх алюминиевой металлизации. Сложную смесь кремнийорганических соединений полезно также применять при формировании изолирующей пленки над поликремниевым затвором. Пленки имеют превосходную однородность, высокое качество и полную воспроизводимость рельефа структуры.

Нитрид кремния, являясь барьером для диффузии примесей щелочных металлов, почти непроницаем для влаги и обладает низкой скоростью окисления. Стехиометрический нитрид кремния (Si_3N_4), осаждаемый при 700–900 °С, применяется в качестве маски для травления окисла при создании планарных структур и как затворный диэлектрик совместно с термически выращенной двуокисью кремния в приборах с двойным изолятором. Плазмохимический нитрид кремния (SiN) формируется при гораздо более низких температурах (200–350 °С) и используется как пассивирующий слой и как защитный слой от механических повреждений. Пленки обладают хорошей однородностью и воспроизводимостью свойств.

В последнее время интенсивно исследуются затворные диэлектрики с высоким значением диэлектрической постоянной, такие как Ta_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , а также их силикаты и алюминаты. Разработаны методы осаждения этих материалов: CVD и метод атомного послойного осаждения (ALD). В методе CVD реактивные пары контактируют непосредственно с поверхностью осаждаемой пленки; в методе ALD отдельные реактивные пары дозированно поступают на поверхность, где и происходит их взаимодействие.

Диэлектрики с низкой диэлектрической постоянной. По мере того как увеличивается быстродействие электронных приборов, возникает потребность в материалах с низкой диэлектрической постоянной для замены SiO_2 . Это позволит уменьшить паразитную емкость между металлическими шинами, увеличить скорость и уменьшить мощность переключения. Диэлектрическая постоянная SiO_2 относительно диэлектрической постоянной вакуума (1.0) составляет 3,9 – 4,1. Согласно международным технологическим прогнозам, материалы с диэлектрическими постоянными 2,9 – 3,5 будут еще использоваться в течение нескольких лет, в 2005 году материалы с $\epsilon = 1,6 - 2,2$, а к 2008 году и далее должны быть изобретены и интегрированы в производство ИС материалы с ϵ , меньшим 1,5.

Самый простой способ уменьшения диэлектрической постоянной – включение небольшого количества фтора в слой SiO_2 . Если внедряется слишком много фтора, связи Si – F во фторированном SiO_2 гидролизуются на открытом воздухе, и в результате диэлектрическая постоянная снова увеличивается из-за поляризации связей Si – OH. Более того, если фтор присутствует вблизи барьерного металлического слоя, могут протекать химические реакции, способствующие коррозии, утонению («съеданию») металлической шины и ухудшению адгезии. То есть количество фтора, включенного в диэлектрик, должно быть строго дозировано и, кроме того, должно проводиться окисление наружных слоев фторированного оксида кремния для сведения к минимуму взаимодействий с барьерным металлом.

2.11.3 Диэлектрические материалы для подложек тонкопленочных интегральных схем

Основные требования, предъявляемые к этим материалам:

- высокая механическая прочность;
- высокая чистота обработки поверхности (≥ 14 класс);
- высокая теплопроводность;
- низкая диэлектрическая проницаемость;
- малый тангенс угла диэлектрических потерь;
- высокая электрическая прочность;
- высокое удельное сопротивление;
- высокая стойкость к агрессивным средам.

Этим требованиям удовлетворяют материалы следующих типов:

- керамические материалы;
- алюмосиликатные стекла;
- ситаллы (30 % керамики + 50 % стекла);

– металлы и их сплавы: а) алюминий, сталь и медь, покрытые электроизоляционным лаком; б) алюминий с анодной оксидной пленкой, грунтованной органическими наполнителями (роливсан, полиимид и др); в) алюминий, сталь и медь, плакированные слоем нитридов (AlN , BN , SiC).

В таблице 2.10 приведены основные свойства материалов для подложек тонкопленочных ИС.

Таблица 2.10 – Основные свойства материалов подложек тонкопленочных ИС

Исходный материал	Основные свойства подложек					Применение
	КТП, Вт/м·°С	ТКЛР, $\times 10^7$	Класс шероховатости	ТКЕ, $\cdot 10^4$	ε при $f = 10^6$ Гц	
Стекло-С48-3	1,5	46– 50	14	15	4– 6	НЧ
Стекло-С41-1	1,0	40– 43	14	20	7	НЧ
Ситалл-СТ-38	1,5	70	13,14	10– 12	8– 9	ВЧ
Ситалл-СТ-50	1,5	48– 52	13,14	20	5– 8	ПР, НЧ, КР
Кварц	10	55	14	5– 6	3,8	ВЧ
Поликор	40	70– 75	12,13	1– 2	9,9– 10,3	ВЧ, ВМ
Брокерит	200	70	9,10	16	6– 9	ВМ, ВС
Полиимидная пленка	–	–	14	–	–	КР

Примечание. НЧ– низкочастотные; ВЧ– высокочастотные; ПР– прецизионные; ВМ– высокоомощные; КР– коммутационные с многоуровневой разводкой схемы; КТП– коэффициент теплопроводности

2.11.4 Диэлектрические материалы для защитных покрытий ИС

Защитные диэлектрические пленки позволяют проводить локальную диффузию донорной и акцепторной примеси при изготовлении полупроводниковых ИС, формировать изолированные друг от друга активные и пассивные элементы микросхем, а также защищать *p-n*-переходы от внешних воздействий.

Основные требования, предъявляемые к этим пленкам:

- эффективная защита поверхности исходной подложки от проникновения в нее диффундирующих элементов (бор, фосфор, сурьма, мышьяк и др.);
- химическая стойкость и стабильность во времени;
- однородность и бездефектность;
- высокое удельное сопротивление и электрическая прочность;
- высокая механическая прочность.

В качестве исходных материалов для изготовления защитных диэлектрических покрытий могут быть использованы кварц, монооксид и диоксид кремния, нитрид кремния, оксид и нитрид алюминия, нитрид бора и др. Наиболее часто используются диоксид и нитрид кремния. В таблице 2.11 в качестве примера приведены параметры материалов межслойных диэлектриков.

Таблица 2.11 – Характеристики материалов для межслойной изоляции

Материал	Удельная емкость, пФ/см ²	$tg\delta$ при $f = 1$ кГц	Уд. объемное сопротивление, Ом·см	E_{np} , В/см
Моноокись кремния	1700	0,03	$1 \cdot 10^{12}$	80
Халькогенидное стекло	5000	0,01	$1 \cdot 10^{12}$	170
Анодный оксид алюминия	3000	0.001	$8 \cdot 10^{14}$	50

2.11.5 Прочие диэлектрические материалы

Диэлектрические пасты для толстопленочной микроэлектроники применяются для изготовления толстопленочных конденсаторов (с высокой и умеренной диэлектрической проницаемостью), диэлектриков с малыми потерями (низкой диэлектрической проницаемостью), для изоляции в местах пересечений проводников и перемычек для пайки.

Стеклянные герметизирующие пасты различных цветов используются для удобства визуального контроля при герметизации ИС. Эти пасты предохраняют резисторы и металлизацию от внешних воздействий химикатов, влаги и других загрязнений при изготовлении и дальнейшей эксплуатации. Они также используются с целью идентификации цепей и для ликвидации перемычек припоя (чтобы предотвратить перетекание припоя из мест пайки).

Пасты наносят методом трафаретной печати по рисунку с последующим отжигом. Подробнее эти материалы описаны в рекомендуемой для дополнительного чтения литературе.

Полиимидная пленка. Полиимидной пленке наряду с высокой прочностью на растяжение, хорошими изоляционными свойствами, высокой химической стойкостью и несгораемостью присущ ряд свойств, которые делают ее незаменимой в технологических процессах, связанных с вакуумным осаждением пленок и фототравлением. Это высокая среди полимеров температурная устойчивость (не теряет гибкость при температурах жидкого азота и в тоже время выдерживает температуру пайки 670 К), отсутствие существенных газовыделений в вакууме до температур 470–500 К, высокая радиационная устойчивость и способность к равномерному травлению в сильных щелочных средах. Недостатками являются: повышенное водопоглощение и высокая стоимость производства. Промышленные марки отечественных полиимидных пленок: ПМ и ПИ-40, зарубежных: Kapton H и Kapton V.

3 ПОЛУПРОВОДНИКИ

3.1 Основные свойства полупроводниковых материалов

Полупроводник – вещество, основной особенностью которого является сильная зависимость его электропроводности от внешних факторов (температура, освещение, электрическое и магнитное поле, внешнее давление и т.д.).

Большинство полупроводников являются твердыми телами с правильной кристаллической структурой, т.е. **монокристаллами химических элементов**, например *кремния, германия, теллура* или химических соединений, например *арсенида галлия, сульфида кадмия или теллурида свинца*. Название «полупроводник» в первую очередь говорит о том, что речь идет о материалах, по своей удельной электропроводности занимающих промежуточное положение между диэлектриками [удельная электропроводность менее $10^{-10}(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$] и проводниками [удельная электропроводность $10^5(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$]. Хотя такая характеристика довольно поверхностная, она в определенной степени все же отражает внутренние особенности полупроводников, представляющие их особую ценность для микроэлектроники.

Характерная особенность полупроводников – возрастание электропроводности с ростом температуры. Как и в металлах, электрический ток в полупроводниках связан с дрейфом носителей заряда.

Шаг, сделанный электроникой от вакуумных приборов к полупроводникам, является логичным. Если бы предназначение электроники состояло только в получении свободно движущихся электронов, и поскольку таковые имеются также и в твердых телах, то зачем же получать эти электроны, заставляя твердые тела испускать их в вакуум, как это происходит в электронной лампе? Ведь электроны можно использовать сразу в твердых телах. А твердыми телами со свободно движущимися электронами являются металлы и полупроводники. Почему же электроника использует только полупроводники, а не металлы для создания своей элементной базы? Металлы и полупроводники различаются числом имеющихся в них свободных электронов. В металлах их количество очень велико: на один атом металла приходится почти по одному свободному электрону. Таким образом, их плотность составляет около 10^{22} на 1 см^3 . А вот в полупроводниках имеется сравнительно мало свободных электронов и только на каждые 10^3 - 10^{10} атомов приходится один свободный электрон. Следовательно, плотность их равна 10^{12} - 10^{19} на 1 см^3 . Известно, что задача микроэлектроники заключается в формировании потоков электронов и управлении ими с помощью внешнего электрического воздействия (электрического поля). Вполне понятно, что при значительно меньшем количестве электронов в полупроводнике по сравнению металлами оказать и, главное, проконтролировать такое воздействие легче. Для микроэлектронных приборов, таким образом, полупроводники подходят больше, чем металлы. Чтобы понять принципы функционирования полупроводниковых приборов, следует сначала более подробно разо-

браться в том, что происходит с потоками электронов в полупроводниковом кристалле, т. е. что представляет собой полупроводник как материал.

3.1.1 Собственные и примесные полупроводники. Основные и неосновные носители заряда

Рассмотрим предварительно, какой энергией может обладать электрон в кристалле полупроводника. Известно, что электроны свободного атома могут находиться не на любом, а только на строго определенном энергетическом уровне, как это следует из предложенной Бором модели атома и фундаментальных положений квантовой теории. В атоме между разрешенными дискретными энергетическими уровнями существуют запрещенные интервалы энергии, где не может находиться ни один электрон. Аналогичную ситуацию мы имеем в полупроводниковом кристалле, но с тем различием, что при сближении атомов, образующих кристалл, разрешенные дискретные энергетические уровни расширяются в энергетические зоны. Между разрешенными энергетическими зонами – как и в атоме – имеются запрещенные зоны, не содержащие разрешенных значений энергии. Электроны кристалла должны обладать теми энергиями, которые лежат внутри энергетических зон. Однако каждая такая зона имеет лишь определенное число мест для размещения электронов. Если все места заняты, то данная энергетическая зона целиком заполняется и начинается заполнение следующей зоны с более высокой энергией, рисунок 3.1.

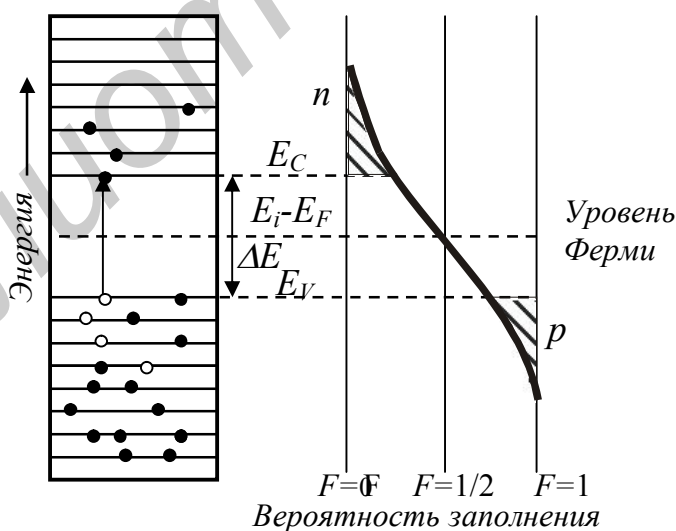


Рисунок 3.1 – Зонная диаграмма собственного полупроводника

Самую верхнюю из заполненных зон называют **валентной зоной**, а самую нижнюю из свободных зон – **зоной проводимости (или свободной зоной)**.

У полупроводников и диэлектриков между валентной зоной и зоной проводимости имеется запрещенная зона. С этой точки зрения различие между ди-

электриком и полупроводником чисто количественное. К полупроводникам условно относят вещества с шириной запрещенной зоны $\Delta E_i = 0,05 \dots 3$ эВ, а к диэлектрикам – вещества с $\Delta E_i > 3$ эВ.

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания даже в малых количествах примесей, присутствующих в кристалле. При введении примеси изменяется не только значение проводимости, но и характер ее температурной зависимости. В зависимости от степени чистоты полупроводники подразделяют на *собственные* и *примесные*.

Собственными называют полупроводники, не содержащие донорных и акцепторных примесей, или полупроводники, в которых можно пренебречь вкладом примесей в концентрацию носителей при данной температуре. Например, в кристаллической решетке кремния у каждого атома с каждым из четырех ближайших к нему соседей существует ковалентная связь. При разрыве ковалентной связи образуется пара свободных носителей заряда – электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, которые и создают собственную электропроводность полупроводника. Электроны валентной (свободной) зоны и дырки зоны проводимости являются свободными носителями зарядов. Их называют **собственными носителями, а полупроводник – собственным**. Энергия, необходимая для разрыва ковалентной связи, определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Для кремния она составляет 1,12 эВ. Свободные носители заряда при комнатной температуре возникают вследствие **флуктуаций** тепловых колебаний решетки, так как средней тепловой энергии решетки при комнатной температуре для разрыва ковалентной связи в кремнии недостаточно ($kT = \sim 0,025$ эВ).

Чем выше температура и меньше ширина запрещенной зоны, тем выше скорость тепловой генерации. Одновременно с генерацией в полупроводнике непрерывно идет и обратный процесс – рекомбинация носителей заряда, т.е. возвращение электронов в валентную зону с исчезновением пары носителей заряда. В результате в полупроводнике устанавливается некоторая равновесная концентрация электронов n_0 и дырок p_0 . Характерным свойством собственного полупроводника является то, что равновесная концентрация электронов n_i равна равновесной концентрации дырок p_i :

$$n_i = p_i; n_i + p_i = 2n_i. \quad (3.1)$$

Индекс i происходит от английского intrinsic – собственный.

Примесный – это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями.

Если примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то их называют *примесями замещения*, если в междоузлиях – *примесями внедрения*.

Примесь, имеющую валентных электронов больше, чем необходимо для завершения связей между ближайшими атомами основного вещества (фосфор,

мышьяк, сурьма), и в результате этого способную отдавать электроны, называют *донорной*, а полупроводник с такой примесью – *полупроводником с электронной проводимостью (электропроводностью), или n-типа*.

Примесь, имеющую валентных электронов меньше, чем это необходимо для завершения связей между ближайшими атомами основного вещества, и вследствие этого способную захватить электроны, называют *акцепторной*, а полупроводник с такой примесью – *полупроводником с дырочной электропроводностью (или p-типа)*. Обычно примеси вводят в вещество специально, чтобы обеспечить нужный тип и величину проводимости. Концентрация примесных атомов много меньше концентрации собственных. Поэтому атомы примеси с отличающимся от матричных строением электронных оболочек находятся на больших расстояниях друг от друга и, как правило, не могут взаимодействовать между собой и образовывать примесные энергетические зоны. В результате энергетическое положение электронов примеси на энергетической диаграмме представляется в виде дискретного уровня, расположенного в запрещенной зоне полупроводника. Обычно он расположен либо у дна зоны проводимости (донорный), либо близко к потолку валентной зоны (акцепторный).

Поскольку энергия активации примесной проводимости очень мала ($\Delta E_d, \Delta E_D \sim 0,1 - 0,01$ эВ), то уже при нормальных температурах в зоне проводимости донорного полупроводника появляются свободные электроны, способные обеспечить его электропроводность. При этом вакансии донорных атомов являются связанными и не влияют на электропроводность. В случае акцепторного полупроводника электроны валентной зоны захватываются атомами примеси. Оставшиеся в валентной зоне дырки являются свободными и обеспечивают электропроводность, а захваченные электроны находятся в связанном состоянии и не влияют на нее.

Сравнивая собственные и примесные полупроводники, следует заметить, что в последних электропроводность проявляется при более низких температурах.

Рассмотрим пример примеси замещения в полупроводнике IV группы (рисунок 3.2).

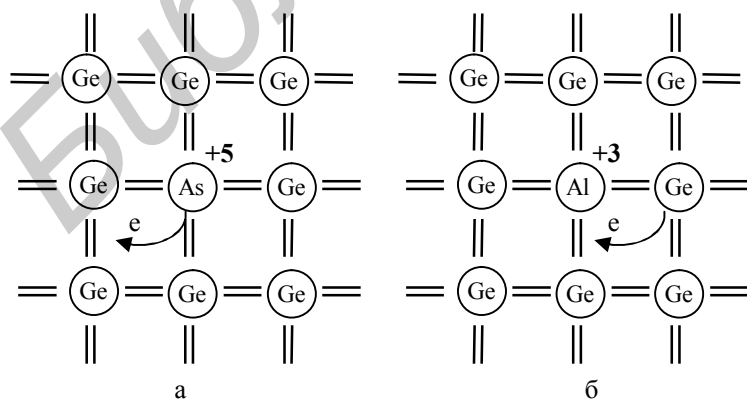


Рисунок 3.2 – Схематическое изображение расположения в полупроводнике примесей различной валентности: *n*-типа (а); *p*-типа (б)

Например, это кристалл чистого германия (Ge), в котором один из его атомов заменили атомом мышьяка (As). Ион Ge отдает 4 валентных электрона на образование связей с четырьмя соседними атомами и имеет заряд $4e$, а ион As отдает 5 валентных электронов и имеет заряд $5e$. При этом в узел кристаллической решетки помещается дополнительный неподвижный положительный заряд, а также еще один электрон.

На рисунке 3.3 представлено изображение зонной диаграммы для случаев расположения примесей различной валентности в полупроводнике.

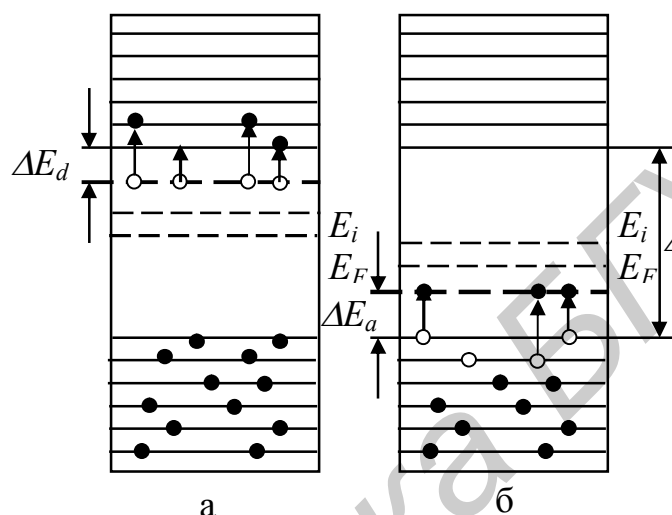


Рисунок 3.3 – Зонная диаграмм примесного полупроводника: донорного (а); акцепторного (б) типа

3.1.2 Статистика электронов в полупроводниках

Вероятность нахождения электрона на данном энергетическом уровне E определяется функцией распределения Ферми–Дирака:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (3.2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; E_F – уровень Ферми.

Функция распределения для уровня $E = E_F$ при $T \neq 0$ равна $f = 1/2$. Таким образом, уровень Ферми – это такой энергетический уровень, вероятность заполнения которого при температуре, отличной от температуры абсолютного нуля, равняется $1/2$. Обычно в полупроводниках электроны зоны проводимости имеют энергию, значительно отличающуюся от энергии Ферми. Разность

$(E - E_F)$, как правило, более чем в три раза превышает величину kT ($kT = 0,026$ эВ), т. е. $\exp(\frac{E - E_F}{kT}) \gg 1$, откуда

$$f(W, T) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right). \quad (3.3)$$

Если обозначить $\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = C$, то

$$f(E, T) = C \exp(-E/kT), \quad (3.4)$$

т.е. в этом случае поведение электронов в полупроводнике подчиняется классической статистике Максвелла – Больцмана (то же относится и к дыркам). В том случае, когда поведение электронов и дырок в полупроводнике подчиняется статистике Максвелла–Больцмана, полупроводник считается **невыврожденным**.

Однако условие $\exp(\frac{E - E_F}{kT}) \gg 1$ выполняется не всегда. При высоких температурах, при малой ширине запрещенной зоны, при сильном легировании полупроводника, когда уровень Ферми оказывается в валентной зоне или в зоне проводимости, это условие не выполняется. В этом случае полупроводник называется **выврожденным**. К нему уже не применима статистика Максвелла–Больцмана. Распределение электронов и дырок по энергиям описывается функцией распределения Ферми–Дирака.

3.1.3 Концентрация свободных носителей заряда

Концентрация свободных носителей в полупроводнике, т.е. концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, определяется числом энергетических состояний в зоне и их фактическим заполнением. Теория показывает, что концентрация электронов в зоне проводимости равна

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right). \quad (3.5)$$

Концентрация дырок в валентной зоне

$$p_0 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right), \quad (3.6)$$

где N_c и N_v – число энергетических уровней и эффективная плотность состояний в свободной и валентной зоне; k – постоянная Больцмана. Произведение концентраций свободных носителей будет равно

$$n_0 p_0 = \exp\left(\frac{E_F - E_c + E_v - E_F}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{kT}\right). \quad (3.7)$$

Так как разность $E_c - E_v$ равна ширине запрещенной зоны ΔE_0 , то

$$n_0 p_0 = N_c N_v \exp(-\Delta E_0/kT). \quad (3.8)$$

Для собственного полупроводника $n_0 = p_0 = n_i$, отсюда

$$n_i^2 = n_0 p_0 = N_c N_v \exp(-\Delta E_0/kT). \quad (3.9)$$

Из уравнений (3.8 – 3.9) следует, что произведение равновесных концентраций основных и неосновных носителей заряда при заданной температуре является величиной постоянной, равной квадрату концентрации электронов (или дырок) в собственном полупроводнике при этой же температуре. Это произведение не зависит от степени легирования полупроводника при отсутствии вырождения. Уровень Ферми при $T = 0$ К расположен в собственном полупроводнике посередине запрещенной зоны.

Для вырожденного полупроводника равновесная концентрация электронов в электронном полупроводнике равна

$$N_0 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_{F0} - E_c)^{3/2}. \quad (3.10)$$

Равновесная концентрация дырок в дырочном полупроводнике

$$P_0 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E_{F0})^{3/2}, \quad (3.11)$$

где E_{F0} – уровень Ферми при температуре абсолютного нуля. Из выражений (3.10) и (3.11) следует, что концентрация свободных носителей заряда в вырожденном полупроводнике не зависит от температуры.

3.1.4 Неравновесные носители заряда в полупроводниках

Свободные носители заряда в полупроводнике, для образования (*генерации*) которых требуется затрата энергии, могут возникать вследствие различных причин – термической ионизации, ионизации светом и других внешних воздействий.

При образовании свободных носителей заряда за счет внешних воздействий энергия свободных носителей в момент их образования может сильно отличаться от средней тепловой энергии решетки. Это означает, что между решеткой и образовавшимися свободными носителями отсутствует термодинамическое равновесие. Такие носители заряда называются *неравновесными*. Однако следует иметь в виду, что термодинамическое равновесие устанавливается за очень короткий промежуток времени порядка 10^{-10} с, и неравновесные носители заряда в дальнейшем не отличаются от равновесных.

Полные концентрации свободных носителей в полупроводнике равны

$$n = n_0 + \Delta n; p = p_0 + \Delta p. \quad (3.12)$$

Даже в отсутствие каких-либо внешних воздействий, только за счет энергии тепловых колебаний решетки концентрация свободных носителей заряда в нем должна была бы непрерывно увеличиваться во времени. Этого не происходит потому, что помимо процесса генерации имеет место и обратный процесс – процесс *рекомбинации*, при котором исчезает пара свободных носителей заряда – электрон и дырка.

Прямая рекомбинация 1 (рисунок 3.4, а) имеет существенное значение в полупроводниках с малой шириной запрещенной зоны (до 0,3 эВ).

У полупроводников с шириной запрещенной зоны больше 0,5 эВ рекомбинация в основном происходит через локальные уровни 2 (рисунок 3.4, б, в), расположенные в запрещенной зоне. Ловушками, создающими эти уровни, являются примесные атомы, ионы или другие несовершенства (дефекты) кристаллической решетки. Дефект решетки, способный захватить электрон из зоны проводимости и дырку из валентной зоны, осуществляя их рекомбинацию, называют *рекомбинационной ловушкой*, а соответствующий ей уровень – *уровнем рекомбинации*. Дефект, способный захватывать свободные носители заряда одного знака с последующим их освобождением, называют *ловушкой захвата*.

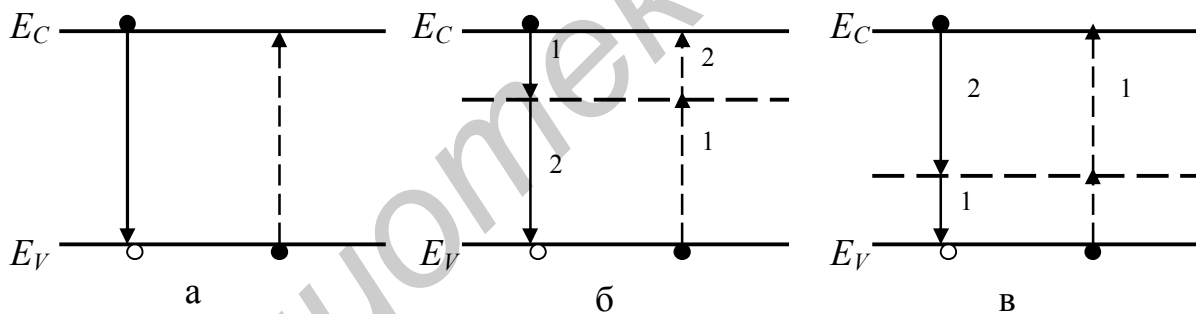


Рисунок 3.4 – Рекомбинация свободных носителей заряда в полупроводниках: прямая (а); через незаполненные уровни (б); через заполненные уровни (в)

В стационарном состоянии процессы генерации и рекомбинации взаимно равнозначны. Вероятность рекомбинации одного свободного электрона за единицу времени в единице объема $1/\tau_p$ пропорциональна концентрации дырок p и скорости движения электрона относительно дырки v_n , т.е.

$$\tau_n \sim 1/pv_n, \quad (3.13)$$

τ_n называют *временем жизни* электрона. Соответственно время жизни дырок

$$\tau_p \sim 1/nv_p. \quad (3.14)$$

В реальных полупроводниках время жизни свободных носителей заряда составляет $10^{-2} - 10^{-8}$ с.

Важным параметром полупроводниковых материалов является также *диффузионная длина* $L = \sqrt{D \cdot \tau}$ – расстояние, на котором в однородном полупроводнике при одномерной диффузии в отсутствие электрического и магнитного полей избыточная концентрация *неосновных* носителей заряда уменьшается вследствие рекомбинации в e раз (D – коэффициент диффузии носителей заряда). Диффузионная длина *неосновных* носителей заряда является важной характеристикой, зависящей от наличия в нем примесей и совершенства кристаллической решетки.

3.1.5 Электропроводность полупроводников

При наличии внешнего электрического поля плотность электронной составляющей тока, протекающего через собственный полупроводник, равна

$$J_n = nev_n = ne\mu_n E, \quad (3.15)$$

где n – концентрация электронов в зоне проводимости; e – заряд электрона; v_n – дрейфовая скорость электронов.

Удельная электрическая проводимость, обусловленная электронами, с учетом подвижности электронов μ_n равна

$$\sigma_n = ne\mu_n. \quad (3.16)$$

Дырочная составляющая плотности тока и удельная электропроводность определяются аналогично.

Суммарная плотность тока через собственный полупроводник и удельная электропроводность составляют

$$J = J_n + J_p = (ne\mu_n + pe\mu_p)E, \quad (3.17)$$

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = ne\mu_n + pe\mu_p = en_i(\mu_n + \mu_p), \quad (3.18)$$

где $n = p = n_i$. ($2 \times 10^{13} \text{ см}^3$ для Ge и 10^{10} см^3 для Si).

Удельная проводимость электронного полупроводника равняется сумме примесной и собственной удельной электропроводности:

$$\sigma_n = \sigma_{np} + \sigma_{соб}, \quad (3.19)$$

где $\sigma_{np} = n_{\Delta} e \mu_n$.

Через n_{Δ} обозначена концентрация свободных электронов, образовавшихся за счет ионизации донорной примеси, т. е. в результате перехода электронов с донорных уровней в зону проводимости ($10^{17} - 10^{18} \text{ см}^3$). Следовательно,

$$\sigma_n = n_{\Delta} e \mu_n + n e \mu_n + p e \mu_p = (n_{\Delta} + n) e \mu_p + p e \mu_p. \quad (3.20)$$

При комнатной температуре у германия и кремния $\sigma_{соб} \ll \sigma_{np}$, так как донорная примесь практически полностью ионизирована, а собственная электропроводность проявляется еще слабо. Отсюда $\sigma_n \approx \sigma_{np}$.

Однако при повышении температуры $\sigma_{соб}$ увеличивается и наступает момент, когда $\sigma_{соб}$ становится много больше σ_{np} . Очевидно, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника, и чем больше в нем примеси, тем выше температура, при которой $\sigma_{соб} > \sigma_{np}$. Например, для германия с $\rho = 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ собственная электропроводность начинает преобладать над примесной при $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а в случае $\rho = 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ – при $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.6 Температурная зависимость концентрации носителей заряда

На рисунке 3.5. представлена кривая температурной зависимости проводимости примесного полупроводника. Рассмотрим характер кривой при относительно малой концентрации доноров N_d . В области низких температур увеличение концентрации электронов при нагревании полупроводника обусловлено возрастанием степени ионизации доноров (участок кривой 1). Каждый ионизированный донор можно рассматривать как центр, захватывающий дырку. При низкой температуре концентрация ионизированных доноров равна концентрации электронов:

$$p_d = n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right). \quad (3.21)$$

Отсюда следует, что

$$p_d n_0 = n_0^2 N_c N_d \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (3.22)$$

и соответственно

$$n_0 = \sqrt{N_c N_d} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2kT}\right), \quad (3.23)$$

где $\Delta E_d = E_c - E_d$.

Наклон участка 1 кривой характеризует *энергию ионизации примесей*. В процессе дальнейшего нагревания при некоторой температуре, соответствующей точке перегиба, все электроны с примесных уровней оказываются перебросенными в зону проводимости. При этом вероятность ионизации собственных атомов полупроводника еще ничтожно мала. Поэтому в достаточно широком температурном диапазоне (плато кривой) концентрация носителей заряда остается постоянной и практически равной концентрации доноров. Этот участок температурной зависимости принято называть *областью истощения примесей*. При относительно высоких температурах (участок после второго излома) доминирующую роль начинают играть перебросы электронов через запрещенную зону, т.е. происходит переход в область *собственной электропроводности*, где концентрация электронов равна концентрации дырок, а крутизна кривой определяется запрещенной зоной полупроводника.

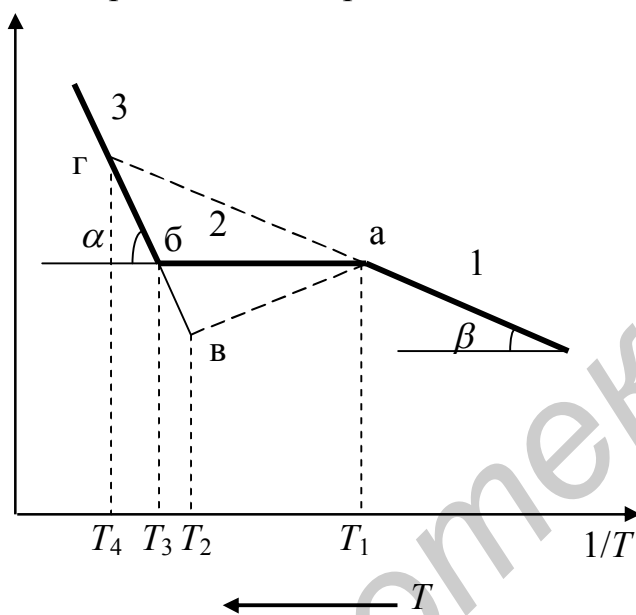


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость проводимости примесного полупроводника

Для большинства примесных полупроводников температура T_i перехода к собственной электропроводности существенно превышает комнатную. Значение T_i зависит от концентрации примеси и ширины запрещенной зоны полупроводника. С увеличением концентрации примеси участки кривых, соответствующие примесной проводимости, смещаются вверх. С увеличением концентрации примесных атомов уменьшается расстояние между ними. Это приводит к более сильному взаимодействию электронных оболочек примесных атомов и расщеплению дискретных энергетических уровней в примесные зоны. Соответственно уменьшается энергия ионизации примесей. Чем больше концентрация примесей, тем выше температура их истощения.

При достаточно большой концентрации доноров их энергия ионизации обращается в ноль, так как образовавшаяся примесная зона перекрывается зоной проводимости. Такой полупроводник является *вырожденным*. Температурная зависимость концентрации носителей заряда в этом случае характеризуется ломаной линией с двумя прямолинейными участками. Концентрация элек-

тронов в вырожденном полупроводнике *n*-типа постоянна во всем диапазоне примесной электропроводности.

Контакт электронного и дырочного полупроводника. Если полупроводник в одной своей части обладает электронной электропроводностью, а в другой – дырочной, то границу между ними называют электронно-дырочным переходом, или р-п-переходом.

Создать р-п-переход механически путем соприкосновения этих двух полупроводников с различным типом проводимости невозможно. Электронно-дырочные переходы получают в результате введения в полупроводник донорной и акцепторной примесей таким образом, чтобы одна часть обладала электронной, а другая – дырочной электропроводностью.

Статическая вольт-амперная характеристика электронно-дырочного перехода представлена на рисунке 3.6.

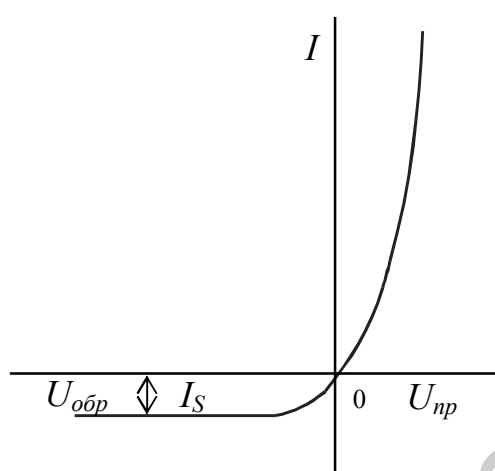


Рисунок 3.6 – Вольт-амперная характеристика электронно-дырочного перехода

Гетеропереходом называют электрический переход при контакте двух полупроводников, имеющих различную ширину запрещенной зоны. Гетеропереход может быть осуществлен на основе полупроводников с разным типом проводимости (р-п-переход), а также на основе полупроводников с одним типом электропроводности. Для того чтобы гетеропереход обладал необходимыми характеристиками, кристаллические решетки используемых полупроводников должны иметь близкие параметры.

Электронные процессы на поверхности полупроводников

Поверхностные энергетические уровни

Наличие у реальных кристаллов полупроводников конечных размеров приводит к обрыву кристаллической решетки на поверхности. В результате у атомов, расположенных в поверхностном слое, не все ковалентные связи будут завершены. Это означает, что поверхность кристалла полупроводника обладает электропроводностью р-типа. Поэтому на энергетической диаграмме поверхности полупроводника в отличие от его объема имеются дополнительные энергетические уровни, лежащие в запрещенной зоне. Они называются поверхностными уровнями (состояниями), или уровнями Тамма.

В соответствии с числом атомов кристалла, приходящимся на единицу поверхности, плотность уровней Тамма должна составлять 10^{19} м^{-2} . При такой

высокой плотности энергетических уровней возможно их расщепление в зону. Заряды, находящиеся на этих уровнях (в зонах), локализованы на поверхности.

В действительности рассмотренная ситуация на поверхности реальных полупроводников обычно не наблюдается из-за наличия на ней тонкого слоя оксида, адсорбированных атомов, примесей, дислокаций и др., которые так же, как и обрыв кристаллической решетки, обуславливают образование поверхностных уровней на энергетической диаграмме. Эти уровни могут быть как донорными (рисунок 3.7, а), так и акцепторными. Время перехода носителей заряда на поверхностные уровни порядка 10^{-8} с, поэтому их называют быстрыми состояниями. Кроме того, при наличии на поверхности оксидной пленки на энергетической диаграмме ее поверхности также имеются поверхностные уровни W_{s1} (рисунок 3.7, б), время перехода свободных носителей заряда на которые составляет от 10^{-3} с до нескольких суток. Длительность перехода на эти уровни объясняется тем, что для прохождения электрона через оксид необходимо значительное время. Такие уровни называют медленными состояниями.

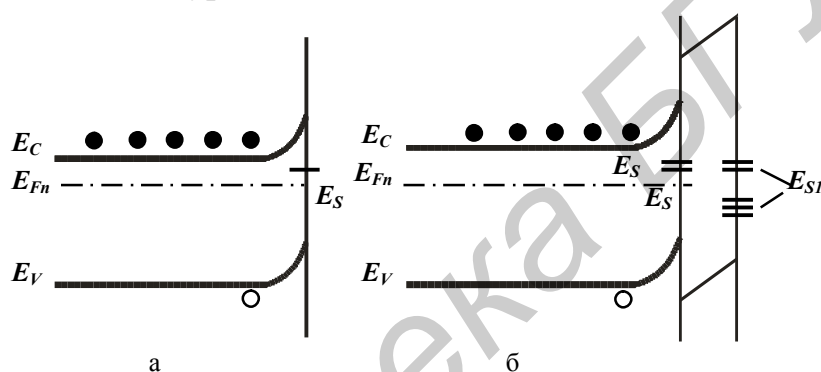


Рисунок 3.7 – Поверхностные уровни: E_S – быстрые состояния (а); E_{S1} – медленные состояния (б)

Поверхностная рекомбинация, очевидно, осуществляется через быстрые состояния, так как время перехода свободных носителей заряда на медленные уровни слишком велико.

Приповерхностный слой объемного заряда

Поверхностные уровни в зависимости от их природы могут захватывать электроны или дырки, которые в результате этого оказываются локализованными на поверхности полупроводника. Если, например, поверхностные уровни захватывают электроны, то поверхность полупроводника становится заряженной отрицательно, а в приповерхностном слое в силу электростатического взаимодействия локализованных на поверхности электронов с носителями заряда в объеме полупроводника возникает пространственный положительный заряд. Появление пространственного заряда приводит к возникновению электрического поля в этом слое и соответственно к искривлению энергетических зон.

Толщина слоя пространственного заряда зависит от плотности поверхностных уровней и от концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике. При плотности поверхностных уровней порядка 10^{15} м^{-2} и концен-

трации свободных носителей заряда 10^{22} м^{-3} область пространственного заряда распространяется на глубину около 10^{-6} м .

Когда поверхностные состояния захватывают электроны, а полупроводник обладает электронной электропроводностью, его приповерхностный слой обедняется основными носителями заряда (рисунок 3.8, а).

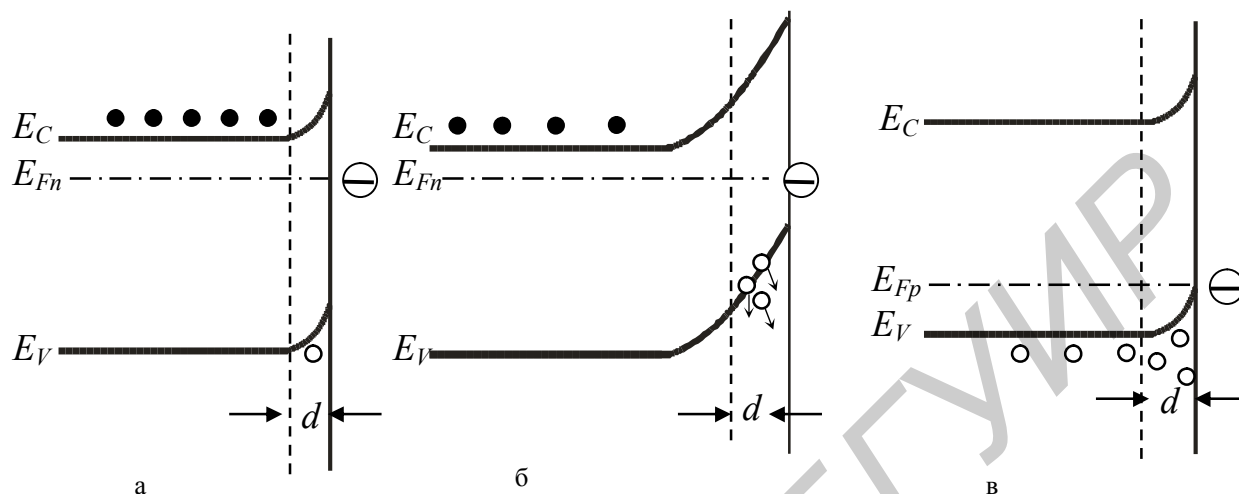


Рисунок 3.8 – Образование приповерхностного слоя объемного заряда

Если плотность поверхностных состояний велика, то изгиб энергетических зон может быть настолько большим, что уровень Ферми окажется ближе к потолку валентной зоны, чем к дну зоны проводимости (рисунок 3.8, б). Это означает, что приповерхностный слой обладает электропроводностью p -типа. Такой слой получил название инверсного слоя.

При локализации электронов на поверхности полупроводника, обладающего дырочной электропроводностью, поле поверхностного заряда притягивает основные носители, и приповерхностный слой обогащается ими (рисунок 3.8, в).

Таким образом, наличие поверхностных уровней приводит к обогащению или обеднению приповерхностного слоя полупроводника основными носителями заряда, а при определенных условиях и к образованию инверсного слоя.

3.1.7 Фотопроводимость полупроводников

Фотопроводимостью называют увеличение электрической проводимости вещества под действием электромагнитного излучения, в том числе света.

При поглощении света собственным полупроводником энергия фотона E_ϕ поглощается электроном валентной зоны и если при этом $E_\phi = h\nu = hc/\lambda >$ либо E_ϕ равно ΔE_z , где h – постоянная Планка, ν , λ – частота и длина волны света, c – его скорость в вакууме, то электрон, благодаря поглощенному атомом фотону, способен перейти из валентной зоны в зону проводимости. В результате обра-

зуется электронно-дырочная пара свободных носителей заряда, называемых фотоносителями, которые при приложении внешнего поля обеспечивают появление фототока I_{ϕ} . **Образование фотоносителей и появление фотопроводимости называется внутренним фотоэффектом.**

Зависимость фототока от длины волны падающего света (рисунок 3.9), называется *спектральной характеристикой фотопроводимости*.

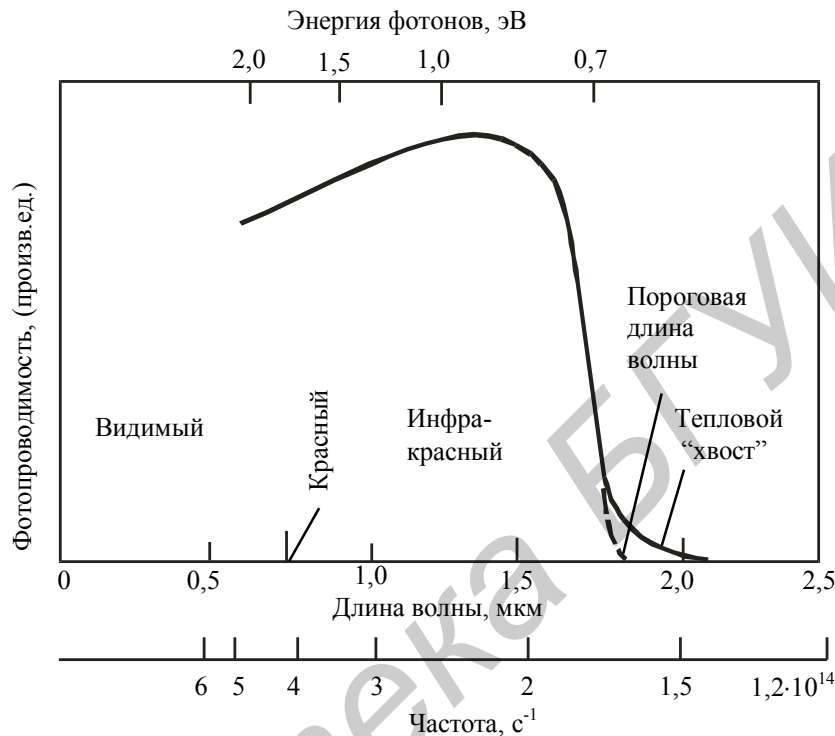


Рисунок 3.9 – Фотопроводимость германия в зависимости от длины волны падающего излучения

Пороговая длина волны $\lambda_{\text{зр}}$, при которой появляется фотопроводимость, называется **красной границей фотоэффекта**. При длине волны $E_{\phi} = \Delta E_3$. Так как ΔE_3 равно примерно 1...3 эВ, то фотопроводимость обнаруживается в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра, в частности, для германия $\Delta E_3 = 0,72$ эВ, $\lambda = 1,8$ мкм. По моменту появления фотопроводимости, зная E_{ϕ} и λ , можно экспериментально определить ширину запрещенной зоны ΔE_3 и наоборот, зная ΔE_3 , можно использовать полупроводники для индикации излучения, т. е. для определения λ . Размытие спектральной характеристики в области $\lambda_{\text{зр}}$ объясняется влиянием на электроны тепловых колебаний решетки ($E_{\phi} = E_{\phi} + E_m \geq \Delta E_3$) и некоторым изменением ΔE_3 за счет изменения расстояния между атомами при их тепловых колебаниях.

Фотопроводимость зависит от интенсивности облучения, т.е. от потока квантов света Φ (рисунок 3.10).

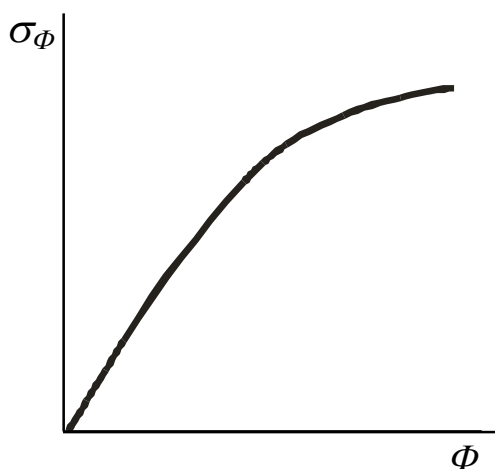


Рисунок 3.10 – Зависимость фотопроводимости полупроводников от интенсивности облучения

С ростом Φ увеличивается число носителей заряда, в то же время растет вероятность их рекомбинации. Поэтому зависимость удельной проводимости σ_ϕ от интенсивности облучения Φ нелинейна и определяется выражением $\sigma_\phi = B\Phi^x$, где B – постоянная, а величина x изменяется от 0 до 1 ($1 > x > 0$). Фотопроводимость зависит также от приложенного напряжения (рисунок 3.11).

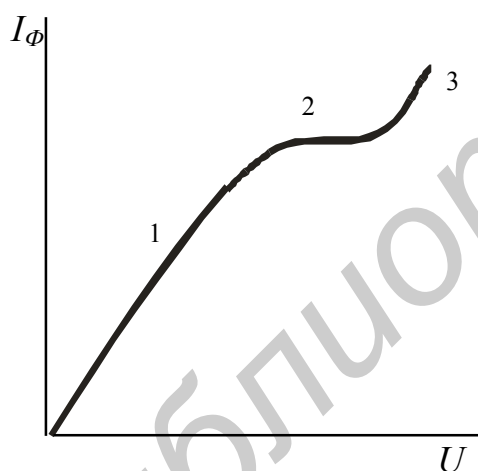


Рисунок 3.11 – Вольт-амперная характеристика полупроводника с первичным фототоком

На участке 1 выполняется закон Ома, т.е. ток пропорционален напряжению. На участке 2 рост фототока замедляется, так как за время жизни между генерацией и рекомбинацией не все носители успевают достичь анода, дрейфуя под действием приложенного напряжения. При высоких значениях приложенного напряжения наступает насыщение (участок 3), т.е. все генерированные фотоносители участвуют в переносе тока. С ростом количества падающих фотонов растет число фотоносителей, поэтому кривая для Φ_2 будет расположена выше, чем для $\Phi_1 < \Phi_2$.

3.1.8 Электропроводность полупроводников в сильных электрических полях

Зависимость удельной проводимости σ от напряженности внешнего электрического поля E представлена на рисунке 3.12. Она обусловлена зависимостью подвижности и концентрации носителей от напряженности внешнего поля. В области слабых полей I с ростом E увеличивается скорость направленного движения носителей. В то же время увеличивается их рассеяние. Поэтому эти процессы могут компенсировать друг друга и σ слабо зависит от E .

В сильных полях II при $E_{кр}$ порядка 10^6 – 10^7 В/м начинают появляться избыточные носители за счет ударной ионизации, сначала с примесных уровней, а затем из узлов кристаллической решетки. Поэтому σ растет по экспоненциальному закону. С ростом температуры кривая смещается вверх, а наклон ее возрастающей части становится более пологим.

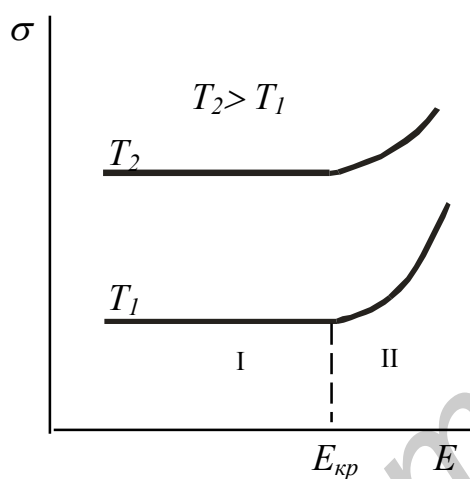


Рисунок 3.12 – Зависимость удельной проводимости полупроводника от напряженности электрического поля при различных температурах

3.1.9 Механизмы рассеяния и подвижность носителей заряда в полупроводниках

Подвижность носителей. Отношение средней установившейся скорости направленного движения носителей к напряженности электрического поля называют *подвижностью носителей заряда*:

$$\mu = \bar{V} / E . \quad (3.24)$$

Следует различать подвижность электронов μ_n и подвижность дырок μ_p . С учетом двух типов носителей заряда выражение для плотности тока принимает следующий вид:

$$J = en_0\mu_n E + ep_0\mu_p E, \quad (3.25)$$

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

С помощью закона Ома из (3.25) легко получить формулу для удельной проводимости полупроводника:

$$\sigma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p. \quad (3.26)$$

В зависимости от преобладания тех или иных носителей вторым слагаемым можно пренебречь. В большинстве случаев подвижность дырок меньше подвижности электронов. Реальные поверхности твердых тел всегда покрыты слоем адсорбированных или химически связанных атомов и молекул. Кроме того, обрыв решетки приводит к образованию разрешенных дискретных уровней в тех областях энергии, которые запрещены для неорганического кристалла. Образование дискретных уровней наблюдается во всех случаях нарушения периодичности потенциала решетки, вызванного наличием примесных атомов, дислокаций, границ зерен или свободных поверхностей.

На поверхности полупроводника существуют *поверхностные состояния* носителей (число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии и на единицу площади поверхности) для различных полупроводников порядка $10^{10} - 10^{14}$ эВ⁻¹см⁻¹. Заполнение этих состояний носителями (они прилипают к поверхности) создает поверхностный заряд, а в области около поверхности возникает объемный заряд противоположного знака. Таким образом образуются приповерхностные слои, обогащенные или обедненные носителями, и между поверхностью и объемом возникает разность потенциалов – поверхностный потенциал φ_s (поверхностный изгиб зон).

Поверхностные уровни выполняют у поверхности полупроводника ту же роль, что и примесные уровни в объеме кристалла. Они могут служить донорами, акцепторами и центрами рекомбинации. Взаимодействие между уровнями может приводить к размытию их в поверхностную зону. Электроны в этой зоне могут двигаться только вдоль поверхности. В ряде случаев поверхностная зона может частично перекрываться с зоной проводимости.

В соответствии с условием электрической нейтральности зарядка поверхности полупроводника при заполнении поверхностных состояний должна сопровождаться возникновением у поверхности слоя объемного заряда, нейтрализующего этот заряд. Нейтрализация происходит путем притяжения к поверхности носителей тока со знаком, противоположным знаку заряда поверхности и отталкивания носителей одного знака. Поэтому поверхностный слой полупроводника оказывается *обедненным* носителями тока одного знака со знаком поверхностного заряда и *обогащенным* носителями противоположного знака.

Толщина приповерхностного слоя объемного заряда, на протяжении которой происходит нейтрализация поверхностного заряда, зависит от концентрации носителей тока в полупроводнике. В металлах с высокой концентрацией носителей нейтрализация происходит уже на расстоянии нескольких параметров решетки, в полупроводнике область пространственного заряда простирается на значительную глубину (10^{-6} м и более). Обычно ее принимают равной так называемой *дебаевской длине экранирования* L_D , имеющей смысл: L_D представ-

ляет собой расстояние, на протяжении которого потенциал поля в веществе со свободными носителями тока уменьшается в e раз. Расчет показывает, что

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{e^2 n_i} \right)^{1/2}. \quad (3.27)$$

Таким образом, у поверхности полупроводника существует область, электрические свойства которой определяются не объемными концентрациями примеси, а величиной поверхностного заряда. В этой области концентрация носителей тока может существенно отличаться от объемной концентрации. Наличие такой области оказывает значительное влияние на многие свойства полупроводников: электропроводность, работу выхода, фотоЭДС, а также на параметры полупроводников приборов.

Заряжение поверхности полупроводника вызывает возникновение разности потенциалов между поверхностью и объемом полупроводника и, следовательно, ведет к искривлению энергетических зон. При заряджении поверхности *отрицательно* энергетические зоны изгибаются *вверх*, так как при перемещении электрона из объема к поверхности его энергия увеличивается. При заряджении поверхности *положительно* зоны изгибаются *вниз*. Изгиб простирается в глубь полупроводника примерно на дебаевскую длину L_D . Изменение концентрации носителей тока в приповерхностном слое полупроводника должно приводить к изменению его электропроводности.

Существуют *быстрые* и *медленные* поверхностные состояния. Состояния, связанные с адсорбцией чужеродных молекул, дефектами поверхности (дислокациями, вакансиями, трещинами и т.д.), время установления равновесия которых составляет 10^{-7} с и менее, называются быстрыми. Состояния, установление равновесия которых составляет 10^{-2} с и более, называют медленными, их существование связано с наличием на поверхности полупроводника *оксидной пленки*.

3.1.10 Факторы, определяющие подвижность

Причинами рассеяния носителей заряда в полупроводнике, влияющими на температурную зависимость подвижности, являются:

1. Тепловые колебания атомов или ионов кристаллической решетки.

Рассеяние на фононах является важным процессом. Фононы представляют собой термически стимулированные колебания решетки, которые сильно зависят от температуры. Концентрация фононов увеличивается с увеличением температуры. Процесс доминирует при высоких температурах (в то время как рассеяние на атомах легирующей примеси может доминировать при низких температурах), и подвижность пропорциональна $T^{-3/2}$.

Рассеяние на фононах и атомах легирующей примеси оказывает преобладающее влияние на подвижность носителей.

2. Примеси в ионизированном или нейтральном состоянии.

Это главный процесс рассеяния, который ведет к уменьшению подвижности с увеличением концентрации легирующей примеси. Однако связь является линейной и влияние выражено в наибольшей степени для больших концентраций легирующей примеси $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для Si.

Как пример для Si, увеличение уровня легирования на 3 порядка величины, начиная примерно с 10^{15} см^{-3} , будет уменьшать подвижность на один порядок величины, так что изменение удельной проводимости будет составлять только два порядка величины вместо трех, если будет изменяться концентрация носителей.

Рассеяние на ионах легирующей примеси уменьшается с увеличением температуры; подвижность, обусловленная только этим процессом, будет уменьшаться с $T^{3/2}$.

3. Дефекты решетки (пустые узлы, искажения, вызванные атомами внедрения, дислокации, трещины, границы кристаллов и т.п.).

Фононы, т.е. «квантованные» колебания решетки, проходящие через кристалл. Это самый важный механизм рассеяния.

Колебания решетки лучше всего описывать с помощью группы частиц, подобных **фононам**, проходящим через кристалл.

Было бы неверно предположить, что рассеиваются только *ускоренные* электроны; рассеяние происходит постоянно со всеми хаотически движущимися электронами, поскольку все они обладают тепловой энергией. В общем случае рассеяние представляет собой механизм достижения теплового равновесия и равномерного распределения энергии кристалла.

Если электроны ускоряются в электрическом поле и таким образом приобретают энергию, которая нарушает тепловое равновесие, рассеяние является способом передачи этого избытка энергии решетке, что в конечном итоге вызывает ее нагрев. Если кристалл нагревать извне, рассеяние является механизмом преобразования энергии тепловых колебаний решетки в кинетическую энергию электронов.

Таким образом, даже без электрического поля рассеяние является механизмом передачи тепловой энергии решетки электронам (и наоборот). В общем случае рассеяние является механизмом достижения теплового равновесия и равномерного распределения энергии кристалла.

Подводя итоги рассмотрения свойств полупроводников, следует отметить, что их электропроводность, зависящая от внешних факторов, определяется количественными параметрами, к которым относятся:

- ширина запрещенной зоны;
- энергия активации примесной проводимости;
- концентрация носителей зарядов;
- подвижности носителей зарядов.

Все, что ранее обсуждалось, касается идеального полупроводника без дефектов и посторонних примесей. В любом реальном кристалле имеются химические примеси и нарушения, так называемые *дефекты структуры* кристаллической решетки. Кроме того, каждый кристалл имеет определенный объем, ограниченный в пространстве. В кристаллических стержнях кремния, которые используются в качестве исходного сырья для изделий микроэлектроники, содержатся различные посторонние примеси, в частности углерод, кислород, железо, медь, а также атомы тяжелых металлов. Химические примеси являются причиной появления точечных дефектов структуры. Точечными дефектами структуры являются, например *вакансии*. Вакансия возникает в том случае, если в идеальной кристаллической решетке остается свободным, т.е. вакантным, одно место, которое должно быть занято атомом. Кроме точечных дефектов структуры встречаются также линейные и плоскостные. Дислокационной линией называется дефект решетки, характеризуемый тем, что кристаллографическая плоскость, которая должна быть полностью занята атомами, вдруг обрывается в некотором направлении. Сама поверхность полупроводника тоже является плоскостным дефектом кристалла, который в идеале бесконечен в пространстве. Каждый реальный кристалл имеет большое число подобных точечных, линейных и плоскостных дефектов структуры, что и отличает его от идеального. Даже если число таких дефектов, по сравнению с огромным количеством структурно правильно расположенных в решетке атомов, исчезающе мало (в противном случае речь вообще не может идти о кристалле, в том числе и о дефектном), эти отклонения от идеальности оказывают большое влияние на свойства полупроводников.

В той степени, в какой это касается электрических свойств, такое влияние прежде всего приводит к образованию разрешенных энергетических уровней между валентной зоной и зоной проводимости. В идеальном кристалле этот энергетический интервал для электронов запрещен. Однако в кристалле с дефектами решетки в запрещенном интервале энергий существуют разрешенные энергетические состояния. В отличие от энергетических зон электроны или дырки в этих состояниях не свободны, а связаны с дефектом. Поэтому говорят о локализованных состояниях, с определенным типом которых мы познакомились на примере введения атомов легирующих примесей. Примесные атомы также являются дефектами и поэтому связаны с локальными энергетическими уровнями, лежащими в пределах запрещенной зоны. Их особенность заключается в том, что уровни доноров расположены вблизи дна зоны проводимости, а уровни акцепторов – вблизи потолка валентной зоны. Энергетические уровни примесных атомов, находящиеся вблизи от разрешенных зон, называют *мелкими*. С мелких уровней электроны или дырки легко могут перейти в соседнюю зону проводимости или валентную зону и таким образом вызвать описанный на

примере кремния эффект легирования. Однако ряд примесей дает *глубокие* уровни, расположенные вблизи середины запрещенной зоны и сравнительно далеко от обеих разрешенных зон. Почти все перечисленные выше дефекты ведут к появлению глубоких уровней. Из-за слишком большого удаления от энергетических зон они не вносят вклад в эффект легирования, т.е. не приводят к увеличению числа носителей заряда в разрешенных зонах, и являются, таким образом, электрически неактивными. Во многих случаях они даже препятствуют увеличению числа подвижных носителей заряда.

Реальные дефекты могут влиять или даже быть преобладающими в концентрации носителей, т.е. выступать в роли нежелательных легирующих примесей, оказывать влияние на время жизни неосновных носителей заряда. Это может быть главной проблемой, например, для солнечных элементов, где в довольно несовершенных материалах необходимо обеспечить большое время жизни носителей.

Поэтому среди основных требований, предъявляемых к полупроводниковым соединениям, можно выделить следующие.

1. Сделать материал бездефектным, совершенным, что особенно важно для большинства приборов кремниевой микроэлектроники на основе соединений $A^{III}B^V$.
2. В случае невозможности исключить дефекты полностью, свести к минимуму их влияние, например, с помощью водородной пассивации. Пассивация – это способ нейтрализации электрически активных центров с помощью ионов водорода.
3. Выбирать полупроводники, в которых дефектные уровни находятся не в запрещенной зоне (после пассивации). Примером может быть $CuInSe_2$, который применяется для изготовления солнечных элементов, несмотря на множество дефектов.

3.2 Простые полупроводники

3.2.1 Основные группы полупроводниковых материалов

На рисунке 3.13 приведена общая классификация полупроводниковых материалов. Полупроводниковые материалы, общая классификация которых приведена на рисунке 3.13, можно разделить на следующие основные группы:

– **простые полупроводники** – химические элементы, образуют решетку типа алмаз и имеют ковалентную связь: В-бор, Si-кремний, Ge-германий, P-фосфор, As-мышьяк, S-сера, Sb-сурьма, Te-теллур, I-йод, Se-селен;

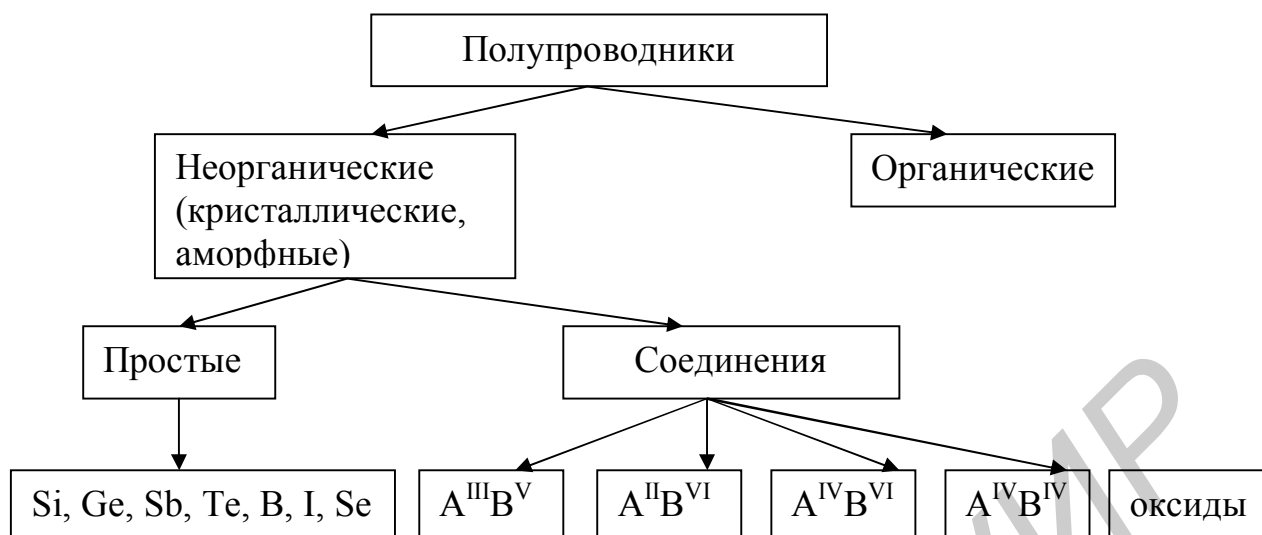


Рисунок 3.13 – Общая классификация полупроводниковых материалов

– **полупроводниковые химические соединения** типа: $A^{IV}B^{IV}$ (SiC), $A^{III}B^V$ (InSb, GaAs); $A^{II}B^{IV}$ (CdS, ZnSe); $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, SnSe, SnTe), (оксиды (Cu_2O , TiO_2));
 – **многофазные полупроводниковые материалы** с полупроводящей или проводящей фазой из карбида кремния, графита.

Для промышленного изготовления полупроводниковых приборов, элементов и интегральных схем используют как монокристаллические, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы обладают более совершенной структурой, хорошо изучены, явления в них поддаются расчетам и моделированию, и поэтому они обеспечивают идентичность параметров приборов на их основе.

Все кристаллы можно разделить по степени совершенства решетки на идеальные и реальные, а по составу – на стехиометрические и нестехиометрические. *Идеальные* – это кристаллы, каждый атом которых находится в положении, характеризуемом минимумом потенциальной энергии, т.е. расположен упорядоченно как по отношению к ближайшему атому, так и по отношению к атомам всего объема кристалла.

Стехиометрией кристаллов принято называть пропорциональность весового состава атомным весам в его химической формуле. Идеальные кристаллы являются стехиометрическими по составу. В отличие от идеальных кристаллов в реальных или дефектных кристаллах имеются нарушения кристаллической решетки или химического состава.

Природных монокристаллических полупроводниковых материалов, годных для промышленного использования, нет. Их получают искусственным путем различными методами кристаллизации: выращивание из расплава; из раствора; из газовой фазы. Наибольшее распространение получили методы Бриджмена, Стокбаргера, Чохральского, зонная плавка в тигле и бестигельная зон-

ная плавка. Метод Чохральского – основной для получения монокристаллов германия и кремния.

Способы получения монокристаллов

1. *Вытягивание из расплава по методу Чохральского.* Процесс осуществляется в атмосфере H_2 , инертных газов или в вакууме. В расплав поликристаллического кремния помещают затравку монокристаллического кремния и медленно поднимают. Появляется градиент температуры, при определенном значении которого начинается кристаллизация. При этом примеси остаются в расплаве.

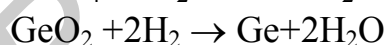
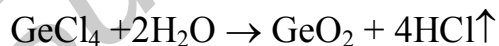
2. *Методы направленной и зонной кристаллизации расплава в установках горизонтального или вертикального типа с использованием нагревателей сопротивления или индукционного нагрева.* При получении монокристаллов необходимой кристаллографической ориентации используют ориентированные определенным образом монокристаллические затравки.

3. *Метод бестигельной зонной плавки.* Наиболее широко используется для получения монокристаллического кремния со сравнительно невысокой плотностью. Отсутствие контакта со стенками контейнера позволяет получать наиболее чистые монокристаллы. Этот процесс совмещают с предварительной дополнительной зонной очисткой.

4. *Кристаллизация из газовой фазы с использованием методов сублимации из газовой фазы и химических транспортных реакций (CdS , ZnS , SiC).*

3.2.2 Германий

Содержание германия в земной коре невелико и составляет около $7 \times 10^{-4}\%$. Элемент IV группы – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$. Источником промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд. В результате химической переработки исходного сырья получают тетрахлорид германия, который путем дальнейших операций переводят в двуокись германия GeO_2 – порошок белого цвета. Двуокись германия восстанавливается в водородной печи при температуре порядка $650 - 700$ °C до элементарного германия, представляющего собой серый порошок.



В качестве тигельного материала используется графит, поскольку германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом. Затем производится плавление порошка с направленной кристаллизацией расплава. Германий обладает кубической кристаллической решеткой типа алмаза (рисунок 3.14).

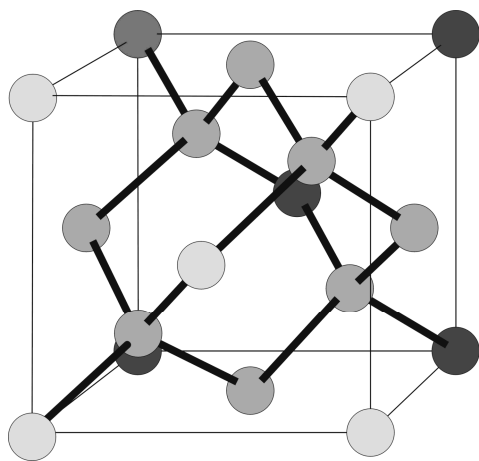


Рисунок 3.14 – Кубическая решетка германия и кремния типа алмаза

В ряде случаев порошок германия получают непосредственно из GeCl_4 путем разложения этого соединения при высокой температуре в атмосфере паров цинка. В дальнейшем порошок германия подвергают травлению в смеси кислот и сплавляют в слитки. Слитки германия используют в качестве исходного материала для получения особо чистого германия методом зонной плавки или непосредственного получения монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Степень очистки германия должна быть достаточно высокой. Действительно, при комнатной температуре число собственных носителей заряда в германии равно примерно $2 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Так как энергия активации некоторых примесей порядка 0,015 эВ, то при температуре 300 К ($kT \sim 0,025$ эВ) все они ионизированы. Для того чтобы электропроводность германия в этих условиях была собственной, его следует очистить до содержания примесей не более 10^{19} м^{-3} , или на один миллиард атомов германия должно быть не более одного атома примеси, считая, что в 1 м^3 твердого тела находится около 10^{28} атомов.

Германий – химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до 650°C окисляется с образованием двуокси германия. При комнатной температуре не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активными растворителями германия в нормальных условиях является смесь азотной и плавиковой кислот, раствор перекиси водорода и травители, содержащие в своем составе окислители. При нагревании интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями. Для изготовления полупроводниковых приборов слитки германия распиливают на пластинки, поверхность которых протравливают для устранения дефектов обработки. Основные свойства германия приведены в таблице 3.1. В соответствии с ГОСТ 16153-71 монокристаллы германия, легированные сурьмой для производства полупроводниковых приборов, выпускают с электронной электропроводностью (ГЭС), и с дырочной электропроводностью, легированные галлием (ГДГ), таблица 3.2. Ориентация слитков (111).

Таблица 3.1 – Основные свойства германия и кремния

Свойства	Германий	Кремний
Постоянная решетки, Å	5,66	5,42
Плотность при 20 °С, Мг/м ³	5,3	2,3
Температурный коэффициент линейного расширения (0 – 100 °С), К ⁻¹	6x10 ⁻⁶	4,2x10 ⁻⁶
Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	55	80
Удельная теплоемкость (0 – 100 °С), Дж/(кг·К)	333	710
Температура плавления, °С	936	1414
Теплота плавления, Дж/кг	4,1·10 ⁵	1,6·10 ⁶
Собственное удельное сопротивление при 20 °С, Ом·м	0,68	2·10 ³
Собственная концентрация носителей, м ⁻³	2,5·10 ¹⁹	10 ¹⁶
Ширина запрещенной зоны, эВ при 0 К	0,785	1,21
Ширина запрещенной зоны, эВ при 300 К	0,72	1,12
Подвижность электронов, м ² /(В·с)	0,39	0,14
Подвижность дырок, м ² /(В·с)	0,19	0,05
Работа выхода электронов, эВ	4,8	4,3
Первый ионизационный потенциал, В	8,1	8,14
Диэлектрическая проницаемость	16	12,5

Диаметр слитков от 25 – 35 мм, плотность дислокаций не более $(2 - 5) \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ в зависимости от маркировочной группы.

Таблица 3.2 – Параметры примесного германия

Удельное сопротивление, $\rho \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Диффузионная длина, мм, не менее		Подвижность носителей при $21 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ м ² /(В·с), не менее	
	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип
0,1 – 0,23	–	–	0,18	0,13
0,24 – 0,49	0,3	0,3	0,23	0,14
0,50 – 0,89	0,4	0,5	0,26	0,15
0,9 – 2,4	0,5	0,6	0,31	0,16
2,5 – 4,1	0,8	0,8	0,33	0,17
4,2 – 15,9	1,0	1,0	0,34	0,18
16 – 35	1,2	1,2	–	–
Более 35	3	3	–	–

Для изготовления полупроводниковых приборов применяют германий с определенными добавками электрически активных примесей.

Основные используемые примеси:

Доноры – P, Se, S;

Акцепторы – In, B, Al, Ag;

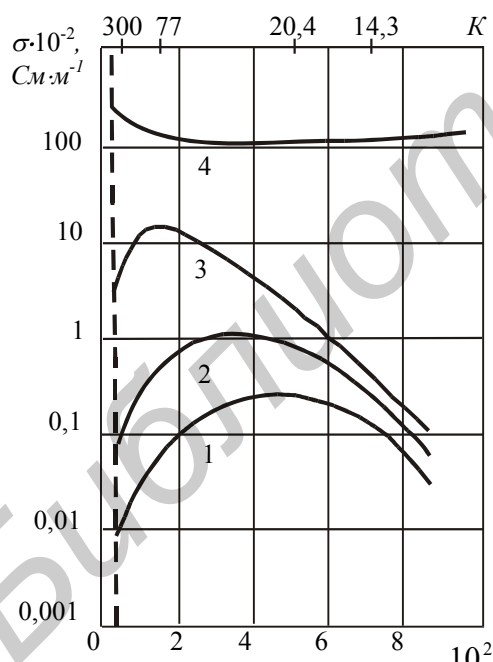
Нейтральные – Si, H;

Глубокие уровни – O₂, Ni, Cu.

Маркировка включает три или четыре буквы – ГДЗ, ГЭСЗ, ГДСЗ, которые обозначают: первая буква Г – германий; вторая буква – тип проводимости (Д – дырочный; Э – электронный); третья и четвертая буквы – легирующая примесь (З – золото, Г – галлий; С – сурьма). Цифра, стоящая после букв, означает удельное сопротивление. Например, ГДГЗ – 3 – германий с дырочным типом проводимости, легированный галлием и золотом и имеет удельное сопротивление 3 Ом·см.

Для получения монокристаллического германия с низким удельным сопротивлением ($\rho = 7 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см) его легируют мышьяком. На рисунке 3.15 приведены зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка. Видны области температур, в которых проявляются собственная и примесная электропроводности германия. При большом содержании примесей (кривая 4) получается вырожденный полупроводник.

Германий применяют для изготовления ВЧ- и СВЧ-транзисторов, диодов, тензодатчиков, датчиков ЭДС Холла и других магниточувствительных приборов. Приборы, изготовленные с использованием германия, обладают высоким быстродействием. Хорошие оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз для инфракрасных лучей, оптических фильтров, модуляторов диапазона видимого излучения и коротких радиоволн, счетчиков ядерных частиц.



1 – $8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; 2 – $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$; 3 – $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; 4 – $8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$

Рисунок 3.15 – Зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка

Существенным недостатком германия является малый диапазон рабочих температур германиевых приборов ($-60 \dots +70$) °С (из-за малой ширины запрещенной зоны порядка 0,72 эВ) и высокая стоимость.

3.2.3 Кремний

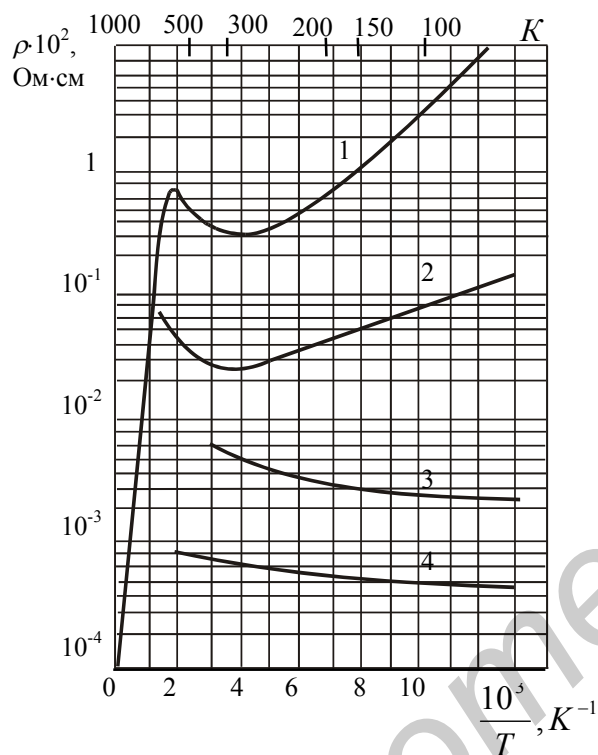
Кремний – один из наиболее распространенных элементов земной коры, в которой его содержится 25,75 %. Заполнение электронных оболочек имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Кислородные соединения кремния встречаются в чистом виде и в различных минералах, в частности, в виде кремнезема или силикатов. Это самый важный полупроводниковый материал для электронной промышленности. В настоящее время приборы на основе кремния составляют примерно 98 % всех производимых в мире полупроводниковых приборов. При комнатной температуре относительно инертен. Не растворяется в воде, не взаимодействует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворим лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах. Выше $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинает интенсивно окисляться с образованием двуокси кремния. При нагревании легко взаимодействует с галогенами и с азотом ($1100\text{-}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кремний обладает алмазоподобной кубической кристаллической решеткой (см. рисунок 3.14), которая может быть представлена в виде двух взаимопроникающих гранцентрированных решеток. Каждый атом кремния имеет четыре ближайших соседних атома, с которыми он образует ковалентные связи. Параметр решетки кремния составляет 0,354 нм, а расстояние между двумя ближайшими соседними атомами равно 0,23 нм.

В некоторых случаях приборы на основе германия оказались нестабильными из-за высоких токов утечки р-п-переходов, что является следствием относительно узкой ширины запрещенной зоны (0,66 – 0,72 эВ). Кремний, ширина запрещенной зоны которого равна 1,12 эВ, заменил германий и позволил почти полностью исключить его как материал для производства твердотельных приборов. Кремниевые приборы могут работать в диапазоне температур до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как приборы на основе германия – в интервале температур до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Есть и другие причины, которые привели к происшедшей замене материала. Успешное развитие планарной технологии связано с высоким качеством термически выращенной окиси кремния, в то время как окись германия растворима в воде и потому непригодна для производства приборов. Небольшая величина собственного удельного сопротивления германия (47 Ом·см) препятствует созданию выпрямительных приборов с высоким пробивным напряжением. Собственное удельное сопротивление кремния составляет $\sim 230\ 000$ Ом·см, благодаря чему этот элемент стал основой не только высоковольтных выпрямительных приборов, но и некоторых видов приборов, работающих в качестве датчиков, чувствительных к инфракрасной области спектра. И, наконец, в экономическом отношении применение кремния в электронике более выгодно, чем использование германия, так как стоимость кремния высокого уровня чистоты в десять раз ниже стоимости германия.

Возникновение проблем подобного рода препятствует широкому применению и полупроводниковых соединений. Например, очень сложно вырастить высококачественный окисел на поверхности GaAs, так как один элемент окисляется легче другого, оставляя на поверхности металлическую фазу. Такой ма-

териал сложно легировать и трудно получать слитки большого диаметра и совершенной кристаллической структуры. Развитие технологии соединений $A^{III}B^V$ связано, в частности, с достижениями прежде всего в области кремниевой технологии.

Проводимость кремния сильно зависит от наличия примесей. На рисунке 3.16 приведены зависимости удельного сопротивления кремния n - и p -типа от концентрации примесей. При использовании кремния верхний предел рабочей температуры полупроводниковых приборов может составлять в зависимости от степени очистки материала – 120 – 200 $^{\circ}C$.



1– $4,7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$; 2– $2,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$; 3– $4,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; 4– $4,7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$

Рисунок 3.16 – Зависимости удельного сопротивления кремния n -типа от температуры при различной концентрации примеси фосфора

Таким образом, достоинством кремния является большая ширина запрещенной зоны (1,12 эВ), что обеспечивает работу приборов при достаточно высоких температурах. Недостатками являются низкие значения подвижности электронов и дырок и относительно высокая стоимость.

Параметры монокристаллов кремния приведены в таблице 3.3. Для получения кремния p -типа проводят легирование акцепторными примесями – *алюминием или бором*. Энергия активации примесей равна 0,057 и 0,045 эВ соответственно.

Кремний n -типа получают легированием донорными примесями: As – мышьяк, Sb – сурьма, P – фосфор. Энергия активации примеси равна 0,049 эВ, 0,039 эВ, 0,044 эВ соответственно. В зависимости от концентрации примеси удельное сопротивление меняется от 10^2 до 10^{-2} Ом·см.

Таблица 3.3 – Параметры монокристаллического кремния

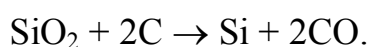
Марка	Группа	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^2$, Ом·м	Плотность дислокаций, см ⁻² , не более	Диаметр слитка, мм, не менее	Длина слитка, мм, не менее	Ориентация слитка
КДБ	1, 2	1 – 20	10	33,5 – 72,5	50	(111)
ЭКДБ	3, 4	0,005 – 1	$3 \cdot 10^3$	33,5 – 72,5	40	(111)
ЭКДБ	5, 6	0,5 – 20	$10^3(5)$, $10(6)$	33,5 – 62,5	40	(100)
ЭКЭС	7, 8	0,01 – 0,1	10	33,5 – 72,5	30	(111)
ЭКЭФ	9, 10	0,01 – 1	$3 \cdot 10^3$	33,5 – 72,5	30	(111)
ЭКЭФ	11, 12	1 – 20	10	33,5 – 72,5	40	(111)
ЭКЭФ	13, 14	0,1 – 10	$2 \cdot 10^3(13)$, $10(14)$	33,5 – 62,5	40	(100)

Маркировка. В соответствии с ГОСТ 19658-74 кремний монокристаллический, получаемый методом Чохральского и предназначенный для изготовления эпитаксиальных структур, выпускается трех марок и 14 групп. Марки состоят из четырех букв: ЭКДБ, ЭКЭС, ЭКЭФ, которые означают: Э – эпитаксиальный, К – кремний, Д – дырочный, Э – электронный, Б – бор, С – сурьма, Ф – фосфор.

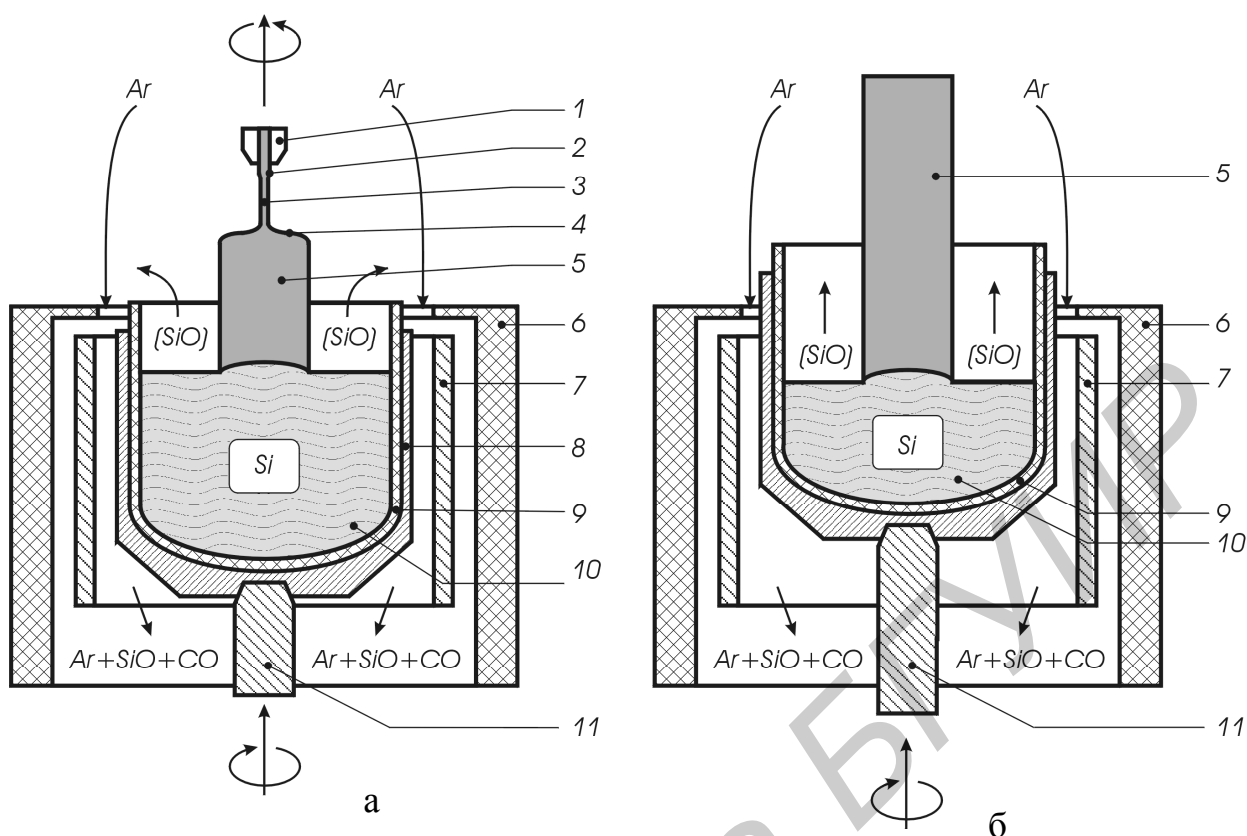
Получение кремния. Основной объем монокристаллического кремния (80 – 90 %), потребляемого электронной промышленностью, выращивается по методу Чохральского. Метод Чохральского (CZ кристаллы), открытый польским ученым Чохральским в 1916 году, является методом производства монокристаллов кремния в больших объемах и исключительного качества. Значения удельного сопротивления кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского и легированных бором, находятся в диапазоне от 0,0005 до 50 Ом·см; радиальная однородность удельного сопротивления не хуже 5 %. Для кристаллов кремния, легированных мышьяком и фосфором, значения удельного сопротивления составляют 0,005 – 40 Ом·см, причем для получения более низких значений чаще всего кристаллы легируют мышьяком. Для получения кристаллов с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см в качестве легирующей примеси также используют сурьму.

В качестве затравки используют поликремний, процесс получения которого проводят в огромной печи с тремя большими графитовыми электродами при пропускании тока величиной до 10 000 А. Электроды внутри полностью заполнены SiO₂ (кварцевый песок) и углеродом (уголь) в определенной весовой пропорции. К этой смеси добавляют несколько дополнительных, секретных ингредиентов (во избежание восстановления SiC) при пропускании тока.

Химическое взаимодействие происходит при температуре ≈ 2000 °С и описывается уравнением



На рисунке 3.17 приведена схема реактора для выращивания монокристаллического кремния.



1– держатель затравки; 2– затравка; 3– шейка кристалла; 4– плечо (конус); 5– монокристалл кремния; 6– тепловой экран; 7– нагреватель; 8– держатель тигля; 9– тигель; 10– расплав кремния; 11– вал тигля

Рисунок 3.17 – Схема реактора для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского: начальная стадия роста кристалла (а); в процессе роста (б)

Процесс начинают при заполнении тигля материалом подходящего качества – в данном случае сверхчистым легированным кремнием, полученным путем дробления поликремния. Для предотвращения попадания примесей это следует делать в чистой комнате, а также использовать тигель из сверхчистого кварца. Все компоненты, попадающие в реактор, должны быть чистыми.

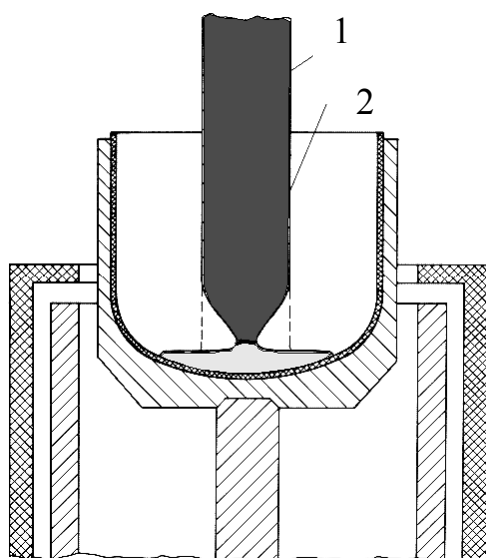
Далее расплавляют Si в тигле и поддерживают его температуру, близкой к точке плавления. Градиенты температуры в тигле можно подавить с помощью сильных магнитных полей. Затем вводят затравочный кристалл, доводят температуру до нужного уровня и начинают извлекать этот кристалл. Кристалл и тигель вращают одновременно. Направление и скорость вращения во время роста являются строго сохраняемыми секретами!

Первый проход довольно быстрый и гарантирует отсутствие в кристалле дислокаций, даже если затравочный кристалл их содержит. Затем уменьшают скорость роста (диаметр кристалла будет продолжать расти) до получения желаемого диаметра, и продолжают наращивание торговой части кристалла со скоростью несколько мм/с.

Извлечь кристалл сразу же невозможно из-за теплового шока при быстром охлаждении конца. Это может создать большие градиенты температуры и на-

пряжений в кристалле, что обуславливает возникновение пластической деформации и зарождение в кристалле дислокаций, разрушающих совершенный кремний.

Поэтому извлечение производится постепенно при небольшом увеличении скорости подъема, что приведет к уменьшению диаметра. В итоге кристалл заканчивается конусообразным концом, аналогичным конусу затравки, рисунок 3.18.



1 – монокристалл кремния; 2 – окончание конуса

Рисунок 3.18 – Завершающая стадия выращивания монокристалла кремния и процедура его извлечения из расплава

На рисунке 3.19 представлен современный кристалл Si диаметром 200 мм.

Огромный кристалл подвешен на довольно тонком Si затравочном кристалле (см. вставку на рисунке 3.19). Последний не только поддерживает на весу выращиваемый кристалл, но также обеспечивает необходимый вращательный момент во время его роста.

Метод зонной плавки (FZ-кристаллы) позволяет получать кристаллы высшей степени чистоты, но его нелегко использовать при формировании слитков большого диаметра. Кристаллы диаметром 150 мм уже достаточно трудно изготовить. Выращивание методом зонной плавки, будучи главным методом на начальных этапах получения кремния, в настоящее время используется только для особых применений.

Основная идея метода зонной плавки – это перемещение жидкой зоны через материал затравки. Этот метод впервые использовали для очистки (зонная плавка) благодаря маленьким коэффициентам сегрегации многих примесей. Примеси, содержащиеся в загрузочном материале, остаются в расплаве и, таким образом, уходят в отходы. В результате новый кристаллизующийся материал можно получить в виде монокристалла.



Рисунок 3.19 – Вид монокристалла кремния диаметром 200 мм после извлечения из расплава

Поскольку расплав никогда не вступает в контакт ни с чем в вакууме (или инертном газе), не происходит внедрения примесей, которые захватываются расплавом при растворении материала тигля, как в случае метода Чохральского. Это особенно характерно для кислорода, который невозможно исключить в случае выращивания кристаллов методом Чохральского. Поэтому FZ-кристаллы всегда используются, когда важны очень низкие концентрации кислорода.

Технология формирования подложек. Формирование подложек является секретом фирм и возможно даже гораздо сложнее увидеть процесс создания подложки, чем процесс формирования кристалла кремния.

Во-первых, подложки должны быть изготовлены с исключительно точными геометрическими характеристиками. Не только диаметр, но и толщина должны быть точными, и, кроме того, их плоскостность должна быть на уровне 1 мкм при площади поверхности более чем 1000 см² для подложек диаметром 300 мм!

И это касается не одной подложки, а всех 10 000 или что-то в этом роде, выпускаемых ежедневно на одной фабрике. Число подложек, проданных в мире за 2001 год, составило около 100 000 000 или грубо 300 000 в день!

Рисунок 3.20 дает представление о первом этапе процедуры многоступенчатой полировки подложек. Полировка и поддержание поверхности, свободной от посторонних частиц является не легкой задачей. Заключительные этапы полировки и чистки проводят в чистой комнате, где подложки пакуются для транспортировки.



Рисунок 3.20 – Промышленная установка для полировки кремниевых подложек диаметром 300 мм

Поскольку чиповые структуры всегда совмещают с кристаллографическими направлениями, важно указать кристаллографию подложки. Это осуществляется с помощью шлифовки срезов (или для очень больших подложек в 200 и более мм – бороздок) в точно установленных положениях.

Срезы также кодируют тип легирования. По соглашению технологов срезы обозначают следующее (рисунок 3.21):

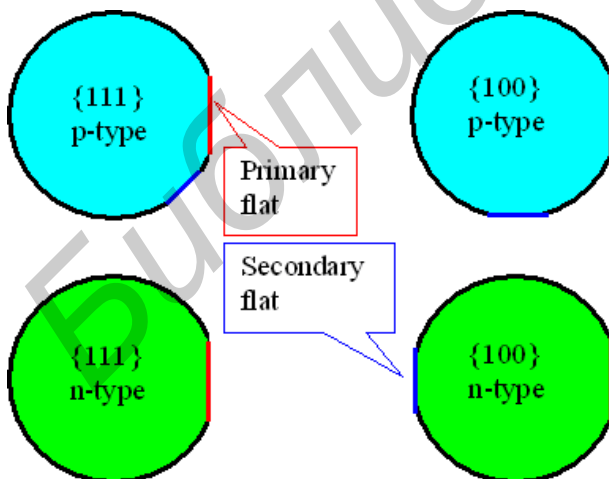


Рисунок 3.21 – Маркировка кремниевых подложек в зависимости от кристаллографической ориентации и типа легирования

Срез только вдоль главной плоскости $\langle 111 \rangle$ обозначает подложку n -типа. Наличие среза вдоль главной и вторичной плоскостей обозначает подложку p -типа. Однако многие компании имеют специальные соглашения с производителями на заказные плоскости с ориентацией $\{100\}$. Типичные характеристики

подложек могут включать более 30 позиций, наиболее важными из которых являются следующие.

– Тип легирования: *n*- или *p*-тип (*p*-тип является наиболее общим типом) и используемая легирующая примесь (Р, As или В).

– Удельное сопротивление в общем случае находится в диапазоне 100 Ом·см – 0,001 Ом·см с предпочтительным значением для объемного материала (5 – 1) Ом·см.

– Концентрация металлов и других примесей, как правило, ниже 10^{12} см⁻³, наряду со временем жизни или диффузионной длиной (которая должна быть несколько сотен мкм).

– Концентрация кислорода и углерода, как правило, в области $6 \cdot 10^{17}$ см⁻³ или $1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ соответственно.

С развитием технологии выращивания монокристаллов наблюдается постоянный рост диаметра производимых кремниевых подложек. В таблице 3.4 представлены существующие в настоящее время и планируемые параметры подложек.

Применение. Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью. Рабочие частоты планарных транзисторов достигают 10 ГГц.

Таблица 3.4 – Планируемое изменение параметров кремниевых подложек

Год начала массового производства	1990	2001	2009	2015
Диаметр подложки (мм)	200	300	450	675
Площадь подложки (см ²)	314	707	1590	3579
Топологические нормы (нм)	800	130	35	25

Широкое применение в технике нашли кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов (0,3 – 1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Кремниевые фотоэлементы, служащие для преобразования солнечной энергии в электрическую, получили название солнечных батарей. Они используются в системах энергоснабжения космических аппаратов. Их коэффициент полезного действия в настоящее время превышает 20 %.

Подобно германию, кремний используется для изготовления детекторов ядерных излучений, датчиков Холла и тензодатчиков. В последних используется сильная зависимость удельного сопротивления от механических деформаций.

Благодаря широкой запрещенной зоне кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает 180 – 200 °С.

3.3 Полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^V$

Количество полупроводниковых соединений велико и они могут обладать самыми разнообразными электрофизическими свойствами, в ряде случаев превосходящими свойства простых полупроводников.

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ получаются в результате взаимодействия элементов III группы (B, Al, As, In) с элементами V группы (N, P, As, Sb). Различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. За исключением нитридов, соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа – сфалерит. Для нитридов характерна структура гексагонального типа – вюрцит.

Соединениям этого типа присуща донорно-акцепторная связь. Подвижность носителей заряда в полупроводниках $A^{III}B^V$ ограничивается в основном рассеянием электронов и дырок на оптических тепловых колебаниях решетки, под которыми следует понимать противофазное смещение соседних атомов. Поскольку атомы A^{III} и B^V обладают некоторым ионным зарядом, то их противофазное смещение приводит к появлению дипольного момента, являющегося эффективным центром рассеяния электронов и дырок. Чем больше разность электроотрицательностей элементов, образующих соединение, тем сильнее выражена ионная составляющая химической связи. Соответственно возрастает рассеяние на оптических колебаниях и уменьшается подвижность носителей заряда. Среди всех полупроводников антимонид индия обладает рекордно высокой подвижностью электронов.

Большинство соединений $A^{III}B^V$ характеризуются незначительными отклонениями от стехиометрического состава (см. таблицу 3.5).

Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и атомных масс, входящих в соединение элементов. Это объясняется более сильным размытием «электронных облаков» ковалентных связей по мере продвижения вниз по периодической таблице, благодаря чему усиливается металлический характер связи. Одновременно с ослаблением ковалентных химических связей снижается температура плавления.

Абсолютное значение подвижности электронов для большинства соединений существенно превышает подвижность дырок. Исключение составляет только антимонид алюминия, у которого подвижность дырок почти в три раза превышает подвижность электронов.

Таблица 3.5 – Основные характеристики соединений $A^{III}B^V$

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta E_g, эВ$	$\mu_n, м^2/В\cdot с$	$\mu_p, м^2/В\cdot с$	ϵ
BN	3000	6,0			7,1
AlN	2400	5,88			9,1
GaN	1700	3,40	0,03		12,2

InN	1100	1,95			
AlP	2000	2,45	0,008	0,003	9,8
GaP	1467	2,26	0,019	0,012	11,1
InP	1070	4,6	0,46	0,015	12,4
AlAs	1770	2,16	0,028		10,1
GaAs	1238	1,43	0,95	0,045	13,1
InAs	942	0,36	3,3	0,046	14,6
AlSb	1060	1,58	0,02	0,055	14,4
GaSb	710	0,72	0,4	0,14	15,7
InSb	525	0,18	7,8	0,075	17,7

Примеси элементов II группы – Be, Mg, Zn, Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке $A^{III}B^V$ узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью замещаемых атомов. В то же время примеси элементов VI группы – S, Se, Te – всегда располагаются в узлах B^V и играют роль доноров. Более сложным характером отличается поведение примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении атомов одной из двух подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать узлы как A^{III} , так и B^V , проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов.

Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni...) создают в полупроводниках $A^{III}B^V$ глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Легирование арсенида галлия железом и хромом используется для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением (до 10^7 Ом·м). Такой материал называют *полуизолирующим*.

В полупроводниках с высокой подвижностью электронов (InSb, InAs, GaAs) энергия ионизации мелких доноров (S, Se, Te, Sn) составляет от единицы до нескольких тысячных электронвольт.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках $A^{III}B^V$ является его зависимость от давления паров летучего компонента группы B^V , которое определяет концентрацию дефектов в решетке.

Ценным свойством многих полупроводников $A^{III}B^V$ является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Для генерации излучения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ. Из соединений $A^{III}B^V$ этому условию удовлетворяют фосфид галлия и нитрид галлия. Материалы с более узкой запрещенной зоной способны эффективно излучать и в ИК-области спектра.

При получении неразлагающихся соединений $A^{III}B^V$ синтез осуществляют непосредственно сплавлением исходных компонентов, например индия и сурьмы. Дальнейшие технологические операции принципиально не отличаются от

применяемых при производстве германия. При получении кристаллов разлагающихся соединений технологическое оборудование усложняется. Для предотвращения испарения летучего компонента синтез и кристаллизацию необходимо проводить в замкнутом нагреваемом объеме.

Арсенид галлия – один из самых перспективных полупроводников. Большая ширина запрещенной зоны (1,43 эВ), высокая подвижность электронов ($0,85 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) позволяют создавать на основе GaAs приборы, работающие в области высоких температур и высоких частот. Приборы на основе арсенида галлия по частотным свойствам превосходят германиевые, а по рабочим температурам (до $450 \text{ }^\circ\text{C}$) – кремниевые. Обычно арсенид галлия получают с электронной электропроводностью и концентрацией электронов выше 10^{22} м^3 . Полупроводящие кристаллы с концентрацией 10^{15} м^3 и ниже выращивают в присутствии кислорода в реакционной камере, а также путем диффузии меди. Снижение концентрации свободных электронов в таких кристаллах происходит не потому, что они становятся более чистыми, а в результате компенсации примеси. Акцепторами в арсениде галлия являются цинк, кадмий, медь, донорами – сера, селен и элементы IV группы.

Арсенид галлия применяют при изготовлении светодиодов, параметрических и туннельных диодов, диодов Ганна, лазеров, полевых транзисторов, солнечных батарей, фотоэлементов, дозиметров рентгеновского излучения и др. приборов. Разрабатываются интегральные схемы на подложке из арсенида галлия.

Антимонид индия имеет очень малую ширину запрещенной зоны (0,17 эВ), очень высокую (самую высокую) подвижность электронов ($7,7 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и хорошие оптические свойства.

Вследствие малой ширины запрещенной зоны при комнатной температуре электропроводность его становится не примесной, а собственной. В области примесной электропроводности материал близок к вырождению. Фотопроводимость InSb охватывает широкую область, лежащую в инфракрасной области спектра, доходя до 8 мкм. Максимум фотопроводимости соответствует длине волны 6,7 мкм.

InSb используют при изготовлении детекторов в инфракрасной области спектра, датчиков Холла, туннельных диодов, термоэлектрических генераторов, лазеров, тензометров. Выращивание чистых кристаллов InSb не представляет особых технологических трудностей, так как температура плавления низкая ($525 \text{ }^\circ\text{C}$) и ни один из его компонентов не взаимодействует с обычно используемыми тигельными материалами. Материал получают сплавлением высокочистых индия и сурьмы в стехиометрическом соотношении. Материал проходит зонную очистку, а монокристаллы из него получают по методу вытягивания.

Фосфид галлия, имеющий большую ширину запрещенной зоны (2,25 эВ), широко применяют в серийном производстве светодиодов. GaP с электронной электропроводностью, используемый при изготовлении светодиодов, обычно выращивают в герметизированном объеме путем вытягивания из расплава по методу Чохральского.

Фосфид галлия с концентрацией электронов $10^{17} - 10^{20} \text{ м}^{-3}$ получают синтезом из газовой фазы или путем компенсации, легируя GaP с электронной электропроводностью медью.

Донорами в GaP являются кислород, сера, селен, теллур, кремний, олово, акцепторами – магний, цинк, кадмий, бериллий, углерод. Собственная электропроводность GaP из-за большой ширины запрещенной зоны не наблюдается даже при 1000 К.

Антимонид галлия – в отличие от других соединений группы $A^{III}B^V$ обладает чрезвычайно высокой чувствительностью к механическим напряжениям. Удельное сопротивление «чистого» GaSb увеличивается в два раза при воздействии давления $4 \cdot 10^8$ Па. Это изменение объясняется уменьшением подвижности электронов при приложении давления к кристаллу. При таком же давлении, приложенном к кристаллам InP и GaAs, их удельное сопротивление изменяется всего на 3 %. Благодаря высокой чувствительности к деформациям антимонид галлия используют при изготовлении тензометров.

Из других соединений этой группы можно отметить арсенид индия (InAs), который в основном используют при изготовлении датчиков Холла, а также фотодиодов и лазеров. Фосфид индия (InP) применяют при изготовлении лазеров.

3.4 Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{VI}$

Являясь алмазоподобными полупроводниками, соединения типа $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в структуре цинковой обманки кубического (сфалерит) или гексагонального (вюрцит) типа. Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. В сравнении с полупроводниками типа $A^{III}B^V$ в халькогенидах сильнее выражена ионная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательностях элементов, образующих соединение. Большая доля ионной связи приводит к большим значениям ширины запрещенной зоны и заниженным подвижностям носителей заряда в рядах изоэлектронных аналогов. Изоэлектронными аналогами называют вещества, имеющие одинарную кристаллическую структуру и одинаковый суммарный заряд ядра двух атомов-партнеров. Например, изоэлектронными аналогами являются Ge, GaAs, ZnSe, а также Sn, InSb, CdTe.

Почти все металлы образуют соединения с элементами VI группы – халькогенами – серой, селеном и теллуром. Халькогениды существенно расширяют возможности полупроводниковой электроники благодаря прежде всего ценным фото- и пьезоэлектрическим свойствам. Особенность этой группы полупроводников – значительно большее, чем в случае кремния и германия, и даже соединений $A^{III}B^V$, влияние технологии на основные свойства. Причина состоит в том, что компоненты халькогенидов могут обладать резко различающимися физико-химическими свойствами, прежде всего упругостями пара при повышенных температурах. Одной из характерных особенностей соединений $A^{II}B^{VI}$ и других халькогенидов является изменение их удельного сопротивления в ши-

роких пределах путем простейшей термообработки в парах одного из собственных компонентов.

Сульфиды и многие селениды являются широкозонными полупроводниками. Выращивание монокристаллов или эпитаксиальных структур сульфидов и селенидов из-за высокой температуры плавления и упругости паров компонентов относится к наукоемким, энергоемким и трудно управляемым процессам. Поэтому монокристаллы $A^{II}B^{VI}$ выпускаются в очень ограниченных объемах и только для разработки перспективных приборов. Наиболее массовой областью применения соединений $A^{II}B^{VI}$ являются люминесцентные покрытия и экраны. Высокой яркостью обладают цинк-сульфидные люминофоры, свечение которых под действием переменного электрического поля или электронного луча активируется примесями Cu, Cl, Al, Eu, Mn.

Основные параметры полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{VI}$ приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 — Основные свойства соединений группы $A^{II}B^{VI}$

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ C$	$\Delta E_g, эВ$	$\mu_{n}, м^2/В\cdot c$	$\mu_{p}, м^2/В\cdot c$
ZnS	1020	3,74	0,014	0,0005
CdS	1750	2,53	0,034	0,011
HgS	1480	1,78	0,07	
ZnSe	1520	2,73	0,026	0,0015
CdSe	1264	1,85	0,072	0,0075
HgSe	790	0,12	2,0	
ZnTe	1239	2,23	0,053	0,003
CdTe	1041	1,51	0,12	0,006
HgTe	670	0,08	2,5	0,02

Благодаря чувствительности к видимому свету соединения $A^{II}B^{VI}$ применяются в качестве материалов тонкопленочных солнечных элементов. Толстый слой CdS (~20 мкм) осаждается на подложку, предварительно покрытую гальванически наращенным тонким слоем меди. Реакция между нею и CdS приводит к образованию Cu_2S , который вытесняется на поверхность зерен и пленки. По существу такой элемент представляет собой гетеропереход $p-Cu_2S - n-CdS$, при освещении которого на электродах возникает напряжение 0,4 – 0,6 В и может быть снят фототок плотностью 10 – 15 мА/см². Поскольку требования к полупроводникам для солнечных элементов невысоки (подвижность носителей должна быть больше 1 см²/В·с), допустима высокая плотность дефектов; поиск дешевых и эффективных материалов для них продолжается.

К числу наиболее распространенных оптоэлектронных приборов относятся фоторезисторы, изготовленные преимущественно на базе полупроводников $A^{II}B^{VI} - CdS, CdSe, CdHgTe$ – и $A^{IV}B^{VI} - PbS, PbSnTe$.

Фоторезистор – простой по конструкции прибор, представляющий собой пластину или пленку полупроводника с металлическими контактами. Его основные характеристики: отношение темнового сопротивления к световому,

квантовая эффективность или усиление, время фотоотклика, обнаружительная способность, чувствительность. Наилучшим сочетанием свойств по отношению к видимому свету обладают поликристаллические пленки CdS и CdSe, но особенно CdS_xSe_{1-x} . Их спектральная чувствительность почти идеально совпадает со спектром солнечного излучения, захватывая даже ближнюю ИК-область.

Узкозонные селениды и теллуриды имеют очень высокую подвижность электронов, а значит, большие значения постоянной Холла и магнетосопротивления. Их высокая чувствительность к магнитному полю позволяет использовать эти материалы в качестве датчиков Холла – приборов для измерения напряженности постоянных и переменных магнитных полей, ваттметров, генераторов электрических колебаний. Благодаря прямозонной структуре соединения $A^{II}B^{VI}$ применяются и в квантовой электронике. Инжекционные лазеры ИК-диапазона можно изготовить только на соединениях, обладающих обоими типами проводимости, т.е. на PbS, PbSn, Te. Однако и униполярные сульфиды и селениды также пригодны для лазеров, но с иным типом возбуждения – электронным.

Одно из наиболее важных применений лазеров в радиоэлектронике основано на модуляции и демодуляции когерентного излучения передаваемым сигналом. Наибольшее распространение получила амплитудная модуляция, поскольку все известные современные фотоприемники не реагируют на другие ее виды. Для внешней (вне объема лазерного кристалла) модуляции необходимы высокоэффективные и быстродействующие модуляторы. Классическим электрооптическим кристаллом, в котором показатель преломления изменяется пропорционально напряженности внешнего электрического поля, является дигидрофосфат калия и другие сегнетоэлектрики.

Халькогениды кадмия (сульфид, селенид, теллурид) являются кристаллофосфорами и применяются в разнообразных электролюминесцентных устройствах. Монокристаллы CdS, как правило, имеют электронную электропроводность, обусловленную отклонением от стехиометрического состава (недостаток серы). Подвижность электронов при комнатной температуре порядка $0,024 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, поэтому сульфид кадмия нашел широкое техническое применение при изготовлении фоторезисторов, фотоэлементов, электролюминесцентных устройств, дозиметров ультрафиолетовых, рентгеновских и гамма-лучей, счетчиков частиц и др.

Монокристаллы CdTe получают как с электронной, так и с дырочной электропроводностью. Электронную электропроводность обеспечивают внедренные в междоузлия решетки атомы кадмия, дырочную – вакансии кадмия. Концентрация свободных носителей заряда может изменяться в пределах $10^{20} - 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Наиболее чистый CdTe обладает высокой подвижностью электронов, которая при комнатной температуре может достигать $5,7 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Этот материал используется для изготовления таких приборов, как дозиметры и счетчики квантов гамма-излучения, инжекционные лазеры, светодиоды, солнечные батареи и генераторы Ганна.

Халькогениды цинка (сульфид, селенид и теллурид цинка) обладают большой шириной запрещенной зоны, которая соответственно равна 3,6; 2,7; 2,2 эВ. Монокристаллы ZnS, выращенные методом сублимации в атмосфере сероводорода, имеют большое удельное сопротивление $10^6 - 10^8$ Ом·м (можно получить кристаллы с ρ до 10^{12} Ом·м). Нелегированные монокристаллы ZnS имеют концентрацию электронов $6,9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ с подвижностью примерно $0,07 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. При легировании их селеном наблюдается дырочная электропроводность, а после обработки в расплавленном цинке – электронная. Халькогениды цинка в основном применяют в качестве кристаллофосфоров в электролюминесцентных приборах.

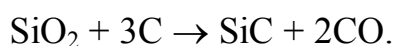
Халькогениды свинца (сульфид, селенид и теллурид) в естественном состоянии встречаются в виде минералов галенита, клаусталита и алтаита. Монокристаллы PbS, PbSe, PbTe получают путем осаждения из газовой фазы, методом Бриджмена – Стокбаргера, методом Чохральского или методом медленного охлаждения расплава с использованием естественного градиента температуры печи. При отклонении от стехиометрического состава образцы халькогенидов свинца обладают электронной электропроводностью за счет избытка свинца, или дырочной электропроводностью за счет избытка элемента VI группы. Замена атомов свинца одновалентными металлами Na, Ag и Cu приводит к введению акцепторной примеси. Замещение атома элемента VI группы галогеном VII группы также эквивалентно введению донора. Эти материалы являются узкозонными материалами и используются для изготовления фоторезисторов в инфракрасной технике, инфракрасных лазеров, тензометров и термогенераторов, работающих в интервале температур от комнатной до 600°C .

3.5 Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{IV}$

Карбид кремния является единственным бинарным соединением, образованным полупроводниковыми элементами 4 группы, и представляет собой соединение кремния и углерода – SiC_x ($x \sim 1$). Карбид кремния стехиометрического состава содержит 70,045 % Si и 29,955 % C (по массе). В природе этот материал встречается крайне редко и в ограниченных количествах.

По типу химической связи карбид кремния относится к ковалентным кристаллам. Доля ионной связи, обусловленная некоторым различием в электроотрицательностях атомов кремния и углерода, не превышает 10 – 12 %. Следствием сильных химических связей между атомами кремния и углерода является высокая химическая и температурная стабильность SiC, а также высокая твердость.

Технический карбид кремния получают в электрических печах при восстановлении двуокси кремния (кварцевого песка) углеродом:



Процесс кристаллизации проводят в атмосфере аргона при температуре 2400 – 2600 °С. До температуры 2000 °С образуется кубическая β -модификация SiC (постоянная решетки $a_0 \sim 4,358 \text{ \AA}$), при более высокой температуре – гексагональные α -модификации (межатомные расстояния Si – почти такие же). При температуре свыше 2600-2700 °С карбид кремния возгоняется. Чистый карбид кремния стехиометрического состава бесцветен. Кристаллы SiC полупроводниковой чистоты получают методом возгонки в печах с графитовыми нагревателями и экранами и имеют следующие параметры:

ширина запрещенной зоны – 2,39 эВ;

подвижность электронов – 0,1 м²/В·с;

подвижность дырок – 0,006 м²/В·с.

Карбид кремния является одним из наиболее твердых веществ, устойчив против окисления до температур свыше 1400 °С. При комнатной температуре карбид кремния не взаимодействует с кислотами. При нагревании он растворяется в расплавах щелочей, а также реагирует с H₃PO₄ и смесью (HNO₃+HF).

Электропроводность кристаллов SiC при нормальной температуре примесная. Тип проводимости и окраска кристаллов зависят от инородных примесей или определяются избытком атомов кремния или углерода над стехиометрическим составом. Чистый карбид кремния стехиометрического состава бесцветен. Избыток кремния приводит к электронной электропроводности, а избыток углерода – к дырочной. Собственная электропроводность карбида кремния наблюдается начиная с температуры примерно 1400 °С.

Карбид кремния обладает способностью к люминесценции в видимой области спектра. Эта особенность используется при создании светодиодов, т.е. источников излучения, работающих на принципе инжекционной электролюминесценции. Представляет практический интерес применение карбида кремния для изготовления мощных выпрямительных диодов, высокотемпературных тензорезисторов, счетчиков частиц высокой энергии, которые способны работать в химически агрессивных средах. Порошкообразный карбид кремния применяют в производстве различных типов низковольтных варисторов для автоматики, ПЭВМ, в электроприборостроении, для нагревателей высокотемпературных печей, волноводных поглотителей. Из монокристаллов изготавливают выпрямители на рабочие температуры до 500 °С.

Оксидные полупроводники. Полупроводниковыми свойствами обладают ряд оксидов металлов. Наибольшее практическое применение получила закись меди, используемая для изготовления медно-оксидных выпрямителей. Ширина запрещенной зоны в CuO₂ около 1,9 эВ. Избыток кислорода создает дырочную электропроводность. Полупроводниковые свойства обнаруживаются также в оксидах ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO₂, CoO₃, MgO, Mn₂O₃, CuO, Ni₂O₃ и др. На основе TiO₂ изготавливают терморезисторы.

Практическое применение получили смеси оксидов, на основе которых изготавливают полупроводниковые терморезисторы (термисторы) с отрицатель-

ным термическим коэффициентом сопротивления, а также варисторы, сопротивление которых сильно зависит от приложенного напряжения.

На основе полупроводниковых материалов изготавливаются различные приборы, работа которых основана на использовании их основного свойства – зависимости электропроводности от температуры, – термисторы; от электрического поля – варисторы; от электромагнитного излучения – фоторезисторы; от механических нагрузок – тензорезисторы. Возможность создания в одном полупроводниковом материале двух и более областей с разной электропроводностью позволяет получать *p-n*-переход, обладающий выпрямляющими свойствами. Они используются для изготовления маломощных и мощных выпрямителей. Система переходов позволяет изготавливать транзисторы и на их основе усилители и генераторы, а также интегральные схемы различного назначения.

3.6 Органические полупроводники

Термин органические полупроводники используется для описания органических материалов, обладающих проводимостью. Электронная проводимость таких материалов находится между проводимостью металлов и изоляторов и составляет от 10^{-9} до $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Известные органические полупроводники делятся на две группы: полициклические соединения с молекулярным весом менее 1000 и гетероциклические полимеры с молекулярным весом более 1000. Полимеры позволяют формировать пленки на большой площади. Однако из-за плохой растворимости в органических растворителях они теряют свою функциональность. Преимуществом материалов с малым размером молекул является возможность управления переносом носителей посредством видоизменения их параметров. Например, способность таких молекул формировать хорошо организованные поликристаллические пленки позволяет увеличить подвижность носителей в сравнении с полимерными полупроводниками.

Маленькие органические молекулы можно разделить на линейные (пентацен), двумерные соединения со сшитыми кольцами (производные нафталина и фталоцианинов) и гетероциклические олигомеры. Представителями гетероциклических олигомеров являются производные тиофена с *p*-типом проводимости.

Органические материалы и молекулы были предложены в качестве альтернативы традиционным неорганическим полупроводникам для опто-, микро- и нанoeлектронных применений. Особое значение органические полупроводники приобрели в связи с таким новым направлением, как молекулярная электроника. Материалы, используемые с этой целью: тиофены, порфирины и полифениловые органические материалы.

Исследования в нанoeлектронике ведутся по следующим направлениям:

- структурные и оптические свойства;
- возбужденные состояния в молекулярных кристаллах;
- туннельные токи и перенос.

Органические полупроводники находят применение при изготовлении светоизлучательных диодов; органических фотовольтаических элементов с высокой эффективностью преобразования солнечного излучения; при изготовлении прозрачных тонкопленочных транзисторов для создания недорогих переносных компьютеров и дисплеев с использованием гибких материалов.

В технологии производства светоизлучательных диодов находят применение так называемые сопряженные полимеры. В их молекулах атомы углерода образуют между собой двойные или тройные связи. Каждый атом выбирает партнера-фаворита, чтобы отдавать ему два электрона вместо обычного одного. «Лишний» электрон делится еще с одним соседом-атомом. В результате перекрытия *p*-орбиталей появляются «свободные» электроны и, как следствие, становится возможным протекание электрического тока вдоль молекулярных цепей. Возникают энергетические зоны валентности и проводимости, разделенные запретной зоной. Так, полимеры приобретают свойства полупроводников. Эти материалы обладают теми же свойствами, что и неорганические полупроводники, т. е. способны образовывать *p-n*-переход и, что особенно важно, при определенных условиях излучать свет. Это позволило создать комбинированные по принципу действия устройства – излучающие диоды.

Органическими фотовольтаическими приборами являются также наноструктурированные тонкие пленки, состоящие из слоев полупроводящих органических материалов (полимеры или олигомеры), которые поглощают фотоны из солнечного спектра. Эти приборы позволяют существенно повысить эффективность преобразования солнечной энергии. В настоящее время несколько исследовательских групп осуществляют разработку фотовольтаических приборов, состоящих из светопоглощающих полимеров в контакте с полупроводниковыми нанокристаллами, фуллеренами или наноструктурированными металлами. Наноматериалы оказывают влияние на электрооптические свойства проводящего полимера, усиливая поглощение фотонов в красной и ИК-областях спектра.

Еще одним направлением является использование органических полупроводников на основе пентацена для изготовления прозрачных тонкопленочных транзисторов. Подобные транзисторы могут найти применение в создании прозрачных, гибких и легких электронных устройств, в частности, недорогих переносных компьютеров и дисплеев с использованием гибких материалов. Японские ученые предложили новый материал для создания таких гибких электронных устройств. Это аморфный полупроводник *a*-IGZO (In-Ga-Zn-O), обладающий рядом преимуществ по сравнению с используемыми материалами. Для аморфного IGZO подвижность носителей может быть более чем на порядок выше, чем для аморфного гидрогенизированного кремния. Отличие это связано с различием механизма проводимости: в то время как для аморфного кремния характерна прыжковая проводимость (электроны «перепрыгивают» из одного локализованного состояния в другое), для аморфного IGZO происходит перенос носителей заряда по делокализованным состояниям (в этом отношении он скорее напоминает обычные кристаллические полупроводники). Другим не-

маловажным отличием аморфного IGZO от аморфного кремния является различие ширины запрещенной зоны. В то время как кремний поглощает излучение видимого диапазона, IGZO имеет существенно большую ширину запрещенной зоны и поэтому прозрачен в видимом диапазоне, что позволяет использовать его при изготовлении прозрачных электронных устройств.

3.7 Тонкопленочные полупроводники

Физические свойства тонких пленок (ТП) могут существенно отличаться от соответствующих свойств массивных материалов. Это связано с размерными эффектами, влиянием поверхности ТП и подложки, иной, нежели у массивных материалов, структурой. Важным является такой параметр, как шероховатость поверхности, поскольку от нее зависит коэффициент зеркальности отражения электронов поверхностью, определяющий проводимость и другие кинетические характеристики тонких пленок. Размеры структурных дефектов в ТП могут быть сравнимы с их толщиной и поэтому существенно влиять на их свойства. В ТП возможны механизмы прохождения тока, отсутствующие в массивных образцах, например туннелирование электронов в островковых пленках. Отношение площади поверхности к объему у ТП намного больше, чем у массивных тел. В результате поверхностная энергия ТП оказывается сравнимой с полной свободной энергией. Это проявляется в изменении по сравнению с массивными материалами равновесной концентрации вакансий и термодинамических характеристик и в конечном счете сказывается на механических, тепловых и других свойствах ТП.

Основными электрическими характеристиками ТП являются поверхностное сопротивление R_s и температурный коэффициент сопротивления (ТКС). R_s связано с эффективным удельным сопротивлением материала ρ следующим соотношением:

$$R_s = \rho/d,$$

где d – толщина пленки, R_s измеряется в Ом/кв. У полупроводниковых пленок, толщина которых сравнима с диффузионной длиной или дебаевским радиусом экранирования, проводимость и другие электрические характеристики могут меняться из-за пространственного перераспределения носителей тока.

ТП кремния были получены в монокристаллической, поликристаллической и аморфной форме (a -Si, a -Si:H). Под эпитаксиальной ТП обычно понимают монокристаллический слой, выращенный на монокристаллической подложке, с которой он имеет определенное кристаллографическое соответствие. Тонкие эпитаксиальные пленки Si широко применяются при изготовлении приборов из кремния в виде электрически активных слоев на подложках. Эпитаксиальные p - n -переходы по своим характеристикам обычно превосходят диффузионные p - n -переходы.

Поликристаллические полупроводящие пленки являются основным элементом, от которого зависит работа тонкопленочного транзистора. Для создания этого прибора наиболее широко используются CdS, CdSe, Te, PbS. Пленки CdS (толщиной около 4000 Å) получают вакуумным осаждением от источника с омическим нагревом со скоростью порядка 5000 Å/мин на нагреваемую подложку (150 – 200 °С). Значение температуры подложки и скорости осаждения очень важны для получения определенных электрических и структурных свойств пленки. Например, лишь небольшое изменение температуры подложки может привести к изменению удельного сопротивления от 0,1 Ом·см до 10⁸ Ом·см. При увеличении температуры подложки и уменьшении скорости осаждения получают пленки с высоким удельным сопротивлением. Подвижности носителей заряда для пленок CdS оказываются довольно низкими, порядка 5 см²/В·с. Было установлено, что эти пленки состоят из небольших кристаллитов (порядка 1 мкм) с преимущественной ориентацией, перпендикулярной подложке.

Вместо пленок CdS можно использовать пленки CdSe. Для этого материала характерна лучшая воспроизводимость свойств. При этом высококачественные приборы можно получить при осаждении пленки на холодную подложку, что очень важно при осаждении слоев через маску. Получены пленки толщиной 1500 – 2000 Å. При этом подвижность носителей заряда в них составляет 4 – 25 см²/В·с.

Пленки Te обладают тем преимуществом, что они могут использоваться при изготовлении приборов *p*-типа. Осаждение осуществляют в вакууме из *W*-образной лодочки. Существенным отличием процесса изготовления устройств на основе пленок теллура является использование чрезвычайно тонких пленок толщиной 150–400 Å. При использовании пленок PbS можно получать пленки *n*- и *p*-типа. Кроме того, пленку *n*-типа из PbS в ТПТ можно превращать в пленку *p*-типа путем подачи на затвор высокого отрицательного напряжения.

Все более широкое применение находят эпитаксиальные тонкие пленки со сверхрешеткой. Методом эпитаксиального выращивания из молекулярных пучков можно получать сверхтонкие эпитаксиальные наноструктуры. В таких многослойных структурах, состоящих из чередующихся эпитаксиальных слоев GaAs, Ga_{1-x}Al_xAs, обнаруживаются необычные явления переноса электронов и необычные оптические явления, обусловленные квантово-механическими эффектами. В сверхрешетке из периодических гетеропереходов возникает одномерная периодическая последовательность потенциальных ям. Ширина разрешенных энергетических зон в ямах определяется шириной ямы или барьера. С увеличением ширины барьера разрешенные зоны сужаются, стремясь к дискретным энергетическим уровням для квантовых состояний в прямоугольной потенциальной яме. Период сверхрешетки (50 – 100 Å) велик по сравнению с постоянной кристаллической решетки. Если энергия падающих электронов совпадает с дискретными уровнями энергии потенциальных ям, то электроны

могут туннелировать через барьер за счет резонанса. С туннелированием связано отрицательное дифференциальное сопротивление. Такой эффект был предсказан на основе квантово-механических расчетов, а теперь его удалось получить в искусственных нанопленочных системах со сверхрешеткой.

4 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1 Природа магнетизма и основные свойства магнитных материалов

Рассматривая природу магнетизма, целесообразно привести некоторые данные о магнитном поле Земли. Магнитное поле Земли (МПЗ) имеет постоянную составляющую (основное поле порядка 99 %) и переменную (около 1 %). Основное МПЗ по форме близко к полю диполя. Величина магнитного момента диполя в настоящее время составляет $8,3 \cdot 10^{22}$ А·м². Средняя величина магнитной индукции вблизи земной поверхности равна $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Тл.

Магнетизм – это особая форма взаимодействия электрических токов и магнитов (тел с магнитным моментом) между собой и токов с магнитами. Магнитное поле представляет собой наряду с электрическим полем одно из проявлений электромагнитной формы движения материи. Между магнитным и электрическим полями нет полной симметрии. Источниками электрического поля являются заряды, но аналогичных магнитных зарядов пока не наблюдали в природе. Источник магнитного поля – движущийся электрический заряд, т.е. электрический ток. В атомных масштабах для электронов и нуклонов (протонов и нейтронов) имеются два типа микроскопических токов – орбитальные, связанные с переносом центра тяжести этих частиц в атоме, и спиновые, связанные с их внутренним движением (вокруг собственной оси).

Количественной характеристикой магнетизма частиц является их *орбитальный и спиновый магнитный моменты*. Поскольку все микроструктурные элементы веществ – электроны, протоны, нейтроны – обладают магнитными моментами, то и любые их комбинации – атомные ядра и электронные оболочки, а также и комбинации их комбинаций, т. е. атомы, молекулы и макроскопические тела, могут в принципе быть источниками магнетизма. Таким образом, по существу все вещества обладают магнитными свойствами.

4.1.1 Основные типы магнитного состояния вещества

Магнетик – вещество, основным свойством которого является способность намагничиваться.

Все вещества в природе являются *магнетиками*, т. е. обладают определенными магнитными свойствами и определенным образом взаимодействуют с внешним магнитным полем. Магнитные свойства всех веществ обусловлены магнитными свойствами атомов.

Изучение магнитных свойств микрочастиц показывает, что в основном **магнитные свойства атома определяются магнитными свойствами электронов**. Магнетизм других частиц относительно мал. Магнитный момент электрона возникает вследствие движения электрона по орбите (*орбитальный момент*) и наличия у него спина (*спиновый момент*). Геометрическая сумма орбитального и спинового моментов представляет собой результирующий момент атома. Следует подчеркнуть, что на полностью заполненных электронами орбитах спиновый и орбитальный моменты скомпенсированы и, таким образом, магнитный момент атома определяется *только электронами на не полностью заполненных внутренних орбиталях*. В многоэлектронных атомах сложение орбитальных и спиновых магнитных моментов производится по законам пространственного квантования.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что магнетизм атома порождается тремя причинами:

1. Наличием у электрона спинового магнитного момента, который связан с соответствующим механическим моментом электрона.

2. Орбитальным движением электронов в атоме, создающим орбитальный магнитный момент, или в соответствии с современным представлением о строении атома наличием магнитного момента пространственного движения электронного облака вокруг ядра.

3. Магнитным моментом атомного ядра, который создается спиновыми моментами протонов и нейтронов.

Орбитальные и спиновые магнитные моменты отдельных электронов складываются в орбитальные спиновые моменты атомов. Единица измерения атомных магнитных моментов – магнетон Бора μ_B :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}, \quad (4.1)$$

где $\hbar = h / 2\pi$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона.

Количественно взаимодействие между атомными носителями магнетизма характеризуют величиной энергии этого взаимодействия, рассчитанной на отдельную пару частиц – носителей магнитного момента. Мерой электрического взаимодействия служит электростатическая энергия двух электронов, находящихся на атомном расстоянии a ($a=10^{-8}$ см) – $e^2/a=2,57 \times 10^{-11}$ эрг. Мерой магнитного взаимодействия служит энергия связи двух микрочастиц, обладающих магнитными моментами μ_B и находящимися на расстоянии a , т.е. $\mu_B^2/a^3 = 10^{-15}$ эрг. То есть $E_{эл}$ превосходит $E_{магн}$ на три-четыре порядка.

Макроскопическое описание магнитных свойств вещества обычно проводится в рамках теории электромагнитного поля (уравнения Максвелла), термодинамики и статистической физики. Одной из основных макроскопических ха-

характеристик магнетика является **вектор намагниченности M (суммарный магнитный момент единицы объема магнетика)**. Вектор M – функция напряженности магнитного поля H . Графически зависимость $M(H)$ изображается *кривой намагничивания*, имеющей различный вид у различных магнетиков. В ряде веществ между M и H существует линейная зависимость: $M = k_M H$, где k_M – магнитная восприимчивость единицы объема вещества.

В соответствии со значением k_M и характером ее зависимости от температуры и H различают следующие типы магнитного состояния вещества: *диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм (нескомпенсированный антиферромагнетизм)*. Вещества, в которых проявляются эти явления, соответственно называют: *диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики*.

У диамагнетиков $k_M \approx -10^{-5}$ и в большинстве случаев не зависит от температуры и напряженности поля. (Внешне диамагнетики отличаются тем, что выталкиваются из неоднородного магнитного поля.)

У парамагнетиков при комнатной температуре $k_M \approx 10^{-2} - 10^{-5}$. Для большинства парамагнетиков k_M сильно зависит от температуры, подчиняясь закону Кюри или закону Кюри–Вейса. От напряженности поля при обычных температурах k_M зависит слабо, но при температурах, близких к 0 К, парамагнетики можно привести в состояние магнитного насыщения.

Ферромагнетики обладают большими положительными значениями k_M (до сотен тысяч и миллионов) и сложной нелинейной зависимостью k_M от температуры и внешнего поля, т. е. *характерной особенностью ферромагнетиков является способность сильно намагничиваться при обычных температурах в слабых полях*. Вторая их особенность состоит в том, что выше определенной температуры, называемой **точкой Кюри T_K** , ферромагнитное состояние переходит в парамагнитное.

У *антиферромагнетиков* $k_M \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ и отличается специфичной температурной зависимостью. По мере повышения температуры, начиная от 0 К, k_M растет, достигает максимума при температуре, называемой **точкой Нееля T_N** , и далее начинает падать, подчиняясь на этом участке закону Кюри – Вейса.

Свойства *ферримагнетиков* во многом подобны свойствам ферромагнетиков, однако они обладают и рядом особенностей.

Диамагнетики – это вещества, которые намагничиваются во внешнем магнитном поле в направлении, противоположном направлению внешнего поля. В отсутствие поля диамагнетик немагнитен. Диамагнетизм проявляется в веществах, в которых орбитальные и спиновые моменты атомов полностью скомпенсированы, т.е. не обладают постоянным магнитным моментом. Магнитные моменты электронов в таких атомах в отсутствие магнитного поля также взаимно скомпенсированы. Это имеет место в атомах, ионах и молекулах с целиком заполненными электронными оболочками. К ним относятся водород, инертные газы, некоторые цветные и благородные металлы.

Парамагнетики – это вещества, которые намагничиваются во внешнем магнитном поле по направлению внешнего поля. Атомы парамагнетиков обладают собственным магнитным моментом, но их ориентация произвольна. Поэтому в отсутствие внешнего поля векторы магнитных моментов разориентированы, и суммарный магнитный момент равен нулю. Под действием внешнего магнитного поля возникает преимущественная ориентация магнитных моментов вдоль него. Однако так как k_M очень мала и сильно зависит от температуры, парамагнетик немагнитен. К веществам данного класса относятся щелочные, щелочноземельные и некоторые переходные металлы.

Ферромагнетики – это вещества, в которых ниже определенной температуры (точка Кюри) устанавливается ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов или ионов (в неметаллических кристаллах) или магнитных моментов коллективизированных электронов (в металлических кристаллах), т. е. даже в отсутствие внешнего поля существует ферромагнитный атомный порядок. Ему соответствует параллельное расположение спиновых моментов, и вещество обладает самопроизвольной (или спонтанной) намагниченностью. К «классическим» ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт, их соединения и сплавы.

Феррометаллы относятся к переходным элементам, у которых нарушен нормальный порядок заполнения электронных оболочек, в результате чего атомы имеют внутренние незаполненные (недостроенные) оболочки. Наличие незаполненных оболочек приводит к тому, что атомы этих элементов обладают нескомпенсированным магнитным моментом.

В ферромагнетиках группы железа орбитальный момент в значительной степени «заморожен» электрическим полем кристаллической решетки и основную роль в создании магнитного момента атома играет спиновый магнитный момент (спин). Спин равен магнетону Бора $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. В первом приближении магнитный момент атома элементов группы железа определяется алгебраической суммой спинов электронов незаполненной оболочки.

Для объяснения свойств ферромагнетиков (в первую очередь легкости намагничивания и наличия точки Кюри) приведем основные положения теории магнетизма.

1. Для ферромагнетиков даже в отсутствие магнитного поля энергетически выгодным является параллельное расположение спинов соседних атомов. Такое состояние называют **атомным ферромагнитным порядком**. Следовательно, даже в отсутствие внешнего магнитного поля ферромагнетик находится в состоянии спонтанного (самопроизвольного) намагничивания, которому соответствует намагниченность технического насыщения M_S . Эта намагниченность зависит от температуры, возрастая по мере ее уменьшения и достигая истинной намагниченности насыщения M_0 при температуре 0 К. При температуре $T > T_K$ ферромагнитный атомный порядок разрушается и, как уже отмечалось, вещество переходит в парамагнитное состояние. Ферромагнетизм присущ тем элементам, в которых имеются внутренние незаполненные слои и отношение диаметра

атома в кристаллической решетке к диаметру незаполненного слоя больше 1,5 (т.е. интеграл обменного взаимодействия положителен).

Для возникновения атомного магнитного порядка тепловой энергии разупорядочения должна противодействовать энергия упорядочения. Вейс предполагал, что эта энергия имеет магнитную природу. Однако расчеты и опыты показали, что доля магнитной энергии в образовании спонтанного намагничивания составляет всего около 0,1 % от требуемой. Природу этой энергии установили на основе квантово-механических представлений. Причиной образования атомного ферромагнитного порядка является наличие в последних электростатической энергии взаимодействия между микрочастицами, не имеющей аналога в классической физике. Эта энергия получила название обменной энергии A . Состоянию с $A > 0$ (и достаточно большому по величине) соответствует параллельное расположение спинов, а состоянию $A < 0$ – антипараллельное. Наилучшим образом условию $A \gg 0$ удовлетворяют Fe, Ni, Co и Gd.

2. Существование в ферромагнетиках **доменной структуры**. Предположение об этом возникло в связи с необходимостью объяснения того факта, что без предварительного намагничивания результирующий магнитный момент равен нулю. А это противоречит наличию спонтанного намагничивания. Однако такое противоречие можно устранить, если предположить, что весь объем ферромагнетика самопроизвольно разбивается на большое число локальных областей – доменов, каждый из которых находится в состоянии технического насыщения $M = M_s$, и направления магнитных моментов всех доменов равновероятны. Существование доменов было подтверждено экспериментально. Линейные размеры домена составляют от тысячных до десятых долей миллиметра (0,1 мм по ширине в двух направлениях и 1 – 10 мм по длине), магнитный момент его около 10^{15} магнитного момента отдельного атома. Домены разделены между собой *границными стенками (стенками Блоха)*, в которых происходит постепенное изменение направления вектора намагниченности одного домена по отношению к направлению вектора намагниченности соседнего домена. Толщина стенок $10^{-3} - 10^{-6}$ мм. В принципе домен можно рассматривать как магнитный диполь (аналогичный электрическому диполю), а доменную структуру – как набор магнитных диполей.

3. Нелинейная зависимость магнитной проницаемости и магнитной восприимчивости ферромагнетиков от H и температуры, и магнитный гистерезис, т. е. отставание намагниченности от внешнего поля.

Антиферромагнетики характеризуются наличием антиферромагнитного атомного порядка, когда магнитные моменты соседних атомов ориентированы антипараллельно и скомпенсированы так, что при $H = 0$ результирующий магнитный момент равен нулю. Под действием внешнего поля магнитные моменты атомов устанавливаются по его направлению. Поэтому магнитная восприимчивость велика и зависит от температуры.

Ферримагнетизм – это магнитоупорядоченное состояние вещества, в котором магнитные моменты атомных носителей магнетизма образуют несколько

магнитных подрешеток с магнитными моментами, направленными навстречу друг другу. Отличная от нуля векторная сумма намагниченностей подрешеток определяет самопроизвольную намагниченность.

Ферримагнетик – это нескомпенсированный антиферромагнетик, который характеризуется ферримагнитным атомным порядком. Это означает, что магнитные моменты атомов антипараллельны и нескомпенсированы. Для таких веществ магнитная восприимчивость велика и зависит от температуры, причем при некоторой температуре T_N , называемой температурой Нееля, наступает компенсация встречных магнитных моментов и вещество теряет магнитные свойства. Точка Кюри для некоторых ферримагнетиков может совпадать с точкой Нееля, а может быть и несколько выше.

Природа ферримагнетизма была впервые изучена на ферритах – первой группе ферримагнетиков, получивших широкое практическое применение. Под ферримагнетиками понимают соединения окиси железа с оксидом металлов, например, $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me^{++} – двухвалентный металл. Ферримагнетики обладают атомным антиферромагнитным порядком, при котором энергетически выгодно в отсутствие внешнего поля антипараллельное расположение спинов соседних атомов или ионов. При этом для ферримагнетиков суммарный магнитный момент не равен нулю, а для антиферромагнетиков – равен. Поэтому иногда ферримагнетики называют нескомпенсированными антиферромагнетиками (или антиферромагнетики – скомпенсированными ферримагнетиками).

Для ферримагнетиков, как и для ферромагнетиков, характерно наличие доменной структуры. В соответствии с теорией Нееля магнитные свойства ферримагнетиков тесно связаны с их кристаллической структурой. Неель предложил рассматривать кристаллическую решетку этих веществ как систему нескольких (двух и более) *подрешеток*, в каждой из которых магнитные моменты атомов или ионов имеют одинаковое направление. Тогда результирующий момент можно определить, рассчитав сначала магнитные моменты подрешеток, а потом их соответствующим образом сложив.

Ферримагнетизм можно рассматривать как наиболее общий случай магнитного упорядоченного состояния. В ферромагнетике имеется только одна подрешетка. В антиферромагнетике – все подрешетки состоят из одинаковых магнитных ионов и $M = 0$. Магнитные подрешетки ферримагнетиков образованы магнитными моментами ионов элементов с незаполненной (d- или f-) электронной оболочкой, обладающей собственным магнитным моментом. Между ионами различных подрешеток существует отрицательное обменное взаимодействие, стремящееся установить их магнитные моменты антипараллельно.

Одна из схем косвенного обменного взаимодействия: в основном состоянии (а) 2p-оболочка иона кислорода полностью заполнена и, несмотря на перекрытие волновых функций (p-орбиталей O^{2-} и d-орбиталей Fe^{3+}), обменное взаимодействие отсутствует. В возбужденном состоянии (б) один из p-электронов кислорода переходит на 3d-оболочку иона железа. По правилу Хунда, перейти должен тот электрон, спин которого антипараллелен спинам элек-

тронов в наполовину заполненной оболочке иона Fe^{3+} . Оставшийся на 2p-оболочке электрон за счет отрицательного обменного взаимодействия ориентирует спины электронов соседнего иона железа так, как показано на рисунке 4.1. В результате возникает косвенное обменное антиферромагнитное взаимодействие между катионами железа.

При температурах выше точки Кюри для ферромагнетиков и выше точки Нееля для антиферромагнетиков и ферримагнетиков нарушается соответствующий атомный магнитный порядок, и они переходят в парамагнитное состояние.

Диа-, пара- и антиферромагнетики можно объединить в группу слабомагнитных веществ, а ферро- и ферримагнетики - в группу сильномагнитных. Наибольший интерес с точки зрения практического использования представляют сильномагнитные вещества.

4.2 Основные параметры магнитных материалов

Особенностью всех магнитных материалов является их **доменная структура**. При отсутствии внешнего магнитного поля отдельные домены со своим собственным направлением магнитного момента расположены хаотично, их моменты взаимно компенсируются и результирующее внутреннее магнитное поле равно нулю. При помещении магнетика во внешнее магнитное поле происходит его намагничивание, что выражается в изменении его доменной структуры. Изменение доменной структуры может происходить либо за счет вращения магнитных диполей, либо за счет смещения стенок доменов. В реальных магнетиках эти оба процесса происходят одновременно.

Геометрия доменной структуры ферромагнетика, т.е. характер разбиения его на домены, также определяется из условия минимума свободной энергии системы – энтропии. Однодоменное состояние энергетически не выгодно, так как в этом случае на концах ферромагнетика возникают магнитные полюса, создающие внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рисунок 4.1, а).

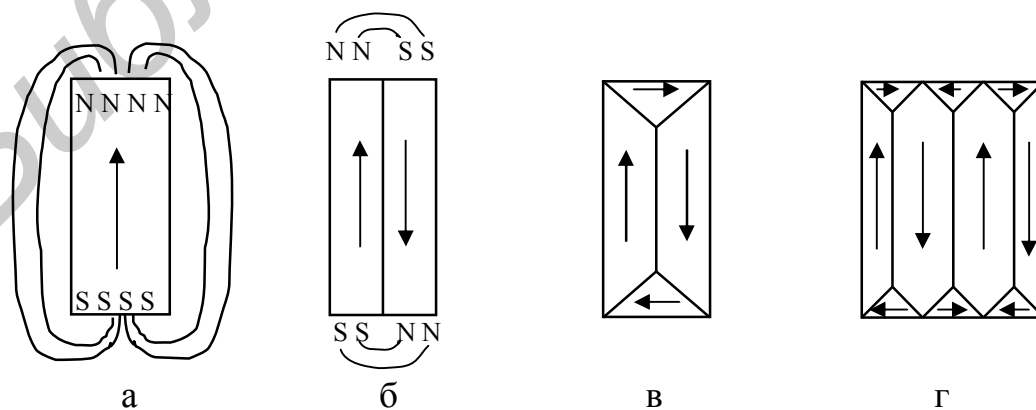
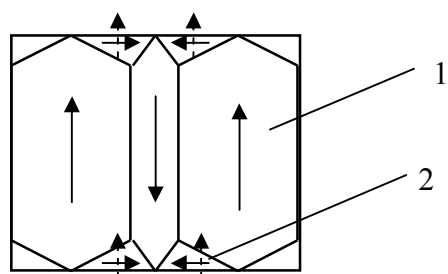


Рисунок 4.1 – Геометрия доменной структуры ферромагнетика: однодоменная структура (а); двухдоменная структура (б); структура с боковыми, замыкающими доменами (в,г)

Однодоменную структуру можно рассматривать как совокупность нескольких магнитов, соприкасающихся одноименными полюсами. Если кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией магнитных моментов, то он обладает существенно меньшей магнитостатической энергией (рисунок 4.1, б). Еще более выгодной является структура с боковыми, замыкающими доменами (рисунок 4.1, в,г). В этом случае магнитный поток замыкается внутри образца, а за его пределами магнитное поле практически равно нулю.

Поместив такой материал в магнитное поле, получим два основных механизма намагничивания (рисунок 4.2):



1 – за счет расширения стенок доменных границ, магнитные моменты которых направлены по полю; 2 – за счет поворота магнитных моментов упругих доменов

Рисунок 4.2 – Основные механизмы намагничивания

Деление на домены ограничивается увеличением энергии доменных границ. Для образования доменной границы необходимо совершить работу против обменных сил, которые стремятся вызвать параллельную ориентацию спиновых моментов и сил магнитной кристаллографической анизотропии.

Для ферромагнетиков характерно наличие гистерезиса. Гистерезис обусловлен необратимостью процессов намагничивания, что приводит к рассеянию энергии и снижению качества тех намагничивающих устройств, где ферромагнитные материалы используются как сердечники. Однако такая необратимость и полезна, так как именно благодаря ей материал остается намагниченным после снятия намагничивающего поля, т.е. ферромагнитный материал становится постоянным магнитом.

Поскольку кристалл не распадается, в такой системе существует некоторое механическое напряжение. Следствием этого является:

1. Необходимость учета механической энергии в энергетическом балансе доменной структуры, что усложняет ситуацию в целом.

2. Взаимодействие стенок доменов со структурными дефектами порождает механические напряжения в кристалле. Если стенки домена смещаются поперек

дислокации, это может ослаблять напряжения, индуцированные дислокацией в одном положении, и увеличивать в некотором другом положении. В зависимости от знака существует сила притяжения или отталкивания. В любом случае дефекты решетки кристалла притягивают или отталкивают стенки домена.

Вообще говоря, и доменная структура, и смещение стенок доменов будут оказывать влияние на внутреннюю структуру материала. Довольно совершенный монокристалл может вести себя магнитно совершенно иначе, чем поликристалл, с множеством дислокаций.

На рисунке 4.3. представлено изображение доменной структуры никеля.

Структура стенок доменов. Свойства стенок доменов, особенно их взаимодействие с дефектами (а также со стенками других доменов) определяют большинство магнитных свойств ферромагнитов. На рисунке 4.4 представлено изображение структуры стенок магнитных доменов. В реальных магнитных материалах всегда будет преобладать тип с минимальной свободной энергией.

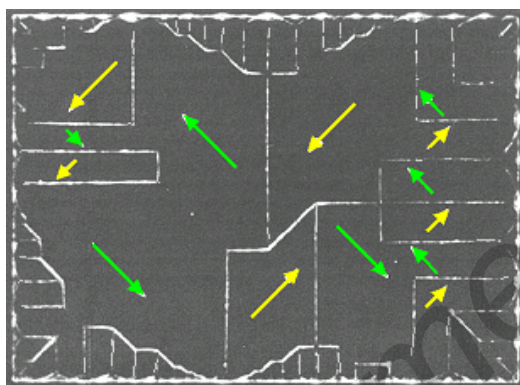


Рисунок 4.3 – Изображение доменной структуры на поверхности монокристаллического Ni

В большинстве объемных материалов обнаруживают стенки Блоха: вектор намагничивания медленно поворачивается подобно закручиванию намагниченной плоскости к одной из сторон стенки Блоха.

В тонких слоях (того же материала) будут доминировать стенки Нееля. Причина состоит в том, что стенки Блоха будут создавать паразитные поля, тогда как стенки Нееля могут включать в материал магнитный поток.

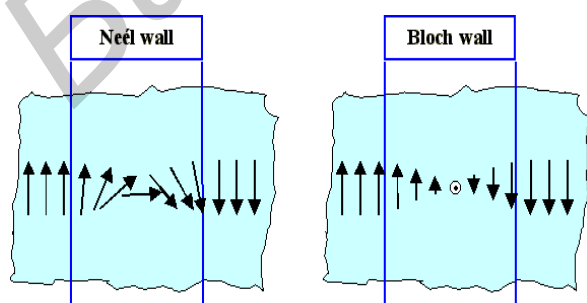


Рисунок 4.4 – Структура стенок магнитных доменов

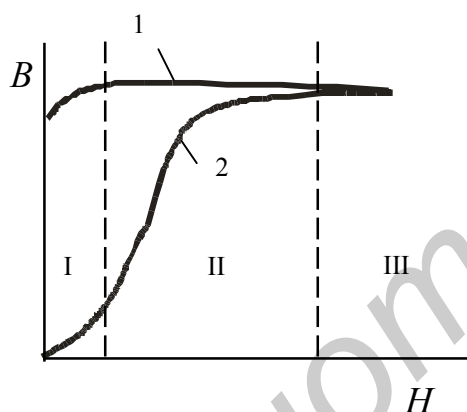
В тонких слоях некоторых магнитных материалов может также наблюдаться специальная доменная структура.

Взаимодействие стенок доменов с магнитными полями, дефектами в кристалле (или структурными свойствами в аморфных магнитных материалах) или со специально созданными структурными несовершенствами (подобных царапинам, локализованному осаждению других материалов и т.д.) может быть фантастически сложным.

4.2.1 Кривые намагничивания и магнитные характеристики

Магнитные свойства ферро- или ферримагнетиков обычно характеризуются зависимостями магнитной индукции B и намагниченности M от напряженности магнитного поля H , а также зависимостями удельных потерь на перемагничивание p от магнитной индукции B и частоты f .

Процесс намагничивания характеризуется зависимостью магнитной индукции B от напряженности внешнего магнитного поля H , рисунок 4.5. Графики зависимостей B от H называют *кривыми намагничивания*.



1 – безгистерезисная; 2 – основная

Рисунок 4.5 – Кривые намагничивания предварительно размагниченного образца

При слабых внешних полях намагничивание происходит за счет ориентации магнитных моментов доменов, имеющих минимальный угол с направлением внешнего поля. Затем происходит смещение границ доменов, у которых направления моментов близки к направлению внешнего поля. При этом их объем увеличивается за уменьшения объема доменов, достаточно сильно отличающихся по направлению их магнитного момента от направления поля. Принято считать, что участок I на кривой намагничивания характеризуется смещением доменных границ, а процесс намагничивания – обратимостью, т.е. при снятии магнитного поля доменная структура возвращается в исходное состояние.

На участке II происходит вращение магнитных моментов доменов, в результате которого все они ориентируются по полю. На такой поворот диполей тратится определенная энергия, которая пропорциональна углу поворота. После снятия внешнего поля домены будут стремиться вернуться в исходное положение, что и происходит, если отклонение диполей было небольшим. При доста-

точно большом отклонении домены могут не вернуться в исходное состояние. Это новое состояние будет характеризовать остаточную намагниченность вещества.

На участке III (насыщения) процесс намагничивания происходит за счет дополнительной ориентации спиновых моментов отдельных электронов вдоль поля.

Магнитная индукция B связана с напряженностью внешнего магнитного поля H соотношением $B = \mu\mu_0 H$, где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, где μ – относительная магнитная проницаемость вещества или просто магнитная проницаемость вещества, характеризующая его способность намагничиваться.

Численное значение магнитной проницаемости можно определить по кривой намагничивания. Различают *начальную* и *максимальную магнитную проницаемости*, которые связаны соотношением

$$\mu_{нач} = \operatorname{tg}\alpha_{нач} = \lim_{H \rightarrow 0} B/\mu_0 H, \quad \mu_{max} = B_{max}/\mu_0 H_{max}. \quad (4.2)$$

Магнитную проницаемость $\mu_{нач}$ при $H \sim 0$ называют начальной, определяя ее величину при очень слабых полях – порядка 0,1 А/м. Наибольшее значение магнитной проницаемости называют максимальной магнитной проницаемостью μ_{max} . При сильных полях в области насыщения магнитная проницаемость μ стремится к единице.

Дифференциальную проницаемость $\mu_{диф}$ определяют как производную от магнитной индукции по напряженности магнитного поля в данной точке основной кривой намагничивания на магнитную постоянную. Ферромагнетики в переменных магнитных полях характеризуют величиной динамической (амплитудной) магнитной проницаемости μ_{\sim} , которая представляет собой отношение амплитудного значения индукции к амплитудному значению напряженности магнитного поля:

$$\mu_{\sim} = \frac{B_{max}}{\mu_0 H_{max}}.$$

С увеличением частоты поля динамическая проницаемость уменьшается из-за инерционности магнитных процессов.

Магнитная проницаемость зависит от напряженности внешнего поля и от температуры. Из рисунка 4.6 видно, что с увеличением *напряженности внешнего поля* увеличивается степень ориентации магнитных диполей, поэтому растет магнитная проницаемость. После того как магнитные моменты всех доменов сориентируются по направлению поля, магнитная проницаемость достигает максимального значения, соответствующего состоянию насыщения, когда магнитная индукция максимальна. При дальнейшем увеличении H магнитная индукция уже не растет (рисунок 4.6), следовательно, магнитная проницаемость уменьшается, поскольку $\mu = B/\mu_0 H$.

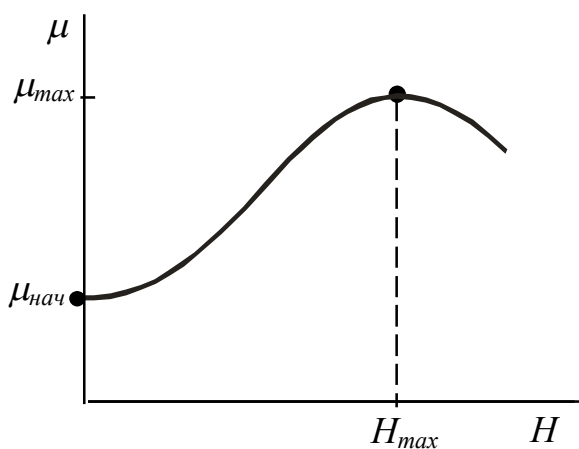


Рисунок 4.6 – Зависимость магнитной проницаемости от напряженности внешнего магнитного поля

4.2.2 Температурная зависимость магнитных свойств

При изменении *температуры* происходит изменение магнитного состояния вещества. Рост температуры усиливает тепловые колебания атомов, которые стремятся разрушить состояние спонтанной намагниченности магнетика. Температура, при которой происходит потеря магнитных свойств, называется **точкой Кюри**. Для железа, кобальта и никеля она равна 769, 1131, 363 °С соответственно.

Как следует из рисунка 4.7, с ростом температуры магнитная проницаемость увеличивается за счет облегчения ориентации магнитных диполей при температурах ниже точки Кюри. В области температуры Кюри тепловое движение столь интенсивно, что разрушает магнитный порядок, поэтому магнитная проницаемость резко падает и становится равной нулю в точке Кюри.

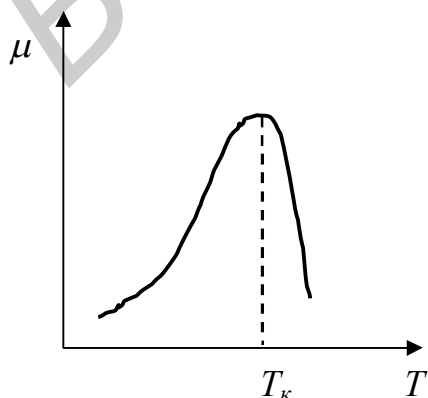


Рисунок 4.7 – Типичная зависимость магнитной проницаемости ферромагнитных материалов от температуры

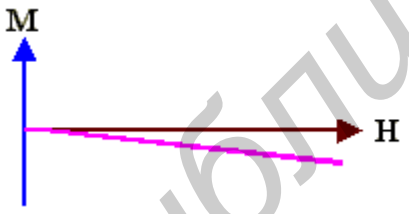


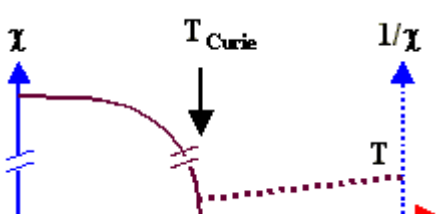
Упорядочение атомных магнитных моментов в конечном итоге представляет собой термодинамический эффект – оно всегда должно конкурировать с некоторой специфической температурной зависимостью.

Сравнительная оценка влияния температуры на магнитные свойства магнитных материалов различного типа представлена в таблице 4.1.

Другой особенностью протекания процесса намагничивания магнетиков является его *отставание* от изменения напряженности внешнего поля. Это явление называется *гистерезисом*. Поэтому в переменном магнитном поле зависимость магнитной индукции от напряженности внешнего магнитного поля представляет собой *петлю гистерезиса* (рисунок 4.8).

Если производить намагничивание ферромагнетика во внешнем магнитном поле, а затем, начиная с какой-либо точки основной кривой намагничивания, уменьшать напряженность магнитного поля, то величина индукции будет также уменьшаться, но не по основной кривой, а более медленно вследствие явления гистерезиса (отставания). При увеличении поля противоположного направления образец может быть размагничен или перемагничен, а при новой перемене направления поля индукция снова может вернуться в исходную точку, характеризующую состояние намагничивания образца, т.е. будет описана кривая, представляющая собой петлю гистерезисного цикла перемагничивания. То есть при циклическом намагничивании кривая намагничивания образует петлю гистерезиса (рисунок 4.8).

Таблица 4.1 – Сравнительная оценка влияния температуры на магнитные свойства магнитных материалов различного типа

Намагничивание, $M = M(H)$	Магнитная восприимчивость, $\chi_{mag} = \chi_{mag}(T)$	Замечания
		<p>Для диамагнетиков восприимчивость является отрицательной и близкой нулю и не наблюдается температурной зависимости</p>
		<p>Для ферромагнетиков восприимчивость велика; намагниченность растет сильно с ростом H. Выше критической температуры T_K наблюдается парамагнитное поведение</p>

При малых значениях напряженности магнитного поля процесс перемагничивания происходит по кривым 1, 2, 3 (на рисунке 4.8), называемым *динамическими петлями гистерезиса*. Петля гистерезиса, полученная при условии насыщения, называется *предельной* (кривая 4). Признаками того, что петля перемагничивания предельная, являются максимальная площадь петли и постоянство индукции $B = B_{max}$ с увеличением напряженности внешнего поля $H > H_{max}$.

Геометрическое место точек вершин динамических петель гистерезиса называется основной кривой намагничивания, которая представляет собой кривую первоначального намагничивания (рисунок 4.5). По основной кривой намагничивания рассчитываются значения магнитной проницаемости ($\mu_{нач}$, μ_{max} , μ).

Предельная петля гистерезиса является очень важной характеристикой магнитного материала, поскольку она имеет ряд характерных точек, позволяющих количественно оценивать свойства магнетика.

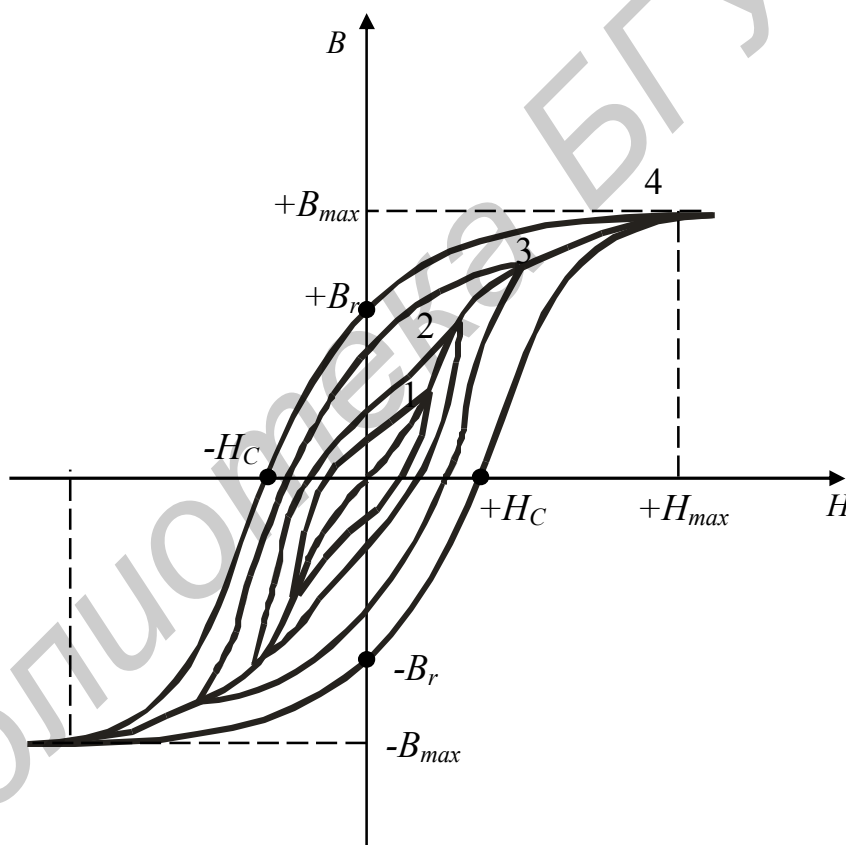


Рисунок 4.8 – Динамические петли гистерезиса магнетика в переменном магнитном поле

К ним относятся:

- коэрцитивная сила $\pm H_c$ – напряженность внешнего поля, которое надо приложить, чтобы индукция внутреннего поля стала равной нулю, т.е. чтобы полностью размагнитить материал;
- остаточная индукция $\pm B_r$ – значение индукции внутреннего магнитного поля при напряженности внешнего поля, равной нулю;
- максимальная магнитная индукция $\pm B_{max} = B_s$;
- напряженность магнитного поля при насыщении $H_{max} = H_s$.

Кроме того, по площади петли гистерезиса можно судить о магнитных потерях при перемагничивании. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергия внешнего поля, затрачиваемая на нагревание материала в процессе перемагничивания.

Наиболее существенными видами потерь являются *потери на гистерезис*, т.е. на перемагничивание, и *потери на вихревые токи (динамические потери)*, т.е. токи Фуко.

При перемагничивании происходит смещение границ доменов и вращение магнитных диполей, для чего требуется затрата энергии внешнего поля. Это и есть потери на гистерезис, которые пропорциональны частоте внешнего поля.

Потери на гистерезис для каждого материала могут быть определены по площади статической петли гистерезиса (при очень медленном изменении напряженности магнитного поля) с учетом масштабов по осям координат.

Потери на гистерезис P_H , Дж/м³, в единице объема вещества (удельные потери) за один цикл перемагничивания определяют по формуле

$$P_H = \eta f B_{max}^n, \quad (4.3)$$

где η – коэффициент, зависящий от материала; B_{max}^n – максимальная индукция, достигаемая в течение цикла; n – показатель степени в пределах от 1,6 до 2; f – частота тока.

Для вычисления этих потерь можно использовать также эмпирическую формулу вида

$$P_H = f \frac{\oint H dB}{\rho} = f \frac{HB}{\rho} = f \frac{S}{\rho} [Bm/кг], \quad (4.4)$$

где f – частота, Гц; ρ – плотность материала, кг/м³; S – площадь петли гистерезиса, Тл·А/м. Мощность, расходуемая на вихревые токи в единице массы, равна

$$P_B = \xi f^2 B_{max}^2 = \frac{1,64 \sigma d^2 f^2 B_m^2}{\rho} \text{ [Вт/кг]}, \quad (4.5)$$

где B_m – максимальная магнитная индукция, достигаемая в течение цикла, ξ – коэффициент, зависящий от свойств ферромагнетика и его формы (в частности, он пропорционален квадрату толщины материала и обратно пропорционален плотности и удельному электрическому сопротивлению магнетика), σ – удельная проводимость ($\text{Ом}\cdot\text{м}$)⁻¹; d – толщина материала, м. Остальные величины те же, что и в формуле (4.4). Потери на гистерезис зависят от целого ряда факторов: состава материала и примесей, технологии изготовления материала, температуры и механических напряжений.

Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. Потери на вихревые токи связаны с нагревом материала, а величина потерь пропорциональна квадрату частоты внешнего магнитного поля. *Вихревые токи* возникают в проводящей среде за счет ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока. Отсюда отличие статических петель гистерезиса от динамических: если статические характеризуют лишь потери на гистерезис, то динамические включают суммарные потери на гистерезис и вихревые токи, т.е. при намагничивании переменным полем петля гистерезиса расширяется. При этом потери на гистерезис за один период изменения внешнего поля остаются постоянными в достаточно широком диапазоне частот, а потери на вихревые токи возрастают пропорционально частоте.

Динамические потери вызываются прежде всего вихревыми токами, индуцированными в массе магнитного материала, и частично так называемым магнитным последствием, или магнитной вязкостью. Потери на вихревые токи в свою очередь зависят от электрического сопротивления ферромагнетика: чем больше удельное электрическое сопротивление ферромагнетика, тем меньше потери на вихревые токи.

Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо использовать магнитный материал с повышенным удельным сопротивлением либо собирать сердечник из тонких слоев, изолированных друг от друга.

Потери на магнитное последствие обусловлены отставанием магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля. Одной из основных причин магнитного последствия является тепловая энергия, которая помогает слабо закрепленным доменным границам преодолевать энергетические препятствия, мешающие их свободному смещению при изменении поля. Такое явление называют *магнитной вязкостью*. Физическая природа потерь на магнитное последствие во многом аналогична релаксационной поляризации диэлектриков.

Таким образом, при определении частотного диапазона работы магнитного материала необходимо учитывать его свойства, влияющие на магнитные потери. Вполне понятно, что в ВЧ- и СВЧ-диапазонах наиболее важно учитывать вихревые токи и подбирать материал с большим удельным сопротивлением, снижающим эти токи.

4.2.3 Тип гистерезисной кривой для практического применения

Рассмотрим следующие применения ферромагнетиков: сердечники трансформаторов и магнитная память.

Сердечник трансформатора представляет собой ферромагнетик для передачи большого магнитного потока B из первичной обмотки во вторичную. Для того чтобы индуцированный магнитный поток B соответствовал первичному полю H в той степени, насколько это возможно, не должно быть петли гистерезиса, а только прямая линия, как показано на рисунке 4.9.

Однако идеальной кривой совсем без гистерезиса не существует. Для реального мягкого магнита можно получить кривую, подобную, показанной на рисунке 4.9. Такой материал называется материалом с *узким типом петли гистерезиса* и, таким образом, с маленькой величиной коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а также небольшими потерями на гистерезис.

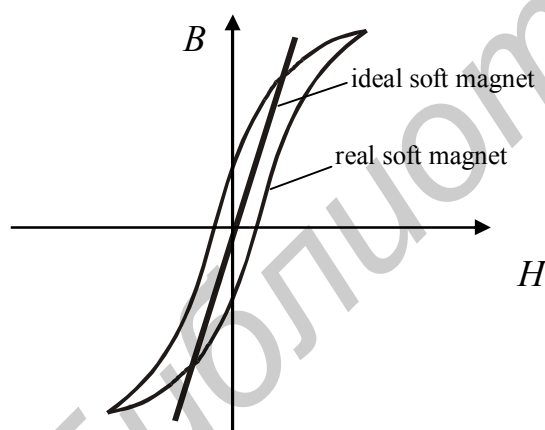


Рисунок 4.9 – Узкий тип петли гистерезиса для использования материала в качестве сердечника трансформатора

Мягкий магнитный материал не будет, очевидно, хорошим постоянным магнитом, потому что его остаточная намагниченность после отключения маг-

нитного поля H мала. Для магнитного запоминающего устройства требуется материал со свойствами постоянного магнита. В этом случае необходима большая постоянная намагниченность при воздействии внешнего поля (создаваемого записывающей головкой запоминающего устройства), которая оставалась бы в течение многих лет, если в этом будет необходимость.

Этот материал должен быть достаточно сильным, даже на очень маленькой площади применения на ленте или диске хранения информации, чтобы обеспечить измеримый эффект при считывании. Однако намагниченность не должна быть слишком сильной для стирания и перезаписи информации. Петля гистерезиса такого материала должна быть максимально близкой к *прямоугольному типу*, показанному на рисунке 4.10.

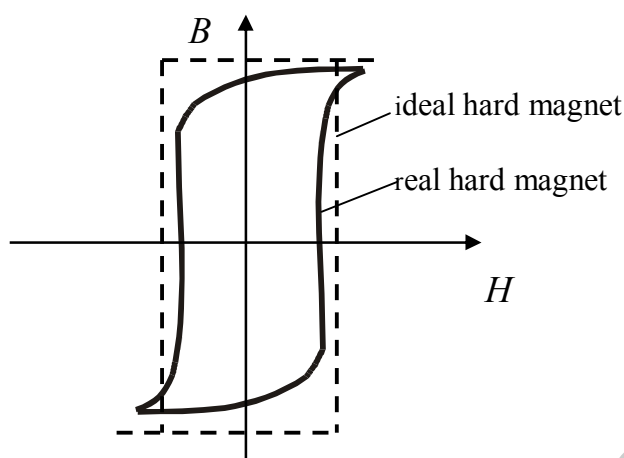


Рисунок 4.10 – Прямоугольный тип петли гистерезиса для использования в устройствах магнитной записи и хранения информации

В идеальном случае петля гистерезиса должна быть очень близкой к прямоугольной. При некотором минимальном поле намагниченность является довольно большой и больше практически не меняется. Если изменить направление поля, практически ничего не изменится, но как только достигается величина выше коэрцитивной силы, намагниченность полностью изменит направление. Потери ферромагнетика являются неизбежными, и это надо учитывать.

Подгонка кривых гистерезиса. Для произвольных химических соединений трудно предсказать, будут они ферромагнетиками или нет. Если некоторое соединение не содержит таких элементов, как Fe, Ni, или Co, то можно считать, что оно не является ферромагнетиком.

Даже если используется некоторое соединение или сплав, содержащие по крайней мере один из ферромагнитных элементов Fe, Ni, или Co, трудно предсказать, получится ли в результате ферромагнетик, и даже труднее предсказать

получаемый тип петли гистерезиса. Чистое Fe не является магнетиком, также как и большинство типов нержавеющей стали.

Вместе с тем благодаря растущему теоретическому пониманию явления магнетизма достигнут определенный прогресс в предсказании свойств магнитных материалов (рисунок 4.11).

Опыт показывает, что в некоторых пределах можно изменить кривую гистерезиса данного материала в определенном направлении. Стенки доменов взаимодействуют с внешним напряжением и силами натяжения в материале, их перемещение зависит от внутренней структуры материала, от типа и концентрации дефектов в решетке кристалла. Изменяя эти характеристики, можно в некоторой степени управлять конфигурацией петли гистерезиса данного материала.

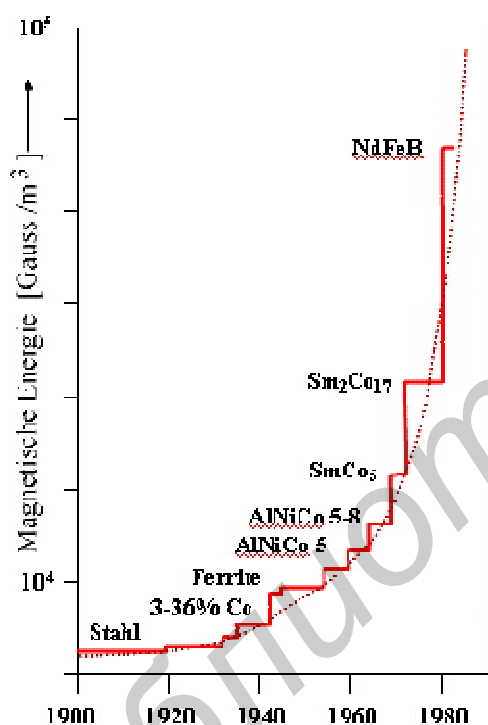


Рисунок 4.11 – Хронологическая последовательность использования магнитных материалов с увеличением энергии их намагничивания

Это лучше всего иллюстрируется при рассмотрении кривых гистерезиса одного и того же материала с различной внутренней структурой (рисунок 4.12).

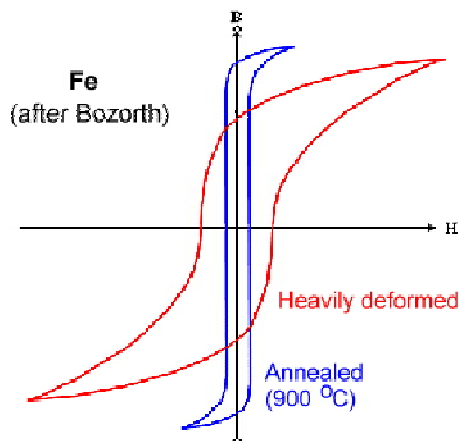


Рисунок 4.12 – Изменение петли гистерезиса одного и того же материала при изменении его структуры

Существует большое отличие для отожженного, т.е. относительно свободного от дефектов железа, и сильно деформированного железа, т.е. железа, содержащего множество дислокаций.

Аналогичное поведение характерно для большинства ферромагнитных материалов (но не для всех, исключением являются аморфные материалы). Вместо манипулирования дефектами в материалах можно просто подвергнуть их механическому воздействию, например при растяжении. Это также может очень сильно изменить петлю гистерезиса.

В целом существует множество способов конструирования свойств ферромагнитных материалов.

Магнитострикция. Изменение магнитного состояния ферромагнетика сопровождается изменением его линейных размеров и формы; это явление называют *магнитострикцией*. Изменение магнитного состояния связано с магнитными силами в кристаллической решетке, которые являются анизотропными, вследствие чего вызывают различную деформацию в различных направлениях. Под действием внешнего магнитного поля происходит перемагничивание, следовательно, меняется магнитное взаимодействие и деформируется кристаллическая решетка. При этом существенно изменяются линейные размеры образца. Различают линейную и спонтанную магнитострикцию.

Спонтанная магнитострикция возникает при переходе вещества в процессе охлаждения до температуры, ниже точки Кюри из парамагнитного в ферромагнитное состояние. *Линейная магнитострикция* связана с искажениями кристаллической решетки под действием внешнего поля.

Степень магнитострикции различна для различных магнитных материалов, и поскольку не существует методов прямых расчетов, используются экспериментальные величины. Магнитострикция является полезным свойством особенно в связи с тем, что недавно было открыто явление гигантского магнитосопротивления.

4.3 Магнитные материалы, их свойства и применение

По составу, свойствам и назначению различают три группы магнитных материалов: **магнитомягкие, магнитотвердые и материалы специального назначения.**

Основой для деления материалов на магнитомягкие и магнитотвердые является **значение коэрцитивной силы**, которая равна 0,4 – 800 А/м и 4 – 800 кА/м соответственно.

Материалы специального назначения выделены в отдельную группу в связи с их **особыми свойствами и областями применения.** К ним относятся ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса, ферриты СВЧ, магнитострикционные и термомагнитные материалы.

4.3.1 Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы (МММ) имеют следующие основные свойства:

- легко намагничиваются и размагничиваются почти без потерь, т. е. обладают узкой петлей гистерезиса (малой коэрцитивной силой и большой магнитной проницаемостью);

- имеют высокую индукцию насыщения, т.е. обеспечивают прохождение максимального магнитного потока через единичное сечение магнитопровода, что уменьшает его габариты и вес;

- обеспечивают малые потери при работе в переменных полях, что снижает температуру нагрева изделия, габариты и вес, повышает КПД и рабочую индукцию;

- имеют сравнительно низкую стоимость.

Наиболее широко используемыми магнитомягкими материалами являются **технически чистое железо, листовая электротехническая сталь, железо-никелевые сплавы (пермаллои) и альсиферы** – сплавы Fe-Si-Al.

Железо. Особо чистое железо (электролитическое), содержащее весьма малое количество примесей (менее 0,05 %), получают путем электролиза **раствора сернокислого или хлористого железа.** Анодом служит чистое железо, катодом – пластина мягкой стали. Осажденное на катоде железо (4 – 6 мкм) после промывки снимают и измельчают в порошок в шаровых мельницах. Затем его подвергают вакуумному отжигу или переплавляют в вакууме. У чистого железа

малое удельное сопротивление, поэтому оно применяется редко. Электролитическое железо также редко используется ввиду высокой стоимости.

Карбонильное железо получают посредством термического разложения пентакарбонила железа. Это железо имеет вид тонкого порошка, что делает его весьма удобным для изготовления прессованных магнитных сердечников.

Кремнистая электротехническая сталь. Представляет собой твердый раствор кремния в железе (оптимальное содержание Si – 5,6 %). Пример маркировки: Э3300А, здесь первая 3 – % содержания Si; вторая 3 – определяет свойства, гарантированные заводом-изготовителем, в частности малые потери на определенной частоте; 0 – сталь текстурированная, т.е. при изготовлении стали использован метод горячей прокатки (00 – сильное текстурирование стали); А – сталь имеет очень малые удельные потери $P \approx (0,5-23)$ Вт/кг. Начальное значение μ , т.е. $\mu_0 = 3000-8000$, $B_{ост} = 2$ Тл. Является основным магнитомягким материалом массового потребления.

Введением в состав этой стали кремния достигается повышение удельного сопротивления, что вызывает снижение потерь на вихревые токи. Кроме того, это приводит к увеличению μ_n и уменьшению H_c и к снижению потерь на гистерезис. Однако увеличение процентного содержания кремния ухудшает механические свойства материала, поэтому обычно его доля не превышает 5 %.

На основе кремнистых сталей изготавливают *электротехнические стали* разных марок. Они обладают высокой индукцией, малыми значениями H_c и потерями на гистерезис. Поэтому их применяют для изготовления статоров и роторов электрических машин, сердечников трансформаторов, магнитопроводов различных устройств.

Низкокоэрцитивные сплавы. Пермаллои – это железо-никелевые сплавы, обладающие весьма большой магнитной проницаемостью в области слабых полей и очень малой коэрцитивной силой. Высоконикелевые пермаллои содержат 72 – 80 % никеля ($\mu_{max} = 200\ 000$; $B_{ост} = 1,5$ Тл), а низконикелевые – (40 – 50 %) никеля ($\mu_{max} = 50\ 000$; $B_{ост} = 0,05$ Тл).

Наибольшая максимальная магнитная проницаемость у сплава, содержащего 78,5% Ni. Пример маркировки: 45НПХ. Здесь 45 – % содержания Ni; Н – никелевый сплав; П – прямоугольная петля гистерезиса; Х – сплав легирован хромом.

Пермаллои применяют для изготовления сердечников малогабаритных силовых и импульсных трансформаторов, дросселей, реле и деталей магнитных цепей, работающих при повышенных индукциях без подмагничивания или с небольшим подмагничиванием, магнитных экранов, магнитных усилителей и бесконтактных реле.

Альсиферы – это тройные сплавы железа с кремнием и алюминием, не уступающие по свойствам высоконикелевым пермаллоям. Оптимальный состав альсифера – 9,5 % Si, 5,6 % Al, остальное – Fe. Свойства аналогичны низконикелевым пермаллоям, однако они отличаются высокой хрупкостью, твердостью

и теряют свойства при механической обработке. Поэтому детали из них изготавливают литьем. Из них изготавливают магнитные экраны, корпуса приборов, высокочастотные пресованные сердечники.

Магнитомягкие высокочастотные материалы способны выполнять функции магнетиков при частотах свыше нескольких сотен или тысяч герц. По физической природе и строению их делят на *магнитодиэлектрики и ферриты*.

Ферриты (оксиферы) представляют собой **ферримагнитную керамику** с незначительной электропроводностью. Большая величина удельного сопротивления ρ , превышающая ρ железа в $10^6 - 10^{11}$ раз, а следовательно, и относительно незначительные потери энергии в области повышенных частот наряду с достаточно высокими магнитными свойствами обеспечивают ферритам широкое применение в радиоэлектронике.

Ферриты представляют собой системы из двойных окислов железа и двухвалентных (реже – одновалентных) металлов, соответствующие формуле $MeO \cdot Fe_2O_3$.

По свойствам и применению ферриты делятся на:

магнитомягкие ферриты (НЧ – 0,2 – 20 МГц и ВЧ – 20 – 300 МГц);

ферриты СВЧ ($3 \times 10^7 - 3 \times 10^{11}$);

ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ);

магнитотвердые ферриты.

Магнитомягкие ферриты НЧ и ВЧ применяют при изготовлении контурных катушек, катушек фильтров, магнитных экранов, сердечников импульсных трансформаторов, трансформаторов развертки телевизоров магнитных антенн, статоров и роторов ВЧ микродвигателей и др.

К магнитомягким материалам относят никель-цинковые и марганец-цинковые ферриты (таблица 4.2):



Таблица 4.2 – Свойства некоторых магнитомягких материалов

Материал	$\mu_{нач}$	μ_{max}	$B_{ост}$, Тл	ρ , Ом·м	Маркировка
Ni-Zn	1000	40000	0,14	10^8	2000НЦФ
Mn-Zn	6000	10000	0,35	10^8	1000ВМФ

В маркировке Н – низкочастотный феррит; Ц – цинковый феррит; Ф – феррит. 2000 и 1000 – это начальное значение магнитной проницаемости.

Ферриты СВЧ (диапазон длин волн от 100 мм до 1мм) работают в аппаратуре и приборах, где используются электромагнитные волны СВЧ-диапазона,

и должны управлять этими колебаниями: переключать поток энергии с одного направления на другое, регулировать его так, чтобы полностью поглощалась мощность потока, изменять фазу колебаний или поворачивать плоскость поляризации волны.

Практическое применение ферритов СВЧ основано на: 1) магнитооптическом эффекте Фарадея; 2) эффекте ферромагнитного резонанса; 3) изменении внешним магнитным полем значения магнитной проницаемости феррита.

Магнитооптический эффект Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации ВЧ-колебаний в намагниченном за счет внешнего поля феррите. При этом могут быть получены различные углы поворота плоскости поляризации, а следовательно, и коммутирование энергии в разные каналы.

Поскольку электромагнитная волна в процессе прохождения через феррит активно взаимодействует с вращающимися электронами, определяющими магнитные свойства среды, то в результате помимо вращения плоскости поляризации при некотором значении частоты и управляющего поля обнаруживается явление ферромагнитного резонанса. В зависимости от направления вращения вектора поляризации волны и преобладающего направления вращения электронных спинов в феррите условия резонанса и поглощение энергии (затухание волны) в волноводе для прямых и обратных волн может различаться в 100 раз, т. е. может быть получен ВЧ-вентиль.

В технике СВЧ к ферритам предъявляется ряд специфических требований:

- 1) высокая чувствительность материала к управляющему полю (возможность управления относительно слабым внешним полем);
- 2) высокое удельное объемное сопротивление (10^6 – 10^8 Ом·м) и возможно меньшая величина $tg\delta$ (10^{-3} – 10^{-4}), а также магнитных потерь вне области резонанса, обеспечивающие малое затухание в феррите;
- 3) узкая кривая ферромагнитного резонанса по значениям напряженностей управляющего поля (до 1кА/м);
- 4) температурная стабильность свойств и возможно более высокое значение точки Кюри.

Конфигурация и размеры ферритового изделия всегда связаны со свойствами самого материала, так как от них зависит согласование с волноводом, т. е. получение минимального отражения электромагнитной волны от ферритового изделия.

Среди материалов СВЧ-диапазона следует отметить ферриты со структурой граната – *феррогранаты* иттрия и других РЗЭ. Они отличаются наиболее узкой полосой резонанса и имеют весьма низкие диэлектрические потери. Особенно ценными свойствами обладают монокристаллы гранатов, у которых ширина резонансной полосы может быть менее 80 А/м, а $tg\delta$ – менее 0,001. Считается, что в отличие от рассмотренных ферритов со структурой типа шпинели феррогранаты имеют три ионные подрешетки, чем и обусловлены многие оригинальные свойства.

Магнитодиэлектрики (МД) получают путем прессования порошкообразного ферромагнетика с органической или неорганической связкой. В качестве основы применяют карбонильное железо, альсифер и другие порошкообразные магнетики. Изолирующей связкой служат фенолформальдегидные смолы, полистирол, стекло и др. Основа должна обладать высокими магнитными свойствами, а связка – способностью образовывать между зернами сплошную электроизоляционную пленку. Использование диэлектрической связки повышает объемное сопротивление и позволяет использовать материал на высоких частотах. Магнитодиэлектрики имеют малые потери и достаточную стабильность магнитной проницаемости во времени и при колебаниях температуры, а также большее значение ρ_V , чем ферриты, т.е. $\rho_V = 10^9$ (Ом·м). Однако магнитная проницаемость МД практически неуправляема внешним магнитным полем. Их эффективная магнитная проницаемость меньше, чем ферромагнитной основы.

Верхний предел рабочих температур магнитодиэлектриков в лучшем случае достигает 100 – 120 °С. Недавно разработанные МД на основе *молибденового пермаллоя* (обычные пермаллои механически мягкие и плохо размалываются) имеют наибольшую по сравнению с остальными МД начальную магнитную проницаемость – до 200–250⁰С. Магнитодиэлектрики имеют ограниченное применение, поскольку в большинстве случаев могут быть заменены ферритами, имеющими ряд преимуществ, и применяются в катушках индуктивности фильтров, генераторов, контуров радиоаппаратуры и аппаратуры связи.

4.3.2 Магнитотвердые материалы

Магнитотвердые материалы (МТМ) отличаются от магнитомягких высокой коэрцитивной силой (площадь гистерезисной петли у них значительно больше, чем у магнитомягких) и применяются для изготовления постоянных магнитов, создающих магнитное поле в зазоре магнитопровода, а также записи и длительного хранения звуковой и другой информации.

Магнитная проницаемость у магнитотвердых материалов меньше, чем у магнитомягких, причем с увеличением H_c она понижается.

Магнитопровод из МТМ в замкнутом состоянии не отдает энергию во внешнее пространство. Только при наличии воздушного зазора между полюсами происходит отдача энергии, уровень которой зависит от размеров зазора и магнитных свойств материала. Магнитный поток в зазоре возникает после намагничивания материала при кратковременном его помещении в сильное магнитное поле. После снятия внешнего поля магнитные свойства материала характеризуются на кривой размагничивания – участком петли гистерезиса во втором квадранте (рисунок 4.13.)

Удельная магнитная энергия в воздушном зазоре определяется половиной произведения магнитной индукции и напряженности магнитного поля в рабо-

чей точке (т. А на рисунке 4.13.). Удельная магнитная энергия, заключенная в воздушном зазоре магнита, определяется по формуле

$$\mathcal{E}_d = B_d H_d / 2, \quad (4.6)$$

где $\mathcal{E}_d = [\text{Дж}/\text{м}^3, \text{Т} \cdot \text{А}/\text{м} = \text{В} \cdot \text{с}/\text{м}^2, \text{А}/\text{м} = \text{В} \cdot \text{Кл}/\text{м}^3 = \text{Дж}/\text{м}^3]$.

Существует следующая классификация МТМ по составу и способу получения: *литые магнитотвердые сплавы, порошковые (металлокерамические и металлопластичные материалы), магнитотвердые ферриты и прочие.*

Магнитотвердые сплавы характеризуются высокими магнитными и низкими механическими свойствами.

Литые высококоэрцитивные сплавы – это тройные сплавы Al-Ni-Fe, которые раньше называли сплавами *альни*. При добавлении кобальта, меди, ниобия или титана в эти сплавы повышаются их магнитные свойства, воспроизводимость параметров, облегчается технология изготовления и улучшаются механические характеристики.

Сплав альни с добавками кремния назвали *альниси*, а сплав альни с кобальтом – *альнико*; сплав альнико с содержанием кобальта 24 % – *магнико*.

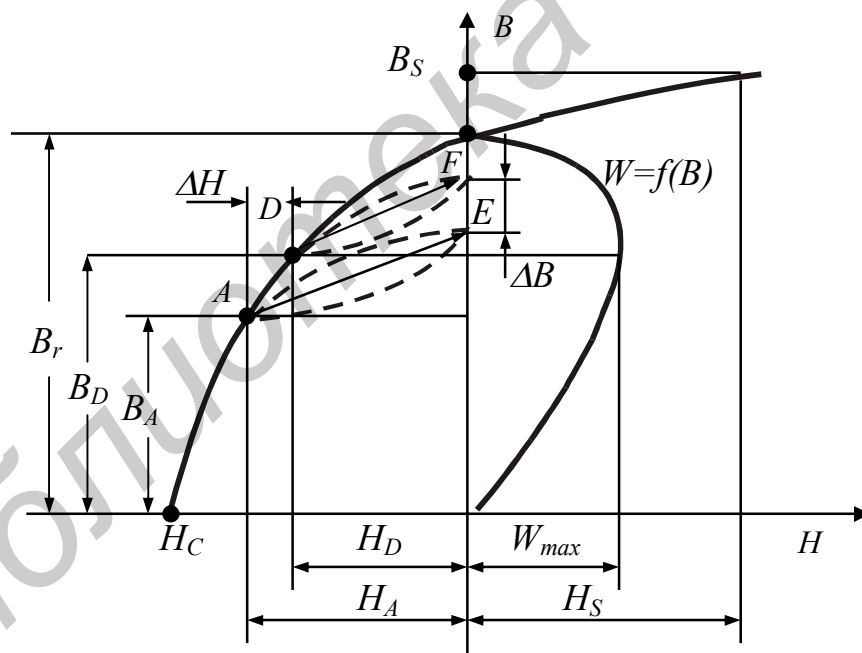


Рисунок 4.13 – Кривая размагничивания МТМ

Магнитные свойства магнитотвердых сплавов зависят от кристаллографической и магнитной текстур. У всех магнитотвердых материалов наилучшие магнитные свойства достигаются при значительном искажении кристаллической решетки. Поэтому для улучшения магнитных свойств (получения магнитной текстуры) проводят специальную обработку – охлаждение магнитов от 1250°C до 500°C после отливки в сильном магнитном поле.

Если магнитный сплав анизотропен, то наилучшие свойства у него обнаруживаются в том направлении, в котором при охлаждении на него действовало магнитное поле. Материалы данной группы составляют 80 % всех потребляемых МТМ.

Недостатком этих сплавов является трудность изготовления изделий точных размеров вследствие хрупкости и твердости, допускающих обработку только шлифовкой. В этом случае используются методы *порошковой металлургии*.

Изготовление *металлокерамических магнитов* сводится к прессованию порошка, состоящего из измельченных тонкодисперсных магнитотвердых сплавов, и к дальнейшему спеканию при высоких температурах по аналогии с процессами обжига керамики. По своим свойствам эта группа материалов близка к литым сплавам, но значительно дороже. Металлокерамические магниты обычно имеют пористость 3 – 5 %, а запасенная магнитная энергия и остаточная индукция у них на 10 – 20 % ниже, чем у литых магнитов из соответствующего сплава, зато по механической прочности они превосходят литые магниты в 3 – 6 раз.

Изготовление *металлопластичных магнитов* аналогично прессовке деталей из пластмасс, только в порошке содержится наполнитель в виде зерен измельченного магнитотвердого сплава.

Магнитные свойства металлопластических магнитов довольно низкие. Коэрцитивная сила по сравнению с литыми магнитами ниже на 10 – 15 %, остаточная индукция – на 35 – 50 %, а запасенная магнитная энергия – на 40 – 60 %, что объясняется большим содержанием немагнитного связующего вещества. Металлопластические магниты обладают высоким электрическим сопротивлением, что позволяет применять их в аппаратуре с наличием переменного магнитного поля повышенной частоты. Коэрцитивная сила может быть от 24 до 128 кА/м, остаточная индукция от – 0,48 до +1,1 Т, а запасенная энергия – от 3 до 16 кДж/м³.

Магнитотвердые ферриты. Бариевый феррит $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ферроксдюр) наиболее известен из магнитотвердых ферритов. В отличие от магнитомягких ферритов он имеет не кубическую, а гексагональную кристаллическую решетку с одноосной анизотропией. Промышленность выпускает два вида бариевых магнитов: марок БИ (бариевые изотропные) и марок БА (бариевые анизотропные). Технология производства БИ подобна технологии магнитомягких ферритов, а в технологическом процессе производства БА операция прессовки ведется в ориентирующем магнитном поле напряженностью 650 – 800 кА/м. Свойства некоторых магнитомягких ферритов приведены в таблице 4.2.

Бариевые магниты отличаются высокой стабильностью в отношении воздействия внешних магнитных полей и не боятся тряски и ударов. Плотность бариевого феррита примерно в 1,5 – 1,8 раза меньше плотности литых Al-Ni-Fe –сплавов, магниты получаются легкими. Удельное сопротивление бариевого феррита $10^4 - 10^7$ Ом·м, т.е. в миллионы раз выше ρ литых сплавов.

Магниты из этого материала можно использовать при высоких частотах. По стоимости они почти в 10 раз дешевле литых сплавов.

К недостаткам следует отнести низкую механическую прочность, большую хрупкость, сильную зависимость магнитных свойств от температуры, а также необратимое изменение магнитных свойств после охлаждения от комнатной до низких температур ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и нагревания до первоначальной температуры.

Кобальтовые магниты отличаются большей температурной стабильностью по сравнению с бариевыми, однако их стоимость выше. В таблице 4.3 приведены свойства некоторых рассмотренных выше материалов.

Прочие магнитные материалы. Легированные мартенситные стали являются наиболее простыми и дешевыми материалами для изготовления постоянных магнитов, однако их остаточные магнитные свойства невысоки. Стали легируются добавками вольфрама, хрома, молибдена. Магнитные свойства гарантируются для мартенситных сталей после осуществления термообработки, специфической для каждой марки стали, и пятичасовой структурной стабилизации в кипящей воде (закалка). Удельная магнитная энергия равна $1 - 4\text{ кДж/м}^3$.

Таблица 4.3 – Свойства некоторых магнитотвердых материалов

Свойства Материалы	Химический состав	$B_{ост}$, Тл	H_c , кГ/м	μ_{max}
Литопорошковые магниты	<i>Fe+ Al, Ni, Co, Cu, Nb</i>	1,28	62	264
Бариевый феррит	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,4	123	218
Сплавы на основе РЗМ	(Co, Sm, Gd)	0,9	112	1120
Сплавы на основе драгоценных металлов	Pt-Co	0,45	19	1500
Металлокерамические магниты	$\text{Fe-Cr-C-Al}_2\text{O}_3$	0,95	10	1190

Для записи и воспроизведения звука используют магнитотвердые стали и сплавы, позволяющие изготавливать из них *ленту или проволоку*. Таким сплавом является *викаллой* (34 % Fe, 52 % Co, 14 % V), имеющий коэрцитивную силу порядка 36 кА/м и остаточную индукцию около 1Т. Ленты на пластмассовой основе с порошкообразным рабочим слоем применяют для записи и хранения информации в бытовой аппаратуре и ПЭВМ.

4.3.3 Материалы специального назначения

К данной группе относятся материалы с прямоугольной петлей гистерезиса, магнитострикционные материалы, термомагнитные материалы, сплавы с постоянной магнитной проницаемостью.

Металлические сплавы с ППГ. Материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) нашли широкое применение в устройствах автоматики и в вычислительной технике для переработки и хранения информации (элементы памяти).

К материалам и изделиям этого типа предъявляются специфические требования, и для их характеристики используют дополнительные параметры, например: коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_{ny} , представляющий собой отношение остаточной индукции B_r к максимальной индукции B_{max} : $K_{ny} = B_r/B_{max}$. Желательно, чтобы K_{ny} был возможно ближе к единице. Обычно $K_{ny} = 0,85...0,96$. Для обеспечения быстрого перемагничивания сердечников они должны иметь небольшой коэффициент переключения S_q . Коэффициент S_q численно равен количеству электричества на единицу толщины сердечника, которое необходимо для перемагничивания его из одного состояния остаточной индукции в противоположное состояние максимальной индукции.

Сердечники с ППГ имеют два устойчивых состояния: $+B_r$ и $-B_r$ (рисунок 4.14.) и используются для хранения и переработки двоичной информации.

Кроме того, материалы с ППГ должны обеспечивать малое время перемагничивания, возможно большую температурную стабильность магнитных характеристик, а следовательно, иметь высокую точку Кюри.

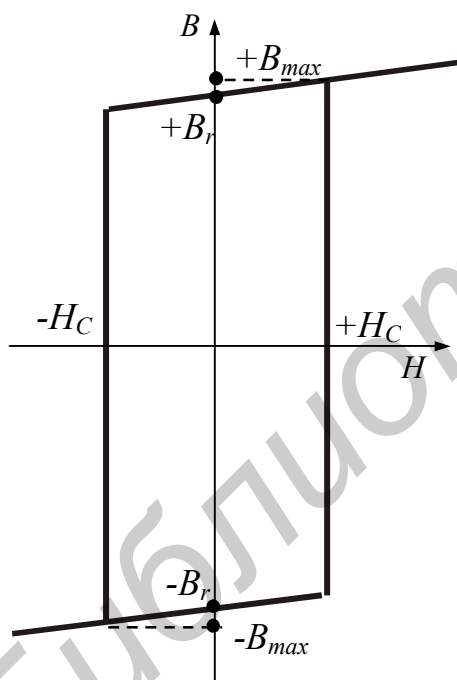


Рисунок 4.14 – Прямоугольная петля гистерезиса

Достоинствами сердечников с ППГ являются высокая надежность и стабильность характеристик, малая потребляемая мощность, низкая стоимость, простота проектирования сложных устройств, отсутствие затрат энергии на хранение информации.

Материалы с ППГ в свою очередь можно подразделить на три группы:

- ферриты;

– текстурированные ферромагнитные сплавы в виде лент толщиной от 0,5 мм до десятков микрометров;

– тонкие ферромагнитные пленки.

Ферриты получили наибольшее распространение, так как они сравнительно легко изготавливаются. Особенностью изготовления ферритов с ППГ является высокая температура окончательного обжига (до 1400 °С) и закалка на воздухе после спекания при естественном охлаждении сразу после обжига. Наибольшее применение получили ферриты на основе Mg–Mn, а также ферриты, содержащие Li, что обеспечивает высокую температурную стабильность.

При использовании ферритов следует учитывать изменение их свойств от температуры. Так, при возрастании температуры от –20 до +60 °С у ферритов различных марок коэрцитивная сила уменьшается в 1,5 – 2 раза, остаточная индукция – на 15 – 30 %, коэффициент прямоугольности на – 5 – 35 %. Из ферритов методом прессовки в пресс-формах могут быть изготовлены изделия сложной конфигурации с большим числом отверстий в виде пластин, колец, стержней и т. д.

Металлические ленты сложнее изготовить, но они лучше ферритов по магнитным свойствам и обладают высокой температурной стабильностью. Их получают путем проката и специальной обработки. Из лент изготавливают сердечники магнитопроводов.

В последнее время в микроминиатюрных электронных приборах начали использовать *магнитные пленки*, наносимые на подложки методами распыления в вакууме.

Магнитострикционные материалы обладают магнитной анизотропией, выражающейся в различной способности намагничиваться по различным осям кристалла. Широкое применение в качестве магнитострикционных материалов имеют *чистый никель и железо, никель-кобальтовые сплавы и железо-алюминиевый сплав альфер*. Например, для Fe осью легкого намагничивания является ребро куба, для Ni – пространственные диагонали. При наличии механических напряжений, кроме кристаллической анизотропии, возникает магнитоупругая анизотропия. Она вызвана дополнительным магнитным взаимодействием между электронами в результате искажения решетки при деформации.

Магнитострикционными материалами являются сплавы Pt(50)-Fe(46); Co(50)-Fe(50); Fe-Al(13). Ni имеет отрицательный коэффициент магнитострикции.

Явление магнитострикции используется в генераторах звуковых и ультразвуковых колебаний, гидроакустических приборах, в устройствах стабилизации частоты и электромеханических фильтрах. Магнитострикционные вибраторы применяют в технологических установках по обработке ультразвуком хрупких и твердых материалов, в дефектоскопах и др.

Термомагнитные материалы. К ним относятся сплавы на основе Ni-Cu, Fe-Ni, Fe-Ni-Cr. Их применяют для компенсации температурной погрешности в

установках, вызываемой изменением индукции постоянных магнитов или электрического сопротивления проводов.

Для достижения резкой температурной зависимости магнитной проницаемости используется свойство ферромагнетиков снижать индукцию с ростом температуры вблизи точки Кюри. Для этих ферромагнетиков точка Кюри лежит между 0 и 100 °С в зависимости от добавок легирующих элементов. Сплав Ni-Cu при содержании 30 % Cu может компенсировать погрешности, если температура изменяется в диапазоне 20 – 80 °С, а при содержании 40 % Cu в интервале от –50°С...+10°С. Среди термомагнитных сплавов наибольшее техническое применение получили сплавы Fe-Ni-Cr (компенсаторы). На рисунке 4.15. приведены кривые зависимости магнитной индукции этих сплавов от температуры и содержания хрома.

Преимуществом компенсаторов является полная обратимость свойств при изменении температуры от –70 до +70 °С, высокая воспроизводимость характеристик образцов и хорошая механическая обрабатываемость.

К сплавам с постоянной магнитной проницаемостью в слабых полях (до 160 – 240 А/м) относится, например перминвар, представляющий собой тройной сплав Fe-Ni-Co, содержание которых соответственно составляет 25, 45 и 30 %. Перминвар имеет небольшую коэрцитивную силу, начальную магнитную

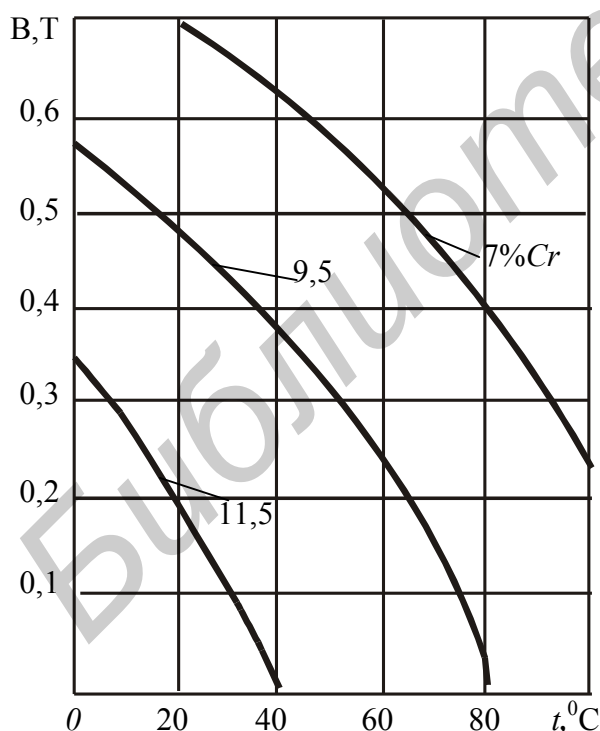


Рисунок 4.15 – Кривые зависимости магнитной индукции сплавов системы Fe-Ni-Cr с 35 % Ni и различным содержанием Cr от температуры в поле с $H = 8 \text{ кА/м}$

проницаемость 300 и сохраняет постоянное ее значение до напряженности поля 240 А/м и индукции 0,1Т.

4.4 Магнитные материалы в микроэлектронике

Магнитные пленки представляют собой материалы с ППГ, которые нашли применение для получения *специфических доменных структур*, используемых в информационно-измерительных, вычислительных и автоматических устройствах. К специфическим доменным структурам относят: *полосовые и цилиндрические магнитные домены (ЦМД)* и др. Образование таких структур происходит в тонких магнитных пленках (ТМП), под которыми понимают слой ферро- и ферримагнитных веществ толщиной порядка микрона и меньше. Эти структуры могут также возникать в тонких пластинках из некоторых материалов. Характер доменов зависит от физических свойств вещества и толщины пленки.

В очень тонких пленках вещество находится в «двумерном» состоянии, т.е. один из размеров его много меньше, чем остальные. В связи с этим возникающие в них явления отличаются от явлений в массивном материале. Ввиду того, что коэффициент размагничивания в плоскости пленки на много порядков меньше, чем в направлении нормали к пленке, вектор намагниченности располагается параллельно плоскости пленки (направление легкого намагничивания). Образование замкнутых на себя областей с противоположными направлениями намагничивания по толщине слоя не происходит. Кристаллографическая структура пленок для магнитомягких веществ, например для пермаллоя, характеризуется самопроизвольным возникновением одноосной анизотропии с направлением оси легкого намагничивания в плоскости пленки (рисунок 4.16). Иногда такая анизотропия создается принудительно (искусственно) в процессе изготовления пленки.

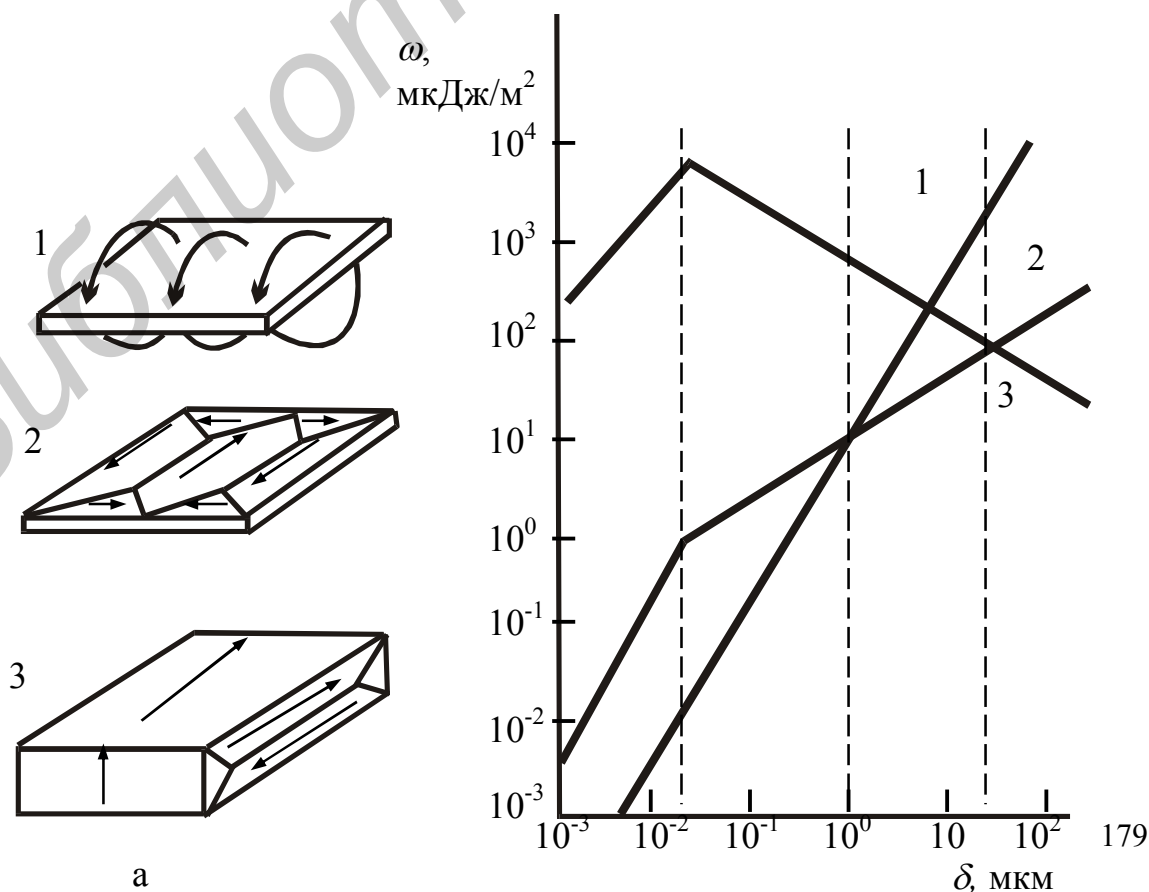


Рисунок 4.16 – Различные структуры доменов в магнитных пленках (а) и зависимость удельной магнитной энергии ω пленки от ее толщины δ для разных структур (б)

На рисунке 4.16, а показаны три возможные структуры доменов для тонких пленок, а на рисунке 4.16, б – зависимость удельной энергии от толщины пленки для каждой из структур. Из этого рисунка видно, что с увеличением толщины пленки энергетически выгодным является переход от структуры 1 к структуре 2 и от структуры 2 к структуре 3.

Имеются также *закритические пленки*. Такое название они получили потому, что закритические свойства возникают только в пленках, толщина которых больше некоторой критической. Если для очень тонких пленок характерно одномерное состояние и магнитная анизотропия, ориентированная в плоскости пленки, то для закритических пленок характерна многодоменная конфигурация с микрополосовой доменной структурой (рисунок 4.17). Толщина, при которой перестраивается доменная структура, находится в интервале $3 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ см. Из рисунка 4.17 видно, что полосовая доменная структура состоит из длинных узких доменов с шириной от долей микрометра до нескольких микрон, причем соседние домены намагничены в противоположных направлениях.



Рисунок 4.17 – Полосковая доменная структура

Закритические пленки обладают петлей гистерезиса необычной формы (рисунок 4.18); им свойственна так называемая вращательная магнитная анизотропия, под которой понимают возможность осуществления поворота системы полос под действием внешнего поля. Это свойство используется в информационных устройствах. Закритические пленки используются также в качестве магнитоуправляемых дифракционных решеток в голографии.

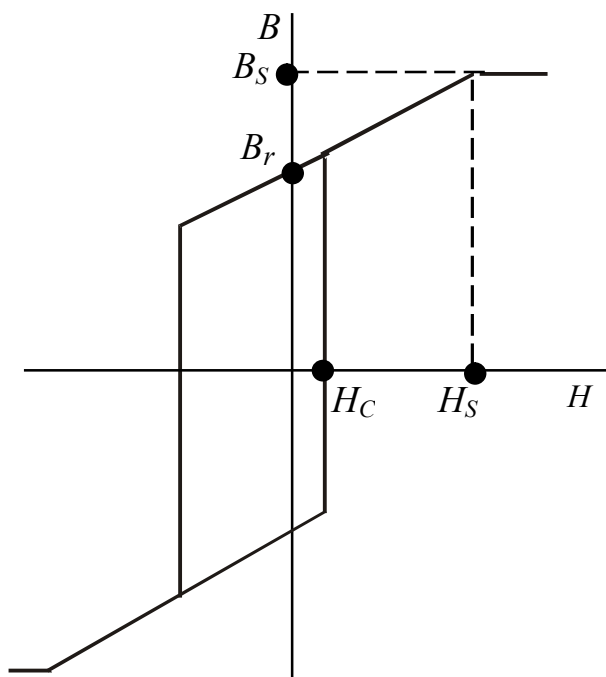


Рисунок 4.18 – Закритическая петля гистерезиса

Тонкие пленки с цилиндрическими магнитными доменами. Цилиндрические магнитные домены (ЦМД) возникают при определенных условиях в монокристаллических пластинках или пленках некоторых ферритов. Эти соединения с общей химической формулой $RFeO_3$, где R – редкоземельный элемент, называют *ортоферритами*. Если из этого материала вырезать тонкую (порядка 0,05 мм) пластинку в направлении, перпендикулярном оси легкого намагничивания, то в ней возникает лабиринтная (серпантинная) доменная структура. В двоичной системе значению «1» соответствует наличие домена в определенной точке устройства, а значению «0» – его отсутствие.

На рисунке 4.19, а показана эта структура, наблюдаемая с помощью эффекта Фарадея. Векторы намагниченности в доменах ориентированы в положительном или отрицательном направлениях вдоль нормали к исследуемой поверхности, чему на рисунке 4.19, а соответствуют светлые и темные участки. При воздействии на пластинку магнитного поля, направленного перпендикулярно к поверхности, лабиринтные домены по мере увеличения поля сначала *разрываются, приобретая* гантельную форму, далее образуются ЦМД (рисунок 4.19, б,в), радиус которых постепенно уменьшается, наконец, вся пластинка намагничивается однородно, т. е. образуется как бы один домен (рисунок 4.19, г). Отсюда следует, что ЦМД существует только в определенном диапазоне значений напряженности поля.

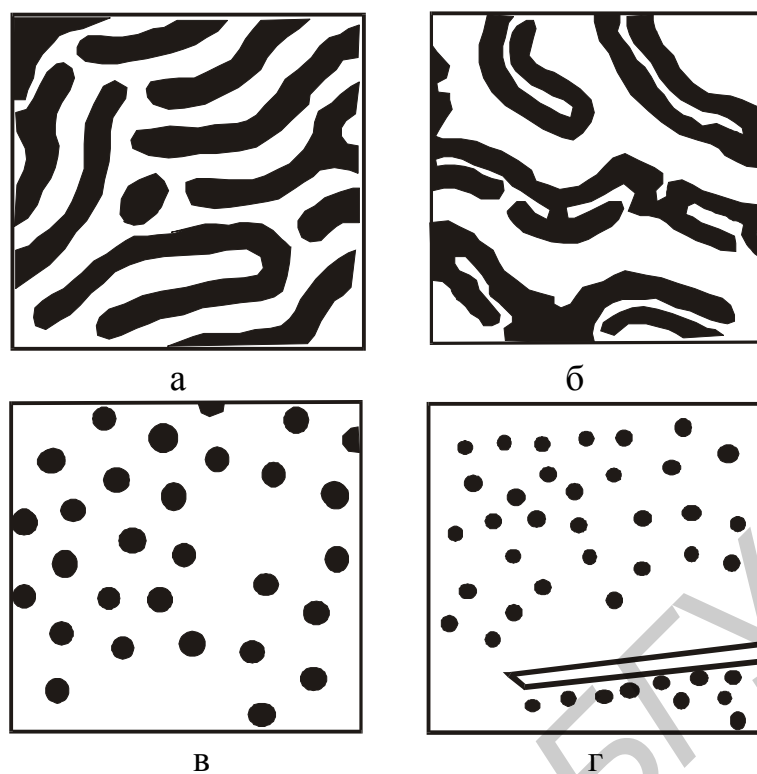


Рисунок 4.19 – Доменная структура в тонкой пластинке ортоферрита: лабиринтная структура ($H_{BH}=0$) (а); переходная структура от лабиринтной к ЦДМ (H_{BH} мало) (б); структура ЦДМ (достаточно сильное H_{BH}) (в); концентрация ЦДМ около очень тонкой ферромагнитной проволоки (г)

Поликристаллические тонкие пленки изготавливают методом осаждения магнитного материала в вакууме и электролитическим осаждением. В качестве подложки используют стекло или алюминий. Для придания пленочным элементам начальной магнитной ориентации в заданном направлении подложку помещают между полюсами электромагнита.

Монокристаллические пленки (*ферриты-гранаты*) получают эпитаксиальным методом, методом химического осаждения из паровой фазы на подложку из немагнитного, например, гадолиниево-галлиевого граната.

Отличие материалов с ЦМД состоит в том, что поле кристаллографической магнитной анизотропии должно быть больше самопроизвольной намагниченности магнитного материала, т.е. $H_a > M_s$, так как в этом случае магнитные моменты доменов будут ориентированы нормально к плоскости пластины или пленки. Большая анизотропия приводит к большой энергии доменных стенок, и энергетически выгодной при этом оказывается полосовая доменная структура, в которой домены имеют вид сквозных по толщине полос произвольной формы, намагниченных в противоположных направлениях перпендикулярно плоскости пластины или пленки, – так называемая *лабиринтная структура доменов*.

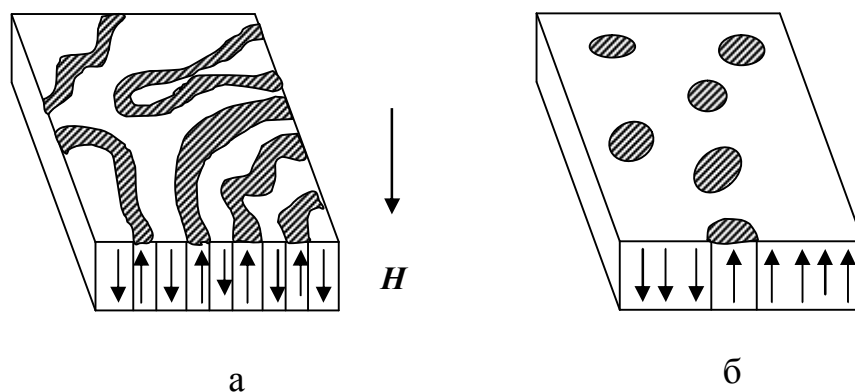


Рисунок 4.20 – Лабиринтная структура доменов: поведение магнитных доменов при воздействии поля (а); преобразование в цилиндрические магнитные домены (б)

Такая структура соответствует минимуму свободной энергии, которая обусловлена силами магнитоэлектростатического происхождения, стремящимися растянуть домен, и силами, связанными с энергией доменной стенки, стремящимися сжать домен. При приложении внешнего поля H в направлении, перпендикулярном плоскости пластины (рисунок 4.20, а) возникает третья сила, связанная с взаимодействием домена с внешним полем и направленная по нормали к поверхности пластины. В результате за счет смещения границ доменов произойдет увеличение тех доменов, самопроизвольная намагниченность которых совпадает с направлением поля, и уменьшение доменов, намагниченность которых противоположна направлению поля. В рассматриваемом случае поле направлено сверху вниз. Когда поле достигает определенной критической величины, уменьшающиеся домены сжимаются и переходят в цилиндрические магнитные домены, так как такая структура энергетически более выгодна (рисунок 4.20, б), ЦМД существует в некотором диапазоне полей смещения, меньших поля максимальной намагниченности. При дальнейшем увеличении поля радиус ЦМД уменьшается, и, когда он достигает примерно $1/3$ начального, ЦМД исчезают, и пластина оказывается однородно намагниченной вдоль поля. Таким образом, ЦМД стабильны только в определенном диапазоне напряженности магнитного поля смещения. Поле смещения, при котором исчезают ЦМД, называется *полем коллапса*.

Аналогом доменного состояния может быть капля жидкости на поверхности. На каплю действует сила тяжести, стремящаяся растянуть ее, и сила поверхностного натяжения, стремящаяся сжать каплю. В отсутствие поля на домен действуют две силы: силы магнитного статического напряжения, стремящиеся растянуть домен, и силы, связанные с энергией стенок доменов, стремящиеся сжать домен. Без действия поля побеждают первые силы. Под действием поля действуют вторые силы, которые помогают связать взаимодействие доменов с внешним полем, т.е. сжать домены. Пленки с ЦМД используются в качестве запоминающих и логических устройств ЭВМ. При этом быстродействие

ЭВМ увеличивается и уменьшается расход энергии на питание ЭВМ. Появление таких доменов идет только в определенных материалах, при определенных их толщинах и напряженности магнитного поля. Толщина таких пленок составляет порядка 0,05 мкм. Тонкие пленки с цилиндрическими доменами имеют ряд преимуществ: замкнутость магнитного потока обеспечивает выходной сигнал при сравнительно малых токах управления, малое время выборки, возможность работы в режиме считывания без разрушения записанной информации, высокая надежность.

ЦМД возникают в некоторых кристаллах при следующих условиях: 1) монокристалл имеет небольшую толщину (0,1 – 10 мкм); 2) он находится во внешнем магнитном поле. К материалам с цилиндрической доменной структурой относятся: редкоземельные ферриты с структурой перовскита; редкоземельные ферриты с структурой графита; ферритмагнетики с гексагональной структурой; аморфные магнитные пленки (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Свойства материалов с ЦМД

Материал	Химическая формула	d домена (мкм)	Подвижность доменных границ μ , см/(А/см) · с
Редкоземельные ортоферриты	$R_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (R- PЗМ)	20	10^3
Ферриты с гексагональной структурой	$MeFe_{12}O_{19}$ $Me(Ba, Pb, Sr)$	0,3	10^3
Аморфные пленки	Gd_xCo_{1-x} ; Gd-Fe	2	10^3
Ферриты-гранаты	$R_3Fe_5O_{12}$, где R(Y, Dy)	2 – 6	10^5

Основные требования, предъявляемые к таким материалам: 1) наличие одной основной оси намагничивания (все остальные оси должны проявлять слабое намагничивание); 2) основная ось намагничивания должна быть на поверхности пленки; 3) материал должен подвергаться механической обработке, чистота обработки поверхности не менее 14 класса; 4) количество дефектов на 1 см^2 должно быть не более 10; 5) не должно наблюдаться явление магнитострикции (т.е. изменения размеров под действием магнитного поля); 6) размеры ЦМД, диаметр домена = 1 мкм; 7) материал должен быть доступным, дешевым, технологичным.

Для сравнения: ЗУ на основе различных материалов имеют следующее потребление электроэнергии:

– обычные магниты: 500 – 1000 Вт

– полупроводниковые материалы: 1000 – 2000 Вт

– ЦМД: 10 – 20 Вт

Рабочая температура ($^{\circ}\text{C}$):

–20 ... +65 – для обычных и полупроводниковых материалов;

–100 ... +100 – для ЦМД.

При использовании материалов с диаметром доменов около 1 мкм можно получить плотность записи до 10^7 бит/см², но в этом случае для создания схем управления и считывания необходимо использовать методы электронно-лучевой литографии, поскольку фотолитография в этом случае уже не может обеспечить таких маленьких размеров (< 1 мкм) элементов схем. Применение новых перспективных аморфных магнитных пленок сплавов переходных металлов с РЗМ типа GdCo и GdFe, в которых получены ЦМД с диаметром 1 мкм, позволяет в принципе повысить плотность записи информации до 10^9 бит/см².

Возможность взаимодействия между доменами (домены, находящиеся на достаточно близком расстоянии, отталкиваются друг от друга) открывает интересные перспективы совмещения в устройствах на ЦМД функций памяти и логической обработки информации, т.е. при определенных условиях кристалл с ЦМД можно использовать как законченную вычислительную среду.

Гигантское магнитосопротивление. Явление магнитострикции было открыто более чем 150 лет назад. В то время проводились исследования в области применения магнитных материалов при создании звуковых генераторов, магнитоакустических преобразователей, преобразователей для оптоэлектронных систем, приборов неразрушающего контроля и дистанционного обнаружения. Последние разработки в области таких современных технологий, как микроструктурирование и такие материалы, как редкоземельные объемные материалы и магнитные тонкие пленки, породили новые возможности для изучения и применения явления магнитострикции. Открытие гигантского магнитосопротивления (ГМС) позволило, в частности, создать методы УЗ неразрушающего контроля; разработка криогенных технологий позволила по-новому взглянуть на усиленную магнитострикцию, а именно на ее необратимую составляющую, связанную с обратимой намагниченностью и термоактивированными процессами, которые вносят вклад в смещение стенок доменов и силовые линии, т.е. на стабильность магнитных и сверхпроводящих приборов, а также гигантское магнитосопротивление (т.е. гальваномагнитный эффект, который сопровождается относительным изменением электросопротивления при включении магнитного поля) в редкоземельных магнитах (вплоть до 90 %). Новая область интереса к магнитострикции связана с увеличением плотности записи информации свыше 20 Гбит/дюйм². Поскольку физические размеры приборов сокращаются, растет отношение площади поверхности/к объему, и эффекты поверхностной анизотропии (магнитострикция) могут стать существенными с точки зрения элементарных скоростей переключения или наложения шума. Миниатюри-

зация в области сенсор/преобразователь также может сделать магнитоэлектрические материалы конкурирующими с пьезоэлектрическими материалами. Магнитное поле, индуцирующее гигантское магнитосопротивление, было недавно открыто в высокотемпературных сверхпроводниках.

Области применения магнитных материалов сгруппированы в таблице 4.5, показывающей, что существует гораздо больше применений данных материалов, чем уже было упомянуто.

Таблица 4.5 – Области применения магнитных материалов

Область применения	Продукты	Требования	Материалы
Преобразование мощности электрической–механической	Моторы	Большая M_R Маленькая H_C Низкие потери = низкая σ . Низкая ω	Материалы на основе Fe: Fe + \approx (0,7 - 5) % Si Fe + \approx (35 - 50)% Co
	Генераторы Электромагниты		
Адаптация мощности	Преобразователи (мощности)		
Передача сигнала	Преобразователь	Линейная $M - H$ кривая	
	LF («низкая» частота; вплоть до \approx 100 kHz)	Малая удельная проводимость Средняя ω	Fe + \approx 36 % Fe/Ni/Co \approx 20/40/40
	HF («высокая» частота вплоть до \approx 100 kHz)	Очень малая удельная проводимость Высокая ω	Ni - Zn ферриты
Экранирование магнитного поля	Микрометалл	Большая dM/dH для $H \approx 0$ Идеальная $\mu_r = 0$	Ni/Fe/Cu/Cr \approx 77/16/5/2
Постоянные магниты	Наушники Мини-генераторы Мини- моторы Сенсоры	Большая H_C (и M_R)	Fe/Co/Ni/Al/Cu \approx 50/24/14/9/3 SmCo ₅ , Sm ₂ Co ₁₇ Fe NdFeB (Nd ₂ Fe ₁₄ B)
Аналог хранения данных	Видеолента Аудиолента	Средняя H_C (и M_R), прямоугольная петля гистерезиса	NiCo, CuNiFe, CrO ₂ , Fe ₂ O ₃
Хранение цифровой информации	Ферритовая оперативная память		
	Жесткий диск, Флоппи-диск		

	ЦМД-память	Специальная доменная структура	Магнитные гранаты (AB_2O_4 , $A_3B_5O_{12}$), например, с $A = Y$ (или смеси РЗМ), и $B =$ смеси Sc, Ga, Al
Квантовые приборы	Считывающие головки на ГМС	Специальные спиновые структуры в многослойных материалах	
	МЗУПВ		

5 ПРОВОДНИКИ

5.1 Основные свойства проводниковых материалов

Проводник – вещество, основным свойством которого является электропроводность, т. е. способность проводить электрический ток.

Проводники являются наиболее широко применяемыми в технике материалами. Из них изготавливают обмоточные и монтажные провода, силовые кабели и линии электропередач, кабели радио, телефонно-телеграфной связи, проводящие дорожки печатных плат и интегральных схем, конструкционные детали приборов и устройств и т. д.

В данном разделе будут рассмотрены проводниковые материалы следующих типов: *материалы с высокой проводимостью*, имеющие удельное сопротивление ρ при нормальной температуре не более $0,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$; *материалы (сплавы) с высоким сопротивлением*, имеющие ρ при нормальной температуре не менее $0,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$; *сверхпроводники и криопроводники* – материалы, обладающие очень малым удельным сопротивлением при весьма низких (криогенных) температурах.

Проводниковые материалы можно классифицировать не только по величине проводимости, но и по другим (смешанным) признакам следующим образом:

- чистые металлы;
- сплавы (высокого сопротивления, для термопар, припой);
- металлы и сплавы различного назначения;
- тугоплавкие металлы с температурой плавления выше $1700 \text{ }^\circ\text{C}$;
- благородные металлы.

По агрегатному состоянию проводники могут быть *твердыми, жидкими и газообразными*. Твердыми проводниками являются металлы и некоторые модификации углерода. К жидким относятся ртуть, расплавленные металлы и электролиты – водные растворы кислот, оснований и солей. Пары и газы при низких напряжениях не являются проводниками, и становятся проводниками только при высоких внешних полях за счет ударной ионизации. Плазма (когда в единице объема число электронов равно количеству ионов) также является проводником.

В металлах, как в твердом, так и в жидком состоянии имеется большое количество свободных электронов (электронов проводимости), которые являются носителями заряда при прохождении через металл электрического тока. Так, при нормальной температуре концентрация электронов проводимости N в серебре составляет $5,9 \cdot 10^{28}$, в меди – $8,5 \cdot 10^{28}$, в алюминии – $8,3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$; значения подвижности зарядов для этих же металлов равны соответственно: $6,6 \cdot 10^{-5}$, $4,3 \cdot 10^{-5}$ и $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Механизм прохождения тока через твердые и жидкие металлы обусловлен дрейфом (направленным движением) свободных электронов под действием электрического поля, создаваемого в металле приложенным извне напряжением. Поэтому металлы называют *проводниками с электронной (металлической) электропроводностью*, иначе *проводниками первого рода*.

Проводниками второго рода, или *электролитами*, являются растворы (в частности, водные) и расплавы солей, кислот, щелочей и других веществ с ионным строением молекул.

В электронной теории металлов твердый проводник представляют в виде системы из узлов кристаллической ионной решетки, внутри которой находится «электронный газ», состоящий из коллективизированных (свободных) электронов. В коллективизированное состояние от каждого атома металла отделяется от одного до двух электронов. Кристаллическая решетка из положительных ионов погружена в плотный газ подвижных электронов. Эти электроны компенсируют силы электростатического отталкивания между положительно заряженными ионами и тем самым связывают их в твердое вещество. Такой тип связи называют металлической связью. Она обуславливает такие важные свойства металлов, как пластичность, электропроводность, теплопроводность и металлический блеск.

Ранее к электронному газу применялись законы статистики обычных газов. Ряд опытов подтвердил гипотезу об электронном газе в металлах, а именно:

1) при длительном пропускании электрического тока через сложенные вместе диски из различных металлов не наблюдается ни изменения массы отдельных дисков, ни проникновения атомов одного металла в другой;

2) при нагреве металлов до высоких температур скорость теплового движения свободных электронов увеличивается, и наиболее быстрые электроны могут вылетать из металла, преодолевая поверхностный потенциальный барьер;

3) при резком торможении быстро двигавшегося проводника происходит смещение электронного газа по закону инерции в направлении движения, что приводит к появлению разности потенциалов на концах заторможенного проводника;

4) в металлической пластинке, помещенной в поперечное магнитное поле, появляется поперечная ЭДС, и изменяется электрическое сопротивление проводника (эффект Холла).

Ряд других экспериментальных данных удалось объяснить только с помощью квантовой механики, согласно которой электронный газ в металлах при обычных температурах находится в состоянии «вырождения». В этом состоянии энергия электронного газа почти не зависит от температуры, т.е. тепловое движение мало изменяет энергию электронов. В состоянии, аналогичное обычным газам, электронный газ приходит лишь при температурах порядка тысяч градусов Кельвина. Волны, описывающие в квантовой механике состояние электронов в периодическом поле решетки, распространяются как в прозрачной среде, не затухая. При этом все влияние кристаллической решетки сводится к изменению массы электрона – в металле он обладает эффективной массой, отличной от массы свободного электрона.

5.2 Основные параметры проводниковых материалов

Электрофизические и механические свойства проводников весьма разнообразны и характеризуются широким набором параметров:

- удельная проводимость или удельное сопротивление;
 - температурный коэффициент сопротивления (ТКС);
 - температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР);
 - работа выхода;
 - теплопроводность;
 - плотность;
 - температура плавления;
 - твердость;
 - прочность;
 - относительное удлинение при разрыве и др.
- Основными параметрами являются первые четыре.

5.2.1 Удельное сопротивление и удельная проводимость проводников

Удельное сопротивление и удельная проводимость проводников являются количественной характеристикой способности проводить электрический ток, т.е. электропроводности вещества.

Для измерения ρ проводников кроме единицы СИ [Ом·м] часто используют внесистемную единицу Ом·мм²/м:

$$\rho = R \cdot S / l = [\text{Ом} \cdot \text{мм}^2 / \text{м}],$$

где R – сопротивление, S – поперечное сечение и l – длина проводника.

$$1 \text{ Ом} \cdot \text{м} = 10^6 \text{ мкОм} \cdot \text{м} = 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2 / \text{м}.$$

Диапазон значений ρ металлических проводников от 0,016 ($1,6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) для Ag и до 10 мкОм·м ($6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для материалов на основе углерода) для некоторых сплавов, т.е. охватывает всего три порядка. Удельная проводимость σ выражается в единицах, обратных единицам ρ , обычно в МСм/м, кСм/м, См = Ом⁻¹.

Согласно классической теории металлов под действием электрического поля напряженностью E свободные электроны помимо скорости тепловых движений (колебаний) v_T приобретают компоненту (вектор) «электрической» скорости v_d , имеющую направление, противоположное направлению вектора E . При геометрическом сложении скоростей свободных электронов в некотором объеме металла хаотически направленные скорости v_T дают в сумме нуль, а v_d определяют дрейф электронов. В промежутках между двумя последовательными соударениями свободного электрона с узлами кристаллической решетки v_d равномерно возрастает от нуля с ускорением $a = F/m$, где F – действующая на электрон сила, равная $F = Eq$; e – заряд электрона и m – его масса. При обычных условиях для металлов $v_d \gg v_T$ (v_T порядка 10^5 м/с, а v_d при $E = 1$ В/м порядка всего лишь 10^{-3} м/с), так что среднее время свободного пробега между двумя соударениями с узлами решетки $\bar{\tau}$ определяется как отношение средней длины свободного пробега \bar{l} к средней скорости теплового движения электронов $\bar{\tau} = \bar{l}/\bar{v}_T$. Полагая, что кинетическая энергия теплового движения электрона $mv_T^2/2$ определяется как и энергия молекулы идеального газа, выражением $1,5kT$ (где k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура). Выражение для удельного сопротивления металла, в которое входит температура T , имеет вид

$$\rho = 2(3mkT)^{1/2} N^{-1} e^{-2} \bar{l}^{-1}. \quad (5.1)$$

Таким образом, при независимости N и \bar{l} от температуры ρ металлов должно быть обратно пропорционально \sqrt{T} . Современная квантовая физика вносит существенные уточнения в изложенные элементарные рассуждения (в частности, изменяется форма зависимости ρ от T), но сущность решения не изменяется.

Для различных металлов ρ в основном определяется значением \bar{l} , которое в свою очередь зависит от структуры проводника. Чистые металлы с наиболее правильной кристаллической решеткой характеризуются наименьшими значениями удельного сопротивления; примеси, искажая решетку, приводят к увеличению ρ . Такой же вывод можно сделать, исходя из волновой природы электронов. Рассеяние электронных волн происходит на дефектах кристаллической решетки, которые соизмеримы с расстоянием порядка четверти длины волны электрона; нарушения меньших размеров не вызывают заметного рассеяния волн. В металлическом проводнике, где длина волны электрона порядка 5 \AA , микродефекты создают значительное рассеяние, уменьшающее подвижность электронов, и, следовательно, приводят к росту ρ .

5.2.2 Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов

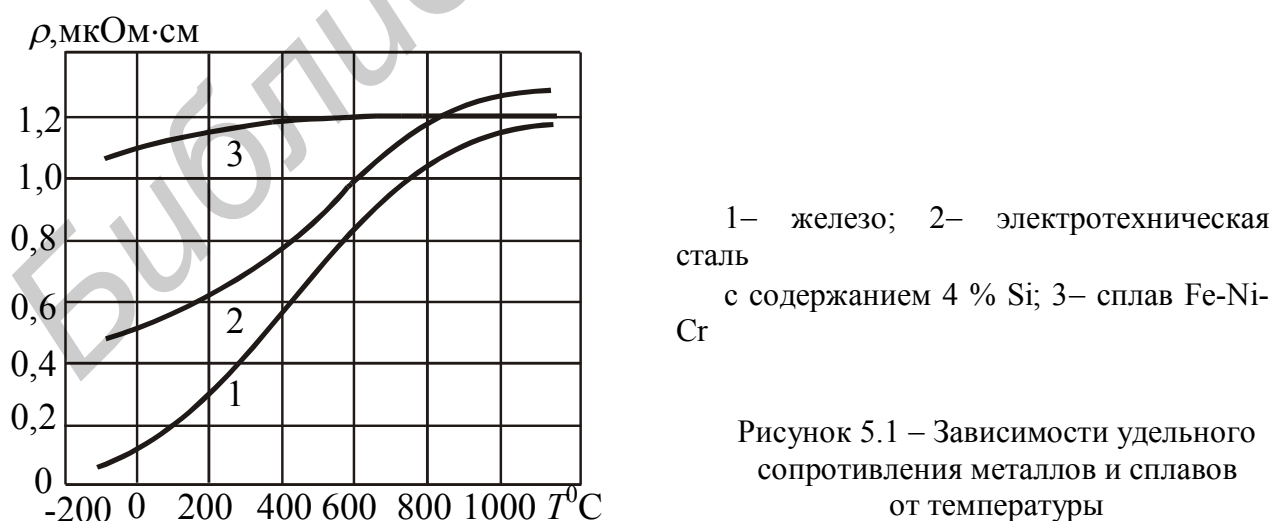
Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов ($TK\rho$) характеризует изменение сопротивления материала при изменении температуры. Как известно, ρ металлов при повышении температуры возрастает (рисунок 5.1) вследствие уменьшения подвижности электронов за счет рассеяния энергии на тепловых колебаниях решетки.

Изменение ρ при упругих деформациях объясняется изменением амплитуды колебаний узлов кристаллической решетки металла. При растяжении эти амплитуды увеличиваются, при сжатии – уменьшаются. Увеличение амплитуды колебаний узлов обуславливает уменьшение подвижности носителей зарядов и, как следствие, возрастание ρ . Уменьшение амплитуды колебаний, наоборот, приводит к уменьшению ρ . Пластическая деформация, как правило, повышает ρ металлов в результате искажения кристаллической решетки. При рекристаллизации путем термической обработки (отжига) ρ может быть вновь снижено до первоначального значения.

Следовательно, температурный коэффициент удельного сопротивления металлов $TK\rho = [K]$:

$$TK\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (5.2)$$

величина положительная и показывает, во сколько раз изменяется удельное сопротивление при изменении температуры на один градус. Для некоторых сплавов он может быть и отрицательным. Согласно классической теории, $TK\rho$ чистых металлов в твердом состоянии должен быть близок к TK объема идеальных газов, т.е. к $1/273 = 0,00367 \text{ K}^{-1}$.



Удельное сопротивление сплавов. Как указывалось, примеси и нарушения правильной структуры металлов ведут к увеличению их удельного сопро-

тивления. Значительное возрастание ρ наблюдается при сплавлении двух металлов в том случае, если они образуют твердый раствор, т.е. создают при отвердевании совместную кристаллизацию, и атомы одного металла входят в кристаллическую решетку другого.

Зависимость удельного сопротивления сплава двух металлов, образующих твердый раствор, от процентного содержания каждого из них представлена на рисунке 5.2 (кривая 1). Кривая имеет максимум, соответствующий некоторому соотношению содержания компонентов в сплаве; при уменьшении содержания каждого из них ρ падает, приближаясь к соответствующим значениям ρ чистых металлов. Обычно наблюдается определенная закономерность и в изменении $TK\rho$; относительно высокими значениями $TK\rho$ обладают чистые металлы. А у сплавов $TK\rho$ меньше и даже может приобретать небольшие по абсолютной величине отрицательные значения (рисунок 5.2, кривая 2). Это объясняется тем, что у сплавов изменение ρ вызывается не только изменением подвижности носителей заряда, но в некоторых случаях и возрастанием концентрации носителей при повышении температуры.

В тех случаях, когда при определенных соотношениях компоненты сплава образуют друг с другом явно выраженные химические соединения «интерметаллиды», на кривых зависимости ρ (и $TK\rho$) от состава наблюдаются сингулярные точки. Если же сплав двух металлов создает отдельную кристаллизацию (т.е. компоненты сплава не образуют твердого раствора, и искажение кристаллической решетки каждого из компонентов не имеет места), то ρ сплава приближенно определяется арифметическим правилом смешения.

5.2.3 Термоэлектродвижущая сила

При соприкосновении двух различных металлов (или полупроводников) между ними возникает контактная разность потенциалов, обусловленная различием значений работы выхода электронов и различием значений концентрации свободных носителей (электронов) соприкасающихся металлов.

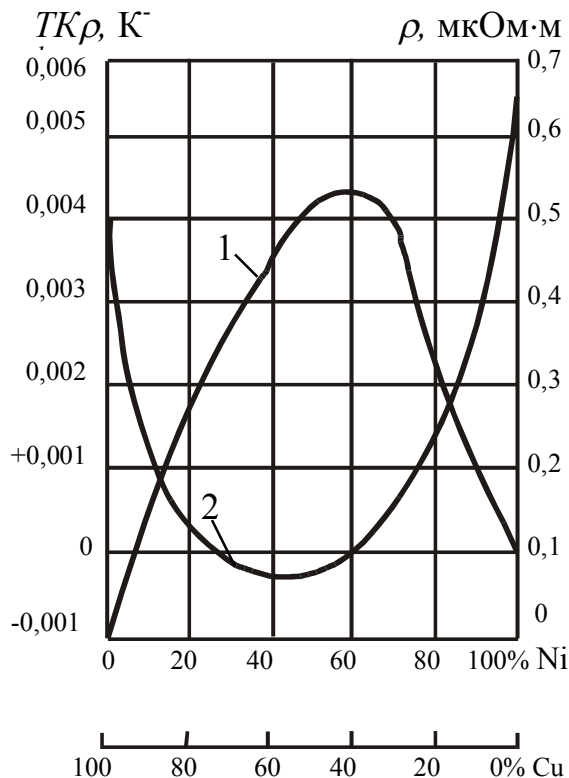


Рисунок 5.2 – Зависимости ρ (1) и $TK\rho$ (2) сплавов системы Cu-Ni от состава (в процентах по массе)

Если температуры точек соприкосновения («спаев», как часто говорят, имея в виду применение этого явления в термопарах) различны, то сумма разностей потенциалов в замкнутой цепи из двух (или большего числа) металлов равна нулю. Если же один из спаев (для случая цепи из двух металлов А и В) имеет температуру T_1 , а другой T_2 , причем $T_1 \neq T_2$, между спаями возникает термо-ЭДС.

$$U = k/e (T_1 - T_2) \ln n_A/n_B, \quad (5.3)$$

где n_A и n_B – концентрации свободных электронов в металлах А и В соответственно; k и e – постоянная Больцмана и заряд электрона. Формулу (5.4) можно записать в виде

$$U = K (T_1 - T_2), \quad (5.4)$$

где K – постоянный для данной пары проводников коэффициент («коэффициент термо-ЭДС»), т.е. термо-ЭДС должна быть пропорциональна разности температур спаев.

Провод, составленный из двух изолированных по длине друг от друга проволок из различных металлов или сплавов («термопара»), может быть использован для измерения температуры. В термопарах используют проводники, имеющие большой по величине и стабильный во времени коэффициент термо-ЭДС. Наоборот, для обмоток измерительных приборов и эталонных резисторов стремятся применять проводниковые металлы и сплавы с возможно меньшим

коэффициентом термоЭДС относительно меди, чтобы избежать появления в измерительных схемах паразитных термоЭДС, которые могли бы вызвать ошибки при точных измерениях.

5.2.4 Температурный коэффициент линейного расширения проводников

Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов (TK_{LP}) показывает, во сколько раз изменяется линейный размер (длина) образца материала при изменении температуры на один градус.

Значение этого коэффициента

$$TK_l = 1/l \cdot dl/dT, \quad (5.5)$$

где l – произвольный линейный размер изделия из данного материала, $TK_l = [K^{-1}]$.

Этот коэффициент необходимо учитывать в тех случаях, когда конструкция состоит из сопряженных различных материалов, например металл-стекло, металл-керамика и др. Количественные значения TK_l контактирующих материалов должны быть близки, чтобы не возникали недопустимые напряжения на стыках и в саях, приводящие к разрушению одного из материалов.

Значение этого коэффициента интересно не только с точки зрения работы различных сопряженных материалов в той или иной структуре. Оно необходимо также для расчета температурного коэффициента электрического сопротивления проводника

$$TK_R = TK_\rho - TK_l. \quad (5.6)$$

Для чистых металлов обычно $TK_l \ll TK_\rho$, т.е. для них можно считать приближенно $TK_R = TK_\rho$. Однако для сплавов, имеющих малый TK_ρ , формула (5.6) имеет существенное практическое значение.

Значение TK_l твердых металлов возрастает при повышении температуры и приближении к температуре плавления. Поэтому при нормальной температуре легкоплавкие металлы обычно имеют сравнительно высокие, а тугоплавкие – сравнительно низкие значения TK_l .

Численные значения TK_l металлов изменяются в широких пределах, от $4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для вольфрама до $182 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для ртути.

5.2.5 Работа выхода

Работа выхода численно равна энергии, необходимой для удаления электрона из вещества в вакуум без сообщения ему кинетической энергии - (энергетический интервал между уровнем вакуума и уровнем Ферми). Уровень Ферми, или энергия Ферми – это максимально возможная энергия электронов в металле при температуре абсолютного нуля. В металлах при $T = 0 K$ E_F совпадает с потолком валентной зоны. В полупроводниках он находится примерно в сере-

дине запрещенной зоны, и принято считать, что уровень Ферми – это энергетический уровень, вероятность заполнения которого электронами при температуре, отличной от абсолютного нуля, равна $\frac{1}{2}$. За счет разных значений работы выхода в месте контакта возникает контактная разность потенциалов, определяющая прохождение тока через контакт. В случае проводящего контакта Ме-Ме возникновение контактной разности потенциалов – явление вредное, а для создания термопар необходима наибольшая разница значений работы выхода контактирующих металлов. Для других типов контактов работа выхода контактирующих материалов и соотношения между ними определяют физические принципы работы приборов и устройств, использующих контакты.

5.2.6 Теплопроводность металлов

Тепло через металл передается в основном теми же свободными электронами, которые определяют и электропроводность металлов; количество их в единице объема металла очень велико. Поэтому, как правило, коэффициент теплопроводности λ металлов много больше, чем λ диэлектриков. Очевидно, что при прочих равных условиях чем больше удельная электрическая проводимость γ металла, тем больше его коэффициент теплопроводности λ .

Важнейшие свойства некоторых металлов, используемых в микро- и наноэлектронике, приведены в таблице 5.1. В первой графе указан номер группы в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева.

Таблица 5.1 – Важнейшие свойства металлов

Группа	Металл	ρ , мкОм·см	D , г/см ³	$TK\rho$ °C ⁻¹	λ , Вт/см·°C
Ia	Na	4,2	0,97		1,4
	K	6,2	0,86		0,9
Ib	Cu	1,7	8,9	0,43	4,0
	Ag	1,6	10,5	0,41	4,1
	Au	2,2	19,3	0,40	3,1
IIa	Mg	4,5	1,7	0,41	1,4
	Ca	3,9	1,5	0,42	
IIb	Zn	5,9	7,2	0,42	1,1
	Cd	6,8	8,6	0,42	1,0
	Hg	97	13,5	0,08	0,08
IIIa	Al	2,7	2,7	0,43	2,3
IVa	Sn	12	7,3	0,43	0,7
	Pb	21	11,3	0,35	0,4
VIIIb	Fe	9,7	7,9	0,65	0,7
	Co	6,2	8,9	0,60	0,7
	Ni	6,8	8,9	0,69	0,9
Vb/VIb	Ta	13	16,6	0,38	0,5
	Cr	14	7,2	0,30	0,7
	Mo	5,2	10,2	0,40	1,4
	W	5,5	19,3	0,40	1,6

VIIIb	Rh	4,5	12,5	0,42	0,9
	Pd	9,8	12,0	0,38	0,7
	Pt	9,8	21,4	0,39	0,7

5.3 Проводниковые материалы и их применение

5.3.1 Материалы с высокой проводимостью

К наиболее распространенным металлам с высокой проводимостью относятся медь, алюминий, никель, серебро и золото.

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

- 1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет ρ несколько меньшее, чем медь);
- 2) удовлетворительная механическая прочность;
- 3) удовлетворительная коррозионная стойкость; медь окисляется на воздухе даже в условиях высокой влажности значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах;
- 4) относительная легкость пайки и сварки.

Медь получают чаще всего путем переработки сульфидных руд. Далее подвергают электролитической очистке. Полученные в результате электролиза *катодные* пластины меди переплавляют в болванки массой 80 – 90 кг, которые прокатывают и протягивают, создавая мишени необходимого поперечного сечения. Из меди изготавливают провода для воздушных линий, шины электроаппаратов, распределительных силовых щитов, коллекторов электрических машин, а также используют в качестве конструкционного материала в электро- и радиоаппаратуре.

В качестве проводникового материала используют медь марок М1 и М0. Медь марки М1 содержит 99,9 % Cu, и в общем количестве примесей (0,1 %) кислорода должно быть не более 0,08 %. Наличие кислорода в меди ухудшает ее механические свойства. Лучшими механическими свойствами обладает медь марки М0, в которой содержится не более 0,05 % примесей, в том числе не выше 0,02 % кислорода. Из меди марки М0 может быть изготовлена особо тонкая проволока (до диаметра 0,01 мм).

Специальные сорта меди – бескислородная и электровакуумная – применяют в электровакуумной технике и в микроэлектронике.

Основными недостатками меди являются малая механическая прочность, низкое сопротивление истиранию и снижение механической прочности при нагреве свыше 100...200 °С. Не имеют этих недостатков сплавы на основе меди, называемые бронзами и латунями.

Бронзы (сплавы меди с оловом, алюминием и легирующими добавками Si, Mn, P, Cr, Be, Cd) применяют для изготовления токоведущих пружин,

штепсельных и скользящих контактов, зажимов, ножей переключателей и выключателей).

Латуни – сплавы меди с цинком (до 40 %) и легирующими добавками Al, Ni, Pb и др. Из латуни изготавливают зажимы и контакты приборов и сложные конструкционные изделия.

Медь – сравнительно дорогой и дефицитный материал. Поэтому в ряде случаев ее заменяют другими металлами, чаще всего алюминием.

Алюминий. Это важнейший представитель так называемых *легких металлов*, т.е. металлов с плотностью менее 5000 кг/м³: плотность литого алюминия около 2600, прокатанного – 2700 кг/м³. Таким образом, алюминий почти в 3,5 раза легче меди.

Однако удельное сопротивление ρ алюминия примерно в 1,63 раза больше ρ меди. Поэтому замена меди алюминием не всегда возможна, особенно в СВЧ–электронике. Но алюминий менее дефицитен, чем медь. Из алюминия изготавливают провода, шины, трубки, листовую материал, фольгу и др. изделия.

В микроэлектронике используется алюминий наивысшей чистоты АВ0000, содержащий не более 0,004 % примесей (99,99 % мишени), для формирования токоведущих дорожек, контактных площадок, а также в окисленном виде – для изоляции элементов и в качестве межуровневой изоляции в многослойных структурах.

Алюминий на воздухе активно окисляется и покрывается тонкой оксидной пленкой с большим электрическим сопротивлением. Эта пленка предохраняет алюминий от дальнейшей коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контактных переходов микросхем и сильно затрудняет пайку алюминия обычными способами. Для пайки алюминия применяют дополнительное осаждение никеля, или используют специальные припои, или ультразвуковые методы пайки.

Никель обладает хорошими механическими свойствами – прочностью и пластичностью, стоек к окислению, поэтому широко применяется в электровакуумной технике для изготовления электродов и конструкционных деталей электронных ламп и приборов. Его достаточно легко получить в очень чистом виде (99,99 % Ni); иногда в него вводят специальные легирующие присадки (кремний, марганец и др.). Имеет достаточно высокую механическую прочность после отжига. Помимо использования в электровакуумной технике никель применяют в качестве компонента ряда магнитных, проводниковых и резистивных сплавов, а также для защитных покрытий. В микроэлектронике он используется для формирования контактных площадок как защитный слой на меди и алюминии, а также обеспечивает надежную пайку и сварку внешних выводов микросхем.

Серебро – металл, стойкий против окисления при нормальной атмосфере. Имеет самое малое удельное сопротивление. Используется для изготовления контактов, рассчитанных на небольшие токи, так как обладает большой мигра-

ционной способностью по поверхности и в объеме диэлектрика, и имеет химическую стойкость ниже, чем у других благородных металлов.

Золото обладает высокой пластичностью (относительное удлинение при разрыве 40 %) и химической стойкостью. Используется как контактный материал для коррозионно-устойчивых покрытий, для электродов фотоэлементов, для вакуумного осаждения в полупроводниковых и тонкопленочных микросхемах, выводов навесных компонентов ИС.

Другие металлы. **Вольфрам** – тяжелый твердый металл серого цвета, обладает наиболее высокой температурой плавления (3380 °С). Применяется в электровакуумной технике. Вследствие тугоплавкости и большой механической прочности при повышенных температурах его можно использовать при температуре выше 2000 °С, но лишь в высоком вакууме или в атмосфере инертных газов (азот, аргон и др.). Применяется в электровакуумной технике, из него изготавливают нити накаливания, электроды и держатели электровакуумных приборов, контакты, обладающие высокой механической прочностью.

Молибден широко применяется в электровакуумной технике при менее высоких температурах, чем вольфрам в атмосфере инертного газа или восстановительной атмосфере.

Платина и палладий – металлы, практически не взаимодействующие с кислородом и весьма стойкие к самым разнообразным химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. Используется при изготовлении термопар для измерения высоких температур до 1600 °С (в паре со сплавом платина-родий), а также при изготовлении паст для толстопленочной технологии. Наиболее широко применяют сплавы платины с иридием и палладия с серебром и медью в качестве контактных материалов, обеспечивающих высокую надежность за счет высокой износостойкости и химической стойкости.

Индий – металл с низкой температурой плавления, использующийся в качестве акцепторной примеси и контактного материала в производстве транзисторов, диодов и ИС.

Галлий интересен тем, что плавится почти при комнатной температуре. Как и индий используется в полупроводниковой технологии в качестве легирующей примеси для германия.

Самый легкий из металлов – литий ($d = 0,53 \text{ г/см}^3$); самый тяжелый – осмий ($22,6 \text{ г/см}^3$); самый тугоплавкий – вольфрам (3410 °С); самый легкоплавкий – цезий и галлий (переходит в жидкое состояние при 29,8 °С); самый твердый – хром (режет стекло).

5.3.2 Материалы с высоким удельным сопротивлением

К материалам данной группы относятся сплавы на основе меди – *манганин, константан*; на основе железа – *нихром, фехраль*. Они предназначены для изготовления резисторов, электронагревательных приборов, нитей ламп накаливания и т.д.

Основные параметры (таблица 5.2) этих материалов: удельное сопротивление и его температурный коэффициент, а также предельная температура, при которой электронагревательный элемент может длительно работать на воздухе без изменения своих свойств.

Таблица 5.2 – Основные свойства материалов с высоким удельным сопротивлением

Материал, состав	Удельное сопротивление ρ , $\times 10^{-6}$ Ом·м	Температурный коэффициент $TK\rho$, K^{-1}	Предельная температура, T_m , $^{\circ}C$
Манганин: Cu – 33...86 %; Mn – 67...12 %; Добавки Fe, Al	0,4 – 1,88	$\pm 4 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6}$	200
Константан Cu – 55...60 %; Ni – 45...40 %	0,48 – 0,52	$- 5 \cdot 10^{-6}$	450
Нихром Ni – 55...80 %; Cr – 15...25 %; Добавки Ti, Fe	1,02 – 1,36	$9 - 12 \cdot 10^{-5}$	900 – 1100
Фехраль Cr – 12...27 %; Ni – 0,6 %; Fe – остальное	1,2 – 1,5	$5 - 15 \cdot 10^{-5}$	800 – 1200

Манганин выпускается в виде проволоки диаметром от 0,02 до 1 мм и применяется для изготовления проволочных сопротивлений и в электроизмерительной технике. Достоинства – слабая зависимость сопротивления от температуры, что необходимо для обеспечения постоянства сопротивления в электроизмерительных приборах; малое значение термоЭДС в контакте с медью, благодаря чему снижается погрешность при точных измерениях.

Константан обладает весьма малой величиной температурного коэффициента сопротивления, часто принимаемой равной нулю. Однако в паре с медью он создает большую термо-ЭДС, что не позволяет использовать его в точных сопротивлениях и электроизмерительных приборах. Константановая проволока используется для изготовления реостатов и термопар. Образование на поверхности проводника под действием температуры сплошной пленки окисла позволяет использовать ее в качестве естественной изоляции между витками в реостатах.

Проволока выпускается также с эмалевой, эмалево-шелковой и эмалево-хлопчатобумажной изоляцией.

Нихром и *фехраль* являются жаростойкими материалами, применяемыми в электронагревательных приборах и печах, где необходима длительная работа при температурах от 800 до 1200 $^{\circ}C$, что обеспечивается стойкостью к окисле-

нию при высоких температурах. Недостатком этих материалов является хрупкость, зависящая от процентного содержания хрома и железа.

5.3.3 Резистивные материалы

Резистивные материалы – это материалы, которые в основном используются для изготовления как дискретных, так и интегральных (в том числе тонкопленочных) резисторов. Резистивные сплавы должны иметь широкий диапазон значений номиналов и возможность управляемого изменения удельного сопротивления (от 10^2 до 10^4 Ом/кв) при минимальном значении температурного коэффициента сопротивления.

К данному классу материалов относятся: пленки тугоплавких металлов (Ta, Cr, Re); высокорезистивные сплавы (манганин, константан, нихром); кремнийсодержащие сплавы типа РС; многокомпонентные сплавы типа МЛТ; керметы – смеси порошков металлов (Cr, Fe, Ni) и оксидов (SiO_2 , TiO_2), химические соединения (силициды); резистивные композиции на основе углерода и его модификаций.

Рассмотрим некоторые из них. Типичным примером резистивного сплава являются сплавы РС3710, содержащие 50 – 56 % Si, 36 – 39 % Cr, 8 – 11 % Ni и РС3001 (66 – 71 % Si; 28 – 32 % Cr; 4 – 6 % Fe), металлокерамические смеси (керметы) SiO – Cr. В пленках такого состава вполне вероятны структуры, состоящие из кристаллических островков, окруженных широкими прослойками нестехиометрических оксидов. Эти прослойки могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Основной вклад в удельное сопротивление дают диэлектрические прослойки по границам зерен поликристаллической пленки, проникновение электронов через которые осуществляется либо туннелированием, либо с помощью надбарьерной (шоттковской) эмиссии электронов. В последнем случае необходимо учитывать прыжковую проводимость.

Резистивные материалы на основе силицидов. Пленочные резисторы из силицидов (MoSi_2 , CrSi_2) нашли в последнее время устойчивое применение в тонкопленочных, гибридных и полупроводниковых ИС, успешно конкурируя с диффузионными резисторами. Это вызвано значительно более высокой радиационной стойкостью, высоким поверхностным сопротивлением, воспроизводимостью и низким ТКС по сравнению с последними. Основные параметры силицидных резисторов приведены в таблице 5.3.

В настоящее время с материалами на основе Si конкурируют тонкие пленки тантала (Ta) и нитрида тантала (Ta_2N). Эти материалы отличаются высокой стабильностью, не уступающей силицидам и материалам типа Si–Cr и SiO–Cr. В то же время они могут быть нанесены катодным (Ta) и реактивным катодным распылением в среде азота в одном технологическом цикле с проводниками и обкладками тонкопленочных конденсаторов.

Прозрачные проводники, например оксид индий-олова (ИТО), – единственный реально используемый прозрачный проводник с разумной удельной

проводимостью (около 1 Ом·см). Он состоит из SnO₂, легированного In₂O₃. Этот материал широко используется в технологиях производства плоских индикаторных панелей и солнечных элементов; а также при проведении исследований (например, для электрических измерений индуцированных светом явлений).

К другим прозрачным полупроводящим оксидам относятся: TiO, NiO и ZnO. Если вы сможете найти проводник гораздо лучше ИТО, вы можете не получить Нобелевскую премию, но станете довольно быстро богатым человеком.

Таблица 5.3 – Параметры силицидных резисторов

Параметры	MoSi ₂	CrSi ₂	Si-Cr	Si-Cr
Поверхностное сопротивление, Ом/кв	200	1300	2000	20000
Толщина, нм	65	30	20	225
Удельное сопротивление, мкОм·см	1300	1600	4000	45000
Состав, % Si	67	67	71	83
Средний ТКС при 50 – 150 °С, x10 ⁻⁶ °С ⁻¹	-125 ± 25	+200 ± 50	-150 ± 50	-1400 ± 200
Стабильность резистора*				
в рабочем режиме	-	0,75	-	-
при токе 5x10 ⁵ А/см ²	0,77	0,51	-	-
производительность номинала, %	± 10	± 10	± 15	± 30

* Среднее относительное изменение сопротивления в % после испытаний в течение – 200 ч (а) и – 1800 ч (б) при 125 °С.

5.3.4 Материалы и сплавы различного назначения

К данной группе материалов в первую очередь относятся *сплавы для термопар и припоев*, предназначенные для соединения металлических частей путем пайки. Сюда же относятся ртуть, вольфрам, молибден и другие металлы, применяемые в технике благодаря их специфическим свойствам (свинец, олово, цинк, платина, палладий).

Материалы для термопар: копель (Cu – 56 %, Ni – 44 %), *алюмель* (Ni – 90%; Cr – 10 %), *платинородий* (Pt – 90 %; Rh – 10 %); медь; железо. Наибольшей термоЭДС при данной разности температур обладает термопара *хромель-копель*, а наиболее высокие температуры можно измерять термопарой *платина-родий-платина*.

Припои – это специальные сплавы, применяемые для создания механически прочного шва или получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением (таблица 5.4). Обычно припои имеют значительно меньшую температуру плавления, чем соединяемые материалы (металлы). Различают мягкие припои с температурой плавления (T_n) ниже 400 °С и твердые

припой с T_n выше 500 °С. Мягкие припои по пределу прочности на растяжение примерно в десять раз уступают твердым.

Пайка припоями осуществляется с применением флюсов, которые растворяют и удаляют оксиды, защищают в процессе пайки поверхность и припой от окисления, уменьшают поверхностное натяжение припоя и смачиваемость поверхности пайки, улучшают растекаемость припоя. С этой целью используют активные (кислотные) флюсы; бескислотные – канифоль со спиртом или глицерином; активированные флюсы – канифоль с активаторами и антикоррозийные флюсы на основе фосфорной кислоты; специальные флюсы для сварки и пайки алюминия.

Таблица 5 – Основные свойства припоев

Тип припоя	Марка припоя	Состав припоя	Температура плавления T_n , °С	Материалы, соединяемые припоем
Оловянно-свинцовые	От ПОС-18 до ПОС-90	$Sn-Sb-Pb$	190...277	Медь и ее сплавы, оцинкованное железо
Оловянно-свинцово-кадмиевые	ПОСК-47	$Sn-Pb-Cd$	145...180	Медь и ее сплавы, серебро
Оловянно-свинцово-серебряно-кадмиевые	ПСрК	$Sn-Cd-Pb-Ag$	225	Медь и ее сплавы, серебро
Оловянно-кадмиево-цинковые	-	$Cu-Cd-Zn-Al$	200...255	Алюминий и его сплавы

5.3.5 Сверхпроводники

Как уже отмечалось, при понижении температуры удельное сопротивление ρ металлов уменьшается. Представляет интерес электропроводность металлов при весьма низких (криогенных) температурах, приближающихся к абсолютному нулю. Явление исчезновения электрического сопротивления, т.е. появление бесконечной удельной проводимости материала, было названо *сверхпроводимостью*, а критическая температура, при которой совершается переход вещества в сверхпроводящее состояние, – *температурой сверхпроводникового перехода* $T_{кр}$. Этот переход является обратимым, с повышением температуры до $T_{кр}$ материал приобретает нормальное состояние с конечным значением удельной проводимости σ .

Известно 27 (в других источниках 25) простых сверхпроводников (чистых металлов – Hg, Al, Zn, V, Ti, W, Nb, Ir и др.) и более тысячи сложных соединений и сплавов (Nb_3Ge , V_3Ga , Nb_3Sn). Однако многие вещества, в том числе такие наилучшие с точки зрения проводимости металлы, как серебро и медь, при самых низких достигнутых в настоящее время температурах перевести в сверх-

проводящее состояние не удалось. Ферромагнитные материалы (Fe, Co, Ni) также не являются сверхпроводниками.

Оказалось, что сверхпроводимость нарушается не только при повышении температуры выше температуры перехода $T_{кр}$, но также и при возникновении на поверхности сверхпроводника магнитного поля со значением магнитной индукции выше некоторого критического значения индукции $B_{кр}$. Это объясняет диаграмма состояния сверхпроводника, схематически показанная на рисунке 5.3. Каждому значению температуры данного материала, находящегося в сверхпроводящем состоянии, соответствует свое значение $B_{кр}$.

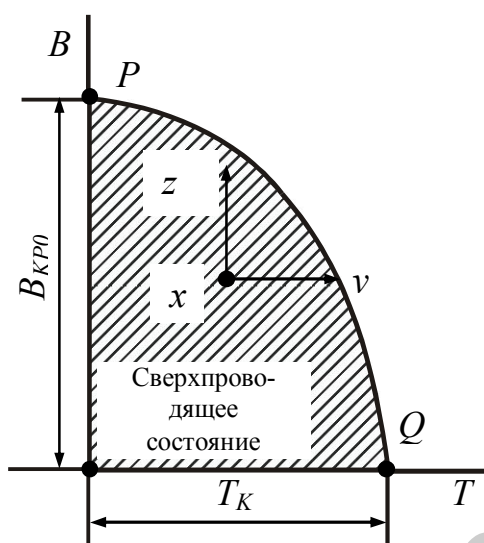


Рисунок 5.3 – Диаграмма состояния мягкого сверхпроводника

Наибольшее возможное значение температуры перехода $T_{кр0}$ (критическая температура перехода) данного сверхпроводника достигается лишь при ничтожно малой магнитной индукции. На рисунке 5.3 заштрихованная область представляет сверхпроводящее состояние, а незаштрихованная область вне кривой PQ – нормальное состояние материала. Если материал используется в условиях температуры и магнитной индукции, соответствующих точке X диаграммы состояния, то сверхпроводимость может быть нарушена при нагреве (переход через кривую PQ в точке Y), или при повышении магнитной индукции (переход через кривую PQ в точке Z), а в более общем случае в результате одновременного повышения как температуры, так и магнитной индукции, с пересечением пограничной кривой PQ в любой ее точке между точками Y и Z .

В 1933 году было обнаружено, что сверхпроводники при переходе в сверхпроводящее состояние становятся «идеальными диамагнетиками», т.е. их магнитная проницаемость μ скачком падает с $\mu \approx 1$ до $\mu = 0$. Поэтому внешнее магнитное поле не проникает в сверхпроводящее тело (рисунок 5.4). Если же переход тела в сверхпроводящее состояние произошел в магнитном поле, то поле «выталкивается» из сверхпроводника.

В 50-х годах были открыты новые виды сверхпроводников, названные твердыми, которые представляют собой не чистые металлы, а сплавы или химические соединения. Некоторые из них обладают не только сравнительно высокими значениями критической температуры перехода, но и относительно высокими значениями критической магнитной индукции.

До недавнего времени сверхпроводником с наиболее высокой $T_{кр0}$ был станнит ниобия, открытый в 1954 году, со значением $T_{кр}$, близким к температуре жидкого водорода (20 К), и $B_{кр0}$, превышающим 40Т; германид ниобия имеет $T_{кр} = 23,2$ К, что выше температуры сжижения водорода.

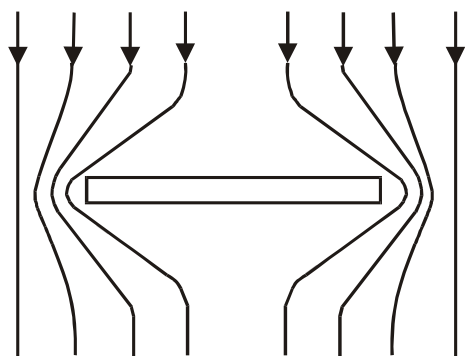


Рисунок 5.4 – Магнитное поле с введенным в него сверхпроводящим телом

Поиски «теплых» сверхпроводников продолжаются. В 1986-1987 годах обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость у ряда металлооксидных соединений (La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O), критические температуры которых могут достигать 100 К и выше; предполагается получение соединений с $T_{кр}$, близкой к 300 К. Обратный переход материала из сверхпроводящего состояния в нормальное может произойти не только за счет повышения температуры, но и в результате наложения достаточно сильного магнитного поля.

Сверхпроводники используются для изготовления сверхпроводниковых магнитов и магнитометров; в криоэлектронике для изготовления сверхпроводниковых резонаторов с огромной добротностью (10^{10}), сверхпроводниковых элементов для ПЭВМ, туннельных контактов, сверхчувствительных вольтметров, а также при создании многослойных наноструктур с туннельным переносом носителей заряда.

5.3.6 Размерные эффекты в тонкопленочных проводниках

С точки зрения современной квантовой теории *электропроводность* металлов обусловлена дрейфом свободных электронов (электронов проводимости) под действием внешнего электрического поля:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu, \quad (5.7)$$

где n – концентрация свободных электронов, e – заряд электрона, μ – подвижность электронов, а причиной **сопротивления** металлов является рассеивание этих электронов дефектами решетки: 1) тепловое движение атомов (ионов) или фононы (ρ_l) – динамические дефекты и 2) геометрические дефекты (вакансии, междоузлия, примесные атомы, поверхности) – статические дефекты (ρ_t).

$$\rho = \rho_t + \rho_l \quad (5.8)$$

Из-за своей волновой природы электроны могут проходить сквозь совершенную решетку без затухания, поэтому удельное сопротивление может служить мерой совершенства структуры кристаллической решетки. В действительности совершенной решетки не существует, и электроны всегда подвергаются некоторому рассеянию. Среднее расстояние, которое они проходят в промежутке между соударениями, называется длиной свободного пробега λ . Даже решетка, которая не имеет структурных дефектов или примесей, не может быть абсолютно совершенной при любой температуре, так как атомы все время совершают тепловые колебания около своих средних положений равновесия. *При высоких температурах λ составляет сотни ангстрем, в чистых металлах при очень низких температурах – несколько миллиметров.*

В общем случае сопротивление материала обусловлено следующими причинами:

- 1) размерные эффекты;
- 2) отражение (рассеивание) электронов от поверхности и границ зерен;
- 3) шероховатость поверхности;
- 4) размеры дефектов и примеси сравнимы с толщиной пленок;
- 5) механические напряжения в пленках;
- 6) отношение площади поверхности к объему тонкой пленки намного больше, чем у массивного материала (*в результате поверхностная энергия становится сравнимой с полной свободной энергией*).

Правило Маттисена (5.6) указывает, что удельное сопротивление данного образца представляет собой арифметическую сумму отдельных факторов, вносимых отдельными источниками сопротивления. Правило Маттисена характеризует массивные материалы, но во многих случаях подходит и для тонких пленок.

Сопротивление тонких пленок больше сопротивления массивных материалов из-за ограничения λ (длины свободного пробега электронов) размерами образца.

Размерные эффекты наблюдаются тогда, когда хотя бы один из размеров образца становится сравнимым с физической величиной, имеющей размерность длины. Различают классические и квантовые размерные эффекты. В классических главную роль играет длина свободного пробега электронов (носителей заряда), или диффузионная длина фононов.

В частности, размерные эффекты становятся наблюдаемыми тогда, когда длина волны свободного пробега сравнима с толщиной пленки, (т.е. влияние размеров образца становится заметным, когда они сравнимы с λ). Размерные эффекты наиболее сильно выражены в чистых монокристаллических пленках. В поликристаллических пленках с примесями – значительно слабее.

Таким образом, при приближении толщины пленки к λ дополнительное рассеяние электронов на фонах даже на малые углы приводит к столкновению электронов с границами образца (подложка и поверхность), и происходит увеличение его удельного сопротивления. Величина сопротивления зависит от характера рассеивания (зеркальное или диффузное).

Если рассеивание электронов поверхностью оказывается диффузным (поверхность шероховатая), то электроны рассеиваются на большие углы. Поликристаллические, вакуумно-осажденные пленки рассеивают электроны диффузно. В монокристаллических пленках можно наблюдать зеркальное рассеивание.

5.4 Термоэлектрические эффекты

Термоэлектрические явления – это совокупность явлений, обусловленных взаимосвязью между тепловыми и электрическими процессами в проводящих телах. К термоэлектрическим явлениям в твердых проводниках относятся эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона.

5.4.1 Эффект Зеебека

Эффект Зеебека – это возникновение ЭДС (термо-ЭДС) в электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных между собой разнородных материалов (проводников или полупроводников), контакты между которыми находятся при разных температурах. В простейшем случае, когда такая цепь состоит из двух разнородных проводников, она называется термопарой, или термоэлементом. Величина термо-ЭДС E зависит от абсолютных значений температур горячего T_2 и холодного T_1 контактов, разности этих температур ΔT , а также от природы контактирующих материалов (рисунок 5.5). Эффект Зеебека объясняется тем, что при наличии градиента температуры вдоль проводника электроны на горячем конце приобретают более высокие энергии, чем на холодном. В полупроводниках, кроме того, с ростом температуры растет концентрация электронов и дырок. В результате в цепи возникает поток электронов от горячего конца к холодному, что приводит к накоплению отрицательного заряда на холодном конце и нескомпенсированного положительного – на горячем. Возникающая при этом разность потенциалов является одной из основных составляющих термо-ЭДС, называемой *объемной*. Вторая составляющая, называемая *контактной*, – следствие температурной зависимости контактной разности потенциалов.

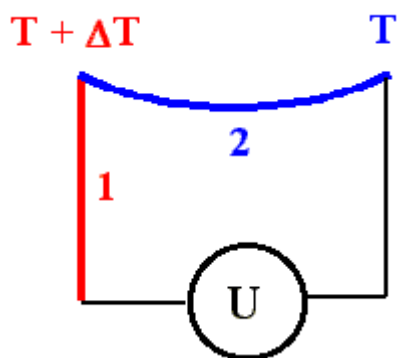


Рисунок 5.5 – Диаграмма эффекта Зеебека

В таблице 5.5 приведены значения напряжения Зеебека для некоторых проводниковых и полупроводниковых материалов, которые показывают, что полупроводники являются хорошими кандидатами для реальных термопар, поскольку их напряжение Зеебека является довольно большим.

Таблица 5.5 – Значения напряжения Зеебека для некоторых проводниковых и полупроводниковых материалов

Материал	Al	Cu	Ag	W	$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$	ZnSb	InSb	Ge	TiO_2
Напряжение Зеебека [мкВ/К] ($V_{\text{гор}} - V_{\text{хол}}$)	-0,20	+3,98	+3,68	+5,0	+195	-210	+220	-130	-210	-200

Эти величины получены при комнатной температуре или при 70°C для трех последних материалов. Имеются положительные (как ожидалось) и отрицательные значения напряжения. Это говорит о том, что за эффект Зеебека могут быть ответственны положительно заряженные носители заряда, которыми являются дырки.

Это не удивительно для полупроводников, но неожиданно для Al, так как говорит о том, что проводимость Al в некоторых условиях может определяться дырками, а не электронами.

Эффект Зеебека является определяющим в работе **термоэлементов** или **термопар**, стандартных приборов для измерения температуры.

5.4.2 Эффект Пельтье

Эффект Пельтье является обратным эффекту Зеебека: при пропускании электрического тока через контакт (спай) двух различных проводников или полупроводников на контакте происходит выделение тепла (дополнительно к Джоулеву) при одном направлении тока или его поглощение при обратном направлении. При переходе из одного проводника в другой носители заряда либо

передают избыточную энергию атомам (выделение тепла), либо пополняют недостаток энергии за их счет (поглощение тепла).

Рассмотрим систему, к которой приложено некоторое внешнее напряжение, создающее некоторый суммарный ток через переход в любом направлении (рисунок 5.6).

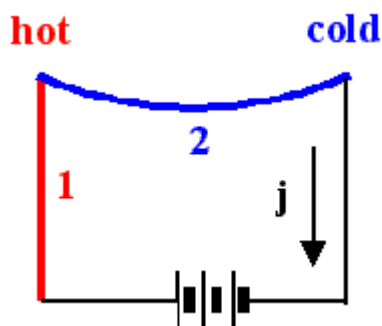


Рисунок 5.6 – Диаграмма эффекта Пельтье

Если это ток (поток электронов), протекающий от металла к полупроводнику, он переносит также и некоторую тепловую энергию в том же направлении. И поскольку он значительно больше, чем поток электронов, протекающий от полупроводника к металлу, имеет место суммарный перенос тепловой энергии из металла, который в результате охлаждается. Если ток меняет направление, поток тепловой энергии тоже меняет направление, и теперь часть полупроводника охлаждается.

Общий эффект с точки зрения разности температуры пропорционален протекающему току I . При этом имеет место омический нагрев как полностью независимый процесс (или джоулев нагрев), который определяется общей мощностью P , выделяемой в системе

$$P = UI = RI^2, \quad (5.9)$$

где U – прикладываемое напряжение, R – общее последовательное сопротивление системы.

Таким образом, электрический ток, который протекает через систему от источника питания, приведет к переносу «тепла» от одного перехода к другому. Тогда температура одного перехода будет расти, а другого – падать.

Разность температур между двумя переходами ΔT при протекании внешнего тока плотностью j , индуцированного источником питания и за счет эффекта Пельтье, будет равна

$$\Delta T \approx \text{const} j. \quad (5.10)$$

Существует еще один эффект, о котором следует упомянуть. Если на образец одновременно действуют внешний ток и внешний градиент температуры, тогда возникает эффект Томсона. Однако он не представляет технического интереса.

6 МАТЕРИАЛЫ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

К материалам квантовой электроники относятся *люминофоры, электрооптические и нелинейно-оптические материалы*, которые используются для изготовления квантовых приборов. Принципы работы таких приборов базируются на квантовых эффектах, в связи с чем соответствующую область электроники называют *квантовой электроникой*, а приборы – *квантовыми приборами*.

6.1 Материалы для изготовления мазеров и лазеров

Работа таких квантовых приборов, как **мазеры** (*Maser – Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, СВЧ-диапазон*) и **лазеры** (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, оптический диапазон – от ультрафиолетового (0,1 мкм) до субмиллиметрового (100 мкм)*) основана на **стимулированном** (или вынужденном, индуцированном) излучении атомами или молекулами фотонов.

Стимулированное (индуцированное) излучение возбужденного атома происходит под воздействием фотона, фотона, поглощенного атомом извне, например, спонтанно излученного соседним атомом (рисунок 6.1, в). При этом испускаются одновременно два фотона с одинаковыми частотами. Если тело содержит много возбужденных атомов, то эти два фотона вынуждают к излучению другие атомы, и суммарное излучение тела будет *когерентным*. *Когерентность* является основной особенностью индуцированного излучения.

В условиях теплового равновесия большинство частиц находится на нижнем энергетическом уровне, а случайно возбуждаемые частицы освобождаются от избытка энергии *спонтанным излучением*.

Спонтанное излучение происходит при самопроизвольном переходе возбужденного атома с более высокого энергетического уровня 2 на более низкий основной уровень 1 (рисунок 6.1). При этом энергия атома уменьшается на $\Delta W = W_2 - W_1$, где W_1 и W_2 – энергия в состояниях 1 и 2. Разница в энергии излучается в виде кванта с частотой

$$f = \Delta W/h, \quad (6.1)$$

где h – постоянная Планка.

Поскольку спонтанные излучения различных атомов не связаны друг с другом, то спонтанное излучение *некогерентно*.

Для работы лазера или мазера необходимо создать *обратную (инверсионную) заселенность* энергетических уровней, т.е. добиться избыточной заселенности верхнего уровня. Электромагнитная волна с частотой $f = \Delta W/h$, проходящая через среду с обратной заселенностью уровней, стимулирует переход час-

тиц в основное состояние, и ее энергия увеличивается за счет добавления квантов стимулированного излучения. На этом и основана работа квантовых генераторов и усилителей.

Для мазеров и лазеров используются среды с двумя, тремя и более энергетическими уровнями (рисунок 6.2). Для работы наиболее простых двухуровневых систем (рисунок 6.2, а) необходимо разделение процессов возбуждения (накачки) и излучения в **пространстве или во времени**.

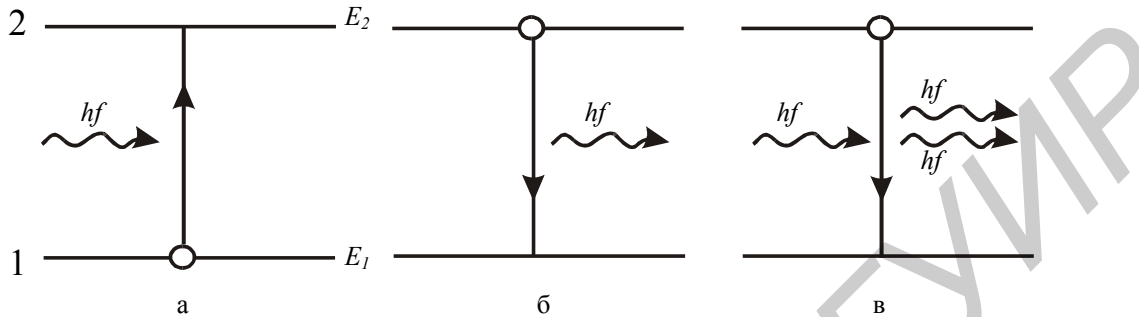


Рисунок 6.1 – Три типа квантовых переходов в двухуровневой системе: резонансное поглощение (а); спонтанное излучение (б); стимулированное излучение (в)

В первых молекулярных генераторах на аммиаке для создания избыточной заселенности верхнего уровня применялась сортировка молекул; из пучка молекул отбирались только находящиеся на верхнем уровне, затем они пропускались через СВЧ-резонатор, где в результате стимулированных переходов генерировались СВЧ-колебания. Для создания обратной заселенности двухуровневой системы в течение определенного времени подают электромагнитное поле от внешнего источника с резонансной частотой $f = \Delta W/h$. Такая «накачка» системы энергией приводит к выравниванию числа частиц на уровнях 1 и 2. После выключения внешнего поля «накачки» на верхнем уровне будет избыточное число частиц по сравнению с равновесным, и система окажется подготовленной к стимулированному излучению.

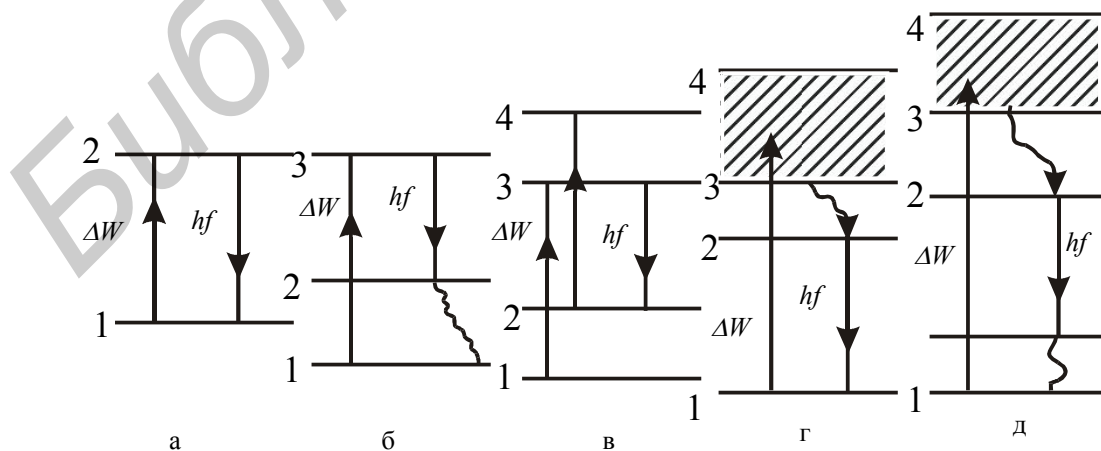


Рисунок 6.2 – Схема энергетических уровней квантовых генераторов: для двухуровневых систем (а); для трехуровневых систем (б, г); для четырехуровневых систем (в, д); ΔW – энергия накачки; hf – излучаемый квант

Недостаток двухуровневой системы – в нестабильности ее возбужденного состояния. За время, равное *времени релаксации*, система спонтанно переходит в основное состояние. *Поэтому важным требованием к материалам является большое время релаксации, достаточное для перехода от режима накачки к излучению.* Двухуровневые системы используют в *мазерах*, работающих при *гелиевых температурах*, где время релаксации велико, в молекулярных и атомных генераторах стандартов частоты, в полупроводниковых и газовых лазерах с накачкой электрическим током.

Мазеры и лазеры *непрерывного* действия основаны на *трехуровневых системах* (рисунок 6.2, б, г). После накачки квантами с энергией ΔW уравнивают заселенность уровней 1 и 3. При этом заселенность уровня 3 оказывается выше, чем уровня 2. Если проходит фотон с энергией hf , равной разнице энергий уровней 3 и 2, то более вероятно индуцирование перехода $3 \rightarrow 2$ с излучением, чем поглощение фотона. Далее система спонтанно переходит с уровня 2 на 1 – это так называемый холостой переход. Время релаксации холостого перехода должно быть малым, чтобы уровень 2 был постоянно свободен. Такую картину энергетических состояний получают путем выбора соответствующего материала.

Для *снижения уровня накачки* необходимо для возбуждения системы применять *четырёхуровневые системы*, представленные на рисунке 6.2, в, д.

Термин лазер составлен из первых букв английских слов *Light Amplification by Stimulated of Radiation* (усиление света стимулированным испусканием излучения). Процесс возбуждения заключается в переводе активных центров в возбужденное состояние (накачка), в котором они могут пребывать достаточно длительное время. В лазерах испускание фотона света одним активным центром стимулирует испускание света другими центрами, причем все излучаемые электромагнитные волны распространяются в одной фазе. Таким образом, возникает интенсивный пучок или импульс когерентного излучения.

Лазеры используются в фотографии, хирургии, средствах связи, для точных измерений.

Мазеры обычно используются как *сверхнизкошумящие* усилители СВЧ-диапазона. Они работают при температурах жидкого или твердого гелия (4,2 К). Для мазеров подбирают материалы с системой уровней, представленной на рисунок 6.2, б, в. *Накачка осуществляется с частотой $f_n = \Delta W/h$, усиливаемый сигнал имеет меньшую частоту f , соответствующую обратному переходу $3 \rightarrow 2$.* Указанная система энергетических уровней реализуется в парамагнитных ионах переходных или редкоземельных элементов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} и др.), находящихся в постоянном магнитном поле. Для уменьшения взаимодействия между ионами и связанного с ним искажения энергетических уровней парамагнитные ионы вводят в кристаллическую основу в малых концентрациях.

Наибольшее применение в мазерах нашел кристалл α -корунда (Al_2O_3), легированного хромом (рубин) или железом. Применяются также кристаллы ру-

тила (TiO_2), активированные хромом или железом, берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), вольфрамата цинка (ZnWO_4), кобальт-цианида калия $[\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6]$ с Cr, этилсульфата лантана $[\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ с Gd или Ce и др.

Трех- или четырехуровневые квантовые системы, необходимые для работы *лазера*, создают легированием определенных веществ (основы) *активаторами*, обладающими заданной картиной энергетических уровней. В качестве активаторов используют ионы Cr^{3+} (длина волны излучения $\lambda \approx 0,7$ мкм), Nd^{3+} ($\lambda = 1,06$ мкм), U^{3+} ($\lambda \approx 2,5$ мкм) и др.

Для получения широких линий поглощения, лежащих над излучающим уровнем, иногда наряду с активатором в основу вводят *сенсibilизаторы*, отдающие поглощенные кванты активатору (переход $3 \rightarrow 2$ на рисунке 6.2, г, д). В качестве сенсibilизаторов применяют те же ионы, что и в качестве активаторов. Например, в системе гранат с Nd^{3+} эффективным сенсibilизатором является ион Cr^{3+} , а в стекле с Nd^{3+} – ион Ce^{3+} . Сенсibilизаторами могут быть ионы основы.

Материал основы лазера должен быть прозрачным как на частотах возбуждения, так и на частоте генерации. Он должен быть оптически однородным, иметь высокую твердость, допуская тщательную полировку, обладать высокой теплопроводностью. Материал должен давать возможность изготавливать образцы размерами не менее 5 см.

Основными элементами лазеров на твердых диэлектриках являются активная среда (рабочее тело), оптический резонатор и система оптической накачки. Активной средой служит кристаллическая или стеклообразная матрица, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы люминесценции). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона; при этом матрица играет пассивную роль. Тип активного иона в основном определяет спектр излучения лазера.

Основные требования, предъявляемые к кристаллической или стеклообразной основе:

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

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

3) матрица должна быть оптически однородной. Механические напряжения, различные микровключения, пузырьки, границы зерен увеличивают пороговую мощность генерации, вызывают паразитное поглощение и рассеяние энергии. Вследствие этого увеличивается расходимость лазерного луча, ослабляется его интенсивность;

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

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

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

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

Этим требованиям удовлетворяют: высокотемпературные кислородные соединения – окислы, гранаты, вольфраматы, молибдаты, ниобаты, алюминаты, цирконаты; фториды различных металлов, а также оксидные и фтор-бериллатные стекла. Основу которых составляет BeF_2 .

Наиболее важная часть рубинового лазера – монокристалл Al_2O_3 , легированный небольшим количеством (0,05 %) Cr^{3+} . Ионы хрома замещают ионы Al^{3+} в искаженных октаэдрах кристаллической решетки корунда (структура корунда близка к структуре ильменита FeTiO_3). При введении Cr_2O_3 в монокристаллы Al_2O_3 белого цвета последние окрашиваются в красный (при малой концентрации Cr) или в зеленый (при больших концентрациях ионов Cr) цвета. Накачку лазера производят с помощью мощной вспышки света, например ксеноновой лампы. При этом валентные электроны ионов Cr могут переходить из основного состояния в более высокие состояния. Затем быстро протекает безызлучательный переход на промежуточный уровень. Время пребывания электронов в возбужденном состоянии весьма велико и составляет 5×10^{-3} с. Это значит, что успевает образоваться состояние инверсной заселенности. Лазерное излучение возникает при переходе электронов в основное состояние. Этот переход стимулируется одновременно для многих ионов, причем излучаемые электромагнитные волны распространяются в одной фазе. Длина волны мощного когерентного импульса красного света составляет 6934 \AA .

С одного торца стержня устанавливается зеркало для отражения импульса испускаемого света обратно в сторону рубинового стержня. С другого конца стержня ставят специальное устройство – переключатель, который может либо выпускать луч лазера, либо отражать его обратно для нового цикла. Этот переключатель обычно представляет собой вращающееся зеркало, которое в строго определенное время выпускает лазерный луч из системы. Такая конструкция позволяет добиться излучения оптимальной интенсивности, так как импульс испускаемого света, прошедший после отражения в зеркале вперед и назад вдоль стержня, увеличивает интенсивность излучения. Это связано с тем, что лазерный луч стимулирует испускание света новыми активными центрами, причем стимулированное излучение когерентно начальному импульсу света.

В твердотельных лазерах применяют также высокотемпературные монокристаллы окислов элементов II, III, IV групп (ZnO , TiO_2 , SiO_2 и др.), вольфраматы, молибдаты, ниобаты и другие кислородные соединения, монокристаллы фторидов элементов II, III, IV групп (CaF_2 , BaF_2 , LaF_3 , MnF_2), а также стекла на

основе кислородных соединений или фторидов. Стекло является не только наиболее оптически однородным, но и самым дешевым лазерным материалом.

6.2 Люминофоры

Люминесцирующие вещества называют *люминофорами*. По типу люминесценции их подразделяют на *фотолюминофоры*, *катодолюминофоры*, *электролюминофоры* и др.

Люминесценция – это испускание света веществом после поглощения им энергии. *Люминесценция* – это некогерентное электромагнитное излучение тела сверх его теплового излучения, имеющее длительность, значительно превышающую период колебаний. Люминесценция возникает в результате предварительного возбуждения атомов от внешнего источника с последующим их переходом в стабильное состояние, сопровождающегося излучением квантов света. В зависимости от источника возбуждения различают *фотолюминесценцию* (это люминесценция, возникающая под действием фотонов (УФ-облучение)), *радиолюминесценцию* (радиоактивное излучение), *катодолюминесценцию* (катодные лучи или электронные пучки достаточной энергии), *электролюминесценцию* (для возбуждения излучения используется электрическая энергия), *хемолюминесценцию* (химические реакции) и т. д.

По длительности свечения различают два вида фотолюминесценции. Если длительность свечения после прекращения возбуждения составляет 10^{-8} с, то процесс называют *флуоресценцией*, т.е. флуоресценция прекращается практически сразу после удаления источника возбуждения. Если свечение после удаления источника возбуждения длится долго (секунды, минуты и даже часы), то это *фосфоресценция*.

Фотолюминесцентные материалы содержат два компонента – кристаллическое вещество – *основу* (например ZnS , $CaWO_4$, Zn_2SiO_4 и др.) и *активатор*, добавляемый в небольших количествах к основе (например катионы Mn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+}); иногда вводят вторую добавку – *сенсibiliзатор*. В общем случае энергия испускаемого света (фотона) меньше энергии возбуждающего излучения, т.е. свечение твердого тела обычно смещено в длинноволновую область. Это возрастание длины волны называется *стоксовским сдвигом*.

В люминесцентных лампах – наиболее важной области применения неорганических люминофоров (*кристаллофосфоров*) – возбуждающим излучением является УФ-свет (ртутные источники излучения). Трубка люминесцентной лампы заполняется смесью паров ртути и аргона. При пропускании электрического тока через лампу электроны сталкиваются с атомами ртути, последние возбуждаются, и их электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Обратный переход в основное состояние сопровождается испусканием УФ-лучей двух характеристических длин волн 2540 и 1850 Å. Эти лучи попадают на фосфоресцирующее покрытие трубки, которое испускает белый свет.

Материалы основы, используемые для получения кристаллофосфоров, можно разделить на две группы:

1) **ионные диэлектрики** (с ионным типом связи), например $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Zn_2SiO_4 , апатит. При введении в такие вещества активаторов возникает серия дискретных энергетических уровней, положение которых модифицируется локальным окружением кристаллической решетки основы. Для качественного описания люминесценции в этих ионных соединениях используется модель конфигурационных координат;

2) **полупроводниковые сульфиды** с ковалентным характером связи, например, ZnS . В них зонная структура основы модифицируется путем добавления локализованных энергетических уровней, возникающих при введении ионов активаторов.

Люминесценция связана с переходами в многоуровневых квантовых системах, подобных квантовым генераторам (рисунок 6.2). Поглощая от источника возбуждения энергию ΔW , атом переходит в возбужденное состояние 3, откуда безызлучательно переходит на метастабильный уровень 2 с потерей части энергии A на тепло. Излучение возникает при переходе $2 \rightarrow 1$. Энергия излучаемого кванта

$$hf = \Delta W - A \quad (6.2)$$

меньше, чем поглощаемая. Излучение происходит в течение длительного времени после выключения источника возбуждения, постепенно ослабевая по мере истощения запаса метастабильных атомов, находящихся на уровне 2.

В качестве люминофоров применяют полупроводники с большой шириной запрещенной зоны ΔW : сульфиды (ZnS , CaS , SrS), оксиды щелочноземельных металлов (ZnO , CaO) и некоторые оксидные соединения (CaWO_4 , Zn_2SiO_4). Для создания уровней 2 (ловушек, см. рисунок 6.2), на которых возможно длительное пребывание электрона в возбужденном состоянии, полупроводники легируют металлами (Cu , Au , Mn , Co) и их комбинациями.

Получаемая картина энергетических уровней представлена на рисунке 6.3. Полупроводниковый люминофор работает следующим образом. Внешний источник, сообщая атому энергию $W > \Delta W$, переводит электрон из валентной зоны в зону проводимости 1, откуда часть электронов переходит на уровень ловушки 2, где может находиться длительное время. Далее возможна рекомбинация – воссоединение захваченного электрона с дыркой 3 – или возвращение электрона под действием теплового движения в зону проводимости 4 с переходом 5 в валентную зону. Переходы 3 и 5 сопровождаются излучением кванта света hf . В некоторых полупроводниках люминесценция обусловлена межпримесной рекомбинацией – переходом электрона от донора к акцептору. В электролюминофорах излучение происходит в результате рекомбинации носителей заряда при инжекции электронов из n - в p -область.

Для экранов электронно-лучевых трубок цветных телевизоров применяют катодлюминофоры ZnS-Ag (синее свечение), $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S-Ag}$ (желтое), CaWO_4

(голубое), Zn_2SiO_4 -Mn (зеленое), ZnS -Cu (сине-зеленое), YVO_4 - Eu^{3+} (красное) и др. Ярким послесвечением в желто-зеленой области обладает ZnS , легированный Cu и Co; этот фотолуминофор применяют в светящихся красках. Люминофоры постоянного действия изготовляют путем добавок небольшого количества радиоактивных веществ (третия, урана) к ZnS -Ag, Au, Mn.

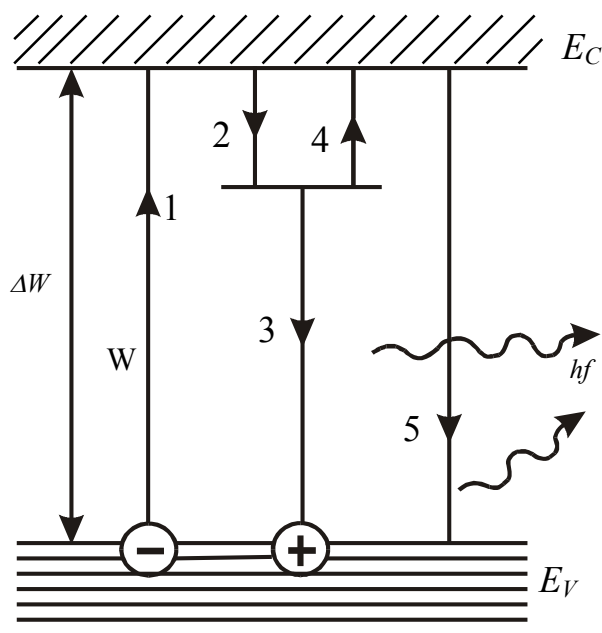


Рисунок 6.3 – Принцип работы полупроводникового люминофора

В светящихся экранах, переключаемых напряжением, применяют электролюминофоры на основе ZnS , $(Zn, Cd)_S$, $Zn(S, Se)$. В состав люминофора кроме указанных полупроводников входит прозрачное связующее – лак, смола или стекло.

При изготовлении черно-белых телевизоров используют смеси «синего» ZnS - Ag^+ и «желтого» $(Zn, Cd)S$ - Ag^+ катодолуминофоров.

Антистоксовские люминофоры – относительно новый класс светящихся материалов. Их отличительная особенность состоит в том, что они испускают поток фотонов *большой энергии* (меньшей длины волны), чем первичное возбуждающее излучение. Их применение позволяет преобразовывать ИК-излучение в электромагнитное излучение большей энергии, в видимый свет. Закон сохранения энергии при этом не нарушается. Дополнительная энергия поглощается люминофором, но процесс возбуждения протекает в две или более стадии.

6.3 Электрооптические и нелинейно-оптические материалы

Электрооптический эффект – это изменение комплексной диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне под действием электрического поля. Это явление используется для модуляции света и управления световым

лучом. Материалы, предназначенные для использования их электрооптического эффекта, называют *электрооптическими*.

К материалам модуляторов лазерного излучения (*электрооптические кристаллы*) предъявляются следующие требования: 1) область прозрачности кристалла должна включать в себя заданный диапазон рабочих частот, а оптическое затухание на рабочей частоте должно быть малым; 2) материал должен обладать высоким электрооптическим коэффициентом и малым управляющим напряжением; 3) удельное сопротивление должно быть высоким, $tg\delta$ на частотах модуляции низким; 4) материал должен быть устойчивым к действию лазерного излучения и факторов окружающей среды, хорошо обрабатываться.

Из большого многообразия электрооптических кристаллов промышленное применение нашли лишь четыре из них: *дигидрофосфат* (KDP) и *дидейтерофосфат калия* (DKDP), *ниобат* и *танталат лития*.

Первые два выращивают из растворов, достигая больших размеров и высокого оптического качества. Они стойки к лазерному излучению, позволяя без повреждения пропускать и модулировать световые потоки плотностью свыше $3 \cdot 10^{12}$ Вт/м². Однако элементы этих мягких водорастворимых кристаллов требуют специальных мер защиты при эксплуатации.

Выращиваемые из расплавов кристаллы *ниобата* и *танталата лития* по сравнению с KDP и DKDP более устойчивы к воздействиям внешней среды при эксплуатации, требуют меньших управляющих напряжений. Однако размеры получаемых кристаллов меньше, и они оптически менее однородны, что ограничивает рабочие апертуры устройств. Ниобат и танталат лития, как и другие кристаллы кислородно-октаэдрического типа, непрозрачны в ультрафиолетовой области и нестойки к лазерному излучению – их оптическая однородность нарушается при плотности светового потока менее 10^{10} Вт/м².

Наряду с перечисленными сегнетоэлектрическими кристаллами в электрооптике используют некоторые кубические кристаллы типа CdTe, CuCl, ZnS. Хотя электрооптические коэффициенты их ниже, чем у сегнетоэлектриков, но ввиду более низкой диэлектрической проницаемости они применимы в модуляторах СВЧ-диапазона. Кроме того, кубические кристаллы изотропны, что позволяет использовать для модуляции излучения лазеров на CO₂ ($\lambda = 10,6$ мкм) ввиду прозрачности в широкой ИК-области спектра. В ультрафиолетовой области можно использовать *кварц*.

В последнее время в качестве электрооптического материала начали применять *оптически прозрачную сегнетокерамику*. Обычная керамика непрозрачна. Однако при определенной технологии (например горячее прессование) можно получить составы очень плотные, беспористые и прозрачные, как стекло. Так изготавливается *электрооптическая сегнетокерамика*, например системы ЦТСЛ – *цирконат-титанат свинца с лантаном*. Такая керамика обладает низкой коэрцитивной силой и прямоугольной петлей гистерезиса и поэтому применима в электрооптических запоминающих устройствах.

Электрооптический эффект памяти состоит в том, что изменения показателя преломления, вызванные приложением электрического поля, сохраняются и после снятия поля, так как сохраняется остаточная поляризация.

Жидкие кристаллы представляют особый класс электрооптических материалов. Это вещества, которые находятся в промежуточном состоянии между твердым кристаллом и жидкостью и обладают свойствами, характерными как для кристаллов (анизотропия), так и для жидкостей (текучесть). Жидкокристаллическое состояние существует лишь в определенном интервале температур между твердокристаллическим и изотропным жидким. При понижении температуры жидкий кристалл переходит в твердый (точка плавления), а при повышении – в изотропную жидкость. Жидкокристаллическую фазу иногда называют *мезофазой*, т.е. промежуточной фазой, а жидкокристаллическое состояние вещества – мезоморфным.

По структуре жидкие кристаллы подразделяют на три класса: *нематические, смектические и холестерические*.

В *нематических* кристаллах удлинённые молекулы выстроены в виде нитей, как показано на рисунке 6.4, а (слово «немос» по-гречески означает нить). Направление преимущественной ориентации молекул является оптической осью кристалла.

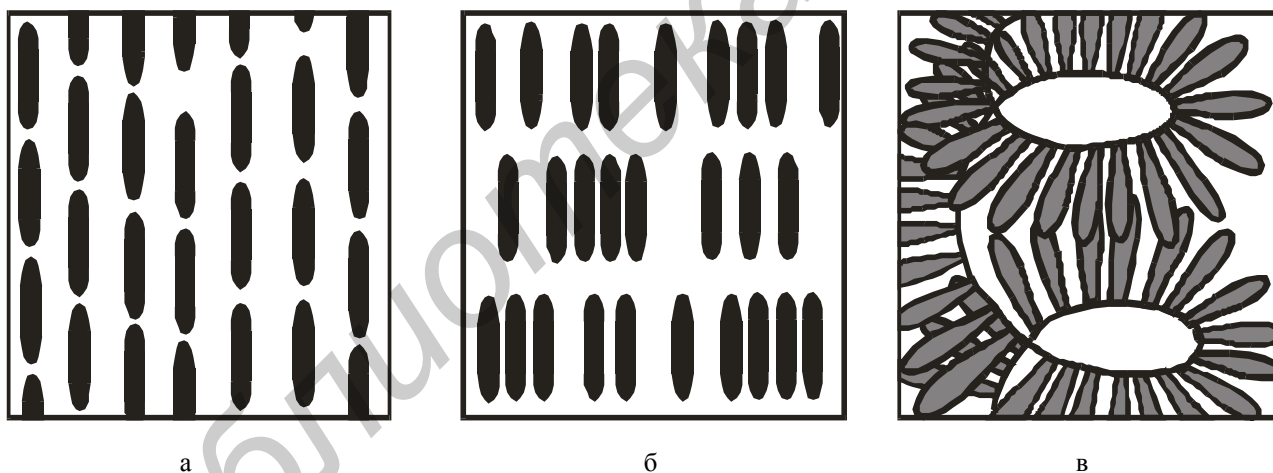


Рисунок 6.4 – Структура жидких кристаллов: нематических (а); смектических (б); холестерических (в)

В *смектических* жидких кристаллах параллельно ориентированные молекулы упакованы в слои (рисунок 6.4, б) и таким образом имеют большую степень упорядочения. Если одно и то же вещество может находиться в обеих жидкокристаллических модификациях, то смектическая фаза расположена по температуре ближе к твердой фазе, чем нематическая.

Слоистая упаковка молекул создает анизотропию не только оптических, но и механических свойств, поскольку слои легко смещаются относительно друг

друга. Слово «смектос» по-гречески – мыло; к этим кристаллам относятся мыльные растворы.

В *холестерических* жидких кристаллах пластинчатые молекулы также укладываются в слой, но ориентировка их плавно меняется от слоя к слою, так как молекулы выстраиваются по пространственной спирали (рисунок 6.4, в). К этому классу относятся в основном соединения холестерина.

Ориентационный порядок в расположении молекул приводит к анизотропии свойств жидких кристаллов: показатель преломления, диэлектрическая и магнитная проницаемости, удельное сопротивление, вязкость и другие параметры в направлении, параллельном молекулярным осям, и в перпендикулярной плоскости неодинаковы (рисунок 6.5).

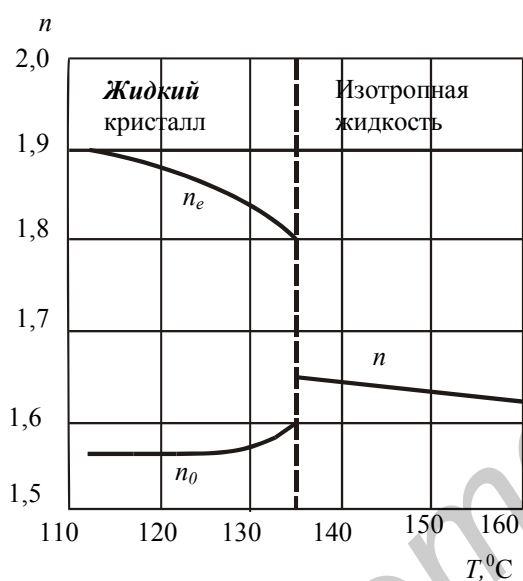


Рисунок 6.5 – Температурная зависимость показателей преломления параазоксианизола в направлении, параллельном (n_o) и перпендикулярном (n_e) молекулярным осям

Свойства жидких кристаллов сходны со свойствами сегнетоэлектриков. Они также разбиты на домены – области с одинаковыми направлениями осей молекул. В точках фазового перехода диэлектрическая проницаемость имеет максимум, исчезающий с повышением частоты, как у дипольных сегнетоэлектриков. Однако время переориентации диполей в жидких кристаллах велико по сравнению с СЭ, и петля гистерезиса и максимум ϵ наблюдаются лишь на очень низких частотах (< 1 Гц).

Структура жидких кристаллов очень подвижна и легко изменяется при внешних воздействиях: электрического и магнитного поля, температуры, давления и др. Изменение структуры в свою очередь приводит к изменениям оптических, электрических и других свойств. Поэтому свойствами ЖК можно управлять путем очень слабых внешних воздействий. На практике используют изменение оптических свойств при внешних воздействиях электрическим полем в нематических кристаллах и тепловым полем – в холестерических.

Жидкие кристаллы нематического типа применяют благодаря присущему им *электрооптическому эффекту динамического рассеяния и полевому «твист»-эффекту*.

Слабое электрическое поле, приложенное к жидкому кристаллу, вызывает выстраивание молекул с высокой ϵ осями параллельно полю. Однако если напряжение превысит некоторое пороговое значение, устойчивая доменная структура разрушается, возникает ячеистая структура, сопровождающаяся появлением гидродинамических течений. При дальнейшем увеличении напряжения течение в жидкости становится турбулентным, а вещество оптически неоднородным. Жидкий кристалл в таком неупорядоченном состоянии рассеивает свет во всех направлениях. Эффект динамического рассеяния приводит к изменению прозрачности жидкого кристалла под действием электрического поля. Поле может быть как постоянным, так и переменным с низкой частотой (до $10^2 \dots 10^4$ Гц в зависимости от материала). Время установления состояния динамического рассеяния составляет 1–10 мс, а исчезновения после снятия напряжения – (20–200) мс. Быстродействие индивидуальных жидкокристаллических соединений выше, чем смесей; оно повышается с увеличением напряжения.

Жидкокристаллическая ячейка, основанная на эффекте динамического рассеяния, состоит из двух стеклянных пластинок с нанесенными на их внутренние стороны прозрачными управляющими электродами, между которыми расположен тонкий слой (обычно 5–50 мкм) жидкого кристалла. Конструкция такой ячейки схематически показана на рисунке 6.6. Ячейка может работать как на просвет (а), так и в отражающем режиме (б). В последнем случае один из электродов выполняется прозрачным. При подаче напряжения больше порогового (обычно достаточно 8–50 В) молекулы жидкости в пространстве между электродами начинают вращаться и рассеивать падающий свет. Происходит поворот диполей (их электрический момент перпендикулярен длинным осям молекул) и ориентация изменяется на гомогенную. Одновременно сильное электрическое поле инициирует поток ионов, который нарушает упорядоченное статическое расположение молекул. Происходит локальное изменение показателя преломления, т.е. возникают рассеивающие свет центры. Внешне это проявляется как помутнение ячейки.

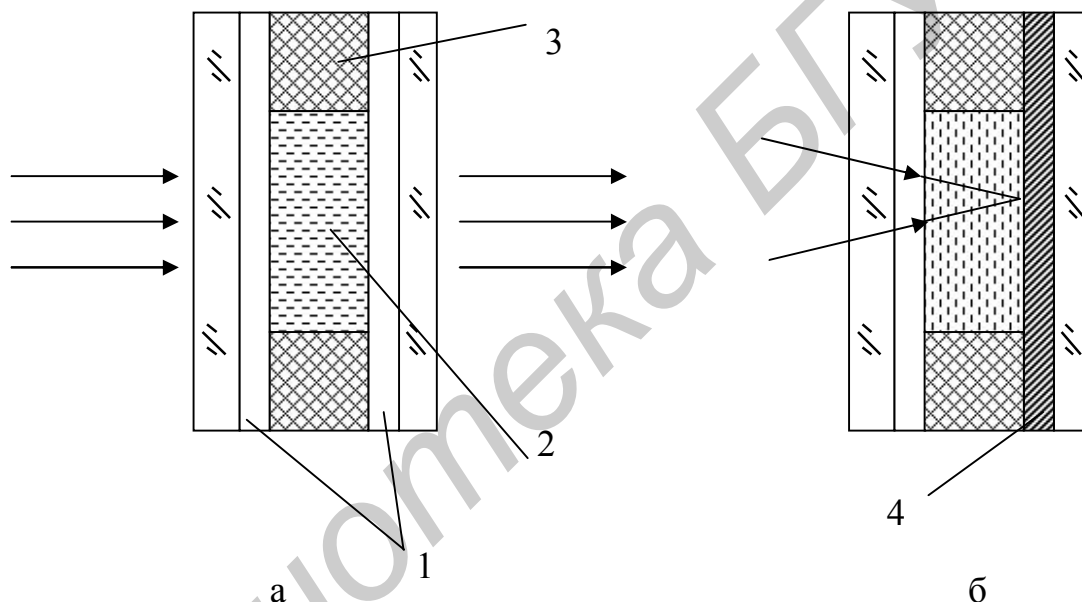
Под прозрачным электродом виден яркий рисунок по форме электрода. Нанося прозрачные электроды в виде цифр, букв и других знаков, получают возможность высвечивать эти знаки в отраженном или проходящем свете.

Интенсивность светорассеяния, а соответственно и контрастность оптического отклика усиливаются с увеличением управляющего напряжения. Геометрия высвечиваемого знака задается формой электрода. При отключении поля ячейка возвращается в исходное прозрачное состояние. Эффект динамического рассеяния проявляется как на постоянном, так и на переменном напряжении низкой частоты (до $10^2 - 10^4$ Гц в зависимости от материала).

Жидкие кристаллы имеют довольно высокое удельное сопротивление ($10^6 - 10^8$ Ом·м – тщательно очищенные). Поэтому мощность, потребляемая на

питание ячейки, не превышает 1 Вт/м^3 . Для сравнения укажем, что индикатор на светодиодах потребляет 10^5 Вт/м^2 , а газоразрядный и люминофорный – 10^3 Вт/м^2 . Жидкокристаллические индикаторы – не только самые простые и дешевые, но и самые экономичные; их применение особенно перспективно в малогабаритных устройствах с питанием от батареек – наручных часах, карманных ПЭВМ и т. п.

В качестве нематических ЖКМ применяют органические соединения – *азометины, эфиры, кислоты*. Интервал существования мезоморфной фазы в индивидуальных соединениях $10 \dots 20 \text{ К}$, что недостаточно для их использования в реальных климатических условиях. На практике применяют смеси двух или более ЖК–соединений. Интервал мезоморфной фазы смесей может достигать $50 - 100 \text{ К}$ и охватывать рабочие температуры $-40 \dots + 60 \text{ }^\circ\text{С}$.



1 – SnO_2 -электроды; 2 – ЖК; 3 – диэлектрические прокладки; 4 – отражающий электрод

Рисунок 6.6 – Конструкция электрооптической ячейки с использованием жидких кристаллов: на просвет (а); на отражение (б)

Для получения цветных изображений в жидкие кристаллы вводят красители, обладающие длинными палочкообразными молекулами. Молекулы красителя ориентируются молекулами ЖК перпендикулярно электродам ячейки и становятся невидимыми. При подаче напряжения, когда начинается турбулентное течение в жидкости, молекулы красителя, увлекаемые жидкостью, поворачиваются и рассеивают свет определенного цвета.

Холестерические ЖК используют благодаря присущему им свойству изменять окраску. Из-за интерференции на витках спирали молекул (рисунок 6.4,в) освещенный белым светом кристалл кажется окрашенным. При изменении

внешних условий, например температуры, расстояние между витками спирали изменяется, что ведет к изменению окраски. Это позволяет изготавливать простейшие чувствительные индикаторы температуры для медицины, электроники и областей науки и техники. В качестве материала для таких термометров применяют *производные холестерина и их смеси*. Промышленностью выпускаются композиции, дающие цветовые переходы в интервале температур 3...5 К с рабочими температурами 23...41 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования в области материаловедения являются ключевым моментом при создании новых микро- и нанoeлектронных приборов. Ряд материалов, которые можно использовать в методах микрообработки, охватывает диапазон от пластиков до металлов, от металлов до керамики, и число их быстро растет. Однако постоянно требуются новые материалы с высокими рабочими характеристиками, так называемые high-k (high-quality) materials для создания таких устройств, как микротопливные элементы, встроенные микродатчики, микро- и нанопреобразователи, квантовые компьютеры, одноэлектронные транзисторы и т.д. Совершенно понятно, что создание материалов с новыми свойствами тесно связано с разработкой конструкций микро- и нанокомпонентов, особенно в связи с постоянным уменьшением проектных норм.

По мере того как структуры становятся меньше, поверхности и границы раздела приобретают все большее значение. Это требует лучшего понимания взаимосвязи между структурой и свойствами (коэффициент диффузии, химическая активность, явление сегрегации, условия равновесия) поверхностей и границ раздела. Поверхности и границы раздела, очевидно, являются доминирующими в свойствах адгезии материалов к наночастицам при формировании многослойных гетероструктур, в частности для магнитных туннельных переходов.

Общим недостатком низкоразмерных структур является их ограниченная термостабильность. Причина этого заключается в том, что кинетические характеристики материалов зависят от размера используемых частиц.

Все материалы состоят из зерен, которые в свою очередь состоят из атомов. Традиционные материалы содержат зерна с размером от нескольких сотен микрон до нескольких миллиметров (1 микрон = 10^{-6} м, 1 нм = 10^{-9} м). Нанокристаллический материал содержит зерна размером порядка 1 – 100 нм. Средний размер радиуса атома составляет порядка 1 – 2 Å. 1 нанометр равен 10 Å, и, следовательно, 1 нм может содержать 3 – 5 атомов в зависимости от радиуса атома. Для сравнения: диаметр человеческого волоса составляет примерно на 5 порядков величину большую, чем наноразмерная частица. Наноматериалы – не просто следующий шаг в миниатюризации и материаловедении, но и совершенно другой уровень.

Наноматериалами могут быть металлы, большинство полупроводников, керамика, полимерные или композитные материалы. Нанокристаллические ма-

материалы являются исключительно прочными, твердыми и пластичными при высоких температурах, износостойкими, коррозионно-стойкими и одновременно химически очень активными.

К наноструктурированным материалам относятся материалы, изготовленные из структурных элементов (кластеров, кристаллов, молекул) с размерами в нанодиапазоне, способные формировать пленки или быть свободными.

Наноккомпозиты – это смеси компонентов, по крайней мере один из которых имеет наномасштабные размеры.

Поскольку наноматериалы проявляют уникальные химические, физические и механические свойства, они находят довольно широкое применение.

В середине 80-х годов был открыт новый класс материалов – полые сферы из углерода. Эти сферы были названы бакиболсами (buckyballs) или фуллеренами в честь архитектора и футуриста Buckminster Fuller, который спроектировал геодезический купол с геометрией, аналогичной обнаруженной на молекулярном уровне в фуллеренах (C_{60} , 60 атомов углерода химически связаны друг с другом в шарообразную молекулу). Исследования бакиболсов привели к изготовлению углеродных нановолокон (нанотрубок) с диаметром менее 100 нм.

В 1991 году Ииджима (NEC, Япония) впервые наблюдал углеродные нанотрубки, которые в настоящее время производятся рядом компаний в промышленных масштабах.

Их чрезвычайно малый характеристический размер имеет тот же порядок величины, что и критический размер для физических явлений. Поэтому фундаментальные электронные, магнитные, оптические, химические и биологические процессы в них также отличаются на этом уровне.

В 2000 году был изготовлен ряд экспериментальных транзисторов на нанотрубках. Правда, полученные транзисторы значительно уступали в скорости переключения современным (количество циклов on/off – всего 10⁵ в секунду), что обусловлено недостаточной подвижностью электронов в транзисторе). В 2004 году проблему отчасти решили, создав новое органическое покрытие, повышающее подвижность электронов. На поверхность нанотрубки нанесли специальный полимер - перхлорат/полиэтилен оксид (ППО). И если раньше надо было что-то придумывать для превращения нанотрубки в транзистор, то сейчас достаточно химическим методом нанести ППО на нанотрубку, и нанотранзистор готов!

Микроэлектроника стремится к миниатюризации, в результате чего такие устройства, как транзисторы, резисторы и конденсаторы, уменьшаются в размерах. При достижении существенного уменьшения их размеров микропроцессоры, которые содержат эти компоненты, смогут работать быстрее, позволяя тем самым проведение расчетов с большими скоростями. Однако существует несколько технологических ограничений для реализации этих достижений: отсутствие сверхчистых исходных материалов для производства этих компонен-

тов; плохое рассеяние тепла, вырабатываемого этими микропроцессорами из-за более высоких скоростей; короткое время наработки на отказ (плохая надежность) и т.д. Наноматериалы помогут промышленности преодолеть эти барьеры, поставляя производителям исходные нанокристаллические материалы сверхвысокой чистоты, материалы с высокой теплопроводностью и большим сроком службы.

Из-за удобства применения в микроэлектронике сегодня все больше внимания уделяется пластиковым компьютерным микросхемам. Они могут лечь в основу гибких пластиковых мониторов, электронной бумаги, гибких ПК и т. д. Теоретически это довольно дешевая технология, однако до сих пор массовое производство таких устройств не налажено из-за низкой подвижности электрических зарядов в пластике. Исследователи из Лабораторий Белла, университета Рутгерса и университета Иллинойса обнаружили, что ориентация кристаллических органических полупроводников играет большую роль в увеличении производительности транзисторов, выполненных на их основе. Им удалось разработать простую технологию производства транзисторов из хрупкого органического материала на гибкой полимерной основе. Так была достигнута рекордная мобильность заряда для пластиковых, гибких устройств.

Ориентация проводящего кристалла по отношению к транзисторным электродам определяет их быстродействие. Разработанная технология (исследователи назвали ее ламинационной) может использоваться для дешевого массового производства органических транзисторов и светоизлучающих диодных матриц. Реальные продукты, созданные ламинационным методом, появятся через три-четыре года.

Япония преуспела в создании гибких солнечных батарей и FOLED-дисплеев. FOLED – гибкий органический дисплей (Flexible Organic Light Emitter Display). Уже есть прототипы подобных устройств, и их изготовители утверждают, что они найдут массовое применение в следующем поколении мобильных телефонов, видеокамер и цифровых фотоаппаратов.

В июне 2004 компании Agilent Technologies, Discera и Intel объявили о разработке производственных модулей, которые позволят выпускать чипы, названные one-chip integration. В таком «сложном» чипе уже будут находиться антенны, фильтры и логика, управляющая всеми этими устройствами, изготовленные из наноматериалов. В первую очередь новые чипы появятся в мобильных телефонах и других средствах беспроводной коммуникации.

Компания Sharp, используя нанотехнологические подходы в создании новых интегрированных микросхем (кремнийорганических), изготовила солнечную батарею в виде пленки толщиной от 1 до 3 мкм. Это меньше современных аналогов примерно в сто раз. Компания собирается начать промышленное производство новинки в 2006 году. Слоями солнечных батарей планируется покрывать мобильные телефоны, автомобили и даже специальную одежду. Также возможна интеграция этих батарей с новыми FOLED-дисплеями. Пленка площадью в две визитные карточки весит всего 1 г и обладает мощностью 2,6

Вт. По словам разработчиков, этого уже достаточно, чтобы обеспечить электропитанием велосипедный фонарь.

Дэн Шлиц (Dan Schlitz) и его команда разрабатывают устройство, которое будет охлаждать электронику ноутбуков, в мобильных телефонах, в карманных компьютерах и в другой технике, которой необходим отвод тепла. Такие кулеры могут быть встроены в металлический радиатор, размещающийся на микросхемах. Это и обеспечит быстрый отвод тепла. Исследователи первыми использовали воздухоохлаждающую технологию, у которой охлаждающая способность близка к водным охладителям – 40 Вт/м^2 .

Компания Nantero, специализирующаяся на изготовлении молекулярной памяти на основе нанотехнологий, и компания LSI Logic, лидер в производстве специализированных микрочипов, в июне начали переоборудовать одну из производственных линий под производство новых чипов памяти по технологии Nantero. На ней будет выпускаться NRAM – нанопамять с высокой плотностью данных на основе современных магнитных материалов.

IBM создала прототип устройства памяти «многоножка» (Millipede), первое наноустройство хранения данных. Компания ожидает, что эта переломная технология завоюет рынок к 2006 или 2007 году. Новинка состоит из записывающей матрицы манипуляторов, включающей в себя 4096 кантилеверов (микромеханический элемент балочного типа), выполненных как устройства чтения-записи (подобные кантилеверы используются сейчас в электронных и атомно-силовых микроскопах). Правда, у прототипа пока вчетверо меньше кантилеверов, но это не мешает сделать вывод о благоприятных рыночных перспективах продукта.

IBM уже способна изготавливать «многоножки» серийно на базе кремниевых МЭМС. Однако «многоножка» – не простой жесткий диск, где головки не прикасаются к магнитной поверхности. Это устройство представляет собой «чистую» цифровую технологию. Принцип его работы сравним с работой проигрывателей грампластинок, в которых считывающая вибрирующая игла скользит по бороздке, несущей информацию, только у «многоножки» есть ряд кантилеверов, которые скользят по поверхности хранения данных, на которой есть углубления, кодирующие 1 и 0. Таким образом, отклонения кантилеверов от равновесного положения переводятся в набор нулей и единиц.

Было обнаружено, что коэрцитивная сила и намагниченность магнитного материала растут с уменьшением размера зерна и с увеличением удельной площади поверхности зерен (площади поверхности на единицу объема зерен). Магниты, изготовленные из нанокристаллических зерен иттрия-самария-кобальта, демонстрируют необычные магнитные свойства благодаря их чрезвычайно большой поверхности.

Датчики всевозможных параметров (электрическое удельное сопротивление, химическая активность, магнитная проницаемость, теплопроводность, емкость и др.) также изменяют свою чувствительность к изменению этих параметров, при переходе к наноразмерным эффектам. Все эти параметры сильно

зависят от микроструктуры (размера зерна) используемых в датчиках материалов. Чем меньше размер зерен, тем больше скорость отклика материала датчика на изменение внешних условий и, следовательно, тем выше чувствительность самого прибора.

Используя наночастицы в композитных материалах, можно усилить их прочность, уменьшить вес, увеличить химическую и тепловую стабильность и изменить их взаимодействие с излучением. Нанопористые матрицы из оксида алюминия, сформированные методом анодного окисления алюминия, используются для модифицирования поверхности алюминия или для формирования фильтров. Сотрудники NTT лаборатории в сотрудничестве с проф. Х. Масудой из университета Метрополитен в Токио разработали новую простую технологию формирования высокорегулярной матрицы на основе анодного оксида алюминия. Последнюю предполагается использовать во многих технологических применениях безрезистной литографии, в частности при производстве матриц углеродных нанотрубок. Если поместить такую матрицу между электродами и поджать на электроды напряжение соответствующей полярности, нанотрубка заряжается отрицательно, линии электрического поля вблизи заряженной нанотрубки искривляются и в окрестности острия нанотрубки напряженность поля становится огромной, причем тем больше, чем тоньше нанотрубка. Такое локальное поле может вырывать электроны из нанотрубки. Под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок. Этот эффект называется автоэлектронной эмиссией.

Если на электроды подается такое напряжение, что нанотрубка заряжается отрицательно, из нее на второй электрод излучается пучок электронов. При другой полярности нанотрубка заряжается положительно, электронная эмиссия из нее невозможна, и ток в системе отсутствует. Чтобы с помощью автоэлектронной эмиссии получить изображение, на анод наносят люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем переходят в основное состояние, излучая фотоны. Например, при использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зеленое свечение, а при добавлении серебра – синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

Плотность записи и хранения оптической информации зависит от длины волны источника света, поскольку размер пятна ограничен дифракцией. Красные лазерные диоды (на длине волны 650 нм) часто используются для DVD-систем, но лазерные диоды излучают в области между голубым и ультрафиолетом, что позволит осуществлять считывание видеоинформации с высокой плотностью записи. Недавно голубые и фиолетовые лазерные диоды были разработаны на основе гексагональных нитридов элементов III группы, выращенных на сапфировых подложках. К сожалению, гексагональные нитриды на сапфире являются сложными для скола, что является необходимым процессом в массовом производстве традиционных лазерных диодов. Была предложена двойная кубическая гетероструктура AlGaIn/GaN лазерного диода. С помощью

такой структуры достигнута длина волны 386 нм. Эта длина волны является достаточно короткой, чтобы обеспечить считывание видеoinформации с помощью такой дешевой системы, как DVD.

На полупроводниковые квантовые точки ссылаются довольно часто, как на искусственные атомы, поскольку они демонстрируют хорошо разрешенные дискретные состояния электронов из-за эффекта нуль-размерного квантового согласования. Сотрудники Delft University of Technology сформировали квантовую точку молекул с большой энергией связи.

В последние десятилетия увеличился также интерес к исследованиям в области топливных элементов, которые могут быть более энергетически эффективными по сравнению с другими приборами преобразования энергии. Стали использовать наноматериалы в качестве каталитического слоя электродов топливных элементов, что увеличивает площадь активной поверхности катализатора анода и катода, увеличивает скорости каталитического окисления или восстановления и снижает вес платины и других драгоценных металлов в топливном элементе. Установлено, что электрокаталитические свойства материалов чувствительны к размеру частиц, и такая активность растет для наночастиц и наноматериалов. Однако наиболее важная цель – это уменьшение потребления платины и других ценных металлов. Для этого в качестве основы при осаждении платины используются углеродные наноматериалы: углеродные пены, включающие нанопоры и различные типы нанотрубок.

Таким образом, наука о материалах переживает свое возрождение. Она становится все более важной, поскольку помогает обеспечивать постоянно развивающийся рынок информационных технологий новыми перспективными материалами для создания современных микро- и нанoeлектронных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

Цитируемая

1. Пасынков, В. В. Материалы электронной техники / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – СПб.: Лань, 2001.
2. Справочник по электротехническим материалам / под ред. Ю. В. Корицкого. Т.1,2,3. – М. : Энергоатомиздат, 1986.
3. Антипов, Б. Л. Материалы электронной техники: Задачи и вопросы / Б. Л. Антипов, В. С. Сорокин, В. А. Терехов. – СПб. : Гардарика, 2001.
4. Таиров, Ю. М. Технология полупроводниковых диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – СПб. : Лань, 2002.

5. Айвазов, А. А. Неупорядоченные полупроводники : учеб. пособие / А. А. Айвазов. – М. : Высш.шк., 1995.
6. Летюк, Л. М. Технология производства материалов магнитоэлектроники : учеб. для вузов / Л. М. Летюк. – М. : Металлургия, 1994.
7. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения : учеб. пособие / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж : Воронежский университет, 2000.
8. Бондаренко, О. Е. Конструктивно-технологические основы проектирования микросборок / О. Е. Бондаренко, Л. М. Федотов. – М. : Радио и связь, 1988.
9. Тареев, Б. М. Физика диэлектрических материалов : учеб. пособие / Б. М. Тареев. – М. : Энергоиздат, 1982.
10. Тареев, Б. М. Электрорадиоматериалы : учеб. пособие / Б. М. Тареев, В. М. Короткова, А. А. Петров. – М. : Высш. шк., 1978.
11. Föll, H. Electronic Materials: Lecture course. – K. : Univ. of Kiel, Germany. – 2005.
12. Палатник, Л. С., Материаловедение в микроэлектронике / Л. С. Палатник, В. К. Сорокин. – М. : Энергия, 1978.
13. Энциклопедический словарь «Электроника». – М. : Российск. Энцикл., 1994.
14. Петрова, В. З. Материалы и технология толстых пленок : учеб. пособие / В. З. Петрова, А. И. Тельминов, Р. Ф. Шутова. – М. : МИЭТ, 1997.
15. Казанцев, А. П. Электротехнические материалы / А. П. Казанцев. – Мн. : Дизайн ПРО, 2001.

Рекомендуемая

1. Крапухин, В. В. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии : учеб. для вузов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. – М. : МИСИС, 1995.
2. Зайцев, Ю. В. Расчет физико-химических характеристик элементов проводников : метод. пособие / Ю. В. Зайцев, Т. К. Кузицина, Д. Е. Кустов. – М. : МЭИ, 2001.
3. Борзенко, А. Органические и полимерные дисплеи / А. Борзенко // PC Week/RE. (2005). №9. С. 18
4. Xiong, Z. H., Wu, Di, Vally Vardeny, Z., and Shi, J. // Nature 427 (2004). P. 821.
5. Nomura, Kenji, Ohta, Hiromichi, Takagi, Akihiro, Kamiya, Toshio, Hirano, Masahiro and Hosono, Hideo. // Nature. V.432. (2004). P.488.
6. Guozhong Cao / Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications. – Univ. of Washington, USA.-World Sci., 2004.
7. Shi, D., Aktas, B., Pust, L., Mikailov, F. / Nanostructured magnetic materials and their applications: Springer, 2002.

8. De Mello, J., James, J., Halls, M. / Molecular semiconductors: Wiley-VCH, 2005.
9. Scheel, H.J., Fukuda, T. / Crystal growth technology: Wiley-VCH, 2004.
10. Joule, J.P. // Philosophical Magazine. (2000). 30. P.76.
11. Handbook of nanotechnology: Brushan Editor, Springer, 2004.
Nanoelectronics and Information Technology (Advanced Electronic Materials and Novel Devices), Edited by Prof.Dr.I.R.Waser. Aachen, Germany, Wiley-VCH, 2003.

Библиотека БГУИР

АНГЛО-РУССКИЙ СЛОВАРЬ

c.83	
Axis of polarization	Ось поляризации
Poling voltage	Поляризующее напряжение
Generation action	Функция генератора
Motor action	Функция мотора
c.131	
Primary flat	Основной базовый срез
Secondary flat	Вспомогательный базовый срез
<i>n</i> -type, <i>p</i> -type	<i>n</i> -тип; <i>p</i> -тип
c.154	
Neel wall	Стенки Нееля
Bloch wall	Стенки Блоха
c.161	
Ideal soft magnet	Идеальный магнитомягкий материал
Ideal hard magnet	Идеальный магнитотвердый материал
Real soft magnet	Реальный магнитомягкий материал
Real hard magnet	Реальный магнитотвердый материал
c.163	
Annealed	Отожженный
Heavily deformed	Сильно деформированный
c.217	
high- <i>k</i> (high-quality) materials	Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью
c.218	
on/off	Вкл/выкл
c.219	
one-chip integration	Интеграция на одном чипе

Учебное издание

Воробьева Алла Ильинична
Уткина Елена Апполинарьевна

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Учебное пособие

Редактор *Т. П. Андрейченко*
Корректор *Е. Н. Батурчик*
Компьютерная верстка *Е. Н. Мирошниченко*

Подписано в печать 21.02.2007. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Печать ризографическая. Усл. печ. л. 13,37. Уч.-изд. л. 14,0. Тираж 100 экз. Заказ 488.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6