

В.В. БОЙКО, К.Г. ЛОПАТЬКО

МАТЕРІАЛИ ФІЗИЧНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

ПОСІБНИК

для вищих навчальних закладів

Видавництво « **»**

КНІВ
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Національний університет
біоресурсів і природокористування України**

В.В. БОЙКО, К.Г. ЛОПАТЬКО

МАТЕРІАЛИ ФІЗИЧНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

ПОСІБНИК

ДЛЯ ВИЩИХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ

Видавництво « **»**

**КИЇВ
2021**

УДК 21.38.01:538.9 (075.8)

**Рекомендовано до друку Вченою радою Національного університету
біоресурсів і природокористування України
(витяг з протоколу № 3 від 27 жовтня 2021 року)**

У посібнику викладено основи теорії твердого тіла та проаналізовані фізико-технічні особливості виготовлення і практичного застосування матеріалів - діелектриків, магнетиків, напівпровідників, металів та наноматеріалів в сучасній електронній техніці.

Матеріал посібника розбито на 5 модулів: 1) основи теорії твердих тіл; 2) діелектрики та магнетики; 3) метали та напівпровідники; 4) наноматеріали та нанопристрої; 5) будова та синтез наноматеріалів. Він спрямований на докладне вивчення сучасних матеріалів електронної техніки та можливостей застосування для виготовлення елементів і компонентів електронних виробів.

Для студентів технічних, технологічних та педагогічних вузів, що спеціалізуються в галузі комп'ютерних технологій та телекомунікацій, електронної техніки, автоматизації виробничих процесів, обробки інформації, конструювання та виробництво радіоелектронної апаратури. Посібник може бути використаний аспірантами та науковцями технічних та технологічних спеціальностей вузів.

Р е ц е н з е н т и:

НЕДІЛЬКО С.Г. - завідувач науково – дослідної лабораторії «Фізика конденсованого стану речовини» фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор фізико-математичних наук, професор;

ЗАУЛИЧНИЙ Я.В. – завідувач кафедри металознавства та термічної обробки інженерно-фізичного факультету НТТУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», доктор фізико-математичних наук, професор;

Відьмаченко А.П. – професор кафедри фізики Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор фізико-математичних наук, професор.

Матеріали фізичної електроніки: Посібник/ В.В.Бойко, К.Г. Лопатько.- Київ, Видавництво «_____», 2021, ____ с.

Перевидання, друге доповнене видання

ISBN _____

© В.В.Бойко, К.Г. Лопатько 2016, 2021

© Видавництво «_____», 2016, 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Національний університет
біоресурсів і природокористування України**

**Бойко Володимир Васильович
Лопатько Константин Георгійович**

МАТЕРІАЛИ ФІЗИЧНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

**ПОСІБНИК
для вищих навчальних закладів**

Надруковано з оригінал-макету, наданого авторами

Підписано до друку ____ . ____ . 2021

Формат 60x84 1/16.

Папір офсетний. Друк офсетний.

Гарнітура ____ . Ум. друк. арк. ____ Обл.-вид. арк. ____

Наклад ____ прим. Зам. № ____

Видавництво « ____ »

ПЕРЕДМОВА

7

МОДУЛЬ 1. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА		10
1.1.	Електроніка та її зв'язок з іншими галузями науки і техніки..	10
1.2.	Класифікація і сучасний стан електроніки. Перспективи її розвитку.....	12
1.3.	Особливості напівпровідникового виробництва.....	14
1.4.	Етапи розвитку електроніки.....	15
1.5.	Шляхи подальшого прогресу електроніки.....	22
1.6.	Перспективні напрями розвитку електроніки.....	27
1.7.	Внесок українських вчених в електроніку.....	30
1.8.	Класифікація матеріалів електронної техніки.....	31
1.9.	Кристалічні та аморфні тіла. Моно- та полікристали.....	32
1.10.	Сили зв'язку і внутрішня структура твердих тіл.....	37
1.11.	Механічні властивості твердих тіл.....	48
1.12.	Основи квантової теорії атома.....	52
1.12.1.	Постулати Бора.....	52
1.12.2.	Квантові числа, енергетичні рівні	53
1.13.	Основи зонної теорії твердих тіл. Заповнення зон.....	55
1.14.	Поняття про квазічастинки.....	59
1.15.	Симетрія кристалічних тіл.....	61
1.16.	Кристалічна ґратка.....	66
1.17.	Індекси Міллера.....	75
1.18.	Недосконаlostі та дефекти в кристалах.....	78
1.19.	Контрольні запитання.....	79
МОДУЛЬ 2. ДІЕЛЕКТРИКИ ТА МАГНЕТИКИ		82
2.1.	Діелектрики.....	82
2.1.1.	Полярні та неполярні діелектрики.....	83
2.1.2.	Поляризація діелектриків.....	85
2.1.3.	Активні та пасивні діелектрики.....	89
2.1.4.	Механізми поляризації діелектриків.....	90
2.1.5.	Діелектрична проникність	107
2.1.6.	Частотна залежність поляризації діелектриків	109
2.1.7.	Діелектричні втрати.....	112
2.1.8.	Електропровідність діелектриків.....	117
2.1.9.	Теплові властивості діелектриків.....	119
2.1.10.	Пробій твердих діелектриків.....	129
2.1.10.1.	Тепловий пробій.....	131
2.1.10.2.	Електричний пробій.....	133

2.1.10.3.	Пробій однорідних діелектриків в неоднорідному електричному полі	135
2.1.11.	Активні діелектрики.....	138
2.1.12.	Фазові переходи в діелектриках.....	139
2.1.13.	Діелектричний гістерезис.....	145
2.1.14.	Термодинамічна теорія Ландау.....	147
2.1.15.	Сегнетоелектрики.....	151
2.1.16.	Антисегнетоелектрики.....	157
2.1.17.	Сегнетоеластіки.....	159
2.1.17.1.	Застосування сегнетоеластиків	163
2.1.18.	Електрострикція.....	166
2.1.19.	П'єзоелектрики.....	172
2.1.19.1.	П'єзоелектричні прилади	175
2.1.20.	Електрети.....	181
2.1.20.1.	Технічне застосування електретів.....	187
2.1.21.	Піроелектрики.....	189
2.1.22.	Кераміка.....	194
2.1.22.1.	Застосування кераміки	199
2.1.23.	Полімери.....	200
2.1.24.	Пластмаси.....	202
2.1.25.	Смоли.....	207
2.1.26.	Лаки та каніфолі.....	209
2.1.27.	Клеї.....	213
2.1.28.	Герметики та компаунди.....	215
2.1.28.1.	Герметики.....	215
2.1.28.2.	Компаунди.....	216
2.1.29.	Контактоли.....	218
2.1.30.	Стекля.....	219
2.1.31.	Скловолокно.....	224
2.1.32.	Сітали.....	227
2.2.	Магнетики.....	230
2.2.1.	Основні характеристики магнітного поля та магнетиків.....	230
2.2.1.1.	Основні визначення.....	230
2.2.1.2.	Зв'язок між механічним і магнітним моментом електрона	234
2.2.2.	Класифікація магнетиків.....	236
2.2.2.1.	Вплив магнітного поля на орбітальний рух електрона. Діамагнетизм.....	237
2.2.2.2.	Парамагнетизм	242
2.2.2.2.1.	Енергія обмінної взаємодії.....	246
2.2.2.3.	Феромагнетизм.....	249
2.2.2.3.1.	Експериментальні підтвердження існування	

	феромагнетизму.....	250
2.2.2.3.2.	Доменна структура феромагнетиків.....	253
2.2.2.3.3.	Природа феромагнетизму.....	257
2.2.2.4.	Антиферомагнетизм.....	258
2.2.2.5.	Ферімагнетизм.....	262
2.2.2.5.1.	Феріти. Застосування ферітів.....	263
2.2.2.6.	Магнітні втрати.....	267
2.2.2.7.	Магнітний гістерезис.....	269
2.2.2.8.	Магнітом'які матеріали.....	277
2.2.2.9.	Магнітотверді матеріали.....	279
2.2.3.	Постійні магніти. Виготовлення та застосування	283
2.2.4.	Магнітні напівпровідники.....	289
2.2.5.	Магнітодіелектрики.....	291
2.3.	Контрольні запитання.....	291

МОДУЛЬ 3. НАПІВПРОВІДНИКИ ТА МЕТАЛИ 296

3.1.	Напівпровідники.....	296
3.1.1.	Основні властивості напівпровідників. Власні та домішкові напівпровідники.....	296
3.1.2.	Носії заряду в напівпровідниках.....	302
3.1.2.1.	Концентрація електронів і дірок в невідродженому напівпровіднику.....	304
3.1.2.2.	Температурна залежність рівня Фермі і концентрації носіїв заряду в домішковому напівпровіднику.....	306
3.1.2.3.	Вироджений напівпровідник.....	308
3.1.3.	Контакт метал-напівпровідник.....	309
3.1.4.	Контакт електронного та діркового напівпровідників.....	313
3.1.4.1.	Вольт-амперна характеристика ідеального p - n -переходу.....	316
3.1.5.	Кінетичні явища в напівпровідниках.....	321
3.1.5.1.	Електропровідність.....	321
3.1.5.2.	Теплопровідність матеріалів електронної техніки.....	324
3.1.5.3.	Термоелектричні явища.....	329
3.1.5.4.	Тензорезистивний ефект.....	335
3.1.5.5.	Гальваномагнітні явища.....	336
3.1.5.5.1.	Ефект Холла та його застосування в техніці.....	337
3.1.5.5.2.	Магнеторезистивний ефект, магнетоопір, ефект Гаусса.....	341
3.1.6.	Оптичні та фотоелектричні явища в напівпровідниках.....	342
3.1.6.1.	Фотопровідність.....	348
3.1.6.1.1.	Релаксація фотопровідності.....	349
3.1.6.2.	Фотоелектрорушійна сила (фото-ерс) в неоднорідних	

	напівпровідниках. Фотодіод.....	351
3.1.6.3.	Сонячні елементи.....	359
3.1.6.4.	Світлодіоди і напівпровідникові лазери.....	361
3.1.6.4.1.	Світлодіоди.....	364
3.1.6.4.2.	Напівпровідникові лазери.....	366
3.1.7.	Промислові напівпровідникові матеріали електроніки: германій, кремній, арсенід галію.....	371
3.1.8.	Історія розвитку промислового виробництва напівпровідникових матеріалів в Україні.....	377
3.2.	Провідники.....	384
3.2.1.	Загальна характеристика провідників.....	384
3.2.1.1.	Скін-ефект.....	390
3.2.1.2.	Тонкі плівки.....	391
3.2.2.	Надпровідність.....	392
3.2.2.1.	Основні характеристики композитних високотемпературних надпровідників.....	397
3.2.3.	Матеріали високої провідності та сплави на їх основі.....	402
3.2.3.1.	Поняття про сплави.....	403
3.2.3.1.1.	Мідь та її сплави.....	405
3.2.3.1.2.	Алюміній і його сплави.....	411
3.2.3.2.	Срібло.....	415
3.2.3.3.	Цинк.....	417
3.2.3.4.	Кадмій.....	418
3.2.4.	Матеріали високого опору.....	418
3.2.4.1.	Резистивні матеріали.....	418
3.2.4.2.	Матеріалами для термопар.....	424
3.2.4.3.	Нагрівостійкі провідникові сплави.....	426
3.2.5.	Сплави, що імітують дорогоцінні метали.....	428
3.2.6.	Дорогоцінні і благородні метали.....	430
3.2.7.	Тугоплавкі метали.....	436
3.3.	Контрольні запитання.....	437

МОДУЛЬ 4. НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОПРИСТРОЇ

4.1.	Наноматеріали і нанопристрої.....	445
4.2.	Наноматеріали.....	445
4.3.	Електронні нанопристрої. Нанопристрої на основі вуглецевих нанотрубок.....	463
4.4.	Інтеграції наноструктур у електронні пристрої.....	471
4.5.	Оптоелектронні нанопристрої.....	474
4.6.	Контрольні запитання.....	475

МОДУЛЬ 5. БУДОВА ТА СИНТЕЗ НАНОМАТЕРІАЛІВ

5.1. Будова та фазові перетворення нанорозмірних об'єктів	483
5.2. Синтез наноб'єктів	505
5.3. Електроіскровий синтез наноб'єктів	522
5.4. Вплив електрофізичних параметрів процесу на дисперсність та морфологію продуктів ерозії металевих гранул	530
5.5. Контрольні питання	569

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 570

ПЕРЕДМОВА

На сьогодні при підготовці інженерів, спеціалістів та магістрів для різних галузей науки та техніки велику роль відіграють технічні науки, зокрема, такі, що стосуються електронної техніки і її основи - матеріалів електронної техніки. У своїй основі електронна техніка безупинно розвивається (деколи еволюційним, а деколи і революційним стрибкоподібним шляхом), тобто вона відображає невинний пошук людського розуму щодо впровадженнь досягнень науки і техніки у побут.

Електронна техніка у своєму розвитку спирається на досягнення інших наук (математики, фізики, хімії тощо). З іншого боку, вона ставить перед іншими науками нові задачі, стимулюючи їх подальший розвиток, забезпечує матеріалознавче і технічне підґрунтя їхнього розвитку та озброює їх якісно новими матеріалами, приладами та методами досліджень. Матеріали електронної техніки були, є і залишаються основою розвитку електронної техніки і, зокрема, технічного прогресу .

В посібнику викладено основи теорії твердого тіла, а також проаналізовані фізико-технічні особливості виготовлення і практичного застосування діелектриків, магнетиків, напівпровідників і металів в електронній техніці, що дає широкі можливості для самостійної роботи студентам з денною та заочною формою навчання.

Матеріал посібника розбито на 4 основних модулі, що об'єднані тематично: 1) основи теорії твердого тіла; 2) діелектрики та магнетики; 3) метали та напівпровідники; 4) наноматеріали та нанопристрої; 5) будова та синтез наноматеріалів.

У першому модулі викладені фізичні основи теорії твердих тіл. Описані сили зв'язку і внутрішня структура твердих тіл; механічні,

електричні, оптичні та інші властивості твердих тіл; основи зонної теорії твердих тіл; класифікація твердих тіл з точки зору зонної теорії; типи кристалічних структур.

Другий модуль присвячений опису фізичних властивостей та технічних застосувань діелектриків та магнетиків. Це всі види діелектриків та магнетиків: пасивні та активні, кристалічні, аморфні, керамічні та неупорядковані. Проведено класифікацію діелектриків та магнетиків по відношенню до зовнішніх електричних та магнітних полів та аналіз гістерезисних явищ в діелектриках та магнетиках. В ньому описані практичні застосування конкретних матеріалів в тих або інших областях науки і техніки. Розглянуті також шляхи підвищення ефективності напівпровідникового виробництва.

У третьому модулі наведено основні фізико-технічні характеристики та параметри напівпровідників та металів. Проаналізовані електрофізичні, гальваномагнітні, термоелектричні, оптичні та фотоелектричні явища в напівпровідниках. Описані основні технічні параметри металів, їх застосування в електронній техніці.

В четвертому модулі значну увагу приділено наноматеріалам та нанопристроям, зокрема на основі вуглецевих нанотрубок, а також інтеграції наноструктур у електронні нанопристрої.

В п'ятому модулі дано інформацію про будову та фазові перетворення нанорозмірних об'єктів та їх синтез.

Рекомендована та використана література, список якої приведено в кінці підручника, дозволить розширити обсяг інформації з окремих розділів.

Автори посібника виражають щиру вдячність рецензентам за корисні поради та побажання.

МОДУЛЬ 1. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ТВЕРДИХ ТІЛ

1.1. ЕЛЕКТРОНІКА ТА ЇЇ ЗВ'ЯЗОК З ІНШИМИ ГАЛУЗЯМИ НАУКИ І ТЕХНІКИ

Електроніка – область науково-технічних знань, що вивчає закони взаємодії електронів і інших заряджених частинок в різних речовинах з електромагнітними полями, і використовує ці явища для розробки електронних приладів обробки, перетворення, прийому-передачі і зберігання інформації.

Електроніка є галуззю науки і техніки, що бурхливо розвивається. Вона вивчає фізичні основи і практичне застосування різних електронних приладів. До фізичної електроніки відносять: електронні і іонні процеси в газах і провідниках, на поверхні розділу між вакуумом і газом, твердими і рідкими тілами. До технічної електроніки відносять розробку і виготовлення електронних приладів та їх застосування.

Отже, предметами наукових досліджень в електроніці є:

1. Вивчення законів взаємодії електронів і інших заряджених частинок з електромагнітними полями.

2. Розробка методів створення електронних приладів, в яких ця взаємодія використовується для перетворення енергії з метою передачі, обробки і зберігання інформації, автоматизації виробничих процесів, створення енергетичних пристроїв, створення контрольно-вимірювальної апаратури, засобів наукового експерименту і для інших цілей.

Виключно мала інерційність електрона дозволяє ефективно використовувати взаємодію електронів, як з макрополлями усередині приладу, так і мікрополлями усередині атома, молекули і кристалічної решітки, для генерування перетворення і прийому електромагнітних коливань з частотою до 1000 ГГц, а також інфрачервоного, видимого, рентгенівського і гамма випромінювання. Послідовне практичне освоєння все більш широкого спектру електромагнітних коливань є характерною рисою розвитку електроніки.

Успіхи електроніки в значній мірі стимульовані розвитком радіотехніки. Електроніка і радіотехніка настільки тісно зв'язані, що в 50-і роки ХХ століття їх об'єднували в таку область техніки, яку називали радіоелектроніка. Радіоелектроніка сьогодні це комплекс областей науки і техніки, пов'язаних з проблемою обробки, передачі, прийому і перетворення інформації за допомогою електромагнітних коливань і хвиль в радіо і оптичному діапазоні частот.

Вироби електронної техніки: *елементи (компоненти), прилади та пристрої* служать елементною базою радіотехнічних, радіоелектронних, контрольно-вимірювальних, обчислювальних, енергетичних та інших пристроїв; систем обробки, транспортування та збереження інформації і визначають найважливіші показники розроблюваної апаратури. З іншого боку багато проблем в радіотехніці привели до винаходу нових і вдосконалення діючих електронних приладів. Ці прилади застосовуються в радіозв'язку, телебаченні, при записі та відтворенні звуку, в радіолокації, в радіонавігації, в радіотелеуправлінні, радіовимірюваннях і інших областях радіотехніки.

Сучасний етап розвитку техніки характеризується все більшим проникненням електроніки у всі сфери життя і діяльності людей. За

даними американської статистики до 80% від об'єму всієї промисловості займає електроніка. Досягнення в області електроніки сприяють успішному вирішенню складних науково-технічних проблем. Підвищенню ефективності наукових досліджень, створенню нового типу машин і устаткування. Розробці ефективних технологій і систем управління: отриманню матеріалу з унікальними властивостями, вдосконаленню процесів збору і обробки інформації. Охоплюючи широкий круг науково-технічних і виробничих проблем, електроніка спирається на досягнення в різних областях знань. При цьому з одного боку електроніка ставить завдання перед іншими науками і виробництвом, стимулюючи їх подальший розвиток, і з іншого боку, озброює їх якісно новими технічними засобами і методами дослідження.

1.2. КЛАСИФІКАЦІЯ І СУЧАСНИЙ СТАН ЕЛЕКТРОНІКИ ПЕРСПЕКТИВИ ЇЇ РОЗВИТКУ

На сьогодні розвиток електроніки йде по трьом напрямам. Це 1) вакуумна і плазмова електроніка; 2) твердотільна електроніка, в основному це напівпровідникова електроніка і мікроелектроніка; 3) квантова і оптична електроніка. У цьому курсі основна увага буде приділена матеріалам, вживаним в твердотільній електроніці. Розвиток твердотільної (в основному напівпровідниковою) електроніки став можливим завдяки фундаментальним досягненням в області квантової теорії твердого тіла і фізики та хімії напівпровідників.

У основі роботи напівпровідникових приладів лежать найважливіші властивості напівпровідників і електронні процеси в них. Це, зокрема:

1) одночасне існування двох типів носіїв заряду (негативних—електронів провідності і позитивних—дірок), що обумовлюють два типи електропровідності — електронну і діркову;

2) сильна залежність величини і типу провідності від концентрації і типу атомів домішки;

3) висока чутливість фізичних властивостей напівпровідників до дії світла (та інших опромінювань), тепла, електричних і магнітних полів, механічних деформацій тощо;

4) виникнення на межі розділу напівпровідників з різними типами провідності і на межі контакту метал-напівпровідник *p-n-переходу* або бар'єру Шотткі, що мають практично односторонню електропровідність;

5) здатність *p-n-переходу* при прямому його включенні до інжекції носіїв заряду з області, де вони є основними, в ту область, де вони є неосновними.

Вирішальну роль для напівпровідникової електроніки мав транзисторний ефект (ефект управління струмом закритого *p-n-переходу* за допомогою струму відкритого *p-n-переходу*). Точковий транзистор був виготовлений в 1948 р. (У. Браттейн, Дж. Бардін), а площинний — в 1951 р. (У. Шоклі). А також ефект модуляції електричним полем електропровідності тонкого шару напівпровідника (каналу). Це основи біполярних і польових транзисторів.

Виключно важливу роль в розвитку напівпровідникової електроніки зіграла поява і швидкий розвиток **планарної технології**

(1959р.). Планарна технологія – це технологія формування всіх компонент електронного пристрою з одного боку напівпровідникової пластини (у плані). Способом фотолітографії на поверхні напівпровідникової пластини послідовно виготовляються маски, через які проводяться відповідні технологічні цикли по формуванню *p-n-переходів*, *МОН* (металл–оксид–напівпровідник) –*структур*. Для цього використовуються методи дифузії, іонної імплантації, окислення, вакуумного напилення тощо. Спочатку – це була **групова обробка пластин**, а потім **інтегральна електроніка**. Були розвинені методи виготовлення на одній напівпровідниковій пластині і в одному технологічному циклі інтегральних схем ІС [це складні електронні прилади, що містять сотні і тисячі окремих компонентів, в перспективі до 10^9 елементів (зокрема транзисторів) в одному кремнієвому кристалі-приладі площею від декількох квадратних міліметрів до максимальних розмірів напівпровідникової пластини].

1.3. ОСОБЛИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Високі **рівні інтеграції** висувають виключно жорсткі вимоги до

- а) точності роботи устаткування, що використовуються в напівпровідниковому виробництві (треба витримувати субмікронні розміри, в перспективі менше 0,1 мкм); б) замість оптичної літографії, яка досягла уже межі своїх теоретичних можливостей, треба використовувати електронну, іонну або рентгенівську літографію;
- г) висока точність обробки пластин (14 клас чистоти) - на діаметрі 120 мм відхилення від площинності повинно бути менше 1 мкм.

1. Виключно високої ролі набувають умови виробництва:

а) відсутність порошин (при субмікронній технології порошинка розміром 0,1-0,5 мкм може вивести з ладу всю *IC*); б) низька вологість; г) очищення від сторонніх частинок технологічних газів і хімічних реактивів.

3. Різко розширився набір напівпровідникових матеріалів: разом з кремнієм (*Si*), германієм (*Ge*) і арсенідом галію (*GaAs*) широко використовуються *GaP*, *GaN*, потрійні сполуки A^3B^5 (наприклад, *GaAlAs*), четверні сполуки A^3B^5 (наприклад, *AllnGaP*), напівпровідники A^2B^6 (типу *CdS*) тощо.

4. Упроваджені нові технологічні процеси отримання шарів (наприклад, методи епітаксії).

1.4. ЕТАПИ РОЗВИТКУ ЕЛЕКТРОНІКИ

У розвитку електроніки було здійснено декілька революційних стрибків. З дня відкриття електрону (1897 р.) і до 50-х років 20 століття електроніка розвивалася у напрямі удосконалення дискретних електровакуумних і газорозрядних приладів (перший **етап розвитку електроніки**).

Якісний стрибок (**другий період її розвитку**) був здійснений в 1946-1948 рр. після відкриття транзистора. Це період розвитку електронної апаратури на дискретних твердотільних елементах у напрямі їх мікромініатюризації і зниження енергоспоживання. У 1946 році при лабораторії «Белл Телефон» була створена група на чолі з Уїльямом Шоклі, що проводила дослідження властивостей напівпровідників на кремнії і германії. Група проводила як теоретичні, так і експериментальні дослідження фізичних процесів на межі розділу двох напівпровідників з різними типами

електропровідності. У результаті були винайдені: трьохелектродні напівпровідникові прилади – транзистори. Залежно від виду носіїв заряду транзистори були розділені на:

- уніполярні (польові), де використовувалися носії заряду одного знаку,
- біполярні, де використовувалися різнополярні носії заряду (електрони та дірки).

Ідеї створення польових транзисторів з'явилися раніше, ніж біполярних, але практично першу ідею реалізувати не вдавалося. Успіх в практичній реалізації біполярного транзистора був досягнутий 23 грудня 1947 р. співробітниками лабораторії «Белл Телефон» – Дж. Бардінім і У. Браттейном, під керівництвом У. Шоклі. Дж. Бардін і У. Браттейн в результаті проведених численних експериментів отримали працюючий напівпровідниковий прилад. Інформація про цей винахід з'явилася в журналі «The Physical Review» в липні 1948 року. От як про цей винахід писали самі автори: «Приводиться опис трьохелементного електронного пристрою, що використовує новий відкритий принцип, який заснований на застосуванні напівпровідника як основного елементу. Пристрій може бути використаний, як підсилювач, генератор і в інших цілях, для яких зазвичай застосовуються вакуумні електронні лампи. Пристрій складається з трьох електродів розміщених на германієвому блоці».

Розробка планарної технології поклала початок **третьому етапу розвитку електроніки** (початок 60-х років). У 1960 році Роберт Нойс з фірми Fairchild запропонував і запатентував ідею монолітної інтегральної схеми (патент США 2981877) і застосувавши планарну технологію Хорні виготовив перші кремнієві монолітні інтегральні схеми. У монолітній інтегральній схемі планарні дифузійні біполярні

кремнієві транзистори і резистори з'єднані між собою тонкими і вузькими смужками алюмінію, що напилені поверх пасивуючого оксиду. Алюмінієві електропровідні сполучні доріжки виготовляються методом фотолітографії, шляхом хімічного травлення шару алюмінію, напиленого на всю поверхню оксиду. Така технологія отримала назву – технологія монолітних інтегральних схем. Сімейство монолітних транзисторно-транзисторних логічних елементів з чотирма і більш біполярними транзисторами на одному кристалі кремнію було випущено фірмою Fairchild вже в лютому 1960 року і отримало назву «мікрологіка». Планарна технологія Хорні і монолітна технологія Нойса заклали в 1960 році фундамент розвитку інтегральних мікросхем, спочатку на біполярних транзисторах, а потім у 1965–1985 рр. на польових транзисторах і комбінаціях тих і інших транзисторів. Малий розрив в часі між ідеєю і серійним виробництвом інтегральних мікросхем пояснюється оперативністю розробників.

Базовою технологією формування монолітних напівпровідникових ІС є **планарна технологія**, по якій виготовляється основна маса ІС, у тому числі логічні (цифрові) ІС, які призначені для обробки сигналів, що змінюються за законом **дискретної** функції. Характерною рисою цієї технології є: групова технологічна обробка (20–50 підкладок) пластин і багатократне повторення мікролітографії в комбінації з іншими процесами (травлення, легування та багато інших – більше 100 різноманітних етапів), що дозволяє в тонкому при поверхневому прошарку напівпровідникової пластини створювати сотні кристалів великих і надвеликих ІС (ВІС і НВІС), кожна із яких включає до сотень мільйонів і більше окремих транзисторів (та інших електронних

елементів) при їхньому мінімальному розмірі до 0,5 мкм і значно менше. В даний час одержали широкий розвиток методи виготовлення на одній напівпровідниковій пластині й в одному технологічному циклі ІС як конструктивно закінченого виробу електронної техніки, що містить сукупність **електрично зв'язаних** між собою різних активних і пасивних елементів.

Розвиток електронної техніки йде в напрямку підвищення відтворюваності й роздільної здатності (локальності) методів фізико-хімічного обробки матеріалів: іонне легування та травлення, плазмохімічне та іонно-променеве травлення (так звані «сухі» методи) тощо.

Найважливішою особливістю технології ІС є необхідність прецизійної підтримки мікроклімату й інших параметрів у виробничих приміщеннях і робочих зонах (вологості, газового складу, ступеня запыленості й іонізації повітряного середовища, рівня мікровібрацій, якості технологічних середовищ і джерела енергії). **Чисті кімнати** – основа сучасної технології виробництва ВІС і НВІС.

Створення мікропроцесорів і однокристальних мікро-ЕОМ – це **четвертий етап розвитку електроніки (промислової революції)**.

П'ятий етап розвитку електроніки пов'язаний з успіхами квантової електроніки і оптоелектроніки (60-і – 70-і роки 20 століття).

Як правило, кожному етапу розвитку електроніки відповідало певне, зазвичай одне, покоління елементної бази. На основі елементної бази електронної техніки проектують та виготовляють складні обчислювальні та контрольно-вимірювальні комплекси, системи обробки та збереження, передачі та прийому інформації тощо.

Елементна **база першого покоління** елементної бази – це дискретна електроніка електровакуумних приладів, спочатку дво-, а потім трьох (і більше) електродні лампи. Апаратура першого покоління – це активні та пасивні елементи з'єднані, як правило, паянням металевими дротами на спеціальних панелях. Пізніше були розроблені плати з друкованими провідниками (друковані плати), що забезпечило більш високу надійність та відтворюваність електронних схем.

Елементна **база другого покоління** – це дискретна електроніка напівпровідникових приладів. Апаратура другого покоління забезпечила виграш в габаритах, ущільненні монтажу (мікромініатюризація); дозволила зменшити потужність споживання, підвищити швидкість обробки інформації, а також термін служби на надійність електронних виробів.

Елементна **база третього покоління** – це інтегральна електроніка чи мікроелектроніка. Основним елементом цієї бази є інтегральна мікросхема – велика кількість окремих елементів, виконаних нероздільно в одному твердому тілі та електрично з'єднаних між собою тонкими смужками металу. Тобто інтегральна мікросхема є нероздільним єдиним цілим. Це підвищило ступінь ущільнення елементів, привело до зменшення габаритів і маси з одночасним ускладненням функцій пристрою. Прогрес мікроелектроніки ґрунтується на ідеї монолітної інтегральної мікросхеми і застосуванні планарної технології з її груповою обробкою пластин-підкладок та багатократним повторенням процесів літографії в сполученні іншими технологічними процесами (окисленням, дифузією, травленням).

Елементна **база четвертого покоління** – це функціональна мікроелектроніка, що базується на інтеграції різних фізичних процесів в об'ємі та тонких поверхневих шарах напівпровідника чи іншого, як правило, твердотілого матеріалу. В функціональній електроніці носієм інформації, на відміну від схмотехнічної електроніки, є динамічна неоднорідність, що взаємодіє з речовиною, в якій вона створена, та зовнішніми полями (електричними, магнітними, тепловими тощо). Така ситуація обумовлює генерацію, перетворення, обробку, збереження та транспортування корисної інформації.

Елементна **база п'ятого покоління** – це пристрої, створені на основі нанорозмірних структур (розмірами до десятків мікрон), в яких використовуються фізичні явища на атомарному рівні. Основою цієї бази є сучасні нанотехнології, епітаксійні та молекулярні технології.

Поява інтегральних мікросхем зіграла вирішальну роль в розвитку електроніки, поклавши початок новому етапу мікроелектроніки. Мікроелектроніку третього періоду називають схмотехнічною, тому що у складі основних базових елементів можна виділити елементи еквівалентні дискретним електро-, радіoeлементом. І кожній інтегральній мікросхемі відповідає певна принципова електрична схема, як і для електронних вузлів апаратури попередніх поколінь.

Три перші етапи розвитку електроніки пов'язані з розвитком електронної апаратури на шляхах створення дискретних елементів і інтегральних пристроїв із зосередженими параметрами, сполученими в електронну схему, тобто на основі принципів **схмотехніки**. Розвиток напівпровідникової техніки із зосередженими параметрами відбувається у напрямі зростання *ступеня інтеграції*, а також у

напрямі збільшення потужності і частоти електромагнітних коливань, що перетворюються в одному напівпровідниковому приладі.

Четвертий та п'ятий етапи розвитку електроніки пов'язані з фізичними носіями інформаційного сигналу – динамічними неоднорідностями різної фізичної природи.

Разом з інтеграцією великого числа схожих електронних елементів отримала розвиток також інтеграція в одній мікросхемі приладів, що використовують різні фізичні принципи, *тобто спостерігається тенденція від інтеграції електронних приладів з функціями, зосередженими в якомусь об'ємі, до інтеграції функцій, розподілених по всьому об'ємі кристалу.* Це – **функціональна електроніка**. Такі пристрої (прилади із зарядовим зв'язком, акустоелектронні прилади тощо) є представниками 4-го покоління електронної апаратури і новим перспективним напрямом твердотільної електроніки.

Серед важливих напрямів електроніки слід зазначити оптоелектроніку, що відкриває перспективи створення тривимірних (об'ємних) швидкодіючих оптоелектронних ІС, приладів відображення інформації для стереоскопічного телебачення та інших застосувань. Очікується подальше вдосконалення твердотільної електроніки на основі нуль-, одно- і двомірних надграток, в яких рух носіїв заряду обмежений у трьох, двох та одному напрямку відповідно. Ці структури складаються з безлічі нанорозмірних квантових точок, квантових дріотів та надтонких шарів напівпровідників, що періодично чергуються. Розвиватиметься акустоелектроніка на об'ємних і поверхневих акустичних хвилях (акустоелектроніка – розділ науки і техніки на стику акустики твердого тіла, фізики напівпровідників і радіоелектроніки, який вивчає проблеми підсилення і генерації

пружних хвиль при взаємодії останніх з носіями заряду в процесі їх розповсюдження в напівпровідниках, перетворення і обробки радіосигналів акустичними методами, а також створення відповідних пристроїв). Великі надії покладаються на функціональну електроніку, пов'язану з вивченням динамічних неоднорідностей. Тут можливий прогрес у зв'язку з частковим зняттям обмеження на швидкодію і мікромініатюризацію.

Протягом останніх 15–20 років в світі був здійснено прорив в дослідженнях, розробках і промисловому освоєнні напівпровідникових структур і приладів на основі нитрида галію (*GaN*) і його твердих розчинів. Випускаються ефективні зелені, блакитні і фіолетові світлодіоди, створені сині і фіолетові інжекційні лазери, що працюють при кімнатній температурі; потужні високочастотні транзистори, що працюють при високих температурах. Об'єм продажів приладів на основі нітриду галію в 2000 році склав приблизно 1 мільярд доларів США, в 2009 р. – 5 мільярдів доларів США. У 2020 році, згідно прогнозам, об'єм продажів твердотільних джерел світла на основі нітридів елементів III групи складатиме приблизно 40 млрд. доларів США на рік.

1.5. ШЛЯХИ ПОДАЛЬШОГО ПРОГРЕСУ ЕЛЕКТРОНІКИ

Загальновизнано, що електронні (вакуумні та напівпровідникові) пристрої на дискретних елементах відносили до пристроїв **першого покоління електронної апаратури**, перші ІС в електроніці сформували прилади **другого покоління**, а **нинішнє третє покоління** засобів обчислювальної техніки і обробки інформації базується на ВІС та НВІС.

Досить коректно вважати, що електронні прилади і пристрої, що використовують динамічні неоднорідності в якості носіїв інформаційного сигналу (прилади з зарядовим зв'язком, акустoeлектронні прилади, оптоелектронні пристрої з розподіленою взаємодією тощо) є представниками **четвертого покоління електронної апаратури**.

Подальший прогрес електроніки пов'язаний зі зменшенням розмірів окремих елементів та зі збільшенням діаметра пластини і орієнтується на досягнення ступеня інтеграції монолітних напівпровідникових ВІС у $\sim 10^9$ см², що поряд із збільшенням розмірів окремих ІС потребує також збільшення площі всієї напівпровідникової пластини. Так на рубежі 2000 р. кількість транзисторних структур на одну ІС складала 40 млн. шт., а в 2012 р. – досягне 1,4 млрд. шт., що відповідає мінімальним розмірам окремих елементів біля 0,15 і 0,05 мкм відповідно. Паралельно зі зменшенням розмірів елементів спостерігається тенденція до збільшення діаметра підкладок: від 100 мм у 80-і роки до 200 мм – у 90-і і до 300 мм у даний час. До 2012 р. планується поява підкладок із діаметром 450 мм, а до 2015р. – 675 мм. При переході до пластин з більшим діаметром збільшується площа чистих кімнат. У ряді випадків ІС - кристал, що представляє функціонально закінчену систему [наприклад, обчислювальну електронну обчислювальну машину (ЕОМ)], займе площу всієї пластини. ІС на пластині пророкує істотні вигоди у швидкодії і надійності за рахунок скорочення довжини і числа електричних міжсполучень, а також істотного скорочення місць пайки і зварювання провідників.

В 60-х роках найбільше поширення одержали ІС на основі біполярних транзисторів. Однак, методи і засоби сучасної

транзисторної електроніки вже сьогодні зазнають серйозних фундаментальних обмежень. Починаючи з 1975 р. на ринку превалюють цифрові ІС на основі МОН-структур (метал-оксид-напівпровідник). Переваги ІС на основі МОН-структур наступні:

- Мініатюризація.
- Низьке споживання потужності.
- Високий відсоток виходу.
- Висока швидкодія.
- Високий рівень технологічності.

У технології НВІС ступінь інтеграції перевищує 10^7 елементів на кристал. Рівень мініатюризації, що був використаний при виробництві процесора Intel Pentium у 1993 році, складав 0,8 мкм, зараз широко використовуються транзистори з довжиною каналу 0,13 мкм, почалось впровадження пристроїв з довжиною каналу $\leq 0,1$ мкм, що впритул наближається до межі фізичних обмежень на роботу такого роду транзисторів.

Вже на сучасному етапі розвитку планарної технології з'явилися серйозні труднощі, обумовлені фізичними обмеженнями. Наприклад, за зміну стану окремого елемента ІС з еквівалентною складністю 1 млн. транзисторів відповідають усього **10000 електронів. При цьому** властивості активної області транзисторів будуть визначатися тільки **декількома сотнями домішкових атомів.** Вже найближчим часом прогнозується створення одноелектронних приладів, які складають підрозділ приладів наноелектроніки (див. нижче). Неможливість застосування традиційних методів фізичної статистики до таких приладів не дозволить однозначно моделювати їхню роботу і, отже, надійно відтворювати і контролювати їхні експлуатаційні характеристики. Для практичної реалізації настільки

складних ІС потрібно цілком бездефектна технологія їхнього виробництва і надчисті вихідні матеріали.

Сьогодні основним елементом мікропроцесорної техніки і пам'яті являються комплементарні вентиля на МДН (метал-діелектрик-напівпровідник) транзисторах (КМДН), проектна норма яких субмікронна (рівень інтеграції $10^5 - 10^7$). По прогнозах до 2015 року МДН-технологія теоретично могла б вийти на рівень таких параметрів:

- проектна норма довжини каналу МДН транзистора – 30 – 35 нм;
- функціональна щільність для логічних схем - $> 10^8 \text{ см}^{-2}$;
- функціональна щільність для схем пам'яті - $> 10^{10} \text{ см}^{-2}$;
- ціна одного транзистора логічних схем менше 50 мікроцентів,
- ціна за один біт пам'яті – менше 660 наноцентів;
- швидкодія 10 ГГц;
- потужність, що споживається, на 1,4 млрд. транзисторів – не більше 170 Вт в мікропроцесорних пристроях.

Однак, технологічних ідей реалізації таких граничних параметрів поки що немає. Тобто, для терабітних чіпів необхідна альтернатива МДН технології. Такою альтернативою, в принципі, є наноелектроніка.

Прогнозується збільшення ємності запам'ятовуючих пристроїв (ЗП) до 64 Гбіт, при щільності розміщення комірок 10^{10} см^{-2} , а для мікропроцесорів — $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ і значно вище (при використанні доменних структур), а розрядність однокристалових мікропроцесорів або мікропроцесорних комплектів - 64-128. При цьому з ростом діаметра пластин, що обробляються, різко зростають витрати виробництва при виготовленні НВІС.

Збільшення швидкодії прогнозується не тільки за рахунок зменшення розмірів елементів і збільшення щільності їхнього упакування, але й за рахунок оптимізації логіки роботи цифрових ІС і використання нових вихідних матеріалів.

Навіть досягнувши граничних значень швидкодії та ступеня інтеграції у виробках схемотехнічної мікроелектроніки, неможливо на їх основі створити пристрої, що здатні вирішувати перспективні задачі обробки великих інформаційних масивів. В цьому випадку виникає альтернатива: або шукати шляхи збереження тенденції експоненціального (див. нижче) зростання ступеня інтеграції ІС і тим самим розширити можливості схемотехнічної мікроелектроніки, або шукати принципово новий підхід при створенні систем обробки великих інформаційних масивів.

Чи можна утримати тенденцію експоненціального зростання ступеня інтеграції і, відповідно, експоненціального зниження вартості обробки інформації? Ось в чому основне питання перспективного розвитку мікроелектронної схемотехніки.

Розробники ІС активно шукають способи подолання «тиранії міжсполучень», шляхи обходу технологічних і фізичних бар'єрів. З цією метою розробляються вертикальні структури, в яких прагнуть розмістити максимум елементів в мінімальному об'ємі. Активні і пасивні елементи схеми розміщуються в об'ємі, і інтегральна схема стає тривимірною. Технологія “кремній на діелектрику” відкриває певні перспективи вертикальної інтеграції і дозволяє отримувати багаторусні транзисторні структури. Передбачається, що тривимірні ІС матимуть високу швидкодію (до часток наносекунд на один вентиль) і щільність упаковки елементів до 10^9 см⁻². Вони будуть мати можливість паралельної обробки інформації і стануть

багатофункціональними. Доведеться подолати багато перешкод, перш ніж в тривимірних ІС вдасться вирішити проблему взаємних перешкод елементів, розробити методи проектування схем з комплексними параметрами і складною топологією і зробити їх конкурентоздатними за ціною. Перехід в тривимірну електроніку зовсім не вирішить проблеми міжсполучень, навпаки, різко ускладнить конструкції міжрівневих з'єднань. Надійність таких схем викликає сумнів, а доказів зворотного поки що немає. Перехід в тривимірну електроніку обіцяє збільшення ступеня інтеграції лише удвічі, а не експоненціальне зростання відповідно до закону Мура (див. нижче). Чи можуть «врятувати» схемотехнічну електроніку метод інтеграції на пластині або створення «суперкристалів»? Проблема міжсполучень в цих випадках теж принципово не вирішується, а значить і досягнення успіху сумнівне. З цієї ж причини сумнівні перспективи використання в схемотехнічній електроніці різних ефективних і надмініатюрних транзисторних структур.

1.6. ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМИ РОЗВИТКУ ЕЛЕКТРОНІКИ

Серед важливих напрямків електроніки ХХІ сторіччя слід відзначити.

1) **Квантову електроніку** (займається широким колом питань генерації і підсилення когерентного електромагнітного випромінювання).

2) **Оптоелектроніку**, що використовує ефекти взаємодії електромагнітних хвиль оптичного діапазону з електронами в речовинах для створення нового класу приладів, які відкривають перспективи створення тривимірних (об'ємних) швидкодіючих

оптоелектронних ІС, приладів відображення інформації для стереоскопічного телебачення й інших застосувань. У таких пристроях роль електронів частково або цілком буде передана фотонам. Це дозволить істотно підвищити швидкодію, завадостійкість, інформаційну ємність.

3) Очікується подальший прогрес твердотільної електроніки та основі нового наукового напрямку – **квантово-розмірних структур або наноелектроніки**. Квантово-розмірні структури мають унікальну сукупність властивостей дуже далеких від тих, які можна спостерігати в масивних зразках. В основі нанорозмірних (або квантово-обмежених) приладових структур лежать квантово-розмірні ефекти в обмежених по одній, двох або трьох координатах структурах, точність виготовлення яких досягає одного атомного шару або моношару (це нуль-, одно- і двомірні надгратки, що складаються з безлічі квантових точок, дротів і надтонких прошарків напівпровідникових сполук A^3B^5 , кремнію та інших матеріалів, що періодично повторюються). Такі структури можуть служити основою для створення нових типів напівпровідникових приладів, в першу чергу для опто- та наноелектроніки.

4) Новими перспективними матеріалами для електроніки є **органічні, і в першу чергу полімерні, сполуки** з напівпровідниковими, діелектричними та провідними властивостями, у тому числі у виді тонких (мономолекулярних) плівок складного складу (так званих плівок Ленгмюра-Блоджетта). Перспективним є також метод формування складних багатошарових наноструктур на основі моношарів різних речовин з різною укладкою молекул у суміжних шарах. Уже сьогодні ленгмюрівські плівки і нанокомпозити на їхній основі використовуються в якості газових сенсорів, робочих

елементів мембран, резисторів, довгохвильових рентгенівських ґраток тощо.

5) Прогнозується розвиток приладів надпотужної надвисокочастотної електроніки (НВЧ) на основі **релятивістських ефектів** (гіротронів, пролітних суперклістронів тощо) з рівнями потужності, достатніми для управляемого термоядерного синтезу (до 10^{14} Вт при тривалості імпульсу біля 50 нс).

6) Очікується створення надпотужних **лазерів рентгенівського та гамма-випромінювань**.

7) Передбачається, що одна з нових гілок розвитку електроніки піде по напрямку копіювання процесів у живій матерії (клітині), і їй уже привласнені терміни **«молекулярна електроніка»** або **«біоелектроніка»**. Цей напрям ґрунтується на саморегульованих фізико-хімічних процесах. Для його реалізації розроблюються методи синтезу молекулярних структур з допомогою біотехнології та технологій органічної хімії.

8) Буде розвиватися **акустoeлектроніка** на об'ємних і поверхневих акустичних хвилях.

9) Великі надії покладаються на **функціональну електроніку**, що охоплює питання використання різноманітних фізичних явищ у твердих середовищах для інтеграції різноманітних **схемотехнічних функцій** в об'ємі одного твердого тіла (**функціональна інтеграція**) і створення електронних пристроїв із такою інтеграцією. При функціональній інтеграції складні схемотехнічні функції і їхні комбінації можуть реалізуватися фізичними процесами, що протікають **в усьому робочому об'ємі** твердого тіла. Тут можливий прогрес у зв'язку з частковим зняттям обмежень на швидкодію і мініатюризацію.

На закінчення коротко зупинимося на сучасному рівні і тенденціях розвитку виробництва напівпровідникових матеріалів у світі.

Відзначимо, що щорічно приріст виробництва і споживання кремнію у світі складає 6–18% (інших напівпровідникових матеріалів на цьому ж рівні), а обсяги продаж виробів електронної техніки на початку третього тисячоліття перевищили обсяги продаж автомобільної промисловості і складали у грошовому відношенні приблизно 150 млрд. доларів США щорічно. У третьому тисячолітті найбільш ходовим товаром стає не нафта, а вироби електронної техніки, включаючи комп'ютери.

1.7. ВНЕСОК УКРАЇНСЬКИХ ВЧЕНИХ В ЕЛЕКТРОНІКУ

Починаючи з дня формування електроніки як науки (1897 рік – рік відкриття Дж.Дж. Томпсоном електрона) українські вчені приклали істотні зусилля до її прогресу. Відзначимо коротко основні віхи їх вкладу. Одним з перших слід вважати Івана Пулюя (автор першої рентгенівської трубки і найбільш якісних знімків людини в Х- променях), який був відданий забуттю в роки радянської влади. Визначними для світового розвитку сучасною мікро- і оптоелектроніки стали роботи всесвітньо відомих шкіл теоретиків в області фізики твердого тіла (засновник І.М.Ліфшиц) і фізики напівпровідників (засновник С.І.Пекар). В кінці 30-х років 20 сторіччя були розроблені і упроваджені у виробництво селенові випрямлячі і фотоелементи (керівник О.Г.Гольдман). У 1941 р. В.Є. Лашкарьов, здається першим, звернув увагу на існування в напівпровідниках *p-n*-переходу, основного елементу сучасних напівпровідникових

приладів. У 60-х роках 20 сторіччя закладені наукові основи оптоелектроніки – принципово нової інформаційної технології (школа академіка С.В.Свєчнікова). У розвиток квантової електроніки внесли великий внесок фізики ІФ НАН України (М.С.Бродін, М.С.Соскін, М.Т.Шпак) і Харківського ІРЕ НАН України (С.А.Піськовецький). У ФТІ НАН України (Харків) було створено високоефективне ядерне паливо, нові типи жароміцних і надтвердих матеріалів (В.Ф.Зеленський, О.І.Ахієзер, Б.В.Лазарєв та інші).

1.8. КЛАСИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Матеріали, що використовуються при виготовленні виробів твердотільної електроніки можна підрозділити на чотири основні групи: основні, технологічні, конструкційні і допоміжні.

До **основних матеріалів** відносять напівпровідники (германій, кремній, сполуки A^3B^5 і A^2B^6 та багато інших), що є основою при виготовленні дискретних напівпровідникових приладів і ІС, приладів оптоелектроніки (світлодіодів, лазерів, сонячних елементів) і багатьох інших виробів твердотільної електроніки.

Технологічні матеріали різного призначення застосовують в технологічних процесах виробництва виробів електронної техніки. До них відносяться: абразивні матеріалу для механічної обробки; хімічні матеріали (розчинники, травники, комплексоутворювачі); матеріали, що дозволяють формувати на поверхні пластини рельєфні малюнки необхідної форми; дифузанти–лігатура; захисні матеріали (лаки, компаунди і інші) для ізоляції активних і пасивних елементів.

Конструкційні матеріали (метали, стекла, кераміки, пластмаси і інші матеріали) в основному використовують для виготовлення корпусів напівпровідникових приладів і ІС.

Допоміжні матеріали призначені для забезпечення необхідних умов при проведенні багатьох технологічних операцій виробничого процесу (дифузії, епітаксії, окислення, створення омичних контактів тощо). До них відносяться також матеріали для виготовлення пристосувань і оснащення (касет, човників, тиглів, травильних пристроїв тощо), особливо чиста вода, газ.

Основні вихідні і допоміжні матеріали для виробництва виробів електронної техніки, технологічні середовища, хімікати, резисти й інші матеріали характеризуються ознаками, що виділяють їх із загальної маси матеріалів, споживаних іншими галузями промисловості. Вимоги до чистоти матеріалів для електронної техніки істотно перевершують вимоги стандартів до «хімічно чистих» і «особливо чистих» речовин.

1.9. КРИСТАЛІЧНІ ТА АМОΡФНІ ТІЛА.

МОНО - ТА ПОЛІКРИСТАЛИ

Тверді тіла – це тіла, які на відміну від інших агрегатних станів речовини (зокрема рідини) мають сталість як об'єму, так і форми. Тверді тіла – основні матеріали не тільки твердотільної, але й вакуумної та квантової електроніки. Треба звернути увагу на можливість існування твердих тіл в двох суттєво різних станах, які відрізняються своєю внутрішньою будовою, що приводить до відміни багатьох їх властивостей. Це *кристалічний* та *аморфний* стан твердого тіла.

Кристали – речовини, в яких найдрібніші частинки (атоми, іони або молекули) розташовані в певному порядку, тобто утворюють тривимірно-періодичне просторове упорядкування – кристалічну ґратку. В результаті при вирощуванні кристалів на їх поверхні мимоволі виникають плоскі грані, а різні кристали приймають різноманітну геометричну форму.

Якщо кристалічні ґратки (решітки) стереометрично (просторово) однакові або схожі (мають однакову симетрію), то геометрична відмінність між ними полягає, зокрема, в різних відстанях між частинками, що займають вузли ґратки. Самі відстані між частинками називаються параметрами ґратки, або постійними ґратки. Параметри ґраток, а також кути геометричних многогранників визначаються фізичними методами структурного аналізу, наприклад, методами рентгенівського структурного аналізу. *Кристалічна структура* будучи індивідуальною для кожної речовини, відноситься до її основних фізико-хімічних властивостей.

Слід розділяти **ідеальний і реальний кристал**. Ідеальний кристал – це, по суті, математичний об'єкт, що має повну, властиву йому симетрію, ідеально гладкі грані і інші зовнішні ознаки. Реальний кристал завжди містить різні дефекти внутрішньої структури ґратки, спотворення і нерівності на гранях і має знижену симетрію многогранника унаслідок специфіки умов зростання, неоднорідності рідинного середовища, із якого він вирощується, пошкоджень і деформацій. У реальному кристалі не обов'язково зовнішньо проявляються кристалографічні грані і правильна геометрична форма, але у ньому зберігається головна властивість – закономірне положення атомів у кристалічній решітці.

Отже, кристали мають зовнішню правильну геометричну форму. Природне створення граней на кристалах – це одна із основних зовнішніх ознак кристалічного стану речовини. По визначенню Г. Вульфа **кристалом** називається тіло, обмежене в силу своїх внутрішніх властивостей плоскими поверхнями – гранями. Багатогранна форма кристалу – це зовнішня ознака, що є однією з багатьох проявів кристалічного стану. Головною ознакою кристалу є його внутрішні фізико-хімічні властивості, які відрізняють його від інших твердих тіл, зокрема, від аморфних тіл.

У природних умовах деколи зустрічаються достатньо крупні кристали, грані яких добре видні візуально, а їх внутрішня структура свідчить про те, що ми маємо справу з одиночним кристалом. Це – **монокристал** («моно», гр. – один, «полі» – багато). Їх лінійні розміри лежать у межах від 10 мкм до 1 м. У спеціальних умовах промислового виробництва тверде тіло можна виростити у вигляді одиночного кристалу, який має форму правильного багатогранника (германій, кремній, кварц та багато інших речовин) і представляє собою моноліт з єдиною непорушеною кристалічною ґраткою. Його форма визначається хімічним складом кристалу.

У реальних умовах, як правило, більшість кристалів представляють собою **полікристалічне тіло**, яке має дрібнокристалічну структуру (наприклад, технічні метали, мінерали, сажа тощо). Воно складається із великої кількості дрібних, хаотично розміщених кристалів (*кристалічних зерен, кристалітів*), які зщеплені між собою міжатомними і міжмолекулярними силами, і по-різному орієнтованими один відносно іншого. Розміри кристалітів (вони можуть мати мінімальний характерний розмір близько 20 мкм і навіть

значно менший – до 10^{-3} мкм), із яких складається полікристалічне тіло, суттєво впливають на його міцність. Оскільки полікристалічне тіло складається з великої кількості дрібних монокристалів, орієнтованих один відносно іншого хаотично в усіх можливих напрямках, то відмінність фізичних властивостей по різних напрямках для них не спостерігається. У них фізичний параметр представляє собою усереднене значення фізичної величини для багатьох по різному орієнтованих кристалітів.

Анізотропія властивостей кристалів.

Найбільш загальною ознакою монокристалічного тіла являється відмінність різних його фізичних властивостей по різних напрямках. Залежність фізичних властивостей (механічних, електричних, магнітних, оптичних тощо) кристалів від напрямку називається **анізотропією**. Відмітимо, що це відноситься тільки до монокристалів; полікристалічні, а також аморфні тіла завжди ізотропні.

Неанізотропними є лише деякі властивості монокристалів, наприклад, питома вага та теплоємність. Причина анізотропії – різні сили зв'язку між атомами в різних кристалографічних напрямках. Це перш за все неоднакова механічна міцність кристалів в різних напрямках (наприклад, розколювання пластинок слюди на більш тонкі пластинки). Теплові, електричні, оптичні та інші властивості для кристалів також по різних кристалографічних напрямках неоднакові. Для прикладу в табл.1.1 приведені питомі електричні опори та лінійні коефіцієнти теплового розширення деяких кристалів в напрямках, які паралельні ($\downarrow\downarrow$) та перпендикулярні ($\perp$) оптичній осі кристалу. Нагадаємо, що оптичною віссю кристала називаються напрямки в оптично анізотропному кристалі, вздовж якого світло

розповсюджується, не випробовуючи подвійного променезаломлення – це одноосні кристали. Відзначимо, що оптична ось кристалу – це певний напрям у кристалі, а не яка-небудь особлива лінія, як, наприклад, ось симетрії кристалу, чи земна ось. Отже, через будь-яку точку одноосного кристалу можна провести оптичну ось. Промінь світла, що ввійшов у кристал вздовж оптичної осі, не розщеплюється і розповсюджується у ньому з однією і тією ж швидкістю, як у звичайному ізотропному середовищі.

Таблиця 1.1

Анізотропія властивостей кристалічних тіл

Питомий опір, $10^{-8}\text{Ом}\cdot\text{м}$			Теплове розширення, 10^{-6}К^{-1}	
	↓↓	⊥	↓↓	⊥
Цинк	6,06	5,83	63,9	14,1
Сурма	35,6	42,6	15,6	8,0
Телур	56000	154000	-1,6	27,2

Із табл. 1.1 видно, що в залежності від напрямку електричні та теплові властивості кристалів можуть змінюватись дуже сильно. Треба відмітити, що залежність властивостей монокристалів від напрямку не завжди має місце для всіх фізичних властивостей. Так, наприклад, кристал міді, який має форму куба, характеризується по всіх напрямках однією і тією ж електропровідністю та теплопровідністю. Однак пружність його залежить від кристалографічного напрямку.\

Аморфні тіла

Аморфні тіла різко відрізняються від кристалічних. Фізичні властивості їх не залежать від напрямку (*ізотропія властивостей*). У аморфному стані можуть знаходитись і речовини, які мають кристалічну будову. Наприклад, плавлення кварцу. У нього фізичні параметри (густина, теплові параметри та інші) ізотропні по напрямках і значно менші по величині, ніж у кристалічного кварцу.

Аморфні речовини можуть знаходитися або в склоподібному стані (при низьких температурах), або в стані розплаву (при високих температурах). Аморфні речовини переходять в склоподібний стан при температурах нижче за температуру скло утворення T_c . При температурах вищих T_c аморфні речовини поведуться як розплави, тобто знаходяться в розплавленому стані. В'язкість аморфних матеріалів – безперервна функція температури: чим вище температура, тим нижче в'язкість аморфної речовини.

Аморфний стан речовини – нестійкий стан. Найбільш важливий приклад аморфного стану – скло (аморфний сплав силікатів), вар, смола, клей, каніфоль та інші.

1.10. СИЛИ ЗВ'ЯЗКУ І ВНУТРІШНЯ СТРУКТУРА ТВЕРДИХ

ТІЛ

В рамках мікроскопічної теорії різна концентрація вільних електронів в металах (10^{23} см^{-3}), напівпровідниках ($10^{10} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) і діелектриках ($10^8 - 10^{15} \text{ см}^{-3}$) обумовлена різною природою їх хімічних зв'язків.

Сучасна наука в змозі не тільки пояснити багато властивостей твердих тіл, але й вказати шляхи їх цілеспрямованої зміни. Це стало можливим завдяки розширенню і поглибленню уявлень про природу міжатомної взаємодії і електронної будови речовини. Квантова теорія твердого тіла пояснила існування тіл різної природи (діелектриків, напівпровідників, металів) і показала, що фізична картина міжатомної взаємодії безпосередньо пов'язана з особливостями електронної будови речовини. У основі всіх типів міжатомних зв'язків лежить *електрична* взаємодія електронів і іонів (або ядер), окремих складових речовини. Міжатомні зв'язки розрізняються не природою взаємодії, а характером руху атомів, валентних електронів, іонів (ядер). Все різноманіття газоподібних, рідких і твердих речовин можна пояснити з використанням чотирьох видів хімічних зв'язків між атомами і молекулами. Це **молекулярний** (або ван-дер-ваальсовий), **іонний** (або гетерополярний), **ковалентний** (або атомний чи гомеополярний) і **металевий** зв'язки. Іонний зв'язок характерний для діелектриків або ізоляторів, ковалентний – для напівпровідників, металевий – для хороших провідників електричного струму – металів. Жоден із зв'язків між атомами, молекулами та іонами речовини не зустрічається в чистому вигляді. Тому конкретна речовина відноситься до того або іншого типу по характеру переважаючого зв'язку. Хімічний зв'язок можна міняти, змінюючи склад об'єкту і зовнішні умови.

Типи хімічного зв'язку – це зручне спрощення. Точніша поведінка електрона в кристалі описується законами квантової механіки. Говорячи про тип зв'язку в кристалі необхідно мати на увазі наступне:

1. Зв'язок між двома атомами ніколи повністю не відповідає одному з описаних типів. Наприклад, у іонному зв'язку завжди

присутній елемент ковалентного зв'язку; інші зв'язки також не є чистими;

2. у складних речовинах зв'язок між різними атомами може бути різного типу. Так, наприклад, в кристалі білка зв'язок в молекулі білка ковалентний, а між молекулами (або різними частинами однієї молекули) водневий.

Ван-дер-ваальсовий (молекулярний) зв'язок

У вузлах кристалічної решітки поміщаються певним чином орієнтовані молекули. Сили зв'язку між молекулами в кристалі мають ту ж природу, що і сили тяжіння між молекулами, що приводять до відхилення газів від ідеальності. З цієї причини їх називають ван-дер-ваальсовими силами. Навіть у тих атомах і молекулах, електричний дипольний момент яких дорівнює нулю, існуватиме флюктууючий дипольний момент, пов'язаний з миттєвим положенням електрона в атомі. Миттєве електричне поле, пов'язане з цим моментом, приведе до виникнення індукованого дипольного моменту в сусідніх атомах. В середньому взаємодія дипольного моменту вихідного атома з індукованими дипольними моментами сусідніх атомів приведе до притягання між атомами, що вигідно енергетично, оскільки знижується енергія системи в цілому.

Енергія ван-дер-ваальнової взаємодії зменшується з відстанню як $1/r^6$: випадково виниклий дипольний момент $\vec{p}_1$ створює електричне поле $\vec{E} \approx \vec{p}_1/r^3$. Це поле поляризує сусідній атом, створюючи диполь $\vec{p}_2 = \alpha \vec{E}$ (α – діелектрична сприйнятливість, див. нижче). Енергія взаємодії цих диполів дорівнює потенціальній енергії диполя $\vec{p}_2$ у полі $\vec{E}$: $U = -(\vec{p}_2 \vec{E}) \sim 1/r^6$.

Більш строгий квантовомеханічний розрахунок приводить до такого ж результату. Величина енергії зв'язку для кристалів з ван-дер-ваальсовою взаємодією на один-два порядки менша, ніж у іонних кристалів, тому відповідні речовини мають низьку точку плавлення і кипіння, а також високу стисливість. Ван-дер-ваальсовий зв'язок переважає в благородних газах, що кристалізуються при температурах близько 10-100K, в молекулярних кристалах, які побудовані не з окремих атомів, а з молекул. Такими є водень, у вузлах ґратки якого знаходяться молекули H_2 , фулерени – нанооб'єкти, що складаються з молекул, що містять шістдесят атомів вуглецю (C_{60}) та інших.

Водневий зв'язок

Особливий різновид молекулярного зв'язку – водневий зв'язок. Це найсильніший молекулярний зв'язок. За певних умов атом водню може бути зв'язаний досить міцно з двома іншими атомами. Маючи лише одну стабільну орбіталь, атом водню здатний утворювати тільки один ковалентний зв'язок. Цей зв'язок може, проте, резонувати між двома положеннями.

Найбільше значення мають ті водневі зв'язки, які утворюються між двома сильно електронегативними атомами особливо між атомами азоту, кисню і фтору.

Водневі зв'язки, що утворюються молекулами води обумовлюють дивно високі точки плавлення льоду і кипіння води, існування максимуму густини води, розширення води при замерзанні. Багато особливих властивостей неорганічних і органічних молекул, наприклад, дімеризація жирних кислот, пояснюються утворенням водневих зв'язків. Водневий зв'язок – особливо важлива структура білків; особливість білків і нуклеїнових кислот.

Молекулярні зв'язки утворюють, наприклад, наступні речовини:
 $H_2, N_2, O_2, CO_2, H_2O$.

Іонний зв'язок

Іонний зв'язок характерний для сполук, у яких один елемент є

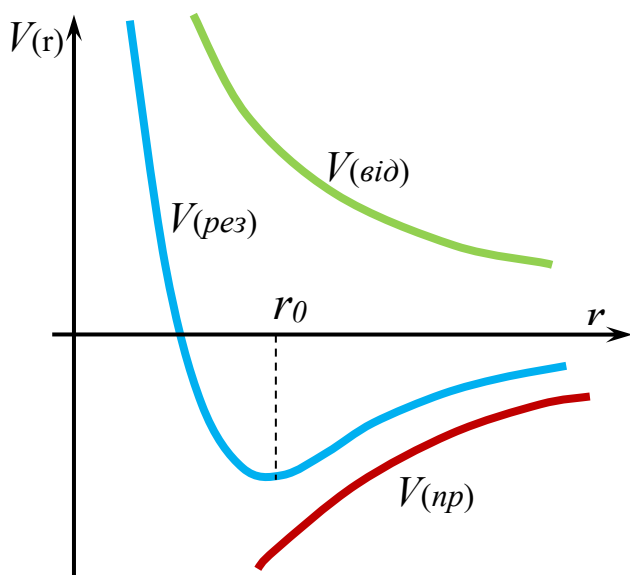


Рис.1. 1. Типовий характер енергії зв'язку.
 $V_{рез}$ - результуюча енергія зв'язку,
 $V_{від}$ - енергія відштовхування, $V_{пр}$ - енергія
 притягання, r_0 - рівноважна міжатомна
 відстань, що відповідає мінімуму
 потенціальної енергії речовини

металом, а інший
 близький до останньої
 групи Періодичної
 системи елементів (не
 металом). Наприклад, для
 лужно-галоїдних сполук
 ($NaCl, KBr, LiF$) іонний
 зв'язок є кулонівською
 взаємодією різнойменно
 заряджених іонів. Проте
 електростатичні сили не в
 змозі утримати систему в
 рівновазі, тому іонний

зв'язок ніколи не буває «чистим». При зближенні іонів виникають
 сили відштовхування неелектростатичної природи. Це
 квантовомеханічні сили, обумовлені принципом Паулі. Згідно цьому
 фундаментальному принципу квантової механіки, два електрони з
 однаково направленими спінами (спін – внутрішня квантова міра
 свободи, власний момент обертання частинки) не можуть знаходитися
 в одному і тому ж квантовому стані, тобто на одному і тому ж
 енергетичному рівні. Тому електронні оболонки атомів не можуть
 проникати одна в іншу, вони відштовхуються. Загальний характер

залежності енергії зв'язку від міжатомної відстані для іонного типу зв'язку продемонстрований на рис.1.1.

Такий вид енергії означає, що на великих відстанях між атомами діють сили притягання, поволі прагнучі до нуля при $r \rightarrow \infty$ (кулонівське притягання різнойменних іонів), а на достатньо близьких відстанях превалюють сили відштовхування, швидко прагнучі до нескінченності при $r \rightarrow 0$ (квантово-механічні сили, що визначаються принципом Паулі). Параметр r_0 визначає положення стійкої рівноваги і називається постійною ґратки. Кристали з іонним зв'язком при низьких температурах є діелектриками. При температурах близьких до температури плавлення вони стають провідниками електричного струму.

Ковалентний зв'язок

Зв'язок, що об'єднує в кристалах і молекулах нейтральні атоми, називається гомеополярним або ковалентним. Сили взаємодії при гомеополярному зв'язку мають, як і у випадку з іонним (гетерополярним) зв'язком, *електричний (але не кулонівський)* характер.

Класичний приклад ковалентного зв'язку – молекула водню H_2 (два електрони і два протони), головну роль в утворенні якої відіграють обмінні сили. Це сили квантово-механічної природи. Виникають вони із-за тієї ж самої кулонівської взаємодії електронів і принципу Паулі, що враховує кореляцію в русі електронів, обумовлену наявністю спіну. Рівняння Шредінгера для молекули водню має два розв'язки: симетричний щодо перестановки координат електронів (заміни місцями), відповідний стану з антипаралельними спінами електронів і антисиметричний, коли спіни паралельні.

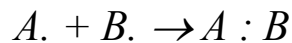
Стійкий стан молекули виходить тільки для симетричного розв'язку (зв'язуючи стан), яке енергетично вигідніше, оскільки електрони одночасно взаємодіють з обома ядрами і за рахунок цього знижується енергія системи.

Ковалентний зв'язок утворюють атоми або (групи атомів), на валентних орбіталях яких є неспарені електрони. Узагальнення останніх веде до формування загальної для атомів, що зв'язуються, електронної пари.

Для стану, коли спіни антипаралельні, відбувається взаємна компенсація спинів зовнішніх валентних електронів. Таким чином, при утворенні молекули електрони в зовнішніх оболонках атомів перебудовуються так, що валентності атомів насичуються, оскільки насичення валентностей полягає в зовнішній компенсації спинів валентних електронів. Тому хімічну валентність слід визначати числом електронів зовнішньої оболонки із спіном, що не компенсується. З цієї причини благородні гази не можуть утворювати ковалентних кристалів - обміну електронів з іншими атомами немає, оскільки електронні оболонки заповнені повністю. Класичним прикладом ковалентних кристалів є напівпровідники: алмаз (C), кремній (Si), германій (Ge). У вуглецю на зовнішній оболонці є два електрони в *s-стані* та два – в *p-стані*. При зближенні атомів електронні оболонки перебудовуються так, що всі чотири електрони стають неспареними. Розподіл електронної щільності виявляється сильно неоднорідним, направленим і володіє тетраедричною симетрією, характерною для структури даних кристалів. У напівпровідникових сполуках елементів III і V груп, а також II і VI груп

Періодичної системи, таких, як *GaAs*, *ZnS*, міжатомний зв'язок представляє вже суміш ковалентної та іонної складових.

Ковалентний(атомний або гомеополярний) зв'язок – це зв'язок між двома атомами за рахунок взаємодії двохелектронів – поодинці від кожного атома:



З цієї причини гомеополярний зв'язок має направлений характер. Пара електронів, що здійснює зв'язок, належить одночасно обом атомам, що зв'язуються, наприклад:



Металевий зв'язок

Це особливий тип зв'язку, характерний для чистих металів та їх сплавів. У всіх вузлах кристалічної решітки розташовані позитивні іони металу. Між ними безладно, подібно до молекул газу, рухаються валентні електрони, що відщепилися від атомів при утворенні іонів. Ці електрони відіграють роль цементу, утримуючи разом позитивні іони; інакше ґратка розпалася б під дією сил відштовхування між іонами. Таким чином, зв'язок між атомами кристала стає колективізованим. Разом з тим і електрони утримуються іонами в межах кристалічної решітки і не можуть її покинути. *Сили зв'язку не локалізовані і не направлені.* Тому в більшості випадків виявляються високі координаційні числа (кількість найбільших сусідніх атомів), наприклад, 12 або 8. Вільно рухомі електрони обумовлюють високу електро– і теплопровідність.

Більшість металів мають кристалічні решітки одного з трьох типів: кубічну об'ємноцентровану, кубічну гранецентровану і, так звану, щільну гексагональну.

По схемах металевих кристалічних решіток видно, що кубічна гранецентрована і щільно упакована гексагональна ґратки відповідають найбільш щільній упаковці частинок. Вони часто пластичні, оскільки при зсуві атомів один щодо іншого відбувається розрив хімічних зв'язків.

У таблиці 1.2 представлена класифікація кристалів за типом взаємодії між частинками у вузлах ґратки.

Будь-який зв'язок атомів, молекул та іонів є електричною взаємодією (див. рис.1.1). Відштовхування частинок, що зближуються, обумовлене перекриттям електронних оболонок. Енергія відштовхування швидко зменшується з відстанню $U_{om} \sim r^{-8}$. Енергія притягання – більш далекодіюча: у іонних кристалах вона пропорційна r^{-1} , у ковалентних – спадає з відстанню швидше (r^{-2} – r^{-4}), а в молекулярних кристалах вона змінюється в межах r^{-4} – r^{-6} . Мінімум залежності $U(r)$ визначає енергію зв'язку молекул речовини, а відстань r_0 – рівноважна відстань між іонами в цій молекулі, (див. рис. 1.1). Сила зв'язку між молекулами і внутрішня енергія твердого тіла визначає принципові відмінності між різними класами речовин.

Відмінність між діелектриками і напівпровідниками чисто умовна (кількісна). В той же час відмінність між металами і діелектриками (або напівпровідниками) якісна як по електричних і оптичних, так і по теплових і механічних властивостях.

1. Зупинимось спочатку на електричних властивостях діелектриків, напівпровідників і металів. На рис.1.2 порівнюється

температурний хід електропровідності σ діелектриків і металів. Ці залежності протилежні: тоді як в діелектриках величина σ росте з температурою по експоненціальному закону (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), в металах σ змінюється приблизно як T^{-1}

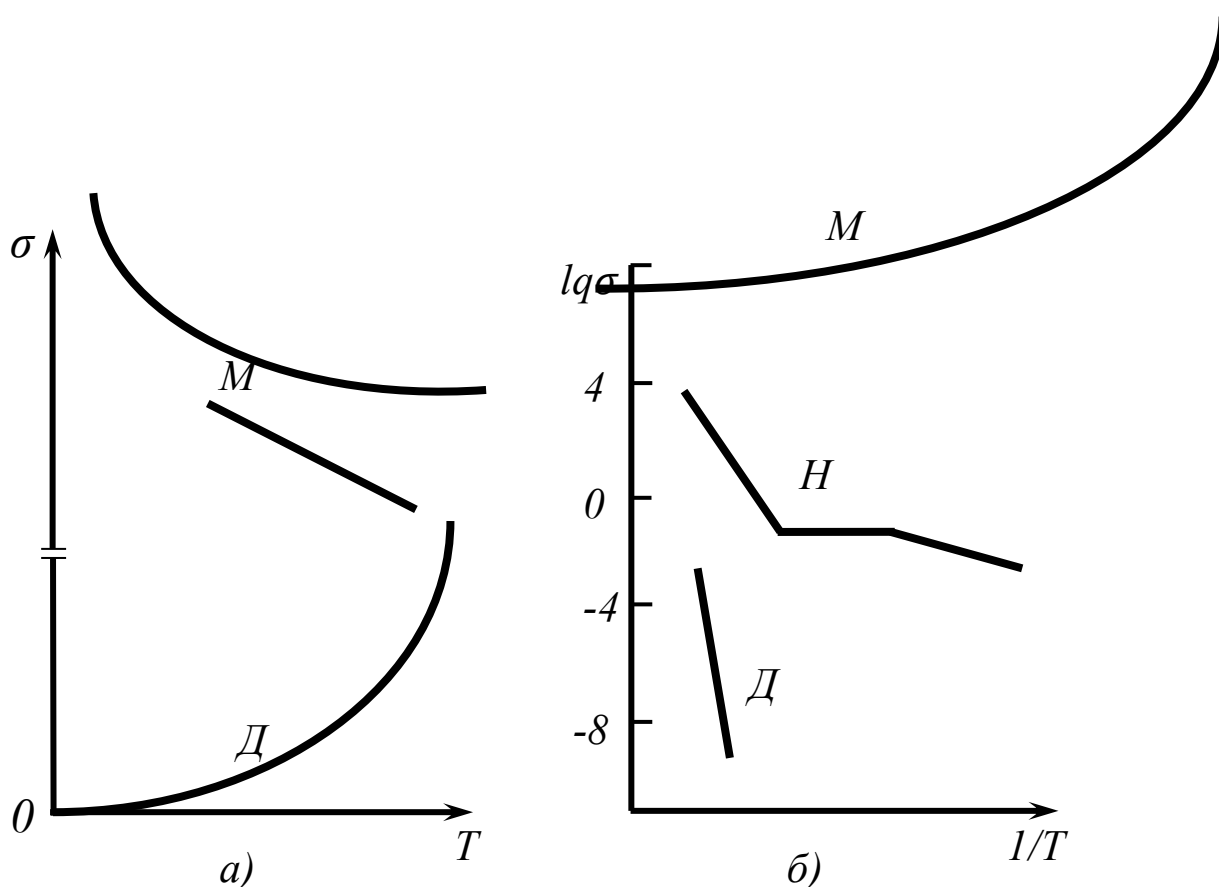


Рис. 1.2. Залежність електропровідності діелектриків (Д), металів (М) і напівпровідників (Н) від температури в звичайному (а) та напівлогарифмічному (б) масштабі

зважаючи на розсіяння носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної решітки. При низьких температурах електропровідність металів різко зростає, перетворюючись у разі надпровідності в нескінченність.

Таблиця 1.2

Класифікація кристалів за типом взаємодії

Кристали	Молекулярні	Іонні	Атомні (ковалентні)	Металеві
Частинки у вузлах ґратки	Молекули	Позитивно і негативно заряджені іони	Атоми	Атоми і позитивно заряджені іони
Характер зв'язку між частинками	Міжмолекулярні взаємодії	Електростатичні іонні зв'язки	Ковалентні зв'язки	Взаємодія між іонами ґратки і вільними електронами
Міцність зв'язку	Слабкий	Міцний	Дуже міцний	Різної міцності
Приклади	Кристали аргону, водню, броду, нафталін	NaCl, AgBr	Алмаз, кремній, германій, сульфід цинку	Метали

У діелектриках (напівпровідниках) навпроти електропровідність при низьких температурах прагне до нуля, оскільки у відсутності теплового руху і радіаційних дій вільні носії заряду не генеруються.

2. Порівнюючи оптичні властивості діелектриків і металів, слід зазначити, що вільні носії заряду в металах приводять до практично повного відбиття світла від їх поверхні, чим і пояснюється характерний металевий блиск. Навпаки електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають в діелектрики (у напівпровідниках в основному – це більш довгі інфрачервоні хвилі) і проходять крізь них.

3. Теплові властивості діелектриків і металів відрізняються головним чином величиною теплопровідності. Висока

теплопровідність металів пояснюється участю в перенесенні тепла газу вільних електронів, тоді як в твердих діелектриках теплота розповсюджується в основному за рахунок коливань кристалічної решітки. По величині теплового розширення і теплоємності діелектрики і метали якісно не розрізняються.

4. По своїх механічних властивостях кристалічні діелектрики відрізняються великою крихкістю і твердістю тоді як метали більш пластичні і більш пружні. У цьому також позначається вплив вільних електронів (переважаючим типом зв'язку в металах є металевий). Метали кристалізуються в основному в прості, щільно упаковані ґратки; діелектрики – утворюють складні багатоатомні структури.

1.11. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

При дії на кристал зовнішнього навантаження, що розтягує, відстань між атомами збільшується і рівноважний розподіл їх у кристалі порушується. Це приводить до порушення рівноваги сил притягіння та відштовхування, характерної для рівноважного стану атомів в ґратці і до виникнення внутрішніх сил, які намагаються повернути атоми у вихідне (початкове) положення рівноваги. Величина цієї сили, яка розрахована на одиницю поперечного перерізу кристалу, називається *напруженням* σ :

$$\sigma = dF/dS \quad (2.1)$$

Якщо сила dF направлена по нормалі до площадки dS , то *механічне напруження* називається нормальним, якщо вона направлена по дотичній до площадки – дотичним.

При нескінченно повільному (оборотному) розтягуванні внутрішні сили, діючі на будь – яку площадку твердого тіла, урівноважують зовнішнє навантаження, що прикладене до цієї площадки. Для малих зміщень атомів (на початкових стадіях деформацій) *механічне напруження* в кристалах зростають приблизно лінійно із зростанням деформації (закон Гука – **напруження пружно деформованого тіла σ прямо пропорційне його відносній деформації $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$** , де Δl - абсолютна деформація, – початкове значення довжини):

$$\sigma = \frac{dF}{dS} = E \frac{\Delta l}{l} = E \varepsilon \quad (2.2)$$

де E – модуль пружності (модуль Юнга – це нормальне напруження, при якому лінійний розмір тіла змінюється вдвічі; при припущенні, що закон Гука діє при таких великих деформаціях).

У межах закону Гука деформація являється оборотною і

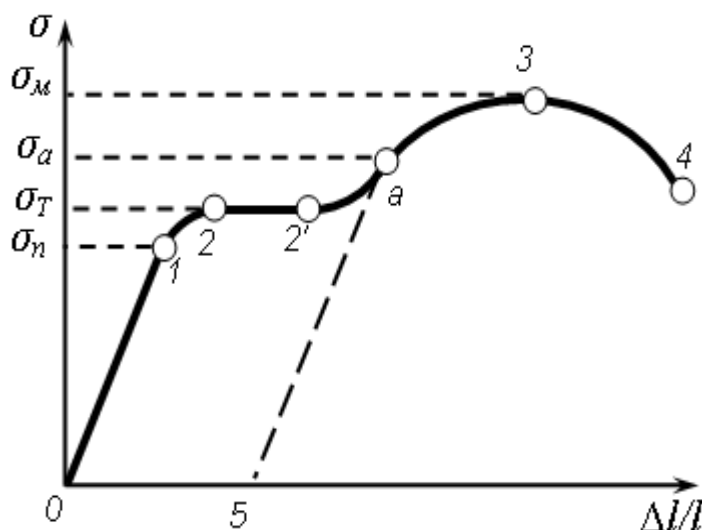


Рис.1.3. Діаграма розтягу твердого тіла

повністю зникає при знятті зовнішнього навантаження. При цьому атоми твердого тіла повертаються в початкове положення рівноваги. При непружних деформаціях спостерігається незворотня

перебудова кристалічної ґратки і форма тіла не відновлюється. Такі деформації називаються *пластичними*. Перехід пружної деформації в пластичну може спостерігатись навіть при малих зовнішніх силах, які діють довгий час. Тіла, що не виявляють залишкових деформацій при порівняно великій напрузі і деформаціях, називаються пружними. Пластичні тіла не відновлюють форми вже при невеликих деформаціях.

На рис.1.3 представлена залежність нормального механічного напруження σ від відносної деформації ε при односторонньому розтягуванні (діаграма розтягнення). Початкова частина кривої в області малих напружень лінійна, тобто деформація зникає при знятті напруження (ділянка $O-I$). Напруження σ_n , при якому або порушується пропорційний зв'язок між σ і ε (для пластичного матеріалу), або спостерігається *руйнація* матеріалу (для *крихкого* матеріалу), називається *межею пропорційності*. Величина σ_n являється характеристичним параметром для кожного матеріалу (вона залежить від характеру сил зв'язку між атомами, температури, швидкості деформації, попередньої історії зразка, його чистоти, зокрема наявності домішкових атомів та дислокацій, а також природи та орієнтації відносно кристалографічних осей прикладених напруг). Найбільша механічна напруга σ_n , при якій деформація залишається пружною називається **межею пружності**. За межею σ_n має місце відхилення від лінійності – сублінійна залежність $\sigma(\varepsilon)$.

Подальше збільшення напруги викликає значне зростання відносної деформації. При досягненні напруги σ_T , що називається **межею текучості** (точка 2), відносна деформація зразка продовжує

зростати практично без подальшого зростання напруги (ділянка 2-2'). Іноді практично горизонтальна ділянка 2-2' відсутня. Тоді за межу текучості приймають напругу, при якій значення $\frac{\Delta l}{l_0}$ відрізняється від лінійної залежності О-1 на 0,002. При непружних деформаціях спостерігається незворотна перебудова кристалічної ґратки і форма тіла не відновлюється. Перехід **пружної** деформації у **пластичну** може спостерігатися навіть при малих зовнішніх силах, що діють довгий час.

В точці 2' починається подальше більш різке зростання відносної деформації при збільшенні механічної напруги. Найбільша механічна напруга, при якій ще не спостерігаються ознаки руйнування структури тіла, називається **межею міцності** σ_m (точка 3). Точка 4 відповідає розриву зразка. Якщо зразок, деформований при $\sigma_a > \sigma_n$, поступово розвантажувати, то відповідний графік піде паралельно прямолінійній ділянці кривої О-1 і перетне вісь абсцис у деякій точці 5. Відрізок О-5 визначає **залишкову деформацію**.

Якщо межа міцності близька до межі пружності, то таке тіло називають **крихким** (наприклад, загартована сталь). Тіла, що здатні давати великі пластичні деформації, називають **пластичними**, наприклад, свинцевий або цинковий дріт виявляють значні пластичні і залишкові деформації.

Хід діаграми розтягу залежить для кожного даного матеріалу від характеру його обробки, а також від тривалості дії сил. Одне і теж тіло може при короткочасній дії сил проявляти себе як крихке, а при

тривалій дії, хоча б і незначних сил здатне проявляти настільки сильні пластичні деформації, що може бути названо пластичним.

У квантовому уявленні відмінність між металами і діелектриками (напівпровідниками) пояснюється зонною теорією, основні положення якої викладені нижче.

1.12. ОСНОВИ КВАНТОВОЇ ТЕОРІЇ АТОМА

1.12.1. Постулати Бора

Перший постулат Бора (постулат стаціонарних станів): у атомі існує набір стаціонарних станів, знаходячись в яких атом не випромінює електромагнітних хвиль. Стаціонарним станам відповідають стаціонарні орбіти, по яких електрони, що прискорено рухаються, всупереч законам класичної фізики не випромінюють енергію. У цих станах атоми мають дискретний ряд значень енергій: $E_1, E_2, \dots, E_n$.

Другий постулат Бора (правило квантування орбіт): у стаціонарному стані атома електрон, що рухається по круговій орбіті, має не будь-які, а тільки квантовані значення моменту імпульсу, що задовольняють умові:

$$L_k = mvr = k\hbar \quad (k = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.3)$$

Тут m – маса електрона, v – його швидкість, r – радіус k -тої орбіти. Ціле число, до дорівнює числу довжин хвиль, що укладаються на довжині кругової орбіти:

$$2\pi r / \lambda = 2\pi mvr / h = k. \quad (2.4)$$

Правило частот Бора (деколи це правило називається третім постулатом Бора): під час переходу атома з одного стаціонарного

стану в інший випромінюється або поглинається один фотон. Випромінювання фотона відбувається під час переходу атома із стану з більшою енергією в стан з меншою енергією. При зворотному переході відбувається поглинання фотона. Енергія фотона ($\hbar \nu$, де $\hbar$ – стала Планка, ν – частота) дорівнює різниці енергій в двох станах атома:

$$W_n - W_m = \hbar \nu. \quad (2.5)$$

1.12.2. Квантові числа, енергетичні рівні

Спрощено ізольований атом можна трактувати як систему, що складається з ядра із зарядом $+Z$ і Z електронів, що обертаються навколо ядра по складних орбітах. Стан електрону в атомі визначається набором чотирьох квантових чисел.

Головне квантове число n характеризує енергію електрона в атомі. Чим більше n , тим більше енергія електрона і, отже, тим далі розташований він від ядра. Величина n може приймати наступні цілі значення:

$$n = 1, 2, 3 \dots, \infty. \quad (2.6)$$

У загальному випадку число електронів для $n = \text{const}$ дорівнює

$$N = 2n^2. \quad (2.7)$$

Сукупність N електронів, що мають одне і те ж значення n , утворюють оболонку, що позначається великими латинськими буквами K, L, M, N, O і далі у міру віддалення від ядра. При заповненні оболонок електрони прагнуть заповнити оболонки з

найменшим n . Коли їх число досягне максимального можливого значення $2n^2$, виходить стійка структура і наступний електрон починає заповнення наступної оболонки, а далі наступної. В результаті незаповненою або частково заповненою може бути лише зовнішня оболонка атома.

Орбітальне квантове число l визначає момент кількості руху електрона навколо ядра, тобто характеризує форму орбіти (відхилення від колової орбіти). Число l приймає також тільки цілі значення, але не будь-які, а лише від нуля до $(n-1)$:

$$l = 0, 1, 2 \dots, (n-1). \quad (2.8)$$

Чим більш віддалений електрон від ядра, тим більше деформована його орбіта в порівнянні з коловою. При $l = 0$ (s -стан) розміри малої і великої напівосей еліпса рівні (l указує на розмір малої півосі еліптичної орбіти) і орбіта є колом; при $l = 1$ (p -стан); $l = 2$ (d -стан) і далі (f , g , h – малі букви латинського алфавіту). Максимальне число електронів із заданими n і l дорівнює $2(2l+1)$.

Магнітне квантове число m визначає орієнтацію площини, в якій розташована дана орбіта по відношенню до площин, в яких розташовуються орбіти інших електронів. Магнітне квантове число може приймати цілі позитивні і негативні значення, що не перевершують значення орбітального квантового числа l [$m = -l \dots 0 \dots, +l$]. При заданому l в просторі є $(2l+1)$ орієнтацій вектора моменту імпульсу електрона.

Квантове число спіну s по аналогії з класичною фізикою характеризує внутрішню квантову ступінь свободи або, простіше кажучи, обертання електрона навколо власної осі. Таке обертання

може відбуватися в двох напрямках, тому величина s може приймати лише два значення

$$s = \pm 1/2. \quad (2.9)$$

Для з'ясування закономірностей заповнення енергетичних рівнів електронами в атомі надзвичайно важливим виявився **принцип Паулі**, згідно з яким, в даному стані (із заданими 4-ма квантовими числами) не може знаходитися більше одного електрону.

1.13. ОСНОВІ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ ТВЕРДИХ ТІЛ. ЗАПОВНЕННЯ ЗОН

Електронні стани в твердих тілах мають істотну схожість із станами електронів у вільних невзаємодіючих атомах, оскільки взаємодія між електронами не може повністю зруйнувати початкову (вихідну) структуру електронних рівнів окремих атомів. З іншого боку, взаємодії між атомами все ж таки достатньо сильні для того, щоб викликати серйозні збурення електронних рівнів вільних атомів, і тому в кристалі спостерігається ряд специфічно нових ефектів. Найбільш істотним з них є розщеплення енергетичних рівнів електронів зовнішніх (і в меншій мірі внутрішніх) оболонок (у вільних атомах) в майже безперервні енергетичні смуги (у кристалі). Виникнення смуг енергетичних рівнів можна легко продемонструвати, розглядаючи зміну енергетичних рівнів електронів, що відбуваються в процесі утворення твердого тіла при поступовому зближенні атомів. Нехай N атомів розташовані в ґратці на відстані $r \rightarrow \infty$. При цьому вони нічим не відрізняються від ізольованих атомів (не взаємодіють один з іншим). У ізольованих атомах час життя електрона $\tau \approx 10^{-8}$ с, а ширина енергетичного рівня,

згідно принципу невизначеності $\Delta E \approx \hbar/\tau \approx 10^{-7} \text{eV}$ ($\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{Дж}\cdot\text{с}$). Діаграма енергетичних рівнів такої системи така ж, як і для ізолюваного атома. На рис.1.4 представлена схема трансформації енергетичних рівнів ізолюваних атомів натрію при їх зближенні та утворенні кристалічного тіла. При зближенні атомів енергетичні рівні внутрішніх електронів практично не змінюються. Проте, взаємодія між електронами зовнішніх оболонок (при певних r) призводить до того, що рівні розщеплюються. При цьому єдиний сильно ($3N$ -кратно) вироджений енергетичний рівень тіла з великою відстанню між атомами в ґратці (при зближенні атомів) перетворюється на велике число близько розташованих один до одного рівнів твердого тіла з малою міжатомною відстанню, рис.2.6.

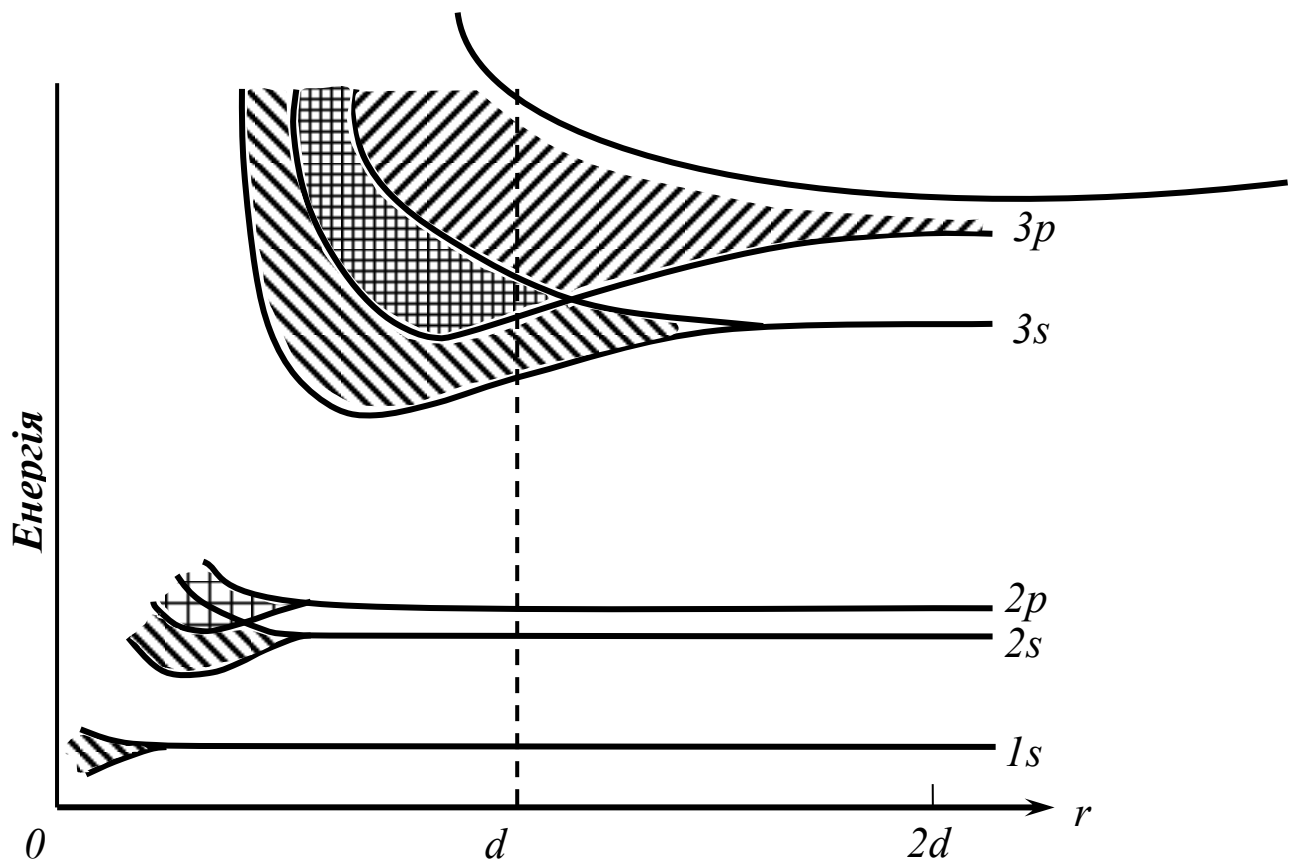


Рис.1.4. Розширення енергетичних рівнів при зближенні атомів натрію

Електрони при цьому втрачають індивідуальність - узагальнюються, утворюючи електронний газ. Середній час перебування валентного електрона поблизу певного атома складає величину 10^{-15}с , а ширина смуги енергій $\Delta E \approx \hbar/\tau \approx 6,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 4,5 \text{ еВ}$. Значить, енергетичний рівень окремого валентного електрону шириною 10^{-7} еВ перетворюється в кристалі в енергетичну зону шириною порядку одиниць електронвольт. При $N \approx 4,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, відстань між рівнями в зоні $\sim 10^{-22} \text{ еВ}$.

У загальному випадку енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергій (ширинами заборонених зон). Причому, для нижчих атомних рівнів (електронів внутрішніх оболонок) утворюється вузька енергетична зона, а ширина заборонених зон збільшується, рис.1.5. Це розщеплювання обумовлює відмінності в електричних, магнітних, оптичних і інших властивостях різних твердих тіл.

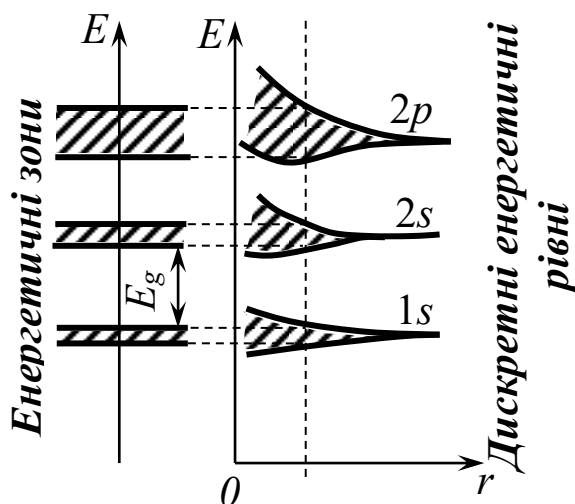


Рис.1.5. Схема енергетичних рівнів для ізолюваних атомів (справа) та дозволених і заборонених зон енергії (зліва) для електронів у кристалі

Верхню (при $T=0 \text{ К}$ незаповнену) дозволена зону енергій називають зоною провідності, а розташовану відразу під нею повністю заповнену зону (при $T=0 \text{ К}$) – валентною зоною. Відстань між нижнім (дном зони провідності) і верхнім (стелею валентної зони) краями дозволених зон називається шириною

забороненої зони E_g . Ця величина один з найважливіших параметрів кристалів.

Заповнення дозволених зон електронами починаючи з самої нижньої (і найбільш вузькою) здійснюється цілком (електронами внутрішніх оболонок). Тільки зона, утворена від валентних електронів, може опинитися в ряду випадків заповненою неповністю. Якщо при $T=0\text{ К}$ всі зони, що містять електрони, заповнені електронами цілком, а наступна «порожня» дозволена зона відокремлена від ближньої заповненої зони достатньо широкою забороненою зоною, то кристал є **діелектриком** ($E_g > 3\text{eV}$) або **напівпровідником** ($E_g < 3\text{eV}$). Якщо при $T=0\text{ К}$ верхня зона, що містить електрони, заповнена електронами частково, то кристал називається **металом**. При цьому кристал повинен проводити електричний струм. Металевий стан виникає і тоді, коли перекриваються ближні заповнена і порожня зони.

Можлива ситуація, коли при абсолютному нулі зони трохи перекриваються. Такого роду об'єкти називаються **напівметалами** (наприклад, вісмут, олово) і поведуться при низьких температурах як метали, а при високих як напівпровідники. У напівметалів об'єм, охоплений поверхнею Фермі, малий в порівнянні з об'ємом комірки—простору, доступним для електронів. Речовини, у яких ці зони стикаються, називаються **без щілинними напівпровідниками** (наприклад, сіре олово, КРТ певного складу). У безщілинних напівпровідників, у яких відстань між заповненою і порожньою зонами дорівнює нулю, поверхня Фермі — лінія або точка. У ізоляторів площа поверхні Фермі дорівнює нулю — її просто немає. Енергія електрону в кристалі вже не квадратична функція імпульсу, як для

вільних електронів. Внаслідок періодичних сил, що діють на кожен електрон з боку іонів, вона складним чином залежить від квазіімпульсу. Тому поверхня Фермі вже не сфера, як для вільного електронного газу. У легкого натрію це деформована сфера. Для більш важких металів вона приймає химернішу форму. Для перехідних металів, у яких у формуванні зв'язку беруть участь і внутрішні (*d-електронні*) оболонки атомів, поверхня Фермі має дивну форму, яку досить важко експериментально відновити і зобразити.

1.14. ПОНЯТТЯ ПРО КВАЗІЧАСТИНКИ

Збудження електронної системи кристалу (наприклад, при прикладанні до нього електричного поля) завжди пов'язане з появою елементарних збуджень. У найбільш простому випадку це означає, що один з електронів набуває додаткової енергії і, отже, переходить в яку-небудь точку *p-простору*, вільну від електрону. Для цього в металі електрону необов'язково переходити у віддалену порожню зону дозволених енергій: залишаючись в цій же зоні, він може збільшити свою енергію.

На рис. 1.6 представлено зонну діаграму власного напівпровідника при $T=0\text{ K}$ та підвищених температурах. При дії зовнішніх чинників у напівпровіднику збуджений електрон переходить у віддалену від даної порожню зону дозволених енергій, оскільки всі енергетичні рівні у даній зоні зайняті електронами. При цьому в раніше зайнятій точці *p-простору* з'явиться вільне місце (відсутність електрону), яке поводить себе як позитивно заряджена частинка, тобто як античастка по відношенню до електрона.

Перш за все, при накладенні зовнішнього електричного поля цей *електрон в зоні провідності* дрейфуватиме в напрямі протилежному напрямку електричного поля.

Проте, цим внесок в електропровідність не вичерпується. У **власному** (бездомішковому) напівпровіднику перетворення електрону валентної зони на *електрон зони провідності* супроводжується появою вільного місця(що отримало назву **дірки**) в раніше цілком заповненій валентній зоні, і решта валентних електронів має можливість переходити на рівень енергії, що звільнився. У зовнішньому електричному полі така дірка рухається в напрямку, протилежному напрямку руху електрона провідності, неначебто вона володіє позитивним зарядом, тобто вона дрейфує у напрямку зовнішнього електричного поля. І в багатьох інших відношеннях вона поводить як позитивно заряджена частинка із зарядом, рівним заряду електрона.

Електрони і дірки виникають при такому описі як елементарні збудження електронної підсистеми і виникають завжди парами. Виникнення в результаті енергетичної дії в напівпровіднику пари електрон – дірка називається **генерацією носіїв заряду**. Зворотний процес, що приводить до зникнення вільних електрона і дірки, називається **рекомбінацією носіїв заряду**, рис. 1.6.б. У строгій квантовій теорії їх називають квазічастинками підкреслюючи, таким чином, їх відмінність від вільних частинок.

Слово «дірка» має ще один сенс. Із-за особливостей закону дисперсії(залежності енергії від імпульсу в кристалі) в енергетичній зоні в основному стані можуть існувати вільні від електронів стани, що мають ту ж енергію, що й раніше зайнятий електроном стан. Електрони, що потрапили на вільні місця в практично повністю

заповненій зоні, поводяться вже як дірки, тобто як позитивно заряджені частинки.

1.15. СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІЧНИХ ТІЛ

Симетрія, яка в геометричних формах широко відома, відіграє важливу роль в природі. В теорії симетрії об'єктом досліджень є деяка сукупність точок (фігура). Багато структурних особливостей молекул і

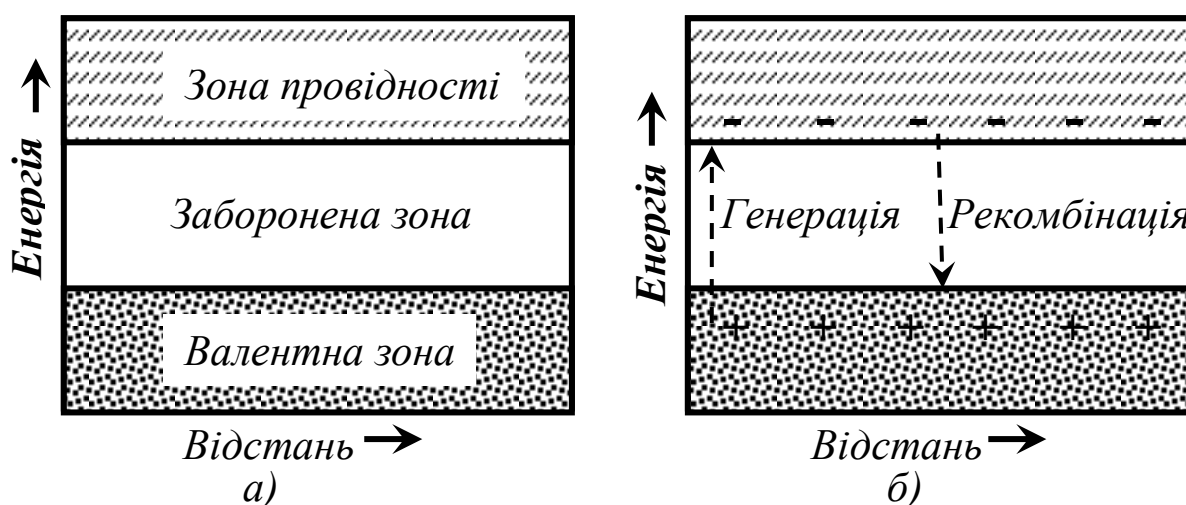


Рис.1.6. Власний напівпровідник при $T=0$ К (а) та підвищених температурах (б) з електронами і дірками, що виникли за рахунок їхньої теплової генерації

кристалів встановлюються при розгляді їх симетрії.

Об'єкт володіє симетрією, якщо над ним можна виконати деяку операцію так, що після її виконання об'єкт залишається незмінним.

Наприклад, пропелер з трьома лопатями може бути повернений навколо своєї осі на кут 120° , після чого він здається таким, що не змінив свого початкового положення, якщо всі три його лопаті ідентичні. Розглянемо властивості симетрії окремих молекул, а потім – сукупностей молекул в кристалах.

Симетрія кристалів - сумісність у просторі рівних фізичних тіл або їх окремих частин при визначених переміщеннях, в результаті яких вони повністю співпадають одне з іншим. Такі переміщення називають симетричними перетвореннями.

Операції симетрії, що не міняють положення однієї точки в просторі, називаються операціями точкової симетрії. Симетрія окремої молекули відноситься до цього типу, оскільки решта видів операцій симетрії в загальному випадку приводить до послідовного відтворення молекули в різних областях простору і, отже, до створення кристалу.

Операції точкової симетрії зводяться до наступного:

1. обертанню навколо осі на деякий кут, менший або рівний 360° ;
2. віддзеркаленню в площині;
3. інверсії в точці;
4. обертанню навколо осі з подальшою інверсією в точці, що лежить на цій осі.

У разі симетрії обертання елемент симетрії носить назву осі

обертання n - го порядку, якщо операція симетрії є поворотом на певний кут.

Кратність повороту (кількість суміщень симетричної

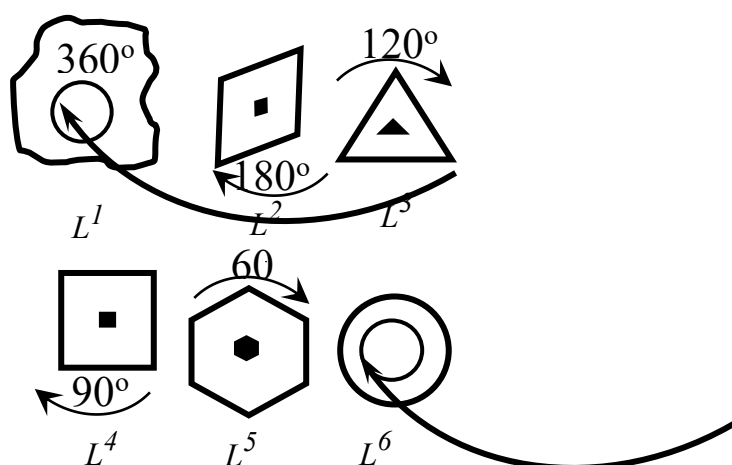


Рис.1.7.Перетворення навкруги осі симетрії

фігури самої з собою при повороті навколо осі на 360°)

$$n = 360^\circ/\alpha \quad (2.10)$$

називають порядком осьової симетрії. Ось *симетрії* продемонстрована на рис.1.7 (наприклад, квадрат співпадає сам з собою при повороті на кут $\alpha = 90^\circ$). Існують осі симетрії першого (елемент симетрії зовсім відсутній), другого (елемент співпадає сам з собою при повороті на кут 180°), третього, четвертого та шостого порядків (позначаються відповідно 1, 2, 3, 4 та 6); інших осей симетрії в природі не існує (при наявності таких осей в об'ємі твердих тіл виникали б пустоти).

Площина симетрії (позначається буквою *m*) – дзеркальна та звичайна, рис.1.8. Вона ділить навпіл усі перпендикулярні їй прямі, які з'єднують симетричні точки. Особливий вид просторової симетрії представляє собою *інверсія* (відображення в одній точці). *Центром інверсії (симетрії)* називається математична точка пересічення ліній, які з'єднують частини фігури протилежні, паралельні, рівні, але зворотно направлені (антисиметричні). У цій точці, як у фотооб'єктиві фотоапарату, зображення предмету інвертується. Центр інверсії позначається символом $\bar{I}$.

Симетрично рівні, сумісно рівні і зворотно рівні точки називаються **еквівалентними точками**.

Кристалічна решітка може мати різні види симетрії. **Симетрія кристалічної решітки** – це її властивість суміщатися із собою при просторових переміщеннях (паралельних переносах, поворотах, відображеннях або при їхніх комбінаціях). Різні види симетрії називаються **елементами симетрії**.

Російський кристалограф Федоров показав, що таких просторових груп симетрії може бути тільки 230. Кількість всіх можливих сполучень елементів у формулах кристалів не нескінченне. Всього існує 32 класи (види) симетрії.

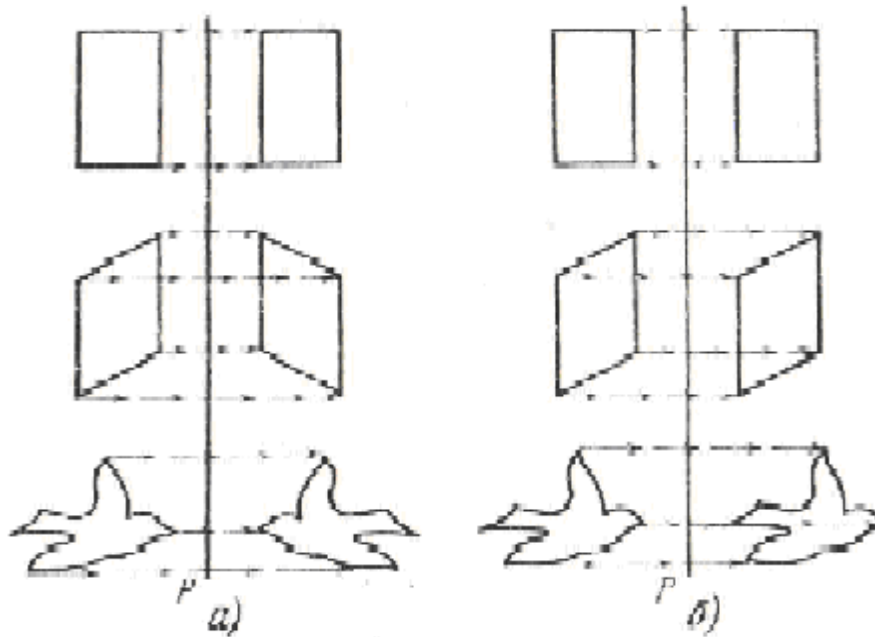


*Рис.18.
Перетворення в
площині
симетрії: а –
дзеркальне, б –
звичайне*

Крім класів симетрії всі реальні кристали можна класифікувати по формі їх елементарної комірки. Такий елементарний об'єм характеризується трьома просторовими та трьома кутовими координатами, рис.1.9. Особливу групу складають кристали гексагональної форми. Їх елементарний об'єм – рівностороння гексагональна призма в основі з трьома осями, що розташовані під кутом 120° одна до одної, і вертикальною віссю Z , яка перпендикулярна площині основи. При такому поділі 32 класи симетрії можна розділити на 7 просторових груп або сингоній (див. рис.1.9). Основні характеристики сингоній кристалів (співвідношення між просторовими та кутовими координатами) наведені в табл.1.3.

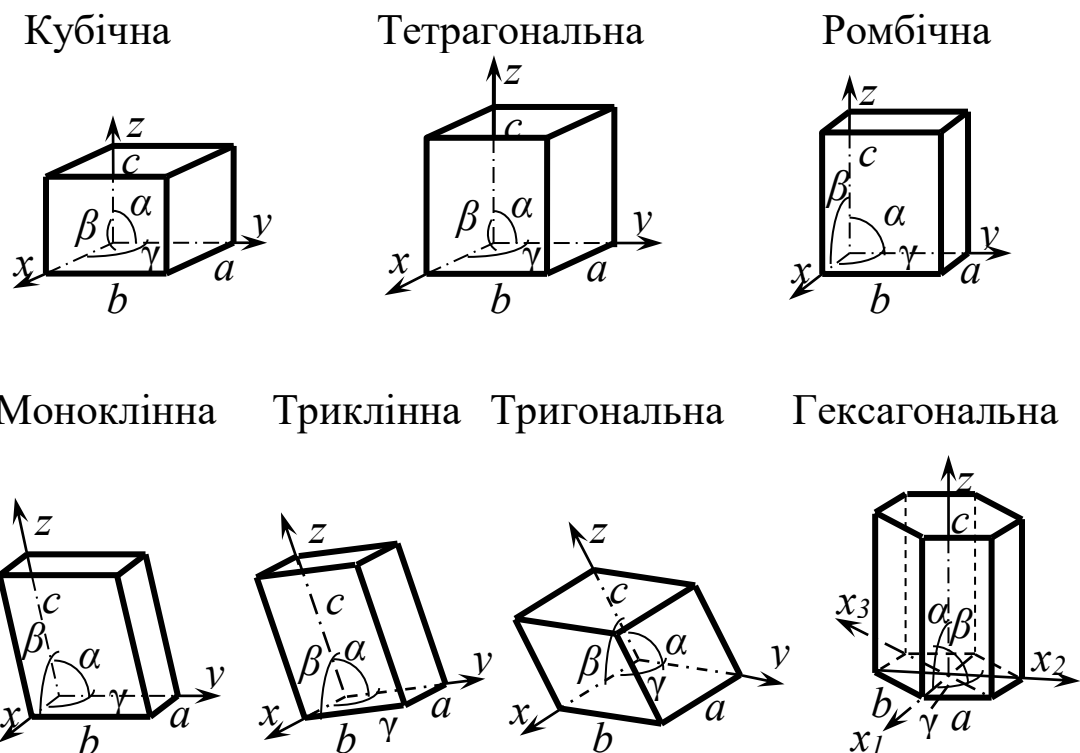


Рис. 1.9. Типи елементарних комірок кристалів

Сингонії кристалів

Форма елементарної комірки (співвідношення між довжинами векторів трансляцій і кути між ними) визначає **сингонію кристалів**. Розрізняють наступні типи сингоній (табл. 1.3):

Таблиця 1.3

Сингонії кристалів

Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Триклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Тригональна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$

При цьому кристали кубічної структури являються ізотропними (кристали високої симетрії – з більше, ніж однією головною віссю); кристали тетрагональної, гексагональної і тригональної сингоній – одноосні (симетрія – еліпсоїд обертання); кристали моноклінної, триклінної та ромбічної сингоній – (кристали низької симетрії – без головних осей).

1.16. КРИСТАЛІЧНА ГРАТКА

«Правильна» зовнішня структура кристалів обумовлена внутрішньою симетрією в розміщенні їх атомів – *кристалічна структура*. Така ситуація пов'язана з тим, що кристал має не тільки *ближній порядок* (впорядкованість в розміщенні атомів на відстанях, порівнянних з міжатомними), але й *дальній порядок* (впорядкованість, що повторюється на необмежених відстанях). Останнє дозволяє наперед розрахувати (визначити) положення атому (або даної групи атомів) в нескінченній ґратці. Сукупність вузлів, тобто точок, які відповідають середнім для даної температури положенням частинок кристалу, називають *просторовою (кристалічною) ґраткою* кристалу.

Просторові ґратки. Ідеальна нескінченна просторова ґратка, як математичне поняття – це нескінченна безліч точок (*вузлів*), що переходить сама в себе при певній групі перетворень, до яких відносяться трансляції, повороти, віддзеркалення і інверсії. Обов'язковою властивістю всіх ґраток є їх ***трансляційна інваріантність***, тобто ґратка повинна переходити сама в себе при зсуві в трьох незалежних напрямках.

Кристалічна ґратка представляє собою просторову сітку, у вузлах якої розміщаються частинки, що створюють тверде тіло. Вона

визначається розміром і формою елементарної комірки і не залежить від конкретної природи того, що в ній знаходиться. Таким чином, існує чітка відмінність між **кристалічною решіткою (граткою)**, яка є всього лише впорядкованим розташуванням точок, що має симетрію трансляції кристалу, і **кристалічною структурою**, яка повністю показує розташування атомів в кристалі. Поняття кристалічної ґратки важливе для теорії рентгеноструктурного аналізу, експериментальні і теоретичні основи якого закладені в 1912-1913 рр. Лауе з співробітниками, а також Вульфом і Брегом.

Приклад такої кристалічної ґратки представлено на рис.1.10. Вектора ***a***, ***b***, ***c*** (або ***a*₁**, ***a*₂**, ***a*₃**), називаються *періодами* або *основними реперами*, або *елементарними трансляціями*. Кути між трансляціями позначають ***α***, ***β***, ***γ*** (або ***α*₁**, ***α*₂**, ***α*₃**). Зліва виділено найменший паралелепіпед, послідовним переміщенням якого вздовж трьох своїх осей може бути побудований кристал. Цей паралелепіпед називається *елементарною* або *основною коміркою* ґратки. Для однозначної характеристики кристалічної ґратки потрібно задати три базисних вектори (***a***, ***b*** і ***c***) таких, що будь-яка сукупність трьох трансляцій, паралельних осям *x*, *y* і *z*, на вектор.

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (2.11)$$

що представляє собою лінійну суперпозицію базисних векторів (***m***, ***n*** і ***p*** – цілі числа), переводить кристалічну ґратку саму в себе.

Тому для того, щоб задати весь кристал, досить вказати три вектори елементарних трансляцій і **базис** – всі частинки, що належать елементарній комірці.

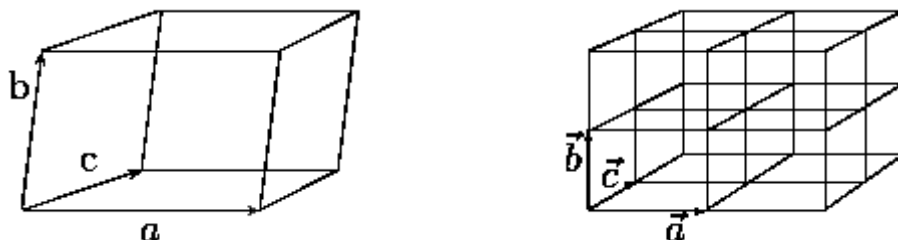


Рис. 1.10. Приклад кристалічної ґратки.
*Зліва – елементарна комірка,
справа – невеликий блок кристала і елементарні трансляції його ґратки*

У деяких випадках для більш чіткого зображення симетрії ґраток елементарні комірки будують таким чином, що вони містять частинки не тільки у вершинах (вузлах ґратки), але й в інших точках. При цьому можливе перенесення трансляції не тільки на періоди елементарної комірки, але й на половину діагоналей граней комірки або просторових діагоналей. Елементарні комірки для всіх типів сингоній представлені на рис. 1.11, причому не тільки примітивні (P), в яких атоми розміщені тільки у вузлах паралелепіпедів, але і центровані: об'ємноцентровані (I), гранецетровані (F), а також базоцентровані (C).

Як вже відзначалося вище, окрім обов'язкової трансляційної інваріантності, ґратки можуть переходити в себе при інших перетвореннях, до яких відносяться повороти, віддзеркалення і інверсії. Саме ці додаткові симетрії визначають тип ґратки Браве і відрізняють її від інших. Так, об'ємноцентрована ґратка має додаткову частинку в точці перетинання просторових діагоналей,

гранецентрована гратка — додаткові частинки в точках перетинання діагоналей граней (див. рис.1.11).

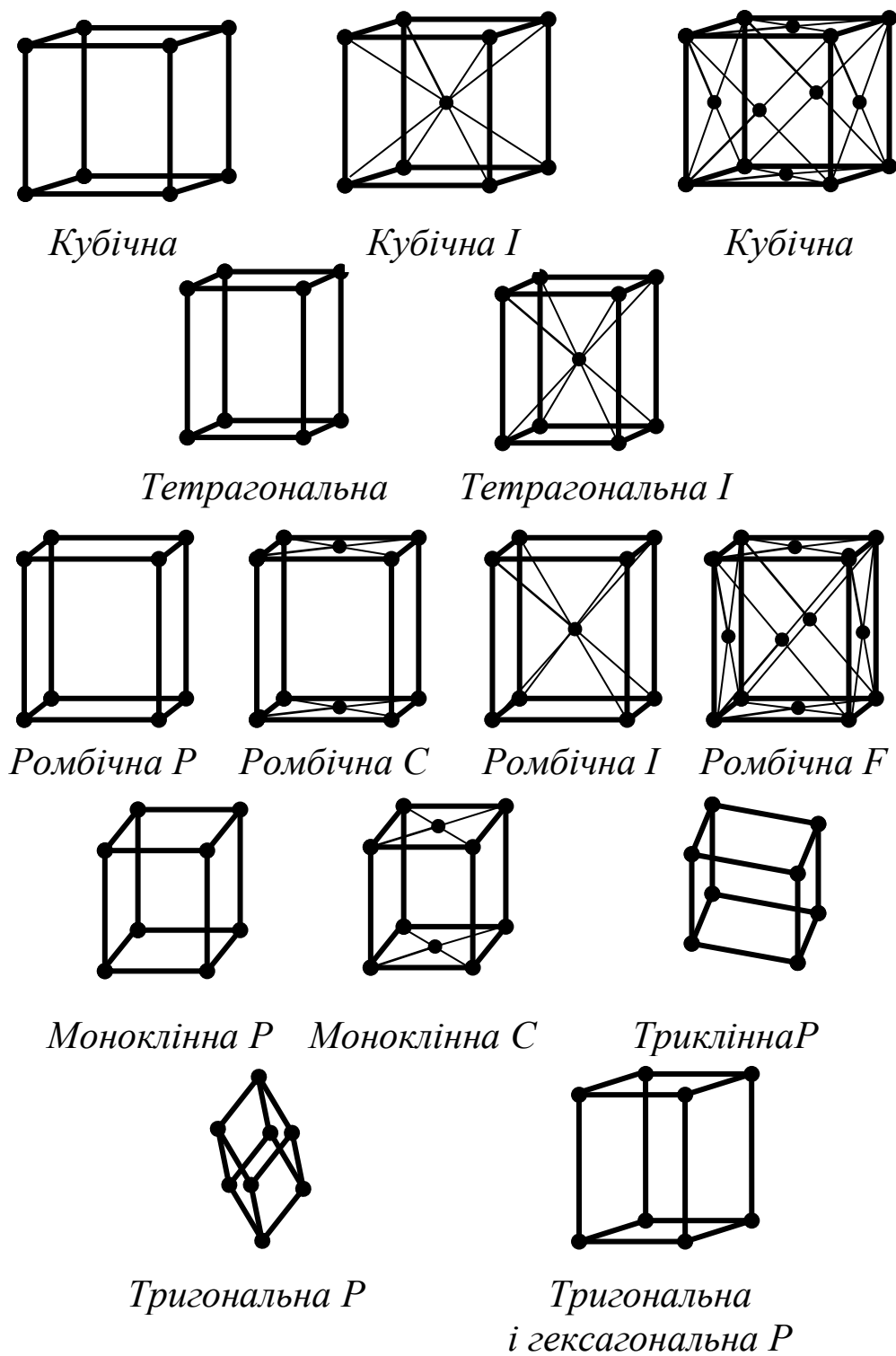


Рис. 1.11. Елементарні комірки ґратки Браве

Геометричне розміщення атомів в твердих тілах має важливе значення не тільки з фізичної, але й з практичної точки зору. У багатьох матеріалів, що мають практичне значення, кристалічні структури порівняно прості.

1. У кристалах часто зустрічається гексагональна щільно упакована структура. У ній дві щільно упаковані площини стикаються одна з іншою таким чином, що кожний атом однієї площини поміщається в поглиблення між трьома атомами сусідньої площини. Невеликий об'єм гексагональної щільно упакованої структури схематично зображений на рис.1.12,а (цей об'єм включає в себе три елементарні комірки). У цій структурі кожний атом оточений 12 ближніми сусідами (так зване *координаційне число* - число атомів кристалічної решітки, що знаходяться на мінімальній відстані від даного): 6 знаходяться в тій же площині, 3 – у верхній і 3 – в нижній площинах.

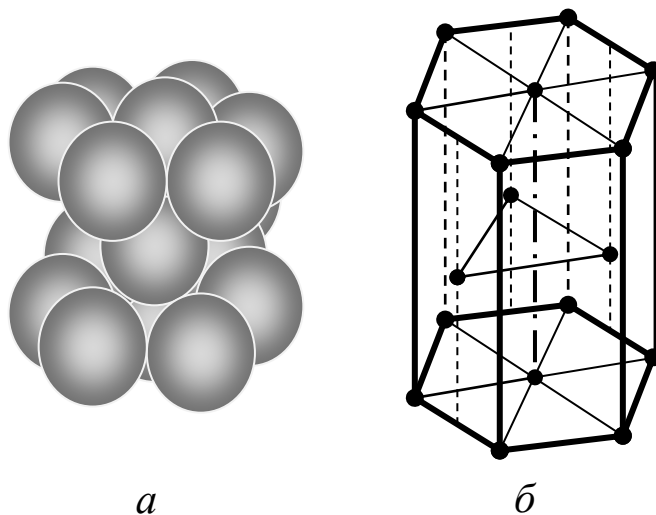


Рис. 1.12. Гексагональна щільно упакована структура: а – об'ємне зображення структури; б – відносне розміщення атомів у кристалі

Відстань між центрами найближчих сусідніх атомів називається атомним діаметром. Відносне розміщення атомів в кристалі з гексагональною щільно упакованою структурою, тобто їх розміщення

у просторі зображено на рис.1.12,б. Також говорять про координаційні числа вищих, ніж перший, порядків.

2. Інша можлива структура – це кубічне розміщення атомів (у різних модифікаціях).

2.2. *Проста кубічна структура.* Вона має нещільну упаковку – кожний атом оточений 6 ближніми сусідами. Така структура зустрічається тільки в одного елемента – полонію (і то тільки у певному діапазоні температур). Інші елементарні кубічні комірки дуже простим чином зв'язані з простою кубічною структурою. Більшість із них – це набір вставлених одна в іншу простих кубічних підґраток.

2.3. *Об'ємноцентрована кубічна ґратка* – це система з двох однакових простих кубічних ґраток. При цьому в одній із них атоми знаходяться у вершинах кубів, а друга включає в собі центральні атоми. Координаційне число в ґратці такого типу – 8.

2.4. *Гранецентрована кубічна ґратка* складається із 4 ідентичних простих кубічних ґраток, які розміщені певним чином одна щодо іншої. У цій структурі кожний атом оточений 12 ближніми сусідами.

2.5. *Структура типу алмазу* являє собою сполучення двох гранецентризованих кубічних підґраток, вставлених одна в іншу і зміщених на четверту частку просторової діагоналі куба. У структурі типу алмазу кристалізуються елементарні напівпровідники – германій, кремній та сіре олово. Якщо дві допоміжні гранецентризовані кубічні підґратки зайняті атомами різних елементів, то при цьому виникає нова структура, яка називається *структурою цинкової обманки* (або *сфалериту*). Важливими сполуками з такою структурою являються

напівпровідники – *InSb*, *GaAs*, *ZnS*, *CuCl* та багато інших. Координаційне число в ґратках такого типу – 4.

Поліморфізм кристалів

Поліморфізм кристалів (від грец. *polymorphos* – багатообразний) – здатність деяких речовин існувати в станах з різною атомною кристалічною структурою. Отже, деякі тверді тіла мають не одну, а декілька кристалічних структур, які стійкі при певних зовнішніх умовах (різних температурах і тисках). Такі структури називають *поліморфними формами* або *поліморфними модифікаціями* речовини, а перехід від однієї модифікації до іншої – *поліморфними перетвореннями*. Відмінність в структурі обумовлює і відмінність у фізичних властивостях поліморфних модифікацій даної речовини.

Поліморфні модифікації прийнято позначати грецькими буквами: модифікацію стійку при нормальній та більш низькій температурі, позначають буквою α , модифікації стійкі при більш високих температурах, позначають відповідно буквами β , γ , σ і так далі.

Поліморфізм був відкритий в 1798 р., коли було виявлено, що CaCO_3 може існувати у вигляді 2 мінералів – кальцита і арагоніта. Поліморфізмом володіють прості речовини, а також неорганічні і органічні сполуки. Так, вуглець має декілька модифікацій, що різко розрізняються по фізичних властивостях: кубічною (алмаз) і гексагональною (графіт). Деякі сполуки, наприклад SiO_2 мають більш 2-х поліморфних модифікацій. Перебудова кристалічної решітки при поліморфному переході зводиться до зсуву атомів, зміни типу їх

упаковки, до поворотів деяких структурних угруповань (наприклад, NH_4 і NO_3 в різних модифікаціях NH_4NO_3). Поліморфізм спостерігається і у рідких кристалах.

Поліморфізм є результатом того, що одні і ті ж атоми і молекули можуть утворювати в просторі декілька стійких кристалічних ґраток. Оскільки будь-яке мале спотворення стійких ґраток пов'язане із зміною її енергії, то існуючі структурні стани відповідають енергетичним мінімумам різної глибини.

При $T = 0\text{ K}$, найбільш вірогідна α -модифікація, якій відповідає глибокий мінімум. При $T > 0\text{ K}$ термодинамічний стан ґратки визначається її вільною енергією $U = E - TS$, що включає разом з енергією E ентропійну частину TS (S – ентропія), пов'язану з тепловими коливаннями кристалічної решітки. Ґратка, що має меншу енергію, є більш міцнішою: α -ґратка менш сприйнятлива до збудження коливань і характеризується пологішою залежністю $U(T)$. Криві температурних залежностей вільних енергій для α - і β -фаз $U_\alpha(T)$ і $U_\beta(T)$ перетинаються при деякій температурі T_0 . Нижче T_0 стабільніша α -фаза, вище – β -фаза, T_0 – температура рівноваги α - і β -фаз. При нагріві α -модифікації вище T_0 вона перетворюється на β -фазу. При подальшому підвищенні температури β -модифікація може стати менш стабільною, чим γ -модифікація, яка, у свою чергу, потім перетворюється на δ -модифікацію до тих пір, поки температура не перевищить температуру плавлення кристала.

Кожна модифікація стійка в певній області температури, тиску, а також інших зовнішніх умов. Фазові діаграми рівноваги визначають

області стійкості поліморфних модифікацій. Теоретичний розрахунок фазових діаграм заснований на обчисленні термодинамічних характеристик, а також енергії і спектру коливань кристалічної решітки для різних поліморфних модифікацій. Наприклад, розрахунок діаграми стану вуглецю дозволив встановити, що область виникнення структури алмазу лежить при тиску ~ 50 кбар, що полегшило шлях до синтезу штучних алмазів.

Перехід менш стабільної модифікації в стабільнішу пов'язаний з подоланням енергетичного бар'єру, який істотно менший, якщо перетворення відбувається поступово, шляхом зародження і подальшого зростання в ній областей нової фази. Бар'єр долається за рахунок теплових флуктуацій; тому, якщо вірогідність флуктуацій мала, менш стійка фаза може тривалий час існувати в метастабільному стані. Наприклад, алмаз, метастабільний при атмосферному тиску і кімнатній температурі, може існувати необмежено довго, не перетворюючись на стабільний в цих умовах графіт. У інших речовинах, навпаки, різні модифікації легко переходять одна в іншу при зміні температури і інших зовнішніх параметрів. Оскільки перетворення проходить через стадію співіснування початкових фаз, що утворюються, між фазами виникає пружна взаємодія, що впливає на розвиток процесу перетворення.

Окремий випадок поліморфізму – *політипізм*, який спостерігається в деяких кристалах з шаруватою структурою. Політипні модифікації побудовані з однакових шарів або шаруватих «пакетів» атомів. Вони розрізняються способом і періодичністю накладення таких пакетів. Політипні модифікації спостерігаються у глинистих мінералів карбиду кремнію і інших сполук.

Класичним прикладом поліморфізму є олово. Відомо, що звичайне біле олово при температурі $T < 13,3^{\circ}\text{C}$ може переходити в сіре олово – стійку α -модифікація олова, яка має **алмазоподібну тетрагональну ґратку**. Сіре олово – це крихкий напівпровідник. Воно крихке і легко перетворюється в сірий порошок, слідів якого в таких умовах достатньо, щоб викликати швидке «зараження» і перетворення всього наявного білого олова в сірий порошок (так звана олов'яна чума, яка спостерігалася на олов'яному посуді, що зберігався зимою в холодних приміщеннях). При $T > 13,3^{\circ}\text{C}$ стійкою є β -модифікація олова, яке має **об'ємноцентровану тетрагональну ґратку**. Це добре відоме всім металічне (біле) олово з високою пластичністю. Перехід від $\beta\text{-Sn}$ до $\alpha\text{-Sn}$ супроводжується значним ($\sim$ на 25 %) збільшенням питомого об'єму матеріалу. Крім олова поліморфізм спостерігається у багатьох хімічних елементів – у заліза, нікелю, кобальту, вольфраму, титану, берилію, а також у багатьох хімічних сполук та сплавів.

1.17. ІНДЕКСИ МІЛЛЕРА

Ознайомимося коротко з формальною мовою кристалографії – позначенням кристалографічних напрямків та площин ґратки – з так званими **індексами Міллера**, які широко використовуються, зокрема, при структурному аналізі кристалічних матеріалів.

Кристалографічний напрям – це напрям прямої, що проходить через два вузли ґратки. Якщо один з вузлів, через який проведена пряма, прийняти за початок координат, то положення найближчого до нього вузла на прямій, виражене через числа m , n , p , повністю характеризує положення прямої в кристалі. Координати цього вузла,

приведені до цілих чисел, беруть в простих квадратних дужках $[mnp]$ і називають **символом напрямку** (ряду) в ґратці, а самі індекси m , n , p – **індексами Міллера** для ряду.

Кристалографічні площини

У кубічних ґратках індексами Міллера площини називаються індекси Міллера, що ортогональні до напрямку цієї площини. Для узагальнення на інші типи ґраток положення площини в кристалі характеризують відрізками, що відсікаються нею на кристалографічних осях a/h , b/k , c/l , де $1/h$, $1/k$, $1/l$ – долі періоду, що відсікаються даною площиною на відповідних осях координат.

Під **індексами площин** розуміють величини, зворотні довжинам цих відрізків, приведені до цілих чисел (і віднесені до зворотних значень періодів ґратки). Для визначення **індексів Міллера** потрібно

- спочатку знайти точки, в яких задана площина перетинає координатні осі.
- Потім треба записати їх у одиницях постійної ґратки,
- взяти зворотні значення отриманих чисел і привести їх до найменшого цілого, кратного кожному із цих значень.

2) Отриманий результат (індекси Міллера) записують в круглих дужках (hkl) . На рис.1.13 показані основні площини кубічного кристалу і відповідні індекси Міллера. Індекси Міллера для площин позначаються в круглих (hkl) для однієї площини (або у фігурних $\{hkl\}$ для сімейства паралельних площин) дужках, для кристалографічних напрямків – в прямих дужках $[hkl]$. Від’ємні значення проєкцій на будь-яку координатну вісь мають від’ємний індекс (позначається рисочкою над

відповідним індексом). З допомогою індексів Міллера можна визначити положення будь-якого вузла, прямої (наприклад, ребра) або площини в кристалічній ґратці. Якщо площину не перетинає вісь, відповідний індекс дорівнює 0. Площина з індексами (hkl) містить всі напрями $[m, n, p]$, індекси яких задовольняють умові

$$m h + n k + p l = 0 \quad (2.12)$$

Очевидно, що площина (k, l, m) завжди містить такі напрями як $[l, -k, 0][0, m, -l] [m, 0, -k]$.

Кристалографічною зоною називають сімейство площин, що мають загальну пряму – *вісь зони*. Якщо індекси осі зони $[m, n, p]$, то рівняння (2.12) дає умову на індекси площин, що входять в кристалографічну зону, і, навпаки, знаючи будь-які дві площини зони, з системи двох рівнянь (2.12) можна знайти індекси осі зони.

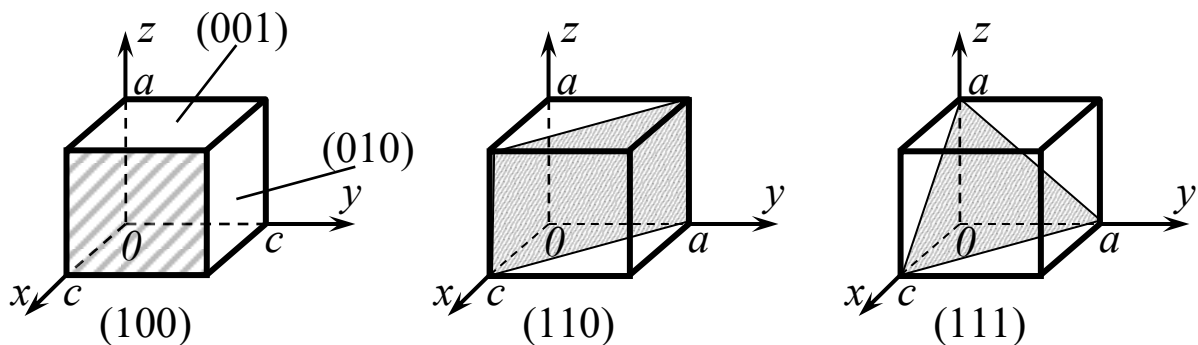


Рис.1.13. Індеси Міллера основних площин кубічного кристалу

1.18. НЕДОСКОНАЛОСТІ ТА ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ

Дефектами кристалів називаються відхилення від упорядкованого розміщення частинок у вузлах кристалічної решітки.

Макроскопічні дефекти виникають у процесі утворення і росту кристалів (тріщини, сторонні включення тощо).

Мікроскопічні дефекти поділяються на:

1. Теплові коливання (фонони).
2. Точкові дефекти:
 - а) атоми між вузлами та вакансії,
 - б) атоми упродовження,
 - в) ізольовані включення домішок.
3. Лінійні дефекти - дислокації.
4. Поверхневі дефекти:
 - а) зовнішня поверхня кристалу,
 - б) внутрішні поверхні, межі зерен та інші внутрішні межі.

Коротко проаналізуємо основні типи дефектів.

1. Всього в кристалі має місце $3N$ (N – число атомів в кристалі) *елементарних збурень* – *коливань звукової частоти*. Кожне із них має визначену енергію і імпульс – це **фонони**. Фонони відіграють важливу роль в протіканні багатьох фізичних явищ в кристалі (розсіювання носіїв заряду на фононах - визначає електричний опір, розсіювання фононів одного на іншому – визначає тепловий опір ґратки).

2. Основними типами дефектів другого типу являються дефекти Шотткі (вакансія, яка утворилася за рахунок випаровування атомів з поверхні кристалу) та Френкеля (пара вакансія та

міжвузловий атом). Рівноважна концентрація дефектів такого типу експоненціально зростає зі збільшенням температури

$$N_D = NF \exp(-E_D/kT), \quad (3.81)$$

де F – фактор, який слабо залежить від температури ($\sim 10^3 - 10^4$), $E_D = 1-2$ еВ – енергія утворення вакансії. При $T = 300$ К відношення N_D/N складає 10^{-12} %. Дефекти такого типу сильно впливають на оптичні, фотоелектричні, електромагнітні та інші фізичні властивості кристалів.

Точкові дефекти порушують тільки ближній порядок у кристалах.

3. **Лінійні дефекти (дислокації)** – порушення правильності зміни атомних площин вздовж деяких ліній. Вони порушують дальній порядок. Дислокації поділяються на крайові і гвинтові. Якщо одна з атомних площин обривається в середині кристала, то край цієї площини утворює **крайову дислокацію**. **Гвинтова дислокація** утворюється внаслідок зміщення двох півплощин одна відносно іншої на один період, тобто кристал складається з однієї атомної площини, зігнутої по гвинтовій поверхні. Дислокації не можуть обриватися всередині кристала: вона або виходить на поверхню, або розгалужуються, утворюючи плоскі чи просторові сітки.

Дислокації кількісно характеризуються густиною та вектором Бюргера (виражає міру спотворення решітки, зумовлену наявністю дислокацій). Густина дислокації – кількість дислокацій, що припадає на одиницю площі поверхні кристала

1.19. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Визначення, класифікація і сучасний стан електроніки.
2. Перспективи розвитку електроніки.
3. Основні етапи розвитку електроніки.
4. Класифікація матеріалів електронної техніки.
5. Механічні властивості твердих тіл.
6. Що таке тверде тіло?
7. Що таке кристал?
8. Що таке монокристал, полікристал?
9. Що таке анізотропія фізичних властивостей кристала?
10. Що таке аморфне тіло?
11. Чим відрізняється кристалічне тіло від аморфного?
12. Які Ви знаєте елементи симетрії?
13. Скільки просторових груп існує в природі?
14. Скільки класів симетрії Ви знаєте?
15. Скільки сингоній Ви знаєте?
16. Які Ви знаєте типи ґраток?
17. Що таке координаційне число?
18. Перерахуйте основні типи кристалів.
19. Чим відрізняється реальний кристал від ідеального?
20. Недосконалості та дефекти в кристалах.
21. Які дефекти кристалів Ви знаєте?
22. Які типи мікродефектів існують у кристалах?
23. Сформулювати постулати Бора.
24. Сформулюйте перший постулат Бора.
25. Сформулюйте другий постулат Бора.

26. Запишіть формулу для правила квантування орбіт.
27. Що характеризують квантові числа: головне, орбітальне і магнітне? В яких межах вони змінюється?
28. Що таке просторове квантування?
29. Що таке спин електрона, спінове квантове число?
30. Що характеризує магнітне квантове число? В яких межах при заданих головному і орбітальному квантових числах воно змінюється?
31. Основи зонної теорії твердих тіл. Заповнення зон.
32. Поняття про квазічастинки (електрони та дірки).
33. Класифікація твердих тіл з точки зору зонної теорії.
34. Симетрія кристалів. Кристалічна ґратка.
35. Типи кристалічних структур. Поліморфізм.
36. Індeksi Міллера.
37. Опишіть усі етапи процедури визначення індексів Міллера.
38. Як позначаються індeksi Міллера для площин; для кристалографічних напрямків?

МОДУЛЬ 2. ДІЕЛЕКТРИКИ ТА МАГНЕТИКИ

2.1. ДІЕЛЕКТРИКИ

Діелектрики – тверді, рідкі і газоподібні речовини, основною властивістю яких є здатність до поляризації під дією електричного та інших полів. Термін діелектрик введений англійським фізиком М. Фарадеєм для позначення речовин, проникних для електричного поля. Електропровідність діелектриків дуже низька (питомий електричний опір $\rho = 10^6 - 10^{18}$ Ом·м). Квантова теорія пояснює це відмінністю характеру розподілу електронів по зонах: валентна зона повністю заповнена, зона провідності - порожня, ширина забороненої зони велика ($>3,5\text{eV}$). Класична фізика – тим, що в металах є велика кількість вільних електронів, а в діелектриках практично всі вони зв'язані з атомами.

При не дуже високих температурах і в умовах, коли на діелектрики не діють дуже сильних електричні поля в цих речовинах, на відміну від провідників, відсутні вільні носії електричного заряду.

Молекули діелектрика електрично нейтральні і мають рівне число позитивних і негативних зарядів. Проте, молекули володіють електричними властивостями. У першому наближенні молекулу діелектрика можна розглядати як диполь, що має дипольний електричний момент:

$$p_e = ql,$$

де q – абсолютна величина сумарного позитивного, а також сумарного негативного, зарядів, розташованих відповідно в центрах тяжіння цих

зарядів; l – відстань між центрами тяжіння позитивних і негативних зарядів.

2.1.1. Полярні та неполярні діелектрики

Діелектрик називається неполярним (**неполярний діелектрик**), якщо електрони атомів в його молекулах розташовані симетрично щодо ядер (наприклад, молекули H_2 , O_2 , CCl_4 та інші). У таких молекулах центри тяжіння позитивних і негативних зарядів співпадають у відсутності зовнішнього електричного поля (тобто $l = 0$) і дипольний момент p_e молекули дорівнює нулю. Якщо неполярний діелектрик помістити в зовнішнє електричне поле, то відбувається деформація електронних оболонок в атомах (молекулах) і центри тяжіння позитивних і негативних зарядів зміщуються один відносно іншого. У молекулі (атомі) діелектрика виникає індукований (наведений) дипольний електричний момент, пропорційний напруженості E зовнішнього електричного поля:

$$p_e = \epsilon_0 \alpha E, \quad (2.1)$$

де α – коефіцієнт поляризуємості (поляризуємість) молекули (атома); $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична стала СІ. Параметр ϵ_0 не має фізичного сенсу, його введення обумовлено вибором системи фізичних одиниць.

Поляризуємість молекули залежить тільки від об'єму молекули. Істотно, що α не залежить від температури. Тепловий рух молекул неполярних діелектриків не позначається на виникненні індукованих дипольних моментів. Молекули з такими дипольними моментами подібні до квазіпружних (індукованих) диполів.

Полярним діелектриком називається такий діелектрик, молекули (атоми) якого мають електрони, розташовані несиметрично щодо своїх ядер (наприклад, молекули H_2O , HCl , NH_3 , CH_3Cl та багато інших). У кожній із таких молекул навіть у відсутності зовнішнього електричного поля центри тяжіння позитивних і негативних зарядів не співпадають, знаходячись, практично, на постійній відстані l один від одного. Молекули полярних діелектриків по своїх електричних властивостях подібні до жорстких диполів, у яких є постійний дипольний момент

$$p_e = \text{const.}$$

Жорсткий диполь, поміщений в однорідне зовнішнє електростатичне поле, випробовує дію пари сил з моментом M рівним:

$$M = [p_e E].$$

Момент пари сил M направлений перпендикулярно до площини, що проходить через вектори p_e і E ; причому з кінця вектора M обертання від вектора p_e до E по найкоротшому шляху спостерігається проти ходу годинникової стрілки. На рис. 2.1 момент M направлений від нас за рисунок і прагне повернути диполь так, щоб вектори p_e і E стали паралельні один одному.

У реальних молекулах полярних діелектриків крім повороту осей диполів уздовж поля відбувається деформація молекул, і в них створюється деякий індукований дипольний момент.

Якщо полярний діелектрик не знаходиться в зовнішньому електричному полі, то в результаті хаотичного теплового руху молекул вектори їх дипольних моментів орієнтовані хаотично. Тому в

будь-якому фізично нескінченно малому об'ємі ΔV сума дипольних моментів всіх молекул дорівнює нулю. При цьому $\Delta V \gg V_0$, де V_0 – об'єм однієї молекули, і в об'ємі ΔV знаходиться вельми велике число молекул.

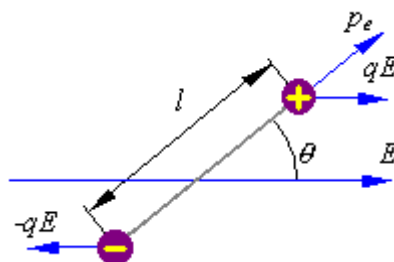


Рис. 2.1. Взаємозв'язок векторів M , p_e та E

2.1.2. Поляризація діелектриків

У неполярному діелектрику, що не знаходиться в зовнішньому електричному полі, взагалі не можуть виникнути дипольні індуковані моменти молекул. При внесенні такого діелектрика в зовнішнє електричне поле відбувається поляризація діелектрика, яка полягає в тому, що в будь-якому елементарному об'ємі ΔV виникає сумарний дипольний момент молекул, відмінний від нуля. Діелектрик, який знаходиться в такому стані, називається поляризованим (поляризований діелектрик).

Кількісною мірою поляризації діелектрика є вектор поляризації p_e . Вектором поляризації (поляризуємістю) називається відношення електричного дипольного моменту малого об'єму ΔV діелектрика до величини цього об'єму, тобто

$$\bar{P}_e = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n p_{ei},$$

де p_{ei} – електричний дипольний момент i -ої молекули; n – загальне число молекул в об'ємі ΔV .

Цей об'єм повинен бути настільки малим, щоб усередині нього електричне поле можна було вважати однорідним. Одночасно кількість молекул n в об'ємі ΔV повинна бути достатньо великою для того, щоб можна було застосовувати статистичні методи дослідження.

Для однорідного неполярного діелектрика, що знаходиться в однорідному електричному полі, вектор поляризації задається виразом

$$P_e = n_0 \cdot p_e,$$

де n_0 – число молекул в одиниці об'єму речовини, p_e – дипольний момент однієї молекули.

Використовуючи формулу (2.1) для p_e , отримаємо:

$$P_e = n_0 \cdot p_e = n_0 \epsilon_0 \alpha E = \epsilon_0 \chi_e E. \quad (2.2)$$

Для електронної складової діелектричної сприйнятливості речовини маємо

$$\chi_e = n_0 \alpha. \quad (2.3)$$

Для однорідного полярного діелектрика, що знаходиться в однорідному електричному полі, вектор поляризації можна представити наступним чином

$$P_e = n_0 \langle p_e \rangle,$$

де $\langle p_e \rangle$ – середнє значення складової постійного дипольного моменту молекули уздовж напруженості зовнішнього електричного поля.

Якщо полярний діелектрик знаходиться в слабкому зовнішньому електричному полі, то діелектрична сприйнятливість обчислюється за формулою Дебая-Ланжевена:

$$\chi_e = \frac{n_0 p_e^2}{3 \varepsilon_0 k T}. \quad (2.4)$$

Тут k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

На рис. 2.2 представлена залежність $\chi = f(1/T)$ для неполярних (a) і полярних (b) молекул.

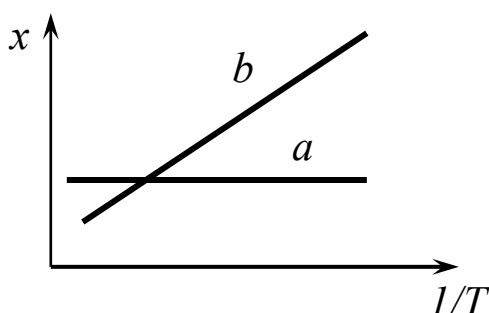


Рис.2.2. Залежність діелектричної сприйнятливості для неполярних (a) і полярних (b) молекул від зворотної температури

Пряма (b) не проходить через початок координат з огляду на те, що в полярних молекулах зазвичай відбуваються орієнтаційна і електронна поляризації і діелектрична сприйнятливість складається з двох частин:

$$\chi_e = \chi' + \chi'',$$

де χ' і χ'' виражаються формулами (2.3) і (2.4).

Якщо діелектрик знаходиться в однорідному електричному полі, то електрична нейтральність будь-якого елемента його об'єму ΔV , що містить чимале число молекул, забезпечується взаємною компенсацією протилежних по знаку зарядів диполів, розташованих поряд. У тонких шарах у поверхонь S_1 і S_2 діелектрика, що обмежують його об'єм, в результаті поляризації діелектрика виникають поверхневі поляризаційні заряди (рис. 2.3).

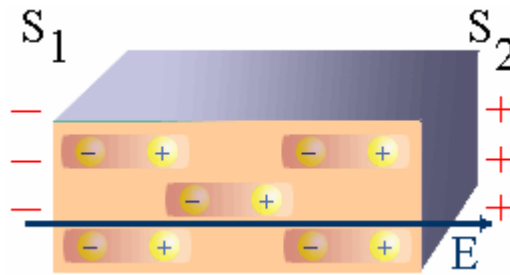


Рис. 2.3. Схема виникнення поверхневих зарядів у діелектрику, поміщеному в постійне електричне поле

На поверхні, в яку входять лінії напруженості зовнішнього електричного поля, накопичуються негативні заряди кінців молекул диполів, а на протилежній поверхні накопичуються позитивні заряди.

Поверхнева щільність s_p поляризаційних зарядів обчислюється за формулою:

$$s_p = P_{en},$$

де P_{en} – проекція вектора P_e на зовнішню нормаль до поверхні діелектрика.

У неоднорідному електричному полі поляризація діелектрика також неоднорідна і вектор поляризації P_e залежить від координат. Тому окрім поверхневих поляризаційних зарядів виникають об'ємні поляризаційні заряди, розподілені з об'ємною щільністю r_p :

$$r_p = - \operatorname{div} P_e,$$

де $\operatorname{div} P_e$ – дивергенція вектора поляризації.

2.1.3. Активні та пасивні діелектрики

Поляризація діелектриків - процес виникнення в діелектрику стану, що характеризується наявністю дипольного моменту (поляризованого стану) у будь-якого елементу їх об'єму під дією зовнішніх чинників (електричних полів, механічної напруги, теплових полів тощо). Електричний дипольний момент P одиниці об'єму речовини —називається вектором поляризації діелектрика, який пов'язаний з напруженістю прикладеного електричного поля E співвідношенням

$$P = \sum p_i = \varepsilon_o \chi_e E, \quad (2.5)$$

де p_i — постійні або індуковані дипольні моменти всіх N частинок речовини.

Лінійний зв'язок (2.5) спостерігається тільки в полях $E \ll E_{кр}$ ($E_{кр} = 10^8$ В/см — внутрішньокристалічне поле речовини). Тому в більшості діелектриків (за винятком сегнетоелектриків) нелінійну залежність $P(E)$ не вдається спостерігати. Проте в полях надвисокочастотного (НВЧ) та оптичного діапазонів проявляються нелінійні властивості діелектриків.

У ізотропному діелектрику напрями векторів E і P співпадають, а в анізотропному — не співпадають (отже, ε_o і χ_e — тензори).

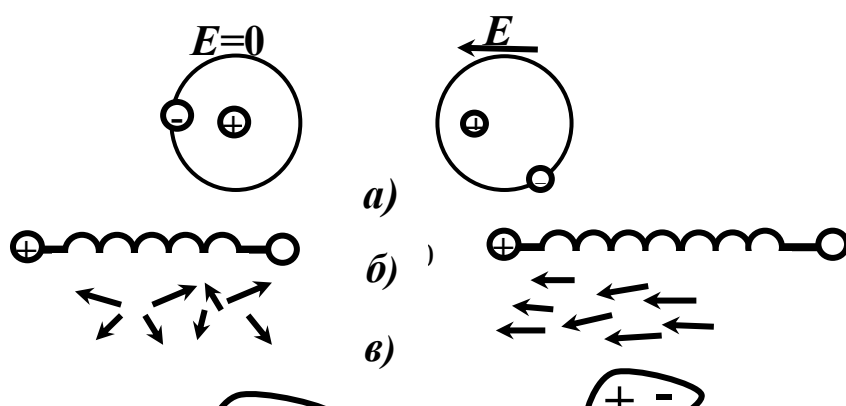
Діелектрики, в яких у відсутності зовнішнього електричного поля ($E=0$) поляризація відсутня ($P=0$), називаються **пасивними**. Це в основному високочастотні діелектрики. Основна вимога до них — можливо менші величини тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ (0,0002 – 0,005) і ε (2 – 2,4), а також стабільність характеристик в часі і в широкому діапазоні частот. Діелектрики, в яких у відсутності

електричного поля ($E=0$) **електричний** дипольний момент P одиниці об'єму речовини не рівний нулю ($P \neq 0$), називаються **активними**. До них відносяться сегнетоелектрики, піроелектрики, п'єзоелектрики, електрети та інші.

У техніці пасивні діелектрики застосовуються перш за все як ізоляційні матеріали. Для цього вибираються діелектрики з великим питомим електричним опором ρ , високою електричною міцністю, малими втратами і малим значення відносної діелектричної проникності ϵ . Активні діелектрики застосовуються для генерації, перетворення і посилення електричних сигналів.

2.1.4. Механізми поляризації діелектриків

В утворенні електричного дипольного моменту можуть брати участь електрони, іони і диполі (полярні молекули або радикали). Відповідно залежно від будови молекул (атомів) діелектрика поляризація може бути електронною (деформація електронних оболонок в електричному полі), іонною (зсув іонів в електричному полі) і орієнтаційною або дипольною (орієнтація диполів в електричному полі або при інших зовнішніх діях), рис.2.4. У деяких складних багатокомпонентних діелектриках в утворенні електричного дипольного моменту беруть участь також макродиполі.



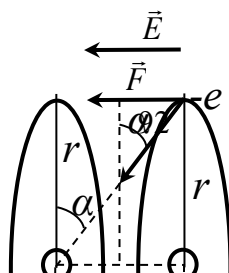
1. Електронна пружна поляризація. Електронна поляризація - зсув електронної хмаринки щодо центру ядра атома або іона у зовнішньому електричному полі внаслідок чого виникає електричний момент - індукований **дипольний момент**, зникаючий після закінчення дії електричного поля. Електронна пружна поляризація характерна для **всіх** без виключення діелектриків незалежно від їх агрегатного стану (газ, рідина або тверде тіло) і ступеня порядку структури (кристал або аморфне тіло), оскільки деформація електронних оболонок атомів в електричному полі - їх загальна властивість. Електронні оболонки і ядра пружно зміщуються один

щодо одного, тому такий вид поляризації часто називають *деформаційною поляризацією*. Єдиним видом поляризації вона є в неполярних діелектриках.

Оскільки маса ядер в $10^3 - 10^5$ разів більша маси електронів в атомі, то в зовнішньому **електричному полі реально** зміщуються (щодо своїх ядер у бік позитивного електроду) одні електрони. Утворюються так звані пружні **диполі** з певним наведеним (індукованим) електричним моментом, рівним добутку заряду на величину відносного зсуву центра електронних орбіт щодо центра ядра (див. рис.2.4,а). При цьому переважаючий внесок в поляризацію дають лише відносно слабо зв'язані електрони зовнішніх оболонок. Оскільки після зняття поля деформовані електронні оболонки повертаються в колишнє (початкове) положення, то енергія, витрачена на поляризацію, повертається джерелу електричної енергії, тому ця поляризація відбувається без втрат енергії. Електронна поляризація разом з іонною складають групу «пружних» **або** швидких видів поляризації.

Такий механізм поляризації найменше інерційний, мінімальний час її встановлення складає всього $10^{-16} \div 10^{-17}$ с. Це призводить до того, що при електронній пружній поляризації в речовині встигає встановлюватися поляризований стан навіть при порівняно високих частотах електромагнітного поля (оптичні коливання видимого і інфрачервоного діапазонів), що приводить до слабого поглинання такого випромінювання в речовині.

Розглянемо механізм електронної пружної поляризації на прикладі воднеподібного атома (рис. 2.5).



У відсутності зовнішнього електричного поля центри позитивного і негативного заряду в атомі співпадають. Під дією електричного поля зміщується геометричний центр негативного заряду. Позначимо цей зсув через x . Рівновага в системі досягається, якщо сила пружності, прагнуча повернути електрон в початковий стан, буде урівноважена силою, що діє на нього з боку електричного поля, тобто

$$eE = kx \quad (2.6)$$

Тут передбачається, що k – це коефіцієнт пружності пружної повертаючої сили F_l . Зсув зарядів приводить, як вже було сказано вище, до виникнення дипольного моменту $P = ex$. Тоді, враховуючи рівняння (2.6), зсув електронної орбіти можна представити у вигляді $x = eE/k$, звідси електричний дипольний момент

$$p = \frac{e^2}{k} E. \quad (2.7)$$

Коефіцієнт пропорційності між величинами P і E називається *електронною поляризуємістю* α_e діелектрика ($p = \alpha_e E$).

З рис. 2.5 видно, що квазіпружна повертаюча сила F_l є проекцією сили тяжіння між ядром і електроном на напрям напруженості електричного поля, тобто $F_l = F \cdot \sin \alpha$, де F – кулонівська сила.

За законом Кулона $F_l = F \cdot \sin \alpha$.

Оскільки $\sin \alpha = \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}}$,

де r – радіус орбіти електрона, то повертаючу силу можна представити у вигляді

$$F_l = \frac{e^2 x}{4\pi\epsilon_0 (r^2 + x^2)^{3/2}} \quad (2.8)$$

Зазвичай зовнішні поля набагато менші внутрішнього електричного поля в атомі, тому зсув x малий у порівнянні з радіусом орбіти r . При $x \ll r$ з виразу (2.8) отримаємо

$$F_l = \frac{e^2 x}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.9)$$

Значить, повертаюча сила пропорційна зсуву з коефіцієнтом пропорційності

$$k = \frac{F_l}{x} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.10)$$

Підставляючи отриманий вираз для коефіцієнта пружності k в рівняння (2.7), знайдемо електронну поляризуємість діелектрика як

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (2.11)$$

Отриманий вираз (2.11) свідчить про те, що параметром атома, що визначає його здатність поляризуватися, є радіус електронної орбіти. Відзначимо, що розрахункові значення поляризуємості атомів різних хімічних елементів добре узгоджуються з експериментальними даними. Чим більше радіус орбіти, тим менше сила тяжіння між ядром і електроном і тим більше зсув при однакових значеннях напруженості зовнішнього електричного поля.

Оскільки електронна структура атома практично не залежить від температури, то з теоретичної точки зору величина поляризуємості не повинна зазнавати при зміні температури істотних змін (див. рис.2.2,а). Експерименти підтверджують справедливність цього висновку.

Для електронної поляризації важливими є наступні особливості.

1) Це найбільш загальний (універсальний) механізм поляризації, властивий **всім без виключення** діелектрикам.

2) Це найменш інерційний механізм поляризації, оскільки маса електронів менша, ніж маса інших частинок, що беруть участь в поляризації. Внесок її в статичну діелектричну проникність відповідає вкладу $\epsilon_{opt} = \epsilon_{el} = n^2 = \epsilon\mu$ – для оптичних частот $\mu = 1$. Час встановлення електронної поляризації $10^{-12} - 10^{-17}$ с (максимальні частоти дисперсії 10^{16} Гц – ультрафіолетова область спектру), тому вона практично не залежить від частоти електромагнітного поля. Найбільш характерними представниками кристалічних діелектриків, в яких переважає електронна поляризація, є ковалентні молекулярні кристали (наприклад, парафін, поліетилен, фторопласт–4). Інша назва цього виду поляризації – оптична поляризація. При цьому в діелектрику швидкість електромагнітних хвиль сповільнюється в

$(\varepsilon_{om})^{1/2} = (\varepsilon_{el})^{1/2} = n$ разів ($v = c/n$). Для діелектриків з електронною поляризацією характерні слабка залежність $\varepsilon(T)$ і мала величина діелектричних втрат на високих частотах.

Властивості електронної поляризації:

- Електронна поляризація залежить від температури, оскільки при нагріванні тіла розширюються та падає концентрація носіїв заряду

$$TK\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dT} \cdot \frac{1}{\varepsilon}.$$

- Електронна поляризація не залежить від частоти. Оскільки зсув зарядів відбувається за час $\tau_n = 10^{-12} - 10^{-17}$ с, то запізнювання поляризації по відношенню до зміни електричного поля не спостерігається.
- Електронна поляризація відбувається без втрат енергії (пружна деформація), в діелектрику має місце тільки складова ємнісного струму.

2. Іонна пружна поляризація - спостерігається в речовинах з іонним хімічним зв'язком і виявляється в зсуві один щодо іншого різнойменно заряджених іонів. Іони, так само як і електрони, зміщуються в електричному полі з рівноважного положення, що приводить до індукованого електричного дипольного моменту. Зовнішнє електричне поле викликає зсуви всіх позитивних іонів у напрямі напруженості поля E , а всіх негативних іонів - в протилежну сторону (див. рис. 2.4,б).

Іонна поляризація характерна для діелектриків з різко вираженим іонним зв'язком. В цьому випадку немає окремих пар

іонів, всі іони зв'язані в одну кристалічну решітку. За принципом зсуву заряджених частинок цей вид поляризації відноситься, як і електронна, до деформаційних, або пружних. Із-за великої маси іонів іонна пружна поляризація більш інерційна, ніж електронна. Час її встановлення відповідає частоті коливань іонів (10^7 - 10^{13} Гц), яка знаходиться в інфрачервоній області (мінімальний час встановлення складає біля 10^{-14} с).

Простим випадком визначення поляризуємості іонного зсуву може служити розрахунок іонної поляризуємості кристалів з кубічною формою кристалічної решітки, наприклад, кристалів *NaCl*, що складається з іонів двох хімічних елементів (рис. 2.6).

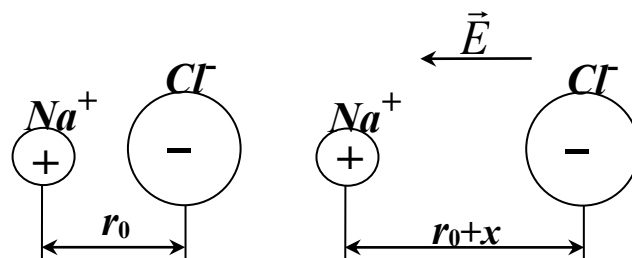


Рис. 2.6. Іонна поляризація молекул типу *NaCl*

У відсутності зовнішнього електричного поля іони знаходяться на рівноважній міжіонній відстані r_0 один від іншого; поле збільшує цю відстань до величини $r_0 + x$. При знятті електричного поля ($E=0$) пружна повертаюча сила відновлює початковий стан.

1) Цей вид поляризації не є універсальним, а характерний тільки для діелектриків з іонним характером зв'язку (наприклад, кристали типу *NaCl*, *CsCl*). 2) Мінімальний час встановлення іонної поляризації 10^{-14} с (максимальний може досягати 10^{-6} с) (максимальні

частоти коливань іонів 10^7 - 10^{13} Гц), що пов'язано з великими величинами ефективних мас іонів.

Інша назва цього виду поляризації – **інфрачервона (ІЧ)** поляризація, оскільки вона визначається власною частотою коливань іонів і атомів, що лежить в ІЧ області спектру. Вона, також як і електронна, не пов'язана з втратами енергії. Тільки швидкі види поляризації (електронна та іонна) спостерігаються в кристалічних речовинах з **щільною** упаковкою іонів. До таких речовин відносяться **кам'яна сіль, кварц, слюда, корунд, двооксид титану (рутил)** тощо.

Великий інтерес представляє зв'язок між іонною поляризацією і щільністю упаковки частинок твердого тіла. У іонних кристалах з рихлою структурою, коли відстані між іонами у вузлах кристалічної решітки великі в порівнянні з розмірами самих іонів, зсув останніх (щодо центру їх рівноважного положення) в електричному полі може бути досить великим.

В результаті в об'ємі діелектрика виникають значні сумарні електричні моменти, і спостерігається збільшення діелектричної проникності. Такий діелектрик матиме відносну діелектричну проникність, що набагато перевершує її значення, обумовлене однією електронною поляризацією. Сканаві, вивчаючи явище іонної поляризації, виявив, що у мінералу перовскіта відносна діелектрична проникність дорівнює 160. Пізніше ним же були отримані керамічні матеріали, у яких, унаслідок інтенсивної іонної поляризації, відносна діелектрична проникність має ще більші значення. Такі матеріали представляють великий інтерес для практики, оскільки дають, зокрема, можливість отримувати конденсатори з великою питомою електричною ємністю (ємністю в одиниці об'єму речовини).

За наявності сильно вираженої іонної поляризації порушується властива електронній поляризації закономірність – рівність відносної діелектричної проникності квадрату показника заломлення світла. Наприклад, у хлористого натрію (кам'яної солі $NaCl$) відносна діелектрична проникність дорівнює 6,0, а квадрат показника заломлення світла 2,37, у кальциту ($CaCO_3$) відповідно 6,1 і 2,78, у рутилу (TiO_2) полікристалічної форми відповідно 114 і 7,3.

Властивості іонної поляризації:

- $TK\rho$ при іонній поляризації позитивний, оскільки зв'язки між іонами слабшають із зростанням температури, що полегшує їх зсув в електричному полі;
- не залежить від частоти, оскільки $\tau_n=10^{-13}$ с;
- відбувається без втрат енергії.

3. Дипольна пружна (орієнтаційна) поляризація.

Дипольна пружна поляризація спостерігається в діелектриках, що складаються з *полярних молекул*. Багато молекул мають власний електричний момент (**твердий диполь**), тобто поляризовані у відсутності зовнішнього електричного поля, і є диполями [наприклад, H_2O , HN_3 та інші несиметричні двоатомні (або багатоатомні) молекули]. До них також відносяться кристалічні діелектрики з **нещільною** упаковкою частинок в ґратках—**неорганічні стекла, електротехнічний фарфор, сітали, мікалекс** тощо.

Помістимо *полярний діелектрик* між обкладаннями плоского конденсатора. Унаслідок неврегульованого розташування полярних молекул, розорієнтованих за рахунок теплового руху, сума їх електричних моментів у відсутності зовнішнього електричного поля рівна нулю. У електричному полі відбувається орієнтація полярних

молекул або полярних груп атомів в молекулах. Така орієнтація призводить до того, що сумарний електричний момент вже не буде рівний нулю

У діелектриках з власним електричним моментом $\vec{P}_0$ при повороті диполів в зовнішньому електричному полі виникають пружні повертаючі сили. Нехай диполь з моментом орієнтований внутрішнім електричним полем $\vec{E}_{вн}$ (рис. 2.7). Під дією зовнішнього поля $\vec{E}$, направлено під кутом β до внутрішнього $\vec{E}_{вн}$, диполь повертається на кут γ . При його відхиленні від положення рівноваги виникає квазіпружна повертаюча сила $\vec{F}$.

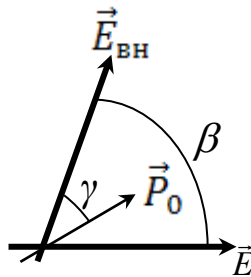


Рис. 2.7. Схема орієнтації диполя в електричному полі

У відсутності зовнішнього електричного поля результуюча поляризація дорівнює нулю, оскільки вона компенсована зовнішніми або внутрішніми чинниками (натіканням зарядів, теплова розорієнтація диполів тощо). Включення електричного поля приводить до переважної орієнтації диполів, власний електричний момент кожного з яких направлений від негативного іона до позитивного, у напрямі цього зовнішнього прикладеного електричного поля. Орієнтації твердих диполів перешкоджає хаотичний тепловий рух молекул, який прагне довільно «розкидати»

диполі. У результаті сумісної дії електричного поля і теплового руху виникає переважна орієнтація дипольних електричних моментів уздовж поля, яка зростає із збільшенням напруженості електричного поля і зі зменшенням температури.

Окрім орієнтації твердих диполів, може мати місце і ефект їх «розтягування» під впливом сил взаємодії зарядів з полем, що також вносить певний внесок до величини поляризуємості діелектрика і його діелектричної проникності.

Розтягування диполів і їх орієнтація відповідають напряду зсуву електронів за рахунок електронної поляризації і тому підсилюють загальну поляризацію в діелектрику. Очевидно, що дипольна поляризація буде тим інтенсивніша, чим більше дипольний момент молекул даного діелектрика і чим легше відбувається їх орієнтація в електричному полі. У газоподібних і рідких діелектриках з малою густиною речовини і молекулами порівняно малих розмірів в електричному полі відбувається орієнтація за допомогою повороту самих молекул. У твердих аморфних діелектриках з досить малою в'язкістю також можлива орієнтація самих молекул. У високомолекулярних сполуках з крупними молекулами, що налічують багато тисяч ланок в своїх ланцюгах, дипольними моментами володіють зазвичай окремі угруповання атомів, які можуть орієнтуватися в полі без порушення їх зв'язку з молекулами (без відриву від них).

Час встановлення такого виду поляризації 10^{-7} - 10^{-2} с (максимальні частоти дисперсії 10^6 Гц). Цей механізм є тепловою поляризацією, оскільки переорієнтація вільних диполів визначається їх тепловим рухом.

Властивості дипольної (орієнтаційної) поляризації:

- вектор поляризації пропорційний квадрату дипольного моменту молекули P ;
- дипольна поляризація залежить від температури (із-за теплової рухливості молекул);
- дипольна поляризація сильно залежить від частоти, оскільки диполі мають певну інерцію;
- на дипольну поляризацію витрачається енергія.

У діелектриків, в'язкість яких залежить від температури, температура сильно впливає на процес дипольної поляризації.

З викладеного вище зрозуміло, що полярні діелектрики мають підвищену діелектричну проникність в порівнянні з неполярними.

4. Іонно-релаксаційна поляризація. Цей вид поляризації пов'язаний з перекиданням слабо закріплених в вузлах кристалічної ґратки іонів твердого діелектрика з одних місць в інші.

Деякі діелектрики характеризуються тим, що в їх структурі є слабо зв'язані іони, які зазвичай розміщуються в міжвузлях або локалізовані поблизу дефектів структури. Тепловий рух може приводити до переміщення таких іонів з одних положень рівноваги в інші (недалекі від свого початкового положення) шляхом подолання деяких потенціальних бар'єрів. Якщо зовнішнє поле відсутнє, то такі переміщення здійснюються випадково і діелектрик не поляризується. Під дією електричного поля висота і форма потенціальних бар'єрів міняються, і характер переміщення стає впорядкованим. Таке впорядковане переміщення іонів викликає поляризацію, час релаксації якої складає $10^{-8} \div 10^{-4} \text{ с}$ в залежності від типу діелектрика і конкретного виду дефектів в ньому.

Властивості **іонно-релаксаційної** поляризації близькі до властивостей дипольної поляризації.

Полярізуємість **іонно-релаксаційної** або теплової поляризації зменшується із збільшенням температури, оскільки тепловий рух перешкоджає впорядкованому розподілу іонів. Однак, у разі теплової поляризації дипольний момент, що виникає при переміщенні кожного іона, постійний і не залежить від напруженості зовнішнього поля, тому іонна тепла полярізуємість діелектрика з такою поляризацією від напруженості зовнішнього електричного поля не залежить.

5. Міграційна поляризація. Міграційна поляризація спостерігається в неоднорідних діелектриках, що мають провідні і напівпровідні включення, шари з різною електропровідністю тощо. Зокрема, в двох - і багатошарових діелектриках, шари яких мають різні величини ε . При внесенні таких неоднорідних діелектриків до електричного поля вільні заряди зміщуються і концентруються на границях включень, в приелектродних шарах тощо, утворюючи просторові заряди, поле яких зовні проявляє себе як «додатковий» механізм поляризації. Для усунення міграційної поляризації і створення матеріалу з невеликими втратами необхідно позбавитися від пор, механічних включень і домішок, перш за все таких, в яких маються включення іонів з великою їх рухливістю: типу Li^+ , Na^+ , K^+ .

За наявності міграційної поляризації підвищена діелектрична проникність таких діелектриків на низьких частотах із збільшенням частоти різко зменшується згідно із законом, що близький до гіперболічного. Ця поляризація характеризується великою інерційністю і значними енергетичними втратами.

6. Доменна поляризація. Вона характерна для твердих діелектриків, що називаються сегнетоелектриками, в яких у відсутності зовнішнього електричного поля існують домени, що представляють собою певним чином орієнтовані області (сегнетова сіль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, титанат барію $BaTiO_3$ та інші; з них виготовляють спеціальну конденсаторну кераміку).

При поляризації залежність $P = \alpha E$ має цікаву особливість: α є функцією поляризації і зростає із збільшенням поляризації, тобто якщо росте напруженість електричного поля, то поляризація також зростає, а ϵ в свою чергу у сегнетоелектриках може досягати величин $10^3 - 10^5$. Температурна залежність доменної поляризації має характерний екстремум в околі деякої температури, характерної для даного діелектрика рис. 2.8.

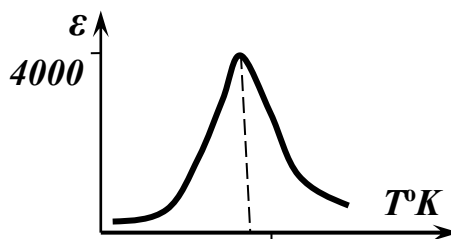


Рис.2.8. Характерна крива температурної залежності для діелектричної проникності сегнетоелектрика

Властивості доменної поляризації:

- ϵ залежить від температури;
- $\epsilon = f(E)$;
- ϵ залежить від частоти зовнішнього поля;
- втрати при доменній поляризації вельми великі.

7. Залишкова поляризація. Характерна для речовин, які називаються електретами (див. нижче). Ці речовини здатні довгий час зберігати поляризований стан і при знятті зовнішнього електричного поля.

8. Спонтанна поляризація. У деяких класах полярних іонних кристалів і речовинах, що відносяться до групи рідкокристалічних, в певному температурному інтервалі спостерігаються фазові переходи без зміни агрегатного стану, в процесі яких відбувається істотна перебудова їх структури. Така перебудова, не порушуючи фізично і хімічно однорідний стан речовини, приводить до істотної зміни електричних властивостей діелектриків (електропровідності, діелектричної проникності тощо), оптичної активності та інших. Поблизу фазових переходів, що виникають при зміні параметрів навколишнього середовища, дані внутрішні параметри речовини можуть змінюватися різко, стрибком іноді на декілька порядків по величині. Такі фазові переходи, при яких неполярні речовини мимоволі (спонтанно) переходять в полярний стан, називають сегнетоелектричними, а сам процес переходу в новий стан спонтанною поляризацією.

9. Високовольтна поляризація. Вона характеризується дуже високими часом встановлення (декілька годин) і створенням в діелектрику сильних локальних зарядів. Ця поляризація не проявляється на високих частотах і при підвищених температурах. Крім того, існують види поляризації, пов'язані з тепловими полями (**пірополяризація**), механічними полями (**п'єзополіаризація**) і оптичними діями (**фотополяризація**). Часи релаксації для теплових механізмів поляризації значно більші, ніж для електричних.

Відмінність в **механізмах поляризації** дозволяє розділити діелектрики на дві великі групи: **неполярні (нейтральні) діелектрики** - це діелектрики, що не містять електричних диполів, здатних до переорієнтації в зовнішньому електричному полі, і **полярні**, які містять такі диполі (див. вище).

Нейтральні (неполярні) діелектрики складаються з електрично нейтральних атомів і молекул, які до моменту дії на них електричного поля не мають електричного дипольного моменту (не поляризовані). Нейтральними діелектриками є: **вуглеводневі матеріали, нафтові електроізоляційні масла, полістирол, поліетилен, фторопласт-4** та інші. Серед нейтральних виділяють іонні кристалічні діелектрики (слюда, кварц тощо), в яких кожна пара іонів складає електрично нейтральну частинку. Іони розташовуються у вузлах кристалічної решітки. Кожен іон знаходиться в коливальному тепловому русі біля центру рівноваги – вузла кристалічної решітки.

Полярні, або дипольні, діелектрики складаються з полярних молекул - диполів. Останні унаслідок асиметрії своєї будови володіють початковим електричним дипольним моментом ще до дії на них сили електричного поля. До полярних діелектриків відносяться **фенолоформальдегідні та епоксидні смоли, кремнійорганічні сполуки, хлоровані вуглеводні сполуки, бакеліт, полівінілхлорид** тощо. В порівнянні з нейтральними діелектриками полярні мають вищі значення діелектричної проникності, а також небагато підвищену провідність і застосовуються як ізоляційні матеріали тільки в області низьких частот.

2.1.5. Діелектрична проникність

Діелектрична проникність (абсолютна ε_a і відносна ε) – фізична величина, що характеризує здатність діелектрика поляризуватися в електричному полі. Абсолютна діелектрична проникність вводиться як коефіцієнт пропорційності між вектором електричної індукції $\mathbf{D}$ і напруженістю електричного поля $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_a \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}. \quad (2.12)$$

Відносна діелектрична проникність ε дорівнює

$$\varepsilon = \varepsilon_a / \varepsilon_0 \quad (2.13)$$

і показує у скільки разів зменшується напруженість електричного поля E в однорідному і ізотропному діелектрику в порівнянні з вакуумом. Зазвичай під діелектричною проникністю мають на увазі тільки ε . Для вакууму $\varepsilon = 1$; $\varepsilon_a \varepsilon = \varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$).

Для ізотропних діелектриків ε - скаляр, для анізотропних ε - тензор другого порядку (рангу). Разом з діелектричною проникністю здатність діелектриків поляризуватися нерідко характеризується також діелектричною сприйнятливістю χ_e (для вакууму $\varepsilon = 1$ і $\chi_e = 0$)

$$\varepsilon = 1 + \chi_e. \quad (2.14)$$

Величина ε залежить від складу матеріалу. У діелектриків з чисто електронним механізмом поляризації (неполярні діелектрики, H_2 , Ne , поліетилен та інші) $\varepsilon = 1,0002 - 2,3$ (наприклад, у парафіну $\varepsilon = 2,1 - 2,2$); у діелектриків з іонним або поляризаційним механізмом поляризації $\varepsilon = 3 - 300$ (наприклад, у води $\varepsilon = 81$, у поліуретану $\varepsilon = 3,0 - 3,5$). У іонних кристалах з дефектами вона досягає $3 \cdot 10^3$. Аномально високі значення ε_r мають сегнетоелектрики (до $5 \cdot 10^4$,

наприклад, у сегнетової солі $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, по назві якої всі діелектрики з подібною поведінкою діелектричної проникності названі сегнетоелектриками, $\varepsilon \geq 10^4$).

У більшості діелектриків $\varepsilon \neq f(E)$. У сегнетоелектриків $\varepsilon = f(E)$. Для них вводять проникності: диференціальну $dD/\varepsilon_0 dE$; початкову відносно, визначувану при $E \rightarrow 0$; ефективну, що дорівнює значенню відношення ефективної густини струму до ефективної напруженості, діленому на частоту електричного поля. Залежність діелектричної проникності від частоти електричного поля (часова дисперсія) обумовлена запізнюванням процесу встановлення поляризації P (її релаксацією) по відношенню до зміни напруженості електричного поля E і супроводжується появою **діелектричних втрат**. За наявності діелектричних втрат в діелектрику діелектрична проникність стає комплексною величиною

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.15)$$

причому величини ε' , ε'' (а отже і ε) складним чином залежать від частоти електричного поля. Відношення уявної складової діелектричної проникності (ε'') до дійсної її частини (ε') визначає **тангенс кута діелектричних втрат**

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'. \quad (2.16)$$

Найбільш поширений метод визначення діелектричної проникності при $f=0-10^7$ Гц заснований на вимірюванні електричної ємності конденсатора, заповненого досліджуванним діелектриком. Виміряне в змінному електричному полі значення діелектричної проникності відповідає дійсній складовій діелектричної проникності

(ε'); уявну складову зазвичай визначають по вимірюваннях $\operatorname{tg} \delta$ і дійсної складової ε . У діапазоні $f = 10^8$ – 10^{11} Гц (метрові і сантиметрові хвилі) для вимірювання діелектричної проникності використовують хвильоводні методи. При $f > 10^{11}$ Гц використовують оптичні методи вимірювання діелектричної проникності.

2.1.6. Частотна залежність поляризації діелектриків

При внесенні діелектрика до змінного електричного поля має місце **пружний зсув структурних одиниць** кристала, який обумовлює оптичну (10^{12} – 10^{16} Гц), інфрачервону (10^6 – 10^{12} Гц) і електромеханічну поляризацію (10^2 – 10^6 Гц). Їх об'єднує **пружна повертаюча сила**, яка виникає як відгук на поляризуючу зовнішню дію і приводить до резонансної дисперсії діелектричного внеску, рис.2.9.

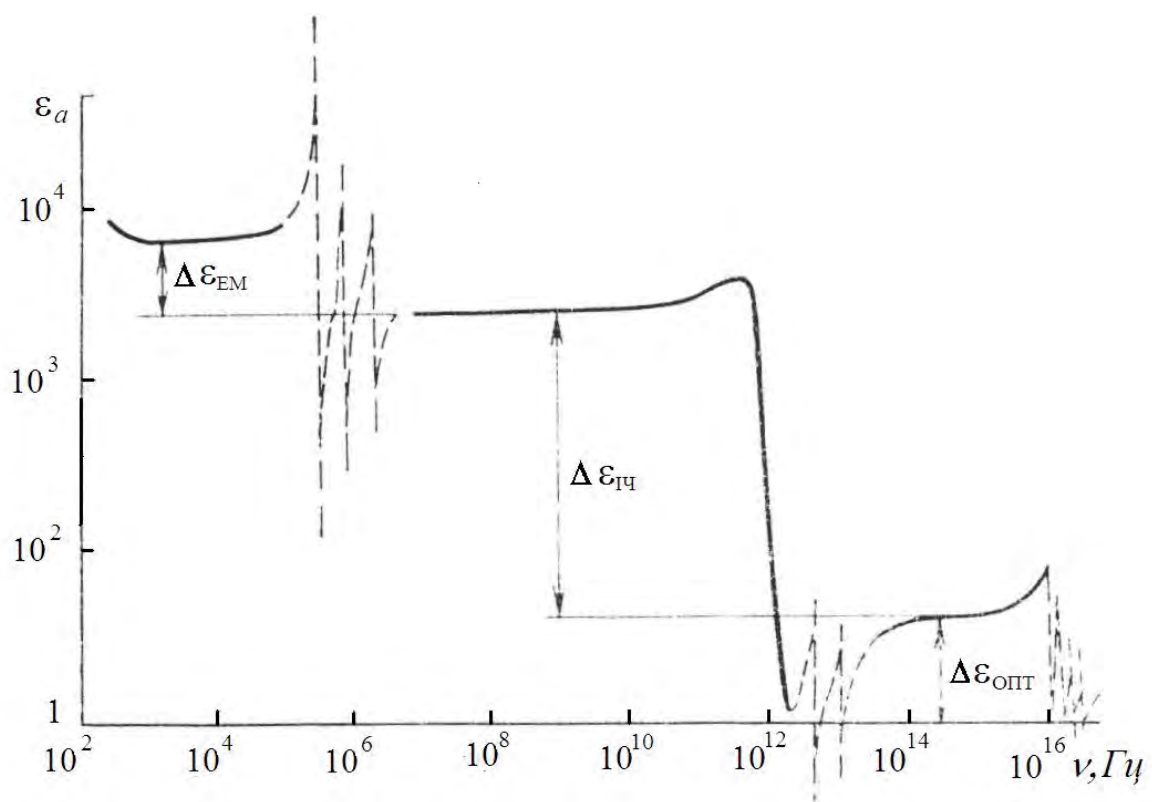


Рис.2.9. Частотна залежність діелектричної проникності для одномоментного кристалу BaTiO_3 (у тетрагональній фазі) при $T=300$ К

внеску $\Delta\epsilon_{omt}$, дисперсія інфрачервоного внеску займає частотний діапазон від 10^5 до 10^{12} Гц, а самою низькочастотною – дисперсія електромеханічного (п'єзоелектричного) внеску $\Delta\epsilon_{em}$, частота і загасання якого залежать не тільки від електричних і пружних властивостей кристалу, але і від його геометричних розмірів, форми і контактів з навколишнім середовищем.

При переході від більш низьких до більш високих частот в області дисперсії $\epsilon(\nu)$ остання носить релаксаційний характер, тобто поляризований стан досягається не відразу а за деякий час, що отримав назву *часу релаксації*. При цьому дисперсія $\epsilon(\nu)$ близька до дебаєвської залежності типу

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] / (1 + i2\pi\nu\tau), \quad (2.17)$$

де $\epsilon(0)$ і $\epsilon(\infty)$ – діелектричні проникності відповідно при низькій і високій частотах (в порівнянні з частотою дисперсії $\omega = \omega_{rel} = 1/\tau$). При низькій частоті $\epsilon' = \epsilon(0)$, а при високій $\epsilon' = \epsilon(\infty)$. При $\omega = 1/\tau$ величина ϵ' знижується вдвоє (див. рис. 2.10,а).

Причина цього полягає в тому, що тверде (рідке або газоподібне) тіло є термодинамічною системою, яка при певній частоті може знаходитися в рівноважному стані, однією з характеристик якого є конкретна величина поляризації. Зміна частоти зовнішнього електричного поля прикладеного до діелектрика, що знаходиться в стані рівноваги, приводить до певної перебудови системи, внаслідок чого за час релаксації встановлюється новий поляризований стан.

За відсутності електропровідності $\varepsilon'' \rightarrow 0$ як при низьких ($\nu \rightarrow 0$), так і при високих ($\nu \rightarrow \infty$) частотах (рис. 2.10). Легко показати, що $\varepsilon''(\infty)$ має максимум при $\omega = 1/\tau$, тобто при тій частоті, коли внесок ε' знижується удвічі (див. рис. 2.10,а та в).

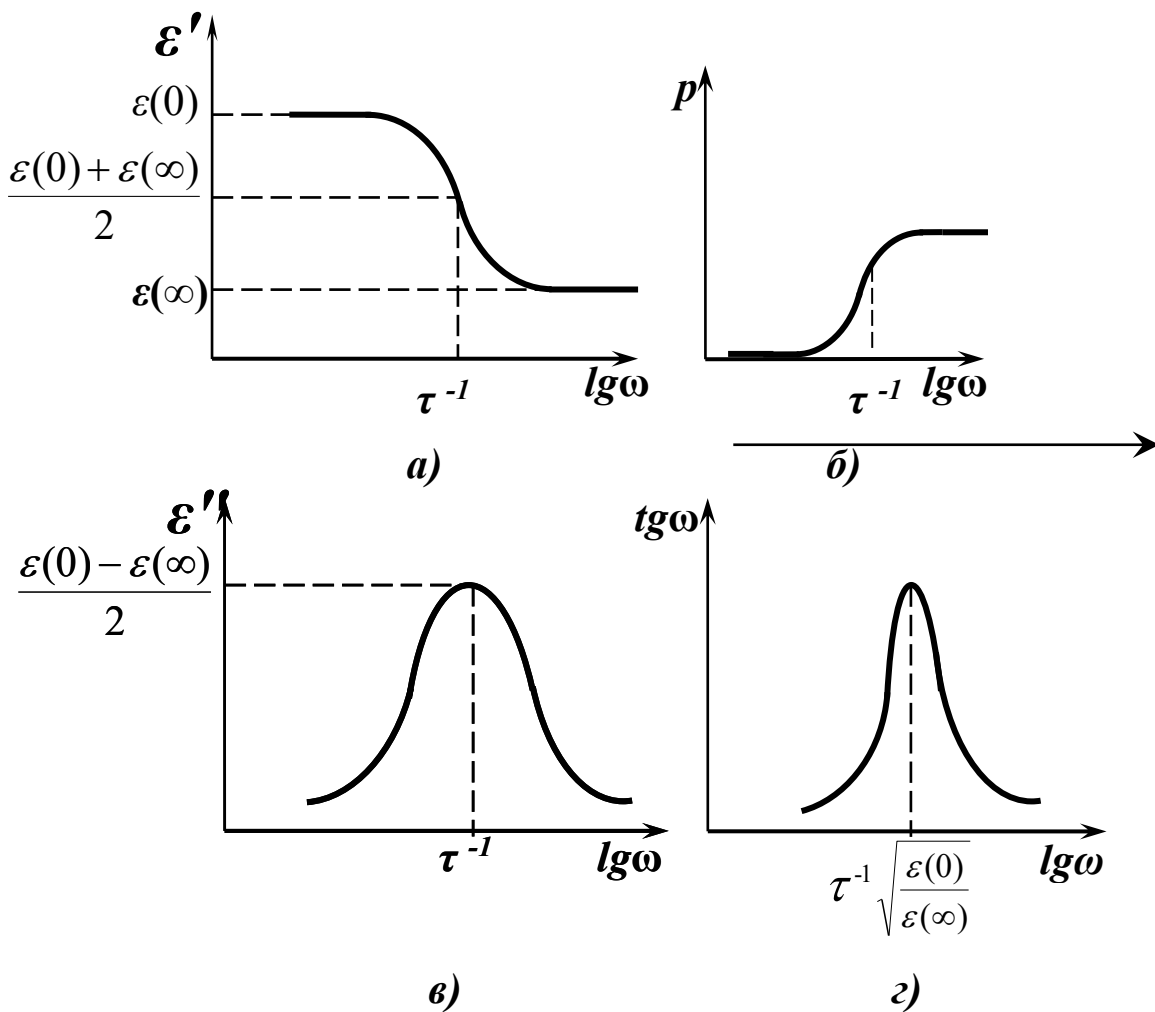


Рис. 2.10. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності (а), густини поглинутої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) та кута діелектричних втрат (г) діелектрика, у якому переважають теплові механізми поляризації

При низьких частотах $\operatorname{tg} \delta$ має мінімальне значення (при $\omega \rightarrow 0$ $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$). З підвищенням частоти діелектричні втрати зростають і досягають максимуму при $\omega = 1/\tau$ (рис.2.10,з). Потім втрати з підвищенням частоти починають зменшуватися (при $\omega \rightarrow \infty$ $\operatorname{tg} \delta = 0$). Наявність максимуму при середніх температурах характерний признак дипольних електроізоляційних матеріалів і обумовлений поворотом диполів при цих частотах.

Положення максимумів характеризується власними частотами встановлення поляризації. Вони можуть бути пов'язані з поворотом полярних молекул в діелектрику або з поворотом домену в сегнетоелектрику. Для кожного механізму поляризації втрати максимальні при резонансній частоті $\omega \sim 1/\tau$. Дослідження частотної поведінки втрат з використанням так званої діелектричної *спектроскопії* дозволяє вивчати структуру речовин.

2.1.7. Діелектричні втрати

Діелектричні втрати — це потужність, що розсіюється в діелектрику при дії на нього змінного електричного поля. Розсіювання потужності в діелектрику (перехід в теплоту) супроводжується його розігріванням. Причому активні втрати потужності на змінному струмі значно більші таких же втрат на постійному струмі. У синусоїдальному полі діелектричні втрати характеризуються **тангенсом кута діелектричних втрат**

$$\operatorname{tg} \delta = I_a/I_p, \quad (2.18)$$

де I_a та I_p – активна та реактивна складова струму у ємнісному колі відповідно.

Кутом діелектричних втрат δ (різниця фаз між векторами $\mathbf{P}$ і $\mathbf{E}$ або векторами $\mathbf{j}$ і $\mathbf{U}$) називається кут, що доповнює до $\pi/2$ кут зсуву фаз φ між струмом (I_c) і напругою в ємнісному ланцюзі, що містить досліджуваний діелектрик, рис.2.11.

Для випадку змінної напруги U і частоти $\omega = 2\pi f$ з'являються додаткові втрати, пов'язані з поляризацією і струмами абсорбції, які пропорційні добутку квадрату прикладеної до зразка напруги U і циклічної частоти ω . Їх прийнято представляти у вигляді:

$$P = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta,$$

де δ - кут діелектричних втрат, сенс якого можна зрозуміти з векторної діаграми рис.2.11. В принципі фізичний сенс $\operatorname{tg} \delta$ можна зрозуміти із загальних міркувань. Потужність втрат - це активна потужність, добуток активного струму на напругу. Можна відштовхуватись від відомого кута між струмом і напругою φ . Оскільки $P = UI \cos \varphi$, то виразивши I через реактивний струм $I = I_p / \sin \varphi$, отримаємо $P = U^2 \omega C \cdot \operatorname{ctg} \varphi$; звідки видно що $\delta = 2(\pi - \varphi)$. Окрім цього поняття вводять новий параметр - добротність ізоляції $Q = 1/\operatorname{tg} \delta$, що характеризує кількість періодів, протягом яких в діелектрику поглинається накопичена енергія $W = CU^2/2$, або відношення енергії в даний час до втрат енергії за один період.

Також як і ε , величина $\operatorname{tg} \delta$ є макроскопічною характеристикою діелектрика. Добуток

$$\varepsilon_r \operatorname{tg} \delta = \varepsilon' \quad (2.19)$$

називається **коефіцієнтом діелектричних втрат**. Втрати, віднесені до одиниці об'єму речовини, називають питомими діелектричними втратами.

Значення $\operatorname{tg} \delta$ для різних діелектриків коливається в межах 10^{-6} - $0,3$. Найменшими величинами $\operatorname{tg} \delta$ володіють газоподібні діелектрики, для них $\operatorname{tg} \delta = 10^{-6} - 10^{-5}$, тому вони (наприклад, повітря) використовуються для виготовлення зразкових конденсаторів. У рідинних та твердих діелектриках вищого класу $\operatorname{tg} \delta = (2-6) \cdot 10^{-4}$ неполярні й іонні діелектрики (високочастотні діелектрики), а у решти - $\operatorname{tg} \delta = 0,005-0,3$. Великі значення $\operatorname{tg} \delta$ мають сегнетоелектрики (гістерезисні діелектричні втрати).

Таким чином, $\operatorname{tg} \delta$ визначає втрати енергії в діелектриках. Реальні діелектрики мають кінцеву електропровідність, з якою пов'язана частина діелектричних втрат (джоульові втрати). При

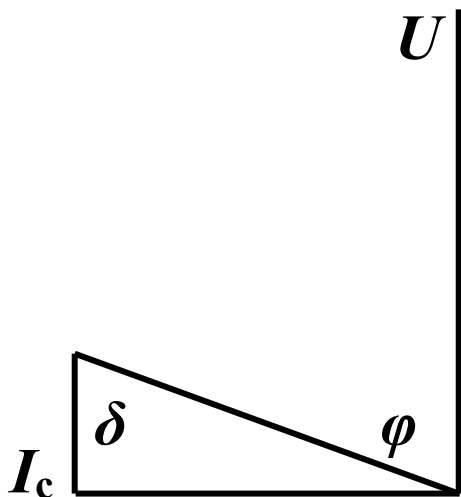


Рис. 2.11. Векторна діаграма діелектрика з втратами (ємнісного кола), що характеризує $\operatorname{tg} \delta$

пониженні f і підвищенні T джоульові втрати можуть виявитися істотними. У полярного діелектрика втрати енергії зумовлені орієнтацією диполів в зовнішньому електричному полі. Слід зазначити, що втрати залежать від температури, частоти, вологості, напруженості поля.

Частотна залежність втрат є характеристикою матеріалу і

визначається для кожного діелектричного матеріалу не тільки властивостями молекул матеріалу, але й наявністю і складом домішок. Як правило, втрати мають максимум при одній або декількох частотах, залежно від типу молекул.

Діелектричні втрати збільшуються при підвищенні температури унаслідок збільшення струму провідності та струму абсорбції. Діелектричні втрати, обумовлені дипольною поляризацією, мають максимальне значення при певній частоті та деякій певній температурі для кожного матеріалу. Ізоляційні матеріали, що є сумішшю двох або більше дипольних речовин, матимуть криву залежності $tg\delta = f(T)$ з двома і більш максимумами, обумовленими впливом окремих складових сполуки. Характерні залежності $tg\delta$ дипольних речовин спостерігаються при одночасній зміні температури і частоти. При зростанні частоти температура, відповідна максимуму $tg\delta$, зрушується в область нижчих вязкостей матеріалу. Відповідно при зростанні температури криві залежності $tg\delta$ від частоти мають максимум $tg\delta$ в області вищих частот. У гігроскопічних матеріалів $tg\delta$ помітно зростає при збільшенні вологості.

Температурна залежність втрат зазвичай має монотонний характер, втрати ростуть із зростанням температури, хоча у деяких дипольних діелектриків спостерігаються локальні максимуми, що мають ту ж природу, що й максимуми в частотній залежності.

Із зростанням вологості втрати також ростуть, часто вельми значно. Це зв'язано, як із збільшенням наскрізної електропровідності, так і з поляризацією розчиненої води і емульсованої води.

У інтегральних схемах, діелектричних резонаторах, конденсаторах, активних елементах резонаторів діелектричні втрати прагнуть звести до мінімуму.

Великі діелектричні втрати використовуються для високочастотного нагріву матеріалів в таких технологічних процесах, як сушка (деревини, папери, кераміки тощо), нагрів пластмас перед пресуванням.

У діапазоні частот від 50 Гц до 10 МГц застосовуються мостові методи вимірювання $tg\delta$; у діапазоні частот від 50 кГц до 200 МГц - резонансно-варіаційні методи; при $f > 200$ МГц - хвилеводні.

Мікроскопічні механізми втрат

По механізму перетворення електричної енергії в теплову розрізняють: релаксаційні, іонізаційні, резонансні діелектричні втрати.

Мікроскопічні механізми втрат в діелектриках підрозділяються на наступні види.

1. Найбільш простим механізмом є розсіяння носіїв заряду на фононах.
2. У ідеальній кристалічній решітці це може бути фонон-фоонна взаємодія (розсіяння).
3. Розсіяння фононів на структурних дефектах та інших недосконалостях кристалічної структури.
4. Зіткнення орієнтованих електричним полем диполів – основний механізм втрат в полярних діелектриках.
5. Резонансне поглинання в сильних полях і на високих частотах. З резонансними діелектричними втратами пов'язано, зокрема, поглинання світла речовиною.

2.1.8. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ДІЕЛЕКТРИКІВ

У зв'язку з широким застосуванням в електроніці тонких діелектричних плівок (це електронні, акустичні, оптичні, оптоелектронні та інші прилади), в яких велика напруженість електричного поля, а також з урахуванням підвищення робочих температур електронних, радіо - і електротехнічних пристроїв, питання про електропровідність і пов'язаними з нею явищами деградації і електричного пробою діелектриків є вельми актуальними.

Відомо, що при внесенні діелектрика до зовнішнього електричного поля в ньому відбувається два явища: електроперенесення зарядів [електропровідність (E)] і електрична поляризація (Π). Відмінності цих процесів в тому, що в електропровідність вносять внесок не всі, а тільки деякі (у невеликій кількості) вільні електричні заряди (так званий наскрізний струм). Це можуть бути не тільки електрони, але й іони. Тоді як поляризація є зсувом в електричному полі всіх зв'язаних зарядів діелектрика. При поляризації відсутній обмін зарядами між діелектриком і приєднаними до нього металевими електродами, тоді як для наскрізної електропровідності такий обмін обов'язковий. Відмінності між E і Π можуть бути встановлені тільки в постійному електричному полі, в якому наскрізний струм спостерігається протягом всього часу подачі зовнішньої напруги, а струм зсуву швидко релаксує до нуля. У змінному електричному полі ці відмінності умовні – на протязі всього часу знаходження матеріалу в електричному полі всі види струмів мають місце (наскрізний j_a , зсуву j_r і абсорбції j_{ab} , який має і активну, і реактивну складові).

Наскрізний електричний струм - j_a (струм витоку) протікає по діелектрику під впливом постійної напруги. Він обумовлений наявністю в діелектриках вільних носіїв заряду різної природи.

У момент включення постійного електричного поля через діелектрик електричного конденсатора протікає **струм зсуву - j_r** , обумовлений швидкими видами поляризацій. **У неполярних однорідних діелектриках** потім встановлюється **струм наскрізної провідності - j_a** .

У полярних і неоднорідних діелектриках протікає також **струм абсорбції - j_{ab}** , що обумовлений активними складовими струмів, пов'язаних зі встановленням сповільнених (релаксаційних) поляризацій. У багатьох діелектриках, що використовуються як електрична ізоляція, j_{ab} встановлюється за час менший 1 хв.

Струми абсорбції можуть встановлюватися в діелектрику протягом тривалого часу залежно від типу діелектрика і механізму поляризації. Зменшення струму j_{ab} може спостерігатися протягом хвилин або навіть годин. Після релаксації струму абсорбції через діелектрик протікатиме тільки струм наскрізної провідності.

У діелектриках, як і в напівпровідниках, електропровідність має активаційний характер (термічний або іншого вигляду). Різноманітність типів незв'язаних заряджених частинок, механізмів їх генерації призводить до того, що електричний струм в діелектриках є достатньо складним фізичним явищем.

Відповідно до типу носіїв заряду електропровідність діелектриків можна розділити: 1) на електронну (струмоперенесення обумовлено електронами або дірками), 2) поляронну, коли ці електрони і вакансії сильно зв'язані з кристалічною решіткою, 3) іонну

(струмоперенесення обумовлено катіонами або аніонами), 4) моліонну (носіями заряду є макроскопічні частинки). Останні два типи електропровідності - причина **старіння** діелектриків в стаціонарному (постійному) електричному полі. У змінному електричному полі ці процеси стаціонарні, оскільки накопичення іонів в приелектродних областях не відбувається. Електронне перенесення заряду на відміну від іонних механізмів є стаціонарним не тільки на змінному, але і на постійному електричному струмі, оскільки між діелектриком і електродами відбувається обмін електронами (струмоперенесення).

Електропровідність твердих діелектриків обумовлена:

- 1) рівноважними носіями заряду, виникнення яких пов'язане з процесами термічної активації;
- 2) нерівноважними носіями заряду (інжекція, фотогенерація, ударна іонізація тощо);
- 3) процесами перенесення зарядів (дифузія та дрейф).

2.1.9. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИКІВ

До найважливіших властивостей діелектриків відносяться нагрівостійкість, холодостійкість, теплопровідність і теплове розширення.

Нагрівостійкість. Здатність електроізоляційних матеріалів і виробів без шкоди для них як короткочасно, так і довготривало витримувати дію високої температури називають нагрівостійкістю.

Нагрівостійкість неорганічних діелектриків визначають, як правила, по початку істотної зміни електричних властивостей, наприклад, по помітному зростанню $\operatorname{tg} \delta$ (або зниженню питомого електричного опору).

Нагрівостійкість оцінюють відповідними значеннями температури, при якій з'явилися ці зміни. Нагрівостійкість органічних діелектриків часто визначають по початку механічних деформацій розтягування або вигину, зануренню голки в матеріал під тиском при нагріві (визначення «теплостійкості»). Проте і для них можливе визначення нагрівостійкості по електричних характеристиках.

Як приклад давно існуючого способу оцінки нагрівостійкості електроізоляційних матеріалів можна відзначити спосіб Мартенса. По цьому способу нагрівостійкість пластмас і подібних матеріалів характеризують таким значенням температури, при якому вигинаюча напруга величиною 5МПа викликає помітну деформацію випробовуваного зразка. При цьому швидкість підвищення температури повинна складати близько 1 К/хв. Для різних діелектриків чисельні значення температури, отримані за методом Мартенса, складають наступні величини: ебоніт – 65–75 °С, полістирол – 70–85 °С, гетінакс – 150–180 °С.

Способом оцінки, що як приклад уживається в практиці визначення температури розм'якшення електроізоляційних матеріалів можна назвати спосіб кільця і кулі. Випробовуваний матеріал заливають в металеве кільце і поміщають на нього сталеву кульку певного діаметру; температура, при якій випробовуваний матеріал настільки розм'якшується, що кулька може його продавити і пройти крізь кільце, називається **температурою розм'якшення** електроізоляційного матеріалу.

Температурою спалаху називають температуру рідини, при нагріві до якої суміш пари її з повітрям спалахує при умові піднесення до неї невелике полум'я. **Температура займання** – це ще вища температура, при якій випробовувана рідина спалахує.

Ці характеристики представляють особливий інтерес при оцінці якості трансформаторного масла, а також розчинників, що вживаються у виробництві електроізоляційних лаків.

Якщо погіршення якості ізоляції може виявиться лише при тривалій дії підвищеної температури унаслідок хімічних процесів, що поволі протікають, то це явище називають **тепловим старінням ізоляції**.

Теплове старіння може виявлятися, наприклад, у лакових плівок і целюлозних матеріалів у вигляді підвищення твердості і крихкості, утворення тріщин тощо; для перевірки стійкості електроізоляційних матеріалів до теплового старіння зразки цих матеріалів довгий час витримують при порівняно невисокій температурі, що не викликає повільного руйнування матеріалу.

Властивості зразків, що старіли певний час, порівнюють з властивостями вихідного матеріалу. За інших рівних умов швидкість теплового старіння органічних і елементоорганічних полімерів значно зростає з підвищенням температури старіння, підкоряючись загальним закономірностям змін швидкості хімічних реакцій.

Тривалість старіння пов'язана з абсолютною температурою старіння. Крім температури істотний вплив на швидкість старіння можуть надати зміна тиску повітря або концентрації кисню, присутність озону, що є сильнішим окислювачем, ніж кисень, а також різних хімічних реагентів, що прискорюють або уповільнюють старіння.

Теплове старіння прискорюється від освітлення зразка ультрафіолетовими променями, дії електричного поля, механічних навантажень тощо.

Для ряду електроізоляційних матеріалів, особливо крихких, вельми важлива стійкість їх по відношенню до різких змін температури (термоударів), в результаті яких в матеріалі можуть утворюватися тріщини.

В результаті випробувань встановлюється стійкість матеріалу до теплових дій, причому вона в різних випадках може бути неоднаковою: наприклад, матеріал, що витримує короточасний нагрів до деякої температури, може виявитися нестійким, по відношенню до теплового старіння при тривалій дії навіть значно нижчої температури. Випробування на дію підвищеної температури іноді проводяться з одночасною дією підвищеної вологості повітря або електричного поля.

Холодостійкість. У багатьох випадках експлуатації важлива холодостійкість тобто здатність ізоляції працювати без погіршення експлуатаційної надійності при низьких температурах, наприклад від -60 до -70 °С. При низьких температурах, як правило, електричні властивості ізоляційних матеріалів поліпшуються, проте багато матеріалів, гнучких і еластичних в нормальних умовах, при низьких температурах стають крихкими і жорсткими, що створює утруднення для роботи ізоляції. Випробування електроізоляційних матеріалів і виробів з них на дію низьких температур нерідко проводяться при одночасній дії вібрацій.

Теплопровідність. Практичне значення теплопровідності пояснюється тим, що тепло, що виділяється унаслідок втрат потужності в оточуючих електричну ізоляцію провідниках і магнітопроводах, а також унаслідок діелектричних втрат в ізоляції, переходить в навколишнє середовище через різні матеріали. Теплопровідність впливає на електричну міцність при тепловому

пробої і на стійкість матеріалу до теплових імпульсів. Теплопровідність твердого тіла у великій мірі залежить від його структури: найменшу теплопровідність мають пористі тіла.

Теплопровідність матеріалів описується рівнянням Фур'є

$$\Delta Q = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t \quad (2.20)$$

де ΔS – площа поверхні, через яку відбувається перенесення тепла і яка перпендикулярна напрямку поширення тепла; ΔQ – кількість теплоти, що переноситься через площадку площею ΔS за час Δt (Δt – час, протягом якого відбувається теплообмін); $\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{dx}$ – градієнт температури; λ – коефіцієнт теплопровідності.

Знак «мінус» у законі Фур'є показує, що енергія переноситься у бік зменшення температури. Градієнт температури відображає зміну температури у просторі. Чисельно він дорівнює швидкості зміні температури на одиниці відстані в напрямку найбільшого зростання температури. Вимірюється він у К/м. Коефіцієнт теплопровідності чисельно дорівнює кількості теплоти, що переноситься за 1 с через поверхню одиничної площі ΔS , розміщену перпендикулярно до напрямку поширення теплоти, при одиничному градієнті температури.

Закон теплопровідності Фур'є можна сформулювати та записати ще й в такій формі: кількість теплоти q , що переноситься через одиницю площі за одиницю часу (ця величина отримала назву **густини теплового потоку**), прямо пропорційна градієнту температури

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}. \quad (2.21)$$

Для ідеального газу коефіцієнт теплопровідності

$$\lambda = \frac{l}{3} \cdot v_{ap} \cdot \bar{l} \cdot \rho \cdot c_v, \quad (2.22)$$

де v_{ap} – середня арифметична швидкість; l – середня довжина вільного пробігу молекул; ρ – густина; c_v – питома теплоємність газу при постійному об'ємі.

У твердих тілах, на відміну від рідин і газів, неможлива конвекція (передача тепла потоками нагрітої речовини), тому перенесення тепла здійснюється тільки за рахунок коливань кристалічної решітки або з погляду квантової теорії за рахунок руху фононів. Якщо при даній температурі T один з вузлів коливається з амплітудою u , більшою середнього значення $\langle u \rangle$, то він, будучи пов'язаний з сусідами атомами силою міжатомної взаємодії, діятиме на них, викликаючи зростання амплітуди коливань сусідніх частинок. Таким чином, енергія передається від одного вузла ґратки до іншого. Якщо кінці твердого тіла (наприклад, стрижня) підтримуються при різних температурах, то в зразку виникає безперервний потік тепла. Кожний вузол ґратки коливається з меншою амплітудою, чим сусідній з ним з боку більш нагрітого кінця, і з більшою амплітудою, чим сусідній з ним з боку менш нагрітого кінця.

При низьких температурах слід враховувати квантовий характер теплових хвиль. Якщо енергія кванту теплового фонона набагато менша теплової енергії, тобто $\hbar\omega_D \ll k_B T$, то при теплообміні збуджуються будь-які коливання в кристалі, всі квантові переходи можливі, і тому квантовий характер явища теплообміну не помітний. При низьких температурах, коли $\hbar\omega_D \gg k_B T$, в кристалі збуджуються

лише коливання з малими частотами, і великі енергетичні сходинки не можуть бути подолані виникаючими тепловими «поштовхами». Розглянемо процес передачі тепла на основі уявлень про фонони.

З теорії Дебая слідує, що збуджений стан ґратки можна представити як ідеальний газ фононів, який вільно рухається в об'ємі кристала. Фононний газ в певному інтервалі температур поводить себе подібно до ідеального газу, а оскільки фонони є основними переносниками тепла в твердому тілі (це твердження справедливе тільки для діелектриків), то коефіцієнт теплопровідності твердого тіла можна виразити такою ж залежністю, як коефіцієнт теплопровідності ідеального газу

$$\lambda = \frac{1}{3} C' \langle l_\phi \rangle v_{\text{зв}} \quad (2.23)$$

де C' – теплоємність одиниці об'єму фононного газу, $\langle l_\phi \rangle$ – середня довжина вільного пробігу фонона, $v_{\text{зв}}$ – швидкість розповсюдження звуку в даному тілі.

Обчислення середньої довжини вільного пробігу фонона є складним завданням, оскільки вона залежить від того, на чому відбувається розсіювання фононів: на інших фонових, на дефектах структури або на зовнішніх гранях зразка. Проте теоретичний аналіз призводить до того, що при достатньо високих температурах середня довжина вільного пробігу фонона обернено пропорційна абсолютній температурі. Тому коефіцієнт теплопровідності твердих тіл при температурах вище характеристичної температури Дебая ($\tau > \Theta_D$) обернено пропорційний абсолютній температурі.

У достатньо чистих і бездефектних кристалах при температурі, близькій до абсолютного нуля, виникає залежність середньої довжини

вільного пробігу фононів від розмірів зразка. Це пояснюється тим, що при низьких температурах концентрація фононів мала, а отже, мала вірогідність розсіяння фононів на інших фононах.

Вважаючи середню довжину вільного пробігу фононів приблизно рівною лінійним розмірам кристала ($\langle l_\phi \rangle \approx L$, де L – лінійний розмір кристала), можна рівняння (2.23) переписати у вигляді

$$\lambda \approx \frac{1}{3} C' L \nu_{\text{зв}} \quad (2.24)$$

У правій частині рівняння (2.24) від температури залежить тільки теплоємність одиниці об'єму фононного газу C' . При температурах, близьких до абсолютного нуля, теплоємність пропорційна T^3 (закон T^3 Дебая), тому і коефіцієнт теплопровідності λ пропорційний кубу абсолютної температури. Такий висновок підтверджується експериментальними даними.

Значення коефіцієнтів теплопровідності деяких металів, діелектриків та полімерів наведені в таблиці 2.1.

Проблема тепловідводу для деяких мікроелектронних і оптоелектронних виробів є однією з ключових. Тобто таких, що забезпечує їх надійність. Так, наприклад, для напівпровідникових лазерів, що працюють в режимі безперервної генерації, ця проблема є основною. З даних табл. 2.1 видно, що для поліпшення тепловідводу кристали можна кріпити на алмазні підкладки або підкладки з карбіду кремнію (як непровідні) або на підкладки зі срібла чи міді (як провідні).

У зв'язку із зростанням ступеня інтеграції і зменшенням геометричних розмірів елементів, зокрема струмопровідних доріжок,

із значень табл. 2.1 слідує, що єдиною альтернативою алюмінієвій металізації є використання міді. Срібло, хоч і володіє вищим значенням теплопровідності, не може бути використано при металізації внаслідок високих значень коефіцієнта дифузії.

Значення коефіцієнт теплопровідності електроізоляційних матеріалів за винятком окислу берилію менші, ніж для більшості металів. Найменшими значенням коефіцієнт теплопровідності володіють пористі електроізоляційні матеріали з повітряними включеннями.

При просоченні, а також при ущільненні матеріалів зовнішнім тиском коефіцієнт теплопровідності збільшується. Як правило кристалічні діелектрики мають вищі значення коефіцієнта теплопровідності, чим аморфні. Величина коефіцієнт теплопровідності залежить від температури.

При тривалій роботі в умовах дії підвищених температур діелектрики повинні не руйнуватися з виділенням побічних продуктів і не викликати корозії дотичних з ними металів; не реагувати з різними речовинами (наприклад, газами, водою, кислотами лугами, розчинами солей тощо). Стійкість до дії всіх цих речовин у різних діелектриків дуже різноманітна.

Теплове розширення діелектриків, як і інших матеріалів, оцінюють температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР), вимірюваним в K^{-1} .

Таблиця 2.1

Значення коефіцієнта теплопровідності для різних матеріалів

Матеріал	Температура: $\lambda \cdot 10^4$, Вт/(см К)			
	300 К	373 К	800 К	1273 К
Метали				
Алюміній	237		220	
Мідь	398		371	
Золото	315		292	
Залізо	80		43	
Нікель	91		67	
Срібло	427		389	
Титан	22		20	
Вольфрам	178		128	
Кераміки і стекла				
Кахель ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)		5,9		3,8
Фарфор		1,7		1,9
Стеатит		2,2		
Двоокис титану		6,5		
Кристалічний кварц		12,5		
Вогнетривка цегла		1,1		1,5
Алюмінооксид (Al_2O_3)		30,0		6,3
Алмаз	2600			900
Карбід кремнію ($\alpha\text{-SiC}$)	490		128	
Шпінель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)		15,0		5,9
Окисел магнію (MgO)		38,0		7,1
Окисел берилія (BeO)		218,0		
ZrO_2 (стабільний)		2,0		2,3
TiC		25,0		5,9
Силікатне скло		2,0		2,5
Сода-вапно-силікатне скло		1,7		—
Полімери				
Нейлон 66	2,9			
Фенол	0,17–0,52			
Поліетилен (високощільний)	0,33			
Поліпропілен	2,1–2,4			
Пінопласт ПВХ	0,052			
Політетрафторетілен (PTFE)	0,24			

Матеріали, що володіють малими значеннями ТКЛР, мають, як правило, найбільш високу нагрівостійкість і навпаки. Як приклад в табл. 2.2 наведені середні значення ТКЛР деяких електроізоляційних матеріалів в інтервалі 20-100 °С.

Таблиця 2.2

Температурний коефіцієнт лінійного розширення деяких діелектриків

Матеріал	ТКЛР · 1·10 ⁶ , К ⁻¹
Полівінілацетат	265
Полівінілхлорид	160
Поліетилен	145
Ацетат целюлози	120
Нейлон	115
Політетрафторетілен	100
Нітроцелюлоза	100
Поліметілметакрілат	70
Полістирол	68

2.1.10. ПРОБІЙ ТВЕРДИХ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Пробій твердих діелектриків під дією електричного поля - явище створення в діелектрику каналу високої електропровідності, ведучого до втрати ним ізоляційних властивостей. При підвищенні напруженості електричного поля в діелектрику часто має місце порушення стаціонарного режиму електропровідності – відступ від закону Ома: густина струму при цьому починає зростати приблизно по експоненціальному закону (або дещо слабкіше), але зміни електричних властивостей діелектрика ще залишаються оборотними, рис.2.12.

Нарешті, досягши деякої різниці потенціалів між електродами, яка називається *електричною міцністю ізоляції*, відбувається так званий пробій діелектрика. За міру електричної міцності діелектрика

приймають значення так званої *граничної (найбільшої) пробивної напруженості електричного поля* $E_{np} = U_{np}/d$ (де U_{np} – гранична пробивна напруга, V , при якій настає пробій діелектрику, d – товщина діелектрику в місці пробою, cm), при якій матеріал переходить із стану ізолятора в стан провідника електричного струму. У твердих діелектриків, як правило, $E_{np} = 10^5 - 10^7$ В/см. При цьому в твердому діелектрику на відміну від газоподібних і рідких діелектриків, а також від деяких напівпровідників, пробій завжди приводить до різкої (стрибкоподібної) залишкової зміни властивостей цього матеріалу. Гранична пробивна напруга і процес розвитку пробою діелектрика залежать від багатьох зовнішніх і внутрішніх чинників: температури навколишнього середовища, частоти зміни електричної напруги та швидкості її наростання, однорідності електричного поля, механічної напруги тощо.

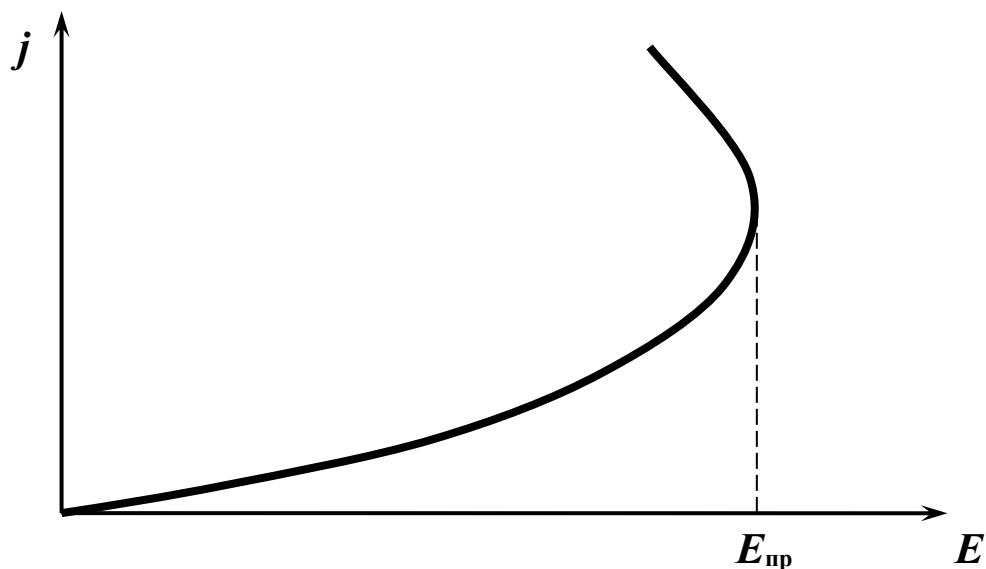


Рис. 2.12. Залежність густини струму від напруженості електричного поля у діелектрику

В даний час розрізняють два основні види пробою твердих діелектриків: **тепловий і електричний, рис. 2.13.** Гранична пробивна напруженість для першого з них заключена в межах $10^4 - 10^5$ В/см, а для другого – $10^6 - 10^7$ В/см. Природа процесів, що приводять до пробойів, фізично дуже складна, тому до цих пір немає повних і строгих теорій, що описують обидві стадії пробою.

2.1.10.1. Тепловий пробій

Тепловий пробій обумовлений порушенням термодинамічної рівноваги між теплом, що виділяється за рахунок діелектричних втрат, і тепловідводом, унаслідок чого росте температура діелектрика. Зростання температури веде до зростання електропровідності і, зрештою, до розвитку електронної лавини.

Тепловий пробій ізоляції кабелів відбувається тоді, коли тепловиділення в ізоляції більше кількості тепла, що відводиться (наприклад, в кабелях високої напруги з великою товщиною ізоляції). Цей вид пробою розвивається поступово і закінчується зазвичай в тих місцях, де підвищення температури із-за зростання діелектричних втрат відбувається особливо інтенсивно. Розвитку теплового пробою може сприяти підвищена температура навколишнього середовища. Місце теплового пробою ізоляції є радіальний отвір з обпаленою або оплавленою поверхнею, без наявності в зоні пробою гіллястих відгалужень. Зазвичай пробій носить комбінований характер. Нагрів, що викликаний ковзаючими розрядами, приводить до місцевого перегріву ізоляції і розвитку в цьому місці теплового пробою.

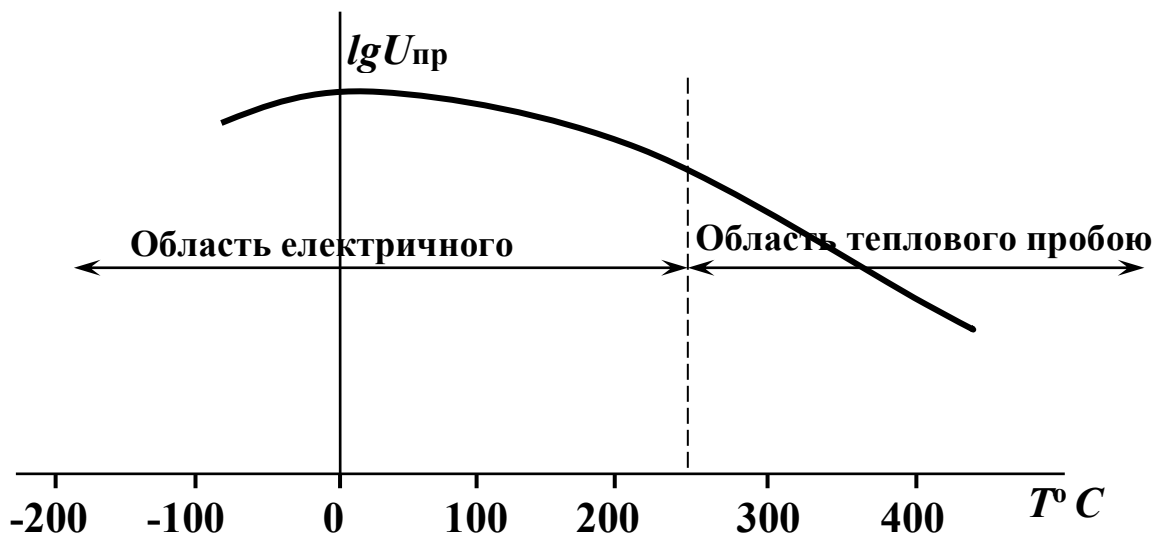


Рис. 2.13. Якісна температурна залежність граничної пробивної напруги в широкому діапазоні температур для NaCl в постійному електричному полі

Для **теплової** форми пробую діелектрика характерні наступні особливості.

1. Залежність граничної пробивної напруги від температури має експоненціально спадаючий характер (див., рис. 2.13)

$$U_{пр} \sim \exp(1/T). \quad (2.25)$$

2. Із збільшенням тривалості прикладеної напруги $U_{пр}$ також падає.
3. Величина $E_{пр}$ при тепловому пробую зменшується із зростанням товщини зразка за рахунок погіршення тепловідводу від внутрішніх шарів зразка.
4. Пробій починає розвиватися з тій області, в якій тепловіддача в навколишнє середовище найменша (наприклад, всередині плоского конденсатора).

5. Пробивна напруга U_{np} зменшується із зростанням частоти змінної напруги обернено пропорційно $f^{1/2}$. Це витікає з формули для діелектричних втрат в діелектрику:

$$P_a = U_{np}^2 2\pi f C \operatorname{tg} \delta. \quad (2.26)$$

Звідси

$$U_{np} = (P/2\pi f C \operatorname{tg} \delta)^{1/2}. \quad (2.27)$$

2.1.10.2. Електричний пробій

Електричний пробій діелектрика виникає за умови виключення теплового пробою. Він пов'язаний з місцевим руйнуванням ізоляції і виникненням при цьому електронної лавини, породження якої обумовлено прискоренням і лавиноподібним розмноженням електронів в сильних електричних полях. Це досягається при подачі достатньо коротких імпульсів електричної напруги на зразок. Можна вважати, що електрична міцність діелектрика при електричному пробіі не залежить від зовнішніх умов (відсутність нагріву) і, завдяки високій однорідності діелектрика, пов'язана тільки із структурними особливостями зразка і відсутністю діелектричних втрат. Це досить жорсткі умови, тому на практиці явище електричного пробою зустрічається дуже рідко.

Характерні ознаки електричного пробою.

1. У сильних електричних полях ($10^6 - 10^7$ В/см) порушується закон Ома. Вольт-амперна характеристика в цьому випадку описується або емпіричним законом Пуля

$$I = I_0 \exp(AU), \quad (2.28)$$

а в деяких випадках законом Френкеля

$$I = I_0 \exp(BU^{1/2}), \quad (2.29)$$

де A і B - константи.

2. Як і у разі теплового пробою, стрибкоподібне збільшення струму в діелектрику супроводжується утворенням вузького каналу ($S \sim 0.1 - 1 \text{ мм}^2$), що йде від одного електроду до іншого. Проте, на відміну від теплового пробою, у разі електричного – мають місце гіллясті обвуглені відгалуження.

3. На відміну від теплового пробою пробивна напруженість електричного поля або не залежить від товщини зразка (до 10^{-4} см), або збільшується з її зростанням. Збільшення $E_{пр}$ в тонких плівках називається ефектом **зміцнення матеріалів**.

4. Пробивна напруженість електричного пробою $E_{пр}$ не залежить від середовища, в яке поміщений діелектрик.

5. Пробивна напруженість електричного пробою в однорідному електричному полі не залежить від тривалості прикладеної напруги аж до часів $10^{-7} - 10^{-8} \text{ с}$.

6. Температурна залежність пробивної напруженості електричного пробою на відміну від теплового пробою більш слабка.

7. У неоднорідному полі електричний пробій зазвичай відбувається в місцях найбільшої напруженості електричного поля, наприклад, на краю електроду.

Вивчення явища пробою діелектриків обумовлено необхідністю запобігання цьому явищу, що приводить до руйнації матеріалу. Разом з тим пробій знайшов технічне застосування: наприклад, у вакуумній електроніці пробій використовується в газорозрядних приладах, плазмотронах тощо.

При розрахунку електричної міцності ізоляції приймають 4 – 10 кратний запас (допустимої) напруженості електричного поля в

порівнянні з граничною електричною міцністю. Такий запас електричної міцності необхідний зважаючи на можливість погіршення якості ізоляції в процесі експлуатації, а також із-за неоднорідності ізоляції, наявності гострих кутів і виступів струмопровідних жил кабелю та інше. Надійність кабелю в експлуатації зменшується із збільшенням довжини кабелю, оскільки число слабких місць пропорційне поверхні струмопровідної жили.

2.1.10.3. Пробій однорідних діелектриків в неоднорідному електричному полі

Зазвичай електроізоляційний матеріал практично завжди знаходиться в умовах більшого або меншого неоднорідного електричного поля. Тому дослідження електричного пробоя в неоднорідному полі має велике технічне значення. Дослідження залежності граничної пробивної електричної напруги від товщини δ різних твердих діелектриків показало, що в неоднорідному полі (на відміну від однорідного) вона завжди нелінійна, рис. 2.14. Із зростанням товщини δ нахил кривої залежності $U_{np} = f(\delta)$ зменшується; крива $U_{np} = f(\delta)$ стає близькою до параболи. Практично це має місце завжди, коли пробій відбувається на краю електроду, тобто в явно неоднорідному електричному полі.

Експериментальні дослідження залежності пробивної електричної напруги від тривалості імпульсу прикладеної напруги показали, що чим **більше товщина діелектрика**, тим при **більшій тривалості** імпульсу починається зростання U_{np} . Зменшення пробивної електричної напруги із зростанням тривалості імпульсу

прикладеної напруги пов'язане з руйнуванням діелектрика під дією крайових розрядів або з переходом до теплового пробою.

Для ослаблення крайових ефектів застосовують захист твердого діелектрика середовищами або плівками з високою діелектричною проникністю. Проте дистильована вода, нітробензол, спирти, гліцерин, що мають високі значення ϵ , мало придатні для застосування як середовища, що згладжують неоднорідності при підвищених частотах (із-за великих діелектричних втрат). Особливо успішно в цьому напрямі використовуються плівки з високою діелектричною проникністю, наприклад біла емаль з **суміші масляного лаку з двоокисом титану** (або іншого порошку з більшою величиною ϵ). Пробивна напруга слюди завтовшки 0,04 – 0,05 мм в трансформаторному маслі при захисті такою емаллю підвищується від 5 – 7 до 12 – 19 кВ.

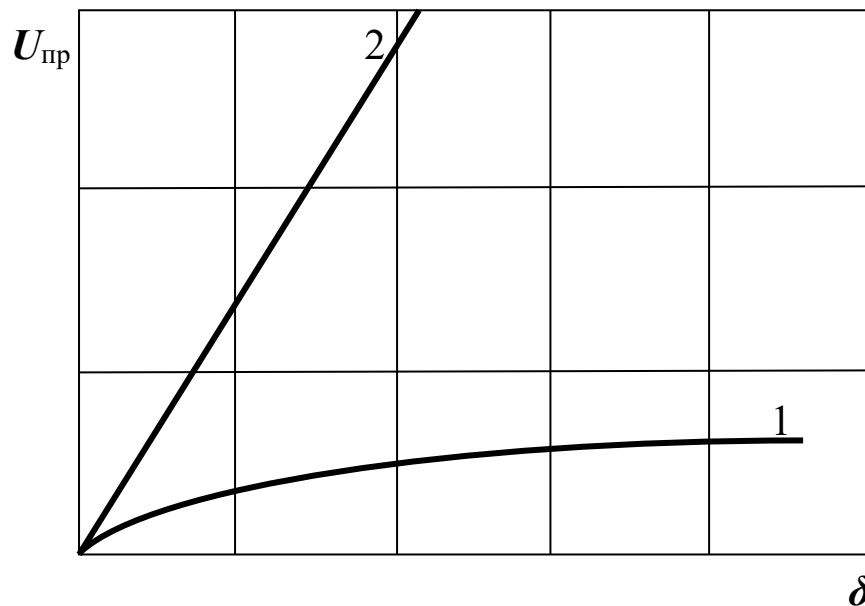


Рис. 2.14. Товщинна залежність граничної пробивної напруги діелектрика у постійному (1) та змінному (2) електричному полі

Технічне застосування пробійних явищ, зокрема теплового пробою, полягає в розрахунку пробою ізоляторів, кабелів, ізоляцій високовольтних машин, високочастотних керамічних конденсаторів тощо.

Як приклад розглянемо тепловий розрахунок високочастотних керамічних конденсаторів великої реактивної потужності, проведений Вулом і Сканаві. Для плоского керамічного конденсатора за умови, що тепловіддача відбувається лише в напрямі, перпендикулярному обкладкам, з розв'язку диференціального рівняння, що пов'язує тепловий потік з тепловиділенням, вони отримали, що температура T_{max} найбільш нагрітого місця конденсатора визначається виразом

$$T_{max} = pd/2k + pd^2/8k, \quad (2.30)$$

де p — кількість тепла, що виділяється в діелектрику за рахунок діелектричних втрат, d — товщина діелектрика, k — коефіцієнт теплопровідності діелектрика. Впливом тонких впадених шарів срібних електродів на розподіл температури можна знехтувати.

2.1.11. АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

Активними діелектриками називаються діелектрики, які перетворюють енергію і інформацію. Вони призначені для створення функціональних елементів електроніки, властивостями яких можна управляти за допомогою зовнішніх енергетичних дій.

До активних діелектриків належать сегнето-, п'єзо - і піроелектрики; електро-, магніто- і акустооптичні матеріали; діелектричні кристали з нелінійними оптичними властивостями та інші. Всі вони мають нецентросиметричну структуру. З 32 кристалографічних класів двадцять класів ацентричних кристалів, в принципі, мають п'єзoeлектричні та лінійні електрооптичні властивості.

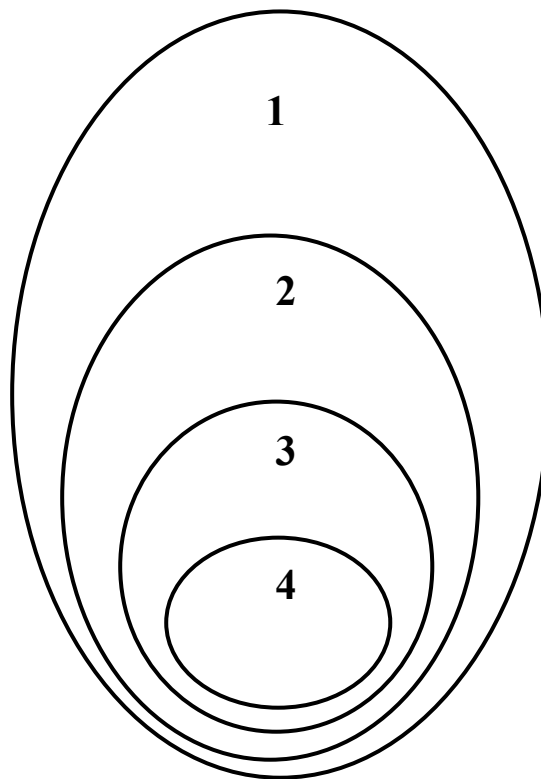


Рис.2.15. Ієрархія активних діелектриків: 1 – діелектрики, 2 – п'єзоелектрики, 3 – піроелектрики, 4 - сегнетоелектрики

З них десять класів (полярних) з особливо низьким класом 3 32 кристалографічних класів двадцять класів ацентричних кристалів, в принципі, мають п'єзоелектричні та лінійні електрооптичні властивості. З них десять класів (полярних) з особливо низьким класом симетрії володіють спонтанною поляризацією у відсутності зовнішнього електричного поля або механічної напруги. Вони можуть бути, крім того, піроелектриками (наприклад, турмалін, сульфід літію) і сегнетоелектриками (наприклад, сегнетова сіль – $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, дігідрофосфат калію (KH_2PO_4)). Ієрархія активних діелектриків демонструється на рис. 2.15. Окрім монокристалів до активних діелектриків відносяться текстури - середовища з анізотропією властивостей. Це сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, електрети.

2.1.12. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В ДІЕЛЕКТРИКАХ

Зазвичай при зміні зовнішніх умов (теплових, механічних, електричних і магнітних) електричні властивості діелектриків (електропровідність, діелектрична проникність тощо) змінюються плавно і безперервно. Проте поблизу точки фазових перетворень структура речовини виявляється дуже податливою до зовнішніх дій і електричні параметри можуть змінюватися різко, стрибком, іноді на декілька порядків по величині. Це - фазові переходи (ФП). **Фаза – фізично або хімічно однорідний стан речовини, що володіє певною сукупністю властивостей.** Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей (включаючи зміну агрегатного стану). Фази відокремлені один від

іншої чіткою межею. Прикладами фаз є агрегатні стани речовини. Фазові перетворення можуть супроводжуватися поглинанням або виділенням теплоти (**фазові переходи першого роду – ФП1**), але можуть відбуватися і без поглинання або виділення теплоти (**фазові переходи другого роду – ФП2**).

Згідно Еренфесту, в основу класифікації ФП покладений характер зміни при цьому основних термодинамічних функцій, що є функціями стану макросистеми, і їхніх похідних. Рід ФП визначається найменшим порядком відмінних від нуля часткових похідних (а саме ентропії S , об'єму V і хімічного потенціалу μ) від термодинамічного потенціалу Гіббса $\Phi = U - TS + pV$.

Термодинамічний потенціал Гіббса Φ і його диференціал для двофазної системи залежать від температури, тиску, числа молей в першій і другій фазах і можуть бути представлені в наступному вигляді:

$$\Phi = f(T, p, N_1, N_2);$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2.$$

Тут U - внутрішня енергія термодинамічної системи, p – її тиск, S - ентропія системи, причому фізичний сенс має не ентропія, а різниця ентропій ΔS (ΔS для двох рівноважних станів 1 і 2 визначається кількістю теплоти δQ , що припадає на одиницю температури, для переводу системи із стану 1 в стан 2), N_1 і N_2 – число молей речовини для першої і другої фаз відповідно, причому для двофазної системи число всіх молей залишається незмінним

$$N_1 + N_2 = \text{const} \text{ и } dN_1 = -dN_2.$$

Термодинамічні функції

$$\mu_1 = \left(\frac{d\Phi}{dN_1} \right)_{T,P,N_2}, \quad \mu_2 = \left(\frac{d\Phi}{dN_2} \right)_{T,P,N_1},$$

називаються хімічними потенціалами або термодинамічними потенціалами Гіббса, що відносяться до одного моля речовини, для першої і другої фаз відповідно.

Фазовий перехід, при якому хімічний потенціал системи змінюється безперервно без стрибка (тобто $\mu_1 = \mu_2$), а його перші похідні по температурі і тиску змінюються стрибком, називається **фазовим переходом першого роду – ФП1**. При цьому

$$\left(\frac{d\mu_2}{dp} - \frac{d\mu_1}{dp} \right) = \left(\frac{V_2}{N_2} - \frac{V_1}{N_1} \right) > 0,$$

$$\left(\frac{d\mu_2}{dT} - \frac{d\mu_1}{dT} \right)_p = - \left(\frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1} \right) < 0.$$

Стрибком змінюється і симетрія ґратки (кристалу). При ФП1 хімічний потенціал грає ту ж роль, що й температура в процесах теплопровідності або концентрація в процесах дифузії. Класичним прикладом **ФП1** є плавлення (кристалізація), випаровування (конденсація). При зміні агрегатного стану зазвичай спостерігається великий стрибок ентропії і/або об'єму тіла.

На рис.2.16 представлено температурний хід термодинамічного потенціалу Φ в двох фазах – фазі A і фазі B .

Нижче температури T_o , як видно з рис.2.16, енергетично вигідніша (стійка) фаза B , а вище T_o - фаза A . **ФП1** зазвичай характеризується температурним гістерезисом, а саме: при охолодженні фаза A перетворюється на фазу B не при $T = T_o$, а при

нижчій температурі T_1 , тобто спостерігається переохолодження фази A , тоді як при нагріванні можливий перегрів фази B і перетворення $B \rightarrow A$ відбувається при температурі $T_2 > T_0$. Температурний інтервал гістерезису $T_2 - T_1$ залежить від багатьох умов, зокрема від структурної досконалості та чистоти досліджуваної речовини.

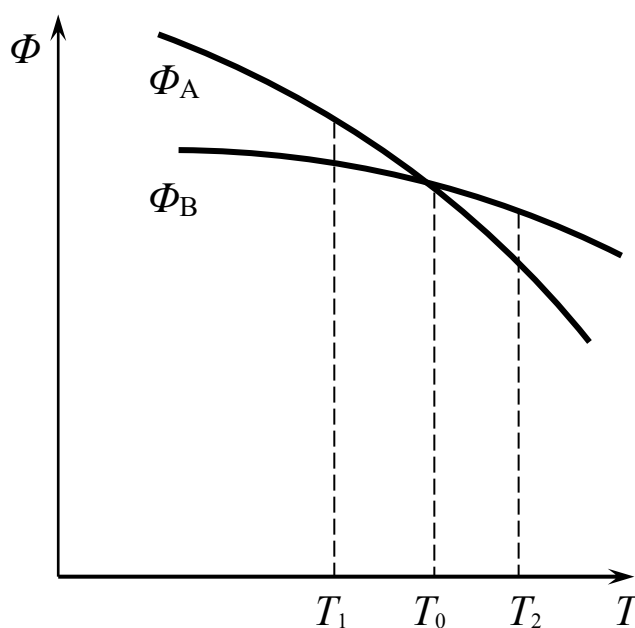


Рис.2.16. Температурний хід термодинамічного потенціалу Φ в фазі A і фазі B в околі точки фазового переходу

Зміна термодинамічних параметрів речовини в околі **ФП1** (а) і **ФП2** (б) ілюструється на рис 2.17. Для **ФП1** характерні **кінцевий різкий стрибок** ентропії ΔS (характеризує зміну прихованої теплоти) і об'єму ΔV при зміні T . Другі похідні від хімічного потенціалу μ при цьому випробовують нескінченний розрив, рис 2.17,а. Експериментальні температурні залежності других похідних від хімічного потенціалу μ : наприклад, теплоємності системи при

постійному тиску $C_p = T(dS/T)_p$ і ізобаричного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_p = V^{-1}(dV/T)_p$ свідчать про те, що в околиці **ФП1** ці параметри мають вузькі і вельми значні екстремуми.

Якщо під час переходу речовини з однієї фази в іншу перші похідні від хімічного потенціалу μ змінюються безперервно, а їх другі похідні, зокрема теплоємність $C_p = T(dS/T)_p$, ізобаричний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_p = V^{-1}(dV/T)_p$ та інші, випробовують в точці фазового переходу **кінцевий стрибок**, то такі **переходи називаються ФП2** або лямбда-переходами (рис 2.17,б). При таких ФП2 не відбувається стрибкоподібної зміни об'єму і виділення або поглинання теплоти переходу. При цьому поступово змінюється симетрія ґратки, причому симетрія в області ФП2 скільки завгодно мало відрізняється від симетрії форми вище і нижче ФП. До ФП2 відносяться переходи «порядок-безпорядок», а також переходи в точці Кюрі, коли змінюється не симетрія ґратки, а орієнтація диполів.

Фазові переходи між полярним і неполярним станами в сегнетоелектриках можуть бути двох видів: фазові переходи типу зміщення (зсувного характеру) в точці Кюрі і фазові переходи типу порядок-безпорядок. У першому випадку при температурі фазового переходу відбувається мимовільний зсув підґраток кристала, що змінює його симетрію. Цей зсув приводить до спонтанної поляризації P_c . Типовим прикладом сегнетоелектриків такого роду є речовини із структурою перовскіта – титанат барію і його аналоги.

Перехід типу порядок-безпорядок пов'язаний з тим, що структурні елементи кристала (молекули, іони) можуть знаходитися в декількох рівноважних положеннях, кожне з яких характеризується

своїм дипольним моментом. При високих температурах енергія теплового руху перевищує енергію диполь-дипольної взаємодії. Диполі направлені не врегульовано, і сумарна поляризація дорівнює нулю ($P_c=0$).

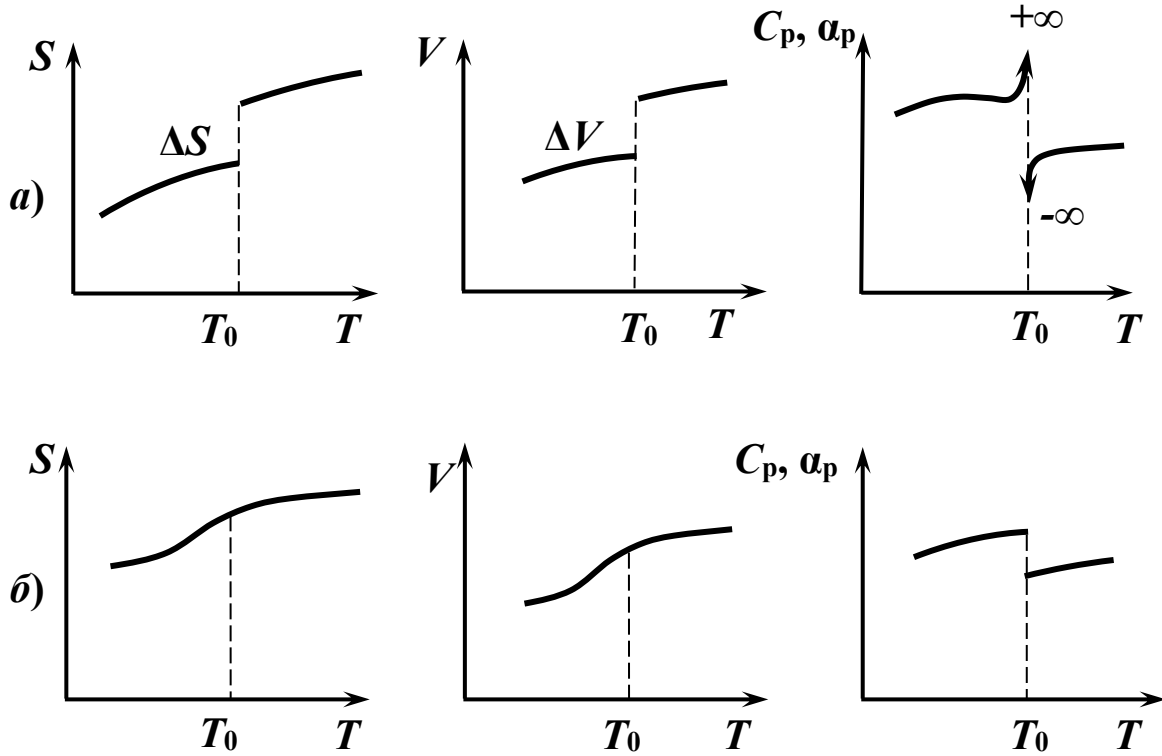


Рис.2.17. Зміна термодинамічних параметрів речовини в околі ФП1 (а) і ФП2 (б)

При температурах нижче за температуру фазового переходу роль диполь-дипольної взаємодії зростає настільки, що відбувається спонтанне впорядкування полярних структурних елементів і виникає спонтанна поляризація ($P_c>0$). Прикладом сегнетоелектриків з переходом типу порядок-безпорядок є сегнетова сіль (назва якої покладена в основу даного класу діелектриків). Аналогічно магнетикам, температура фазового переходу між неполярним і поляризованим станами в сегнетоелектриках, називається *температурою Кюрі* T_c . Дані про температуру Кюрі і величини

спонтанної поляризації деяких сегнетоелектриків з фазовими переходами типу зміщення і типу порядок – безпорядок наведені в табл. 2.3.

Температура Кюрі T_c і величина спонтанної поляризації P_c для деяких сегнетоелектриків

Сегнетоелектрики типу зміщення			Сегнетоелектрики типу порядок-безпорядок		
Кристал	$T_c, ^\circ C$	P_c мкКл/см ²	Кристал	$T_c, ^\circ C$	P_c мкКл/см ²
Титанат барію (BaTiO ₃)	130	30	Сегнетова сіль (KNaC ₄ H ₄ O ₆)	-18, +24	0,25
Титанат свинцю (PbTiO ₃)	490	60	Літій амоній тартрат (ЛАТ)	-167	0,22
Ніобат літію (LiNbO ₃)	1200	15	Нітрат калію (KNO ₃)	124, 110	6,3
Танталат літію (LiTaO ₃)	655	25	Селенат калію (K ₂ SeO ₄)	-180	—
Складні оксиди PbBiNbO ₆	465	—	Сульфат амонія (NH ₄) ₂ SO ₄	-49	0,45
BiTi ₃ O ₁₂	675	14			

2.1.13. ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ ГІСТЕРЕЗИС

Діелектричний гістерезис — запізнювання зміни величини вектора поляризації P діелектрика і його неоднозначна залежність від напруженості електричного поля E (спостерігається в діелектриках, що мають спонтанну поляризацію: сегнетоелектриках і антисегнетоелектриках), рис. 2.18.

Площа петлі діелектричного гістерезису характеризує втрати енергії на перебудову доменної структури при циклічній (періодичній)

зміні E . Крива діелектричної петлі гістерезису антисегнетоелектриків має вид подвійної петлі.

У відсутності зовнішнього електричного поля поляризований сегнетоелектрик зберігає поляризованість $+P_c$ і $-P_c$, яку називають **залишковою поляризованістю**. Значення напруженості електричного поля, необхідне для зміни напрямку спонтанної поляризованості, називають **коерцитивною силою** E_k (рис. 2.18).

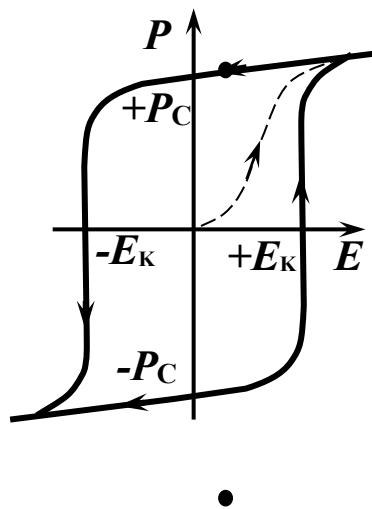


Рис. 2.18. Петля гістерезису для сегнетоелектрика

При **сегнетоелектричному** переході неполярний кристал стає спонтанно поляризованим. Як правило, неполярна (при цьому $P_c = 0$), фаза є більш високотемпературною, ніж полярна, при якій виникає спонтанна поляризація ($P_c > 0$). Сегнетоелектричні переходи близькі до моделі як ФП1, так і ФП2. Число відомих сегнетоелектричних кристалів і близьких до них кристалів перевершує 600, а з твердими розчинами на порядок більше.

Сегнетоелектрики знаходять застосування для виготовлення малогабаритних низькочастотних конденсаторів з великою питомою

ємністю, матеріалів з великою нелінійністю поляризації для діелектричних підсилювачів, модуляторів і інших керованих пристроїв для модуляції і перетворення лазерного випромінювання, в акусто- і п'єзоелектричних перетворювачах тощо.

2.1.14. ТЕРМОДИНАМІЧНА ТЕОРІЯ ЛАНДАУ

Для пояснення головної характеристики доменної нелінійності діелектрика – петлі гістерезису (див. рис. 2.18) можна скористатися термодинамічною теорією Ландау, згідно якої залежний від температури **мікроскопічний параметр порядку η** зв'язується зі зміною симетрії кристалу в межах одного кристалічного стану речовини. У точці ФП симетрія кристала змінюється стрибком. При цьому в одній з фаз (як правило, у високотемпературній фазі) система не впорядкована (більш симетрична фаза) і параметр порядку в цій неврегульованій фазі $\eta = 0$; у впорядкованій (або низькотемпературній) фазі параметр порядку $\eta \neq 0$ (симетрія кристалу знижена).

В стані термодинамічної рівноваги параметр порядку є однозначною функцією температури T (і зовнішніх параметрів, зокрема концентрації n , що в подальшому не обмовляється): $\eta = \eta_0(T)$. Основною ідеєю теорії Ландау є розгляд при даних T і n разом з цим рівноважним станом також і не повністю рівноважних, «макронерівноважних» станів, в яких значення η необов'язково співпадають з η_0 . Такі макронерівноважні стани можуть бути створені і в експерименті, наприклад швидким охолодженням або нагрівом

сплаву, якщо релаксація η до рівноважного значення η_0 сповільнена в порівнянні з часом елементарних процесів релаксації, наприклад, з часом дифузійного перескоку атома між вузлами ґратки. Можна показати, що поблизу точок ФП2 таке уповільнення дійсно є і рівновага по «критичній» змінній η встановлюється повільніше, ніж по інших, некритичних ступенях свободи. Фактично, проте, реальні властивості макронерівноважних станів для теорії, що викладається, неважливі, і їх введення грає допоміжну роль, дозволяючи розглядати термодинамічний потенціал Гіббса або вільну енергію в просторі двох незалежних змінних T і η : $F = F(T, \eta)$.

Наступний крок полягає у використанні того факту, що аналізуються процеси в околі точки переходу саме другого роду, в якій значення η малі. Природно припустити, що функція $\Phi(T)$ може бути розкладена в ряд Тейлора по ступенях малого параметра η , тобто

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (2.31)$$

де $\Phi_0(T)$ - не залежна від η частина термодинамічного потенціалу Гіббса, а феноменологічні коефіцієнти A , B і інші можуть залежати від температури (тиск для простоти вважаємо незмінним: $p = \text{const}$).

З умови термодинамічної рівноваги (мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса ($d\Phi/d\eta = 0$)) виходить, що всі коефіцієнти при непарних ступенях η дорівнюють нулю (оскільки в більшості випадків неврегульована фаза є центросиметричною). Цього вимагає симетричність мінімуму $\Phi(\eta)$ у околиці $\eta = 0$ для неврегульованої (центросиметричної) фази. Інакше співвідношення (2.31) мало б

розв'язок як нижче, так і вище за температуру ФП. Отже вираз (2.31) можна переписати у вигляді:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4 + (\gamma/6)\eta^6 + \quad (2.32)$$

де α , β і γ - коефіцієнти розкладання функції $\Phi(\eta)$.

Після аналізу розкладання (2.32) можна зробити висновок про різку (критичну) залежність $\alpha(T)$. При температурі фазового переходу $T = \theta$ з умови мінімуму термодинамічного потенціалу ($d^2\Phi/d\eta^2 > 0$) слідує, що нижче спостерігається впорядкована фаза, де $\eta \neq 0$, $\alpha < 0$. З цього ж міркування виходить, що у високотемпературній області спостерігається неврегульована фаза, де $\eta = 0$, $\alpha > 0$. Таким чином, α залежить від температури і в точці $T = \theta$ міняє знак, причому в самій точці переходу $\alpha = 0$. Розклавши в ряд залежність $\alpha(T)$ по малому (у околиці ФП) параметру $(T - \theta)$ і обмежувчись першим членом, отримаємо

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta), \quad (2.33)$$

де α_0 - не залежний від температури позитивний коефіцієнт.

Для того, щоб точка переходу $T = \theta$ відповідала стійкому стану, тобто щоб в ній $\Phi(\eta)$ мало мінімум при $\eta = 0$, в розкладанні (2.31) повинен бути відсутнім також і член третього порядку, а член четвертого порядку повинен бути позитивним: $C = 0$, $D > 0$. Будучи позитивним при $T = \theta$, коефіцієнт D , природно, позитивний і в деякій околиці цієї точки.

Отримані результати дозволяють визначити температурну залежність рівноважного параметра порядку $\eta = \eta_0(T)$ і інших

термодинамічних величин поблизу температури Θ . Рівноважні значення η_0 визначаються із умови мінімуму Φ та η . Так, для $\eta_0(T)$ з рівнянь (2.31) -(2.33) видно, що параметр порядку η поблизу Θ росте як $(\Theta - T)^{1/2}$.

Вище ми виходили з того факту, що фазовий перехід є переходом другого роду ФП2. При цьому ми не обговорювали, для яких саме типів впорядкування можливі такі переходи, а для яких неминучі переходи ФП1 і розшарування фаз. Облік характеру зміни симетрії при ФП дозволяє досліджувати й ці питання.

У теорії Ландау відмінність ФП1 і ФП2 визначається знаком коефіцієнта при η^4 . У випадку $\beta > 0$, що забезпечує стійкість системи, маємо ФП2, при $\beta < 0$ маємо ФП1. У останньому випадку для стійкості системи необхідно, щоб $\gamma > 0$, тобто необхідно враховувати в розкладанні (2.32) перші чотири члени [где $\alpha = \alpha_0(T - \Theta)$, $\beta < 0$, $\gamma > 0$]. Застосовуючи теорію Ландау, можна отримати закон Кюрі-Вейса для температурної зміни ε , пояснити петлю гістерезису та інші нелінійні властивості сегнетоелектриків. Дійсно, у разі сегнетоелектричного ФП параметром порядку η в розкладаннях термодинамічного потенціалу (2.31) і (2.32) можна вважати поляризованість P ($\eta \equiv P$). Насправді вище за точку Кюрі $P=0$ ($\eta=0$), а нижче T_K навпаки $P_c \neq 0$ ($\eta \neq 0$).

У разі ФП2 для напруженості електричного поля $(\partial\Phi/\partial P)$, диференціюючи вираз (2.32), отримаємо

$$E = \frac{d\Phi}{dP} = \alpha P + \beta P^3 \quad (2.34)$$

Діелектрична сприйнятливість, що дорівнює $\frac{dP}{dE}$, може бути знайдена з виразу (2.34) шляхом диференціювання його по параметру P

$$\frac{1}{\chi} = \frac{dE}{dP} = \frac{d^2\Phi}{dP^2} = \alpha P + 3\beta P^2. \quad (2.35)$$

При цьому $\chi \approx \varepsilon$, оскільки $\varepsilon = 1 + \chi$, а для сегнетоелектриків $\varepsilon \gg 1$. Поведінка $\Phi(P)$, $\frac{d\Phi}{dP}$ і $\frac{d^2\Phi}{dP^2}$ для неполярної фази проілюстрована на рис. 2.19.

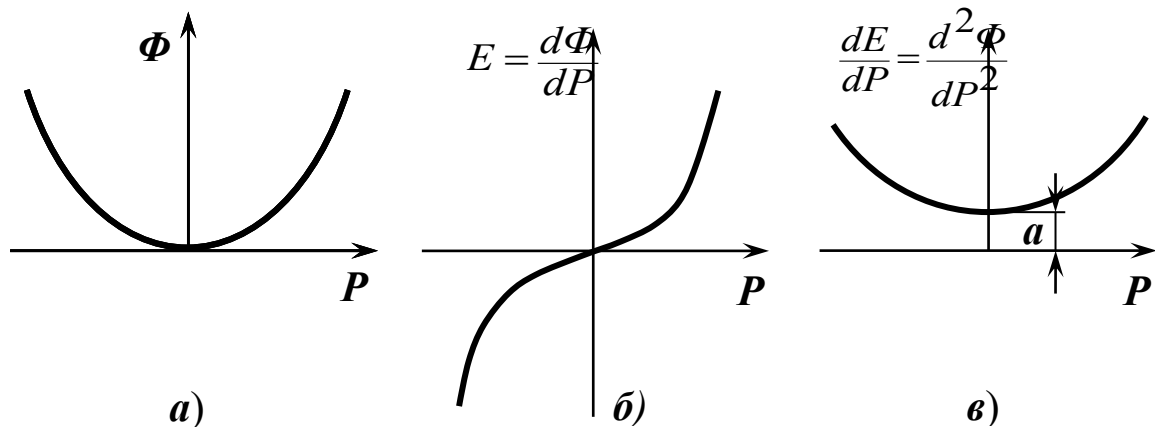


Рис. 2.19. Залежність термодинамічного потенціалу (а) і його першої (б) та другої (в) похідної Φ по P

2.1.15. СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ

Одним із найважливіших класів діелектриків є *сегнетоелектрики*, для яких в певному інтервалі температур характерне явище *спонтанної поляризації*: сусідні диполі прагнуть орієнтуватися паралельно один одному унаслідок взаємодії між ними. Це прагнення до впорядкування передається в кристалі сегнетоелектрика від атома до атома так, що цілі макроскопічні області кристала можуть володіти спонтанною поляризацією в

певному напрямі. Вплив температури і зовнішнього електричного поля на поляризуємість сегнетоелектриків аналогічний впливу температури і зовнішнього магнітного поля на намагніченість феромагнетиків. Тут найбільш чудовою особливістю є залежність поляризації $\vec{P}$ від електричного поля $\vec{E}$. Ці матеріали володіють *електричним гістерезисом* (рис. 2.20), подібно до магнітних матеріалів, у яких спостерігається магнітний гістерезис (звідси друга назва сегнетоелектриків – фероелектрики).

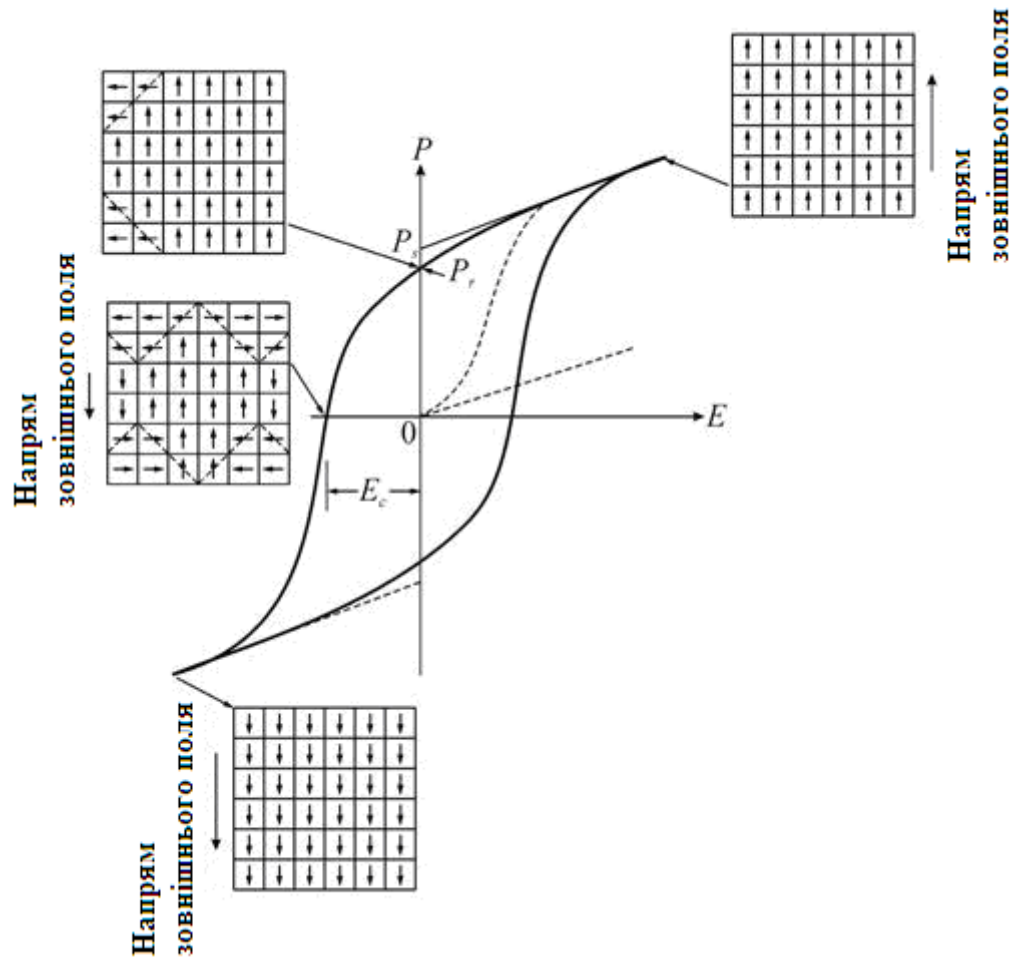


Рис. 2.20. Петля гістерезису для сегнетоелектрика та напрямки його поляризації в характерних точках петлі

Відзначимо, що основні характеристики сегнетоелектриків в полярній фазі – петля гістерезису і нелінійність $\varepsilon(E)$ – **не залежать від виду ФП** в точці Кюрі.

Розглянемо структуру і основні характеристики найбільш вивченого сегнетоелектрика – титанату барію ($BaTiO_3$), що має ФП1. Хімічні зв'язки в $BaTiO_3$ – іонно-ковалентні. Титанат барію має чотири кристалічні модифікації. Високотемпературна модифікація характеризується кубічною структурою типу перовскіту і не володіє сегнетоелектричними властивостями. Інші три низькотемпературні модифікації відрізняються нижчою симетрією і є сегнетоелектриками.

Неполярна структура $BaTiO_3$ типу перовскита є щільною кубічною упаковкою, утвореною іонами Ba^{2+} та O^{2-} , які мають близькі іонні радіуси. У частині октаедричних порожнин в елементарній комірці розміщені іони титану Ti^{4+} . На елементарну комірку доводиться одна формульна одиниця $BaTiO_3$, чотири октаедричних і вісім тетраедричних порожнин. Така структура стійка при температурах вище 400 К. При пониженні температури до 400 К відбувається фазовий перехід типу зсуву, що приводить до утворення тетрагональної модифікації титанату барію, яка стійка в інтервалі температур 400-280 К. Нижче 280 К виникає ромбічна фаза, яка стійка до 180 К. При 180 К знов відбувається фазовий перехід, пов'язаний з утворенням ромбоедричної фази. Схематично елементарні комірки всіх перерахованих кристалічних модифікацій $BaTiO_3$ продемонстровані на рис. 2.21.

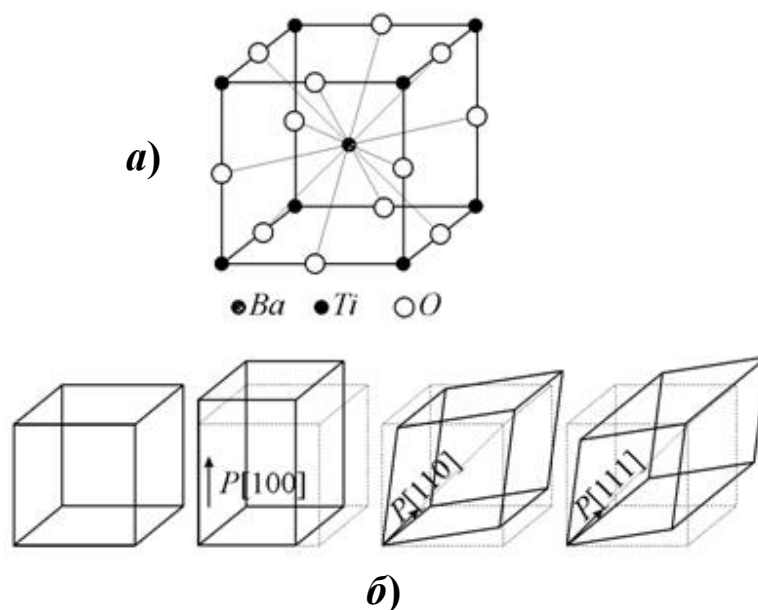


Рис. 2.21. Елементарна комірка титанату барію: а – структура типу перовскіту; б – (зліва направо) кубічна, тетрагональна, ромбічна і ромбоєдрична модифікації $BaTiO_3$ (стрілками показані напрями полярних осей в спонтанно поляризованих модифікаціях)

У низькотемпературних фазах $BaTiO_3$, що володіють сегнетоелектричними властивостями, іон титану зміщується з центру елементарного осередку, а отже, і з центру октаедра TiO_6 , тобто в цих фазах зв'язки іонів титану з різними іонами кисню стають нерівноцінними. В результаті виникає спонтанна поляризація: поява в низькотемпературних фазах електричних диполів $Ti-O$, які і є носіями електричних дипольних моментів. У сусідніх доменах диполі орієнтовані паралельно один одному. Кристали титанату барію можуть бути отримані як одно-, так і багатодоменними. Спонтанна поляризація відбувається уздовж полярних осей (див. рис. 2.21); число еквівалентних осей спонтанної поляризації типу $[100]$ дорівнює 6 в тетрагональній, 12 осей типу $[110]$ в ромбічній і 8 осей типу $[111]$ в ромбоєдричній фазах.

Сегнетоелектричними властивостями володіють більше 500 сполук із структурою перовскита і загальною хімічною формулою ABO_3 , де як

компонент В виступає перехідний метал. Серед них такі сполуки, як SrTiO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 .

Про ФПІ свідчить стрибок спонтанної поляризованої P і максимум $\varepsilon(T)$ при температурі фазового переходу – точці Кюрі T_K (рис.2.22.)

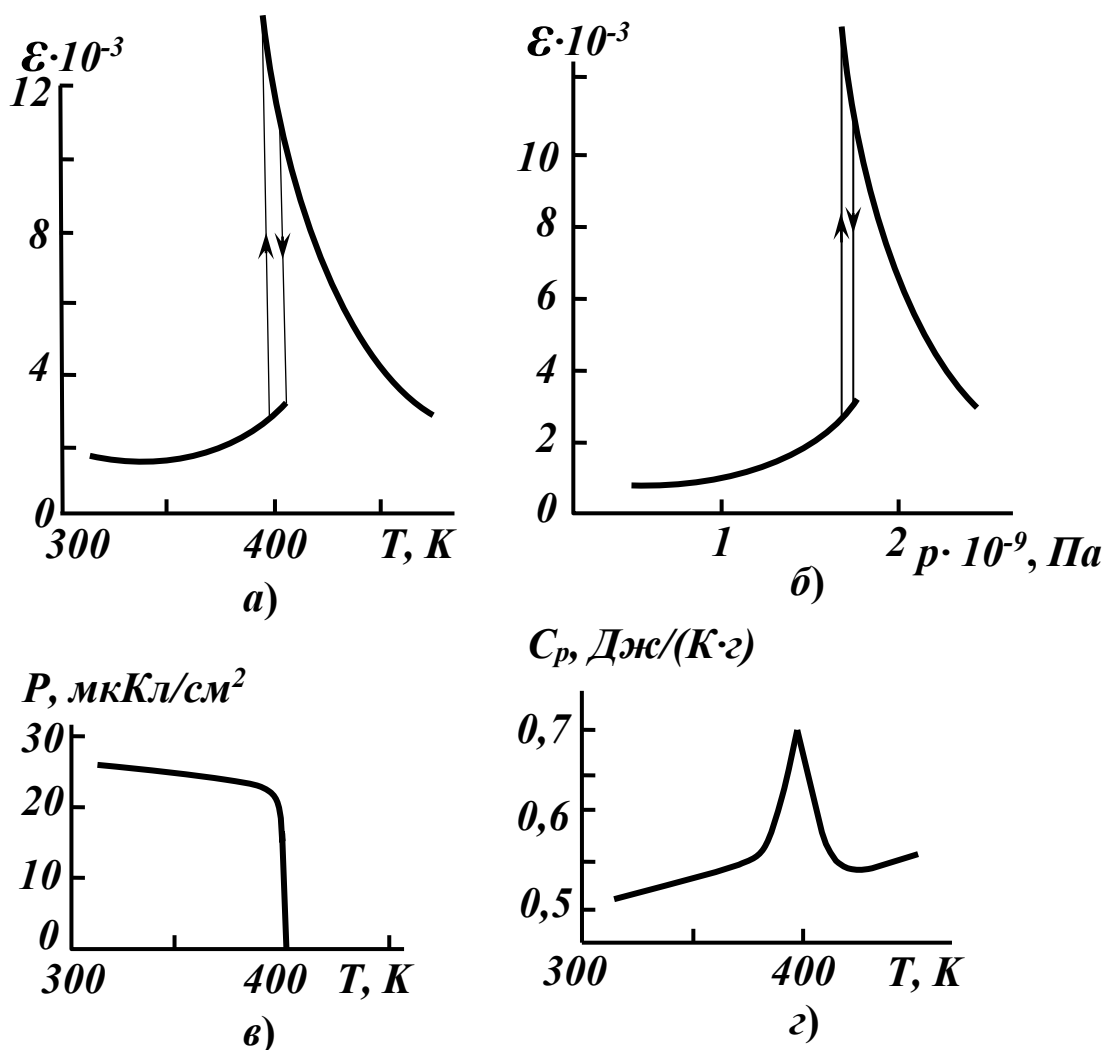


Рис.2.22. Основні характеристики титанату барію в околі ФПІ

Температурний максимум ε в чистому BaTiO_3 спостерігається при $T_K = 400 K$, а температура Кюрі - Вейса на 12 K нижче ($\theta = 388$

К). Отже $T_K > \theta$. Постійна Кюрі-Вейса – $C = 1,2 \cdot 10^5$ К, а величина $\varepsilon_{max} = 10^5$. Максимум ε і перехід в неполярну фазу можуть бути досягнуті не тільки при нагріванні, але й при підвищенні тиску (див. рис. рис.2.22,б). Така ситуація узгоджується з термодинамічною теорією, але до цих пір тиск передбачався незмінним. Спонтанна поляризована в $BaTiO_3$ при ФП1 проявляється стрибком. Стрибком знижується при $T=T_K$ і діелектрична проникність ε .

Отже, для сегнетоелектриків характерні залежності діелектричної проникності від температури з різко вираженим максимумом, який спостерігається поблизу **точки** переходу (точки **Кюрі** T_K). Сегнетоелектрики характеризуються незвичайно високими значеннями діелектричної проникності (до 10^3 - 10^5), хоча деякі водорозчинні сегнетоелектрики мають $\varepsilon = 5$ -6. Характерні властивості сегнетоелектриків обумовлені наявністю у них доменної структури - взаємозв'язаних мікрообластей, в межах яких вектори поляризації структурних комірок мають однаковий напрям. Частотна залежність діелектричної проникності для найбільш вивченого сегнетоелектрика титанату барію $BaTiO_3$ представлена на рис. 2.23.

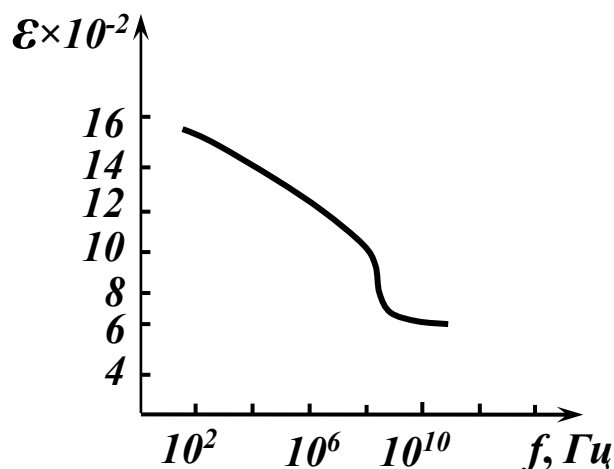


Рис.2.23. Частотна залежність діелектричної проникності $BaTiO_3$

Для сегнетоелектричних матеріалів характерна нелінійна зміна діелектричної проникності від напруженості електричного поля, тому вони відносяться до нелінійних діелектриків.

На основі сегнетоелектриків виготовляються п'єзоелементи, елементи пам'яті ЕОМ, прилади для управління лазерним випромінюванням видимого і ближнього інфрачервоного діапазонів спектру і ряд інших приладів. В цілому сегнетоелектрики утворюють класи матеріалів, що володіють електрооптичним ефектом і оптично нелінійними властивостями. Різка зміна електропровідності поблизу фазового переходу в деяких сегнетоелектриках використовується для контролю і вимірювання температур.

2.1.16. АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ

По своїй структурі і хімічному складу антисегнетоелектрики близькі до сегнетоелектриків. Проте, в антисегнетоелектриках диполі шикуються антипаралельно (спонтанна поляризація компенсується в межах одного елементарного осередку – надструктури) і, не дивлячись на впорядкування структури, в кожній із співграток, де в межах кожної із них вектори поляризації $P_{c1} = P_{c2} \neq 0$, сумарний вектор $P_c = 0$, тобто вони макроскопічно не проявляють властивостей, властивих нецентросиметричним структурам. Серед антисегнетоелектриків можна виділити оксиди із структурою перовскита (цирконат свинцю $PbZrO_3$, титанат свинцю $PbTiO_3$), а також кристали, що мають у своєму складі атоми водню, (наприклад, дігідрофосфат амонію $NH_4H_2PO_4$). У антисегнетоелектриках фазовий перехід (ближче до ФП1) з температурним максимумом ϵ не

обов'язково приводить до появи полярної фази. Стрибок ε в точці переходу може бути як великим (наприклад, цирконат свинцю, $PbZrO_3$), так і зовсім відсутнім (наприклад, магновольфрамат свинцю).

На рис.2.24 представлена характерна **температурна залежність діелектричної проникності** антисегнетоелектрика (на прикладі щільної кераміки цирконата свинцю $PbZrO_3$), отриманої гарячим пресуванням ($T = 800-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70-100\text{ МПа}$, $t = 30 - 60\text{ хв}$).

Видно, що в області фазового переходу криві $\varepsilon(T)$ при нагріванні і охолоджуванні розрізняються. Звертає на себе увагу їх аномальний хід. При нагріванні виникає гострий максимум в точці Кюрі $T_K = 223\text{ }^{\circ}\text{C}$, вище за яку відбувається зниження відповідно до закону Кюрі-Вейса, а нижче T_K крива нагріву-охолодження утворює температурний гістерезис. З іншого боку, при охолоджуванні на низькотемпературній стороні відносно T_K при температурі другого переходу ($\sim 200^{\circ}\text{C}$ – взагалі-то температура цього переходу розмита; залежить від складу і умов отримання) на кривій діелектричної проникності спостерігається платоподібна ділянка. У інтервалі температур $200 - 223^{\circ}\text{C}$ кераміка $PbZrO_3$ знаходиться в сегнетоелектричному стані (фазовий перехід антисегнетоелектрик-сегнетоелектрик).

Якщо спонтанна поляризація в антисегнетоелектрику компенсується лише частково, то такий матеріал називається **сегнетіелектриком** (по аналогії з ферімагнетиками, в яких частково компенсується спонтанна намагніченість). Це ніобат натрію $NaNbO_3$, WO_3 та інші ізоструктурні сполуки.

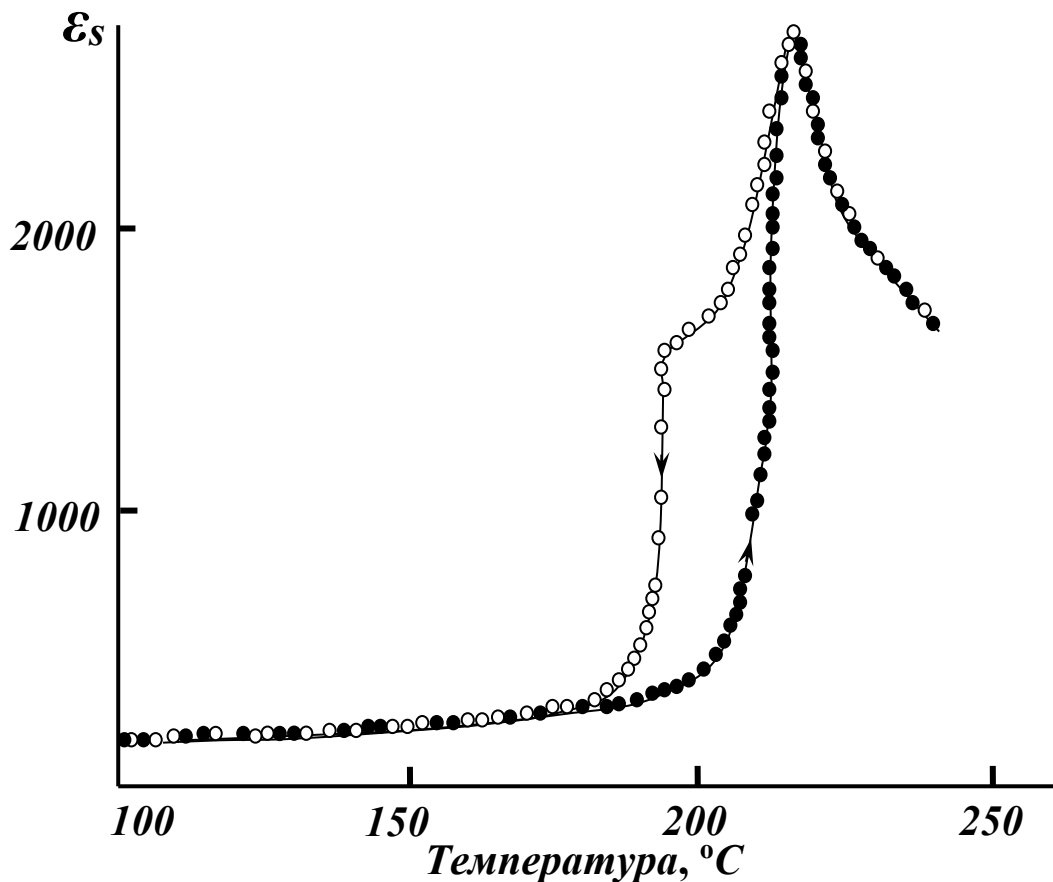


Рис. 2.24. Зміна діелектричної проникності кераміки $PbZrO_3$, отриманої гарячим пресуванням, при підвищенні і зниженні температури

2.1.17. СЕГНЕТОЕЛАСТИКИ

Це – це особливий клас кристалічних твердих тіл, в яких в результаті структурного фазового переходу в певному інтервалі температур, обмеженому з одного або двох боків точками Кюрі [з більш симетричної (параеластичної) в менш симетричну (сегнетоеластичну) фазу] спонтанно (мимоволі) виникає деформація кристалічної решітки щодо результатної, яка може бути розорієнтована прикладеною до кристала зовнішньою механічною напругою.

Розрізняють чисті сегнетоеластики – кристали, що володіють тільки сегнетоеластичними властивостями, але що не є сегнетоелектриками або феромагнетиками, і змішані (комбіновані) сегнетоеластики – кристали, що є одночасно сегнетоеластиками і сегнетоелектриками або сегнетоеластиками і феромагнетиками. До чистих сегнетоеластиків належать кристали ортофосфата свинцю $Pb_3(PO_4)_2$, тригідроселеніта калію $KH_3(SeO_3)_2$ та інші. До змішаних сегнетоеластиків належать кристали титанату барію $BaTiO_3$, молібдату гадолінію $Gd_2(MoO_4)_3$, дігідрофосфата калію KH_2PO_4 та інші. Як і сегнетоелектрики, сегнетоеластичні кристали можуть бути одноосними, в яких спонтанна деформація виникає тільки уздовж однієї з осей кристала, якщо це подовжня компонента деформації (x), або навколо однієї з осей кристала при сдвиговій компоненті деформації (тригідроселеніт калію, молібдат гадолінію), а також багатоосними (наприклад, ортофосфат свинцю, титанат барію).

Сегнетоеластичні фазові переходи характеризуються наступними загальними рисами, встановленими спочатку для феромагнітних і сегнетоелектричних фазових переходів:

- 1) є параметр переходу;
- 2) спотворення кристалічної решітки і зсуви (зміщення) атомів при фазовому переході малі в порівнянні з параметрами елементарної комірки, причому низькосиметричну структуру можна в принципі отримати малим спотворенням структури початкової високосиметричної фази;
- 3) у сегнетоеластичній фазі нижче за точку переходу виникають сегнетоеластичні домени (пружні двійники), ґратки яких

знаходяться в певній орієнтаційній відповідності одна до одної і з ґратками параеластичної фази;

4) нижче за точку Кюрі під дією відповідної зовнішньої механічної напруги сегнетоеластичні домени можуть перемикатися з одного орієнтаційного стану в інший, що приводить до нелінійної залежності x від прикладеної механічної напруги X . При циклічній зміні параметрів залежність $x(X)$ має вид насиченої петлі механічного гістерезису;

5) в околі сегнетоеластичного фазового переходу спостерігаються аномалії різних фізичних властивостей кристалу.

Типовим представником чистих сегнетоеластиків є ортофосфат свинцю $Pb_3(PO_4)_2$. У таких кристалах фазові переходи супроводжуються критичними змінами пружних постійних (особливо **змінюються** вони поблизу точки Кюрі). Нижче за температуру T_k сегнетоеластик розбивається на домени, в яких спонтанна поляризація має різний напрям. Механічне навантаження монодоменізує сегнетоеластик, тобто при цьому виникає спонтанно деформований (сегнетоеластичний) стан, подібно до того, як у феромагнетиках з'являється спонтанно намагнічений, а в сегнетоелектриках – спонтанно поляризований стан. При зміні знаку механічної напруги X [відповідає вектору напруженості електричного поля E , на залежності $P(E)$] знак спонтанної деформації x (відповідає вектору поляризованості P) також змінюється, рис.2.25. У сегнетоеластиках, на відміну від звичайних кристалів, де виконується закон Гука, механічна жорсткість невелика і деформація x різко наростає із зростанням механічної напруги X . Зняття механічної напруги на

відміну від звичайних кристалів не приводить в сегнетоеластиках до негайного відновлення недеформованого стану; у них якийсь час зберігається залишкова деформація, близька по величині до спонтанної деформації $\pm x_c$ (аналог спонтанної поляризованої P_c в сегнетоелектриках). Таким чином, сегнетоеластик якийсь час може знаходитися в двох спонтанно деформованих станах – в стані розтягування ($+x_c$) і в стані стиснення ($-x_c$). Проте, з часом (під дією зовнішніх і внутрішніх чинників) сегнетоеластичні домени розорієнтуються і загальна (макроскопічна) спонтанна деформація релаксує до середнього значення $x = 0$. Параметром порядку для сегнетоеластичного ФП (це може бути як ФП1, так і ФП2) є механічна деформація x . Тому в околиці такого переходу, в принципі, можуть бути відсутніми діелектричні і магнітні аномалії (наприклад, нескінченний стрибок ϵ).

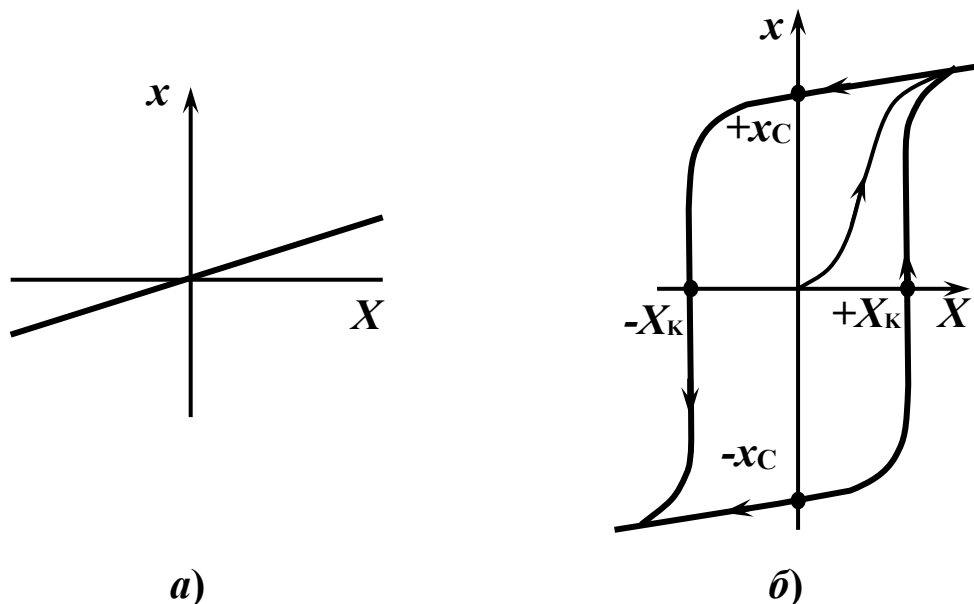


Рис. 2.25. Основні характеристики сегнетоеластиків: а – лінійна залежність $x(X)$ для звичайних кристалів; б – «механічний» гістерезис сегнетоеластиків

Проте, в початковій більш симетричній параелектричній фазі і в околиці ФП в деяких напрямках кристалу швидкість звуку різко падає (до 300 – 400 м/с, тоді як для звичайних кристалів вона складає на порядок більшу величину ≥ 4000 м/с). Після переходу в менш симетричну сегнетоеластичну фазу швидкість звуку знову підвищується, але залишається нижчою, ніж у звичайних кристалах.

2.1.17.1. Застосування сегнетоеластиків

Переважаюча більшість технічних застосувань сегнетоеластиків заснована на використанні перемикання орієнтаційних станів кристалу або управлінні його доменною структурою, зокрема управлінні положенням доменних меж. Для управління доменними структурами використовують або відповідним чином орієнтовану механічну напругу у разі чистого сегнетоеластика, або електричне поле для сегнетоеластиків-сегнетоелектриків.

Основні типи пристроїв на основі сегнетоеластиків можна розділити на три класи: оптичні, акустoeлектронні та електромеханічні.

Низька швидкість звуку свідчить про велику податливість пружних властивостей кристалу. Тому вони застосовуються в оптиці як дефлектори світла, що здійснюють просторове сканування світлового променя. Пружні хвилі, що порушуються п'єзоелектричним способом з частотою 30 - 300 МГц, утворюють в кристалі (сегнето- або параеластик) дифракційні ґратки, постійна яких залежить від частоти управляючого електричного поля. Змінюючи частоту поля, можна управляти кутом відхилення світлового променя.

Оптичні застосування сегнетоеластиків включають оптичні затвори і ключі, елементи логіки і пам'яті, пристрої відображення інформації, дефлектори і сканатори. Кристали при цьому повинні бути прозорими у видимому і ближньому ІЧ-діапазоні спектру.

Одним із застосувань сегнетоеластиків в оптиці є використання низької швидкості звуку в них, що свідчить про велику податливість пружних властивостей кристалу, в якості дефлекторів світла, що здійснюють просторове сканування світлового променя. Пружні хвилі, що порушуються п'єзоелектричним способом з частотою 30 – 300 МГц, утворюють в кристалі (сегнето- або параеластіку) дифракційні ґратки, постійна яких залежить від частоти управляючого електричного поля. Змінюючи частоту поля, можна управляти кутом відхилення світлового променя.

Оптичні застосування головним чином базуються на використанні двох оптичних ефектів, характерних для сегнетоеластиків. Перший полягає в тому, що оптичні індикатрисы в сусідніх доменах обов'язково розорієнтовані. Це означає, що перемикання кристала з одного орієнтаційного стану в інший приводить до зміни відповідних оптичних властивостей. Другий з оптичних ефектів використовує оптичну активність кристалів, тобто здатність кристалу повертати на деякий кут площину поляризації світла, і заснований на особливій властивості доменних меж: при розповсюдженні поляризованого світла уздовж доменної межі не відбувається обертання площини поляризації світла.

Перший ефект використовується, наприклад, в приладах, що працюють за принципом оптичного затвора. Тут пластинка сегнетоеластика-сегнетоелектрика $Gd_2(MoO_4)_3$ з напиленими на його грані прозорими електродами розташована між схрещеними

поляроїдами (поляризатором і аналізатором), тому світло через оптичний затвор не проходить. При перемиканні початкового напрямку поляризації на 180° , яке здійснюється зміною полярності управляючої електричної напруги $U_{упр} = 200 \text{ В}$, відбувається поворот оптичної індикатрисы на кут 90° в площині, перпендикулярній вектору поляризації, що приводить до великої зміни двопроменезаломлення для світла, яке розповсюджується уздовж полярної осі, і до максимального проходження світла через аналізатор. У цьому пристрої зсув по фазі на чверть довжини хвилі, що здійснюється за допомогою електричного поля, досягається з кристалом завтовшки $0,15 \text{ мм}$ при довжині хвилі світла 500 нм , а двопроменезаломлення для початкового стану поляризації компенсується четвертьхвильовою пластинкою. Час перемикання з одного стану в інший складає 10^{-3} – 10^{-4} с . Важливою перевагою сегнетоеластичних оптичних затворів є висока завадостійкість до вібрацій і електромагнітних полів.

Оптичні властивості доменної стінки, що відрізняються від властивостей кристалу, використовуються в приладах, що отримали назву сканаторів. У електрично керованому сканаторі світло, пройшовши через поляризатор, потрапляє на пластину сегнетоеластика-сегнетоелектрика, що містить два домени, розділені плоскою доменною стінкою. Після проходження через суміжні домени світло змінить площину поляризації на 90° , унаслідок чого буде затримане аналізатором, встановленим паралельно поляризатору. В той же час світло, що пройшло через доменну стінку, не змінює положення площини поляризації, тому не затримується аналізатором і потрапляє на лінзу. Збірна лінза дозволяє отримати на екрані зображення доменної стінки у вигляді світлої лінії на темному фоні. Управляючою напругою, що прикладена до електродів

сегнетоеластичної пластини, можна змінювати положення доменної стінки, переміщаючи її від одного краю кристалу до іншого. При цьому переміщатиметься по екрану зображення рухомої доменної стінки.

Серед відомих застосувань сегнетоеластиків в електромеханічних перетворювачах, зокрема в якості стрикторів, позиціонерів, п'єзотрансформаторів тощо, останніми роками з'явився напрям, пов'язаний із створенням на основі сегнетоеластиків чутливих елементів датчиків тиску, деформацій, зусиль, прискорень. До інших нових застосувань можна віднести аналогову пам'ять, керовані лінії затримки, пристрої цифрової техніки тощо.

2.1.18. ЕЛЕКТРОСТРИКЦІЯ

Це – механічна деформація вільних твердих, рідких і газоподібних діелектриків в електричному полі, обумовлена їх поляризацією, що пропорційна квадрату напруженості електричного поля. Квадратична залежність деформації від напруженості поля E означає, зокрема, що знак деформації (тобто розширюється або стискається речовина в електричному полі) не залежить від напрямку поля. Отже, залежність $\chi(E)$ є парною функцією прикладеного електричного поля E , рис. 2.26. Електрострикція відноситься до електромеханічних ефектів. У змінному електричному полі в результаті електрострикції механічні коливання відбуваються з частотою удвічі більшою, ніж частота поля. У твердих тілах електрострикція виражається квадратичною формулою:

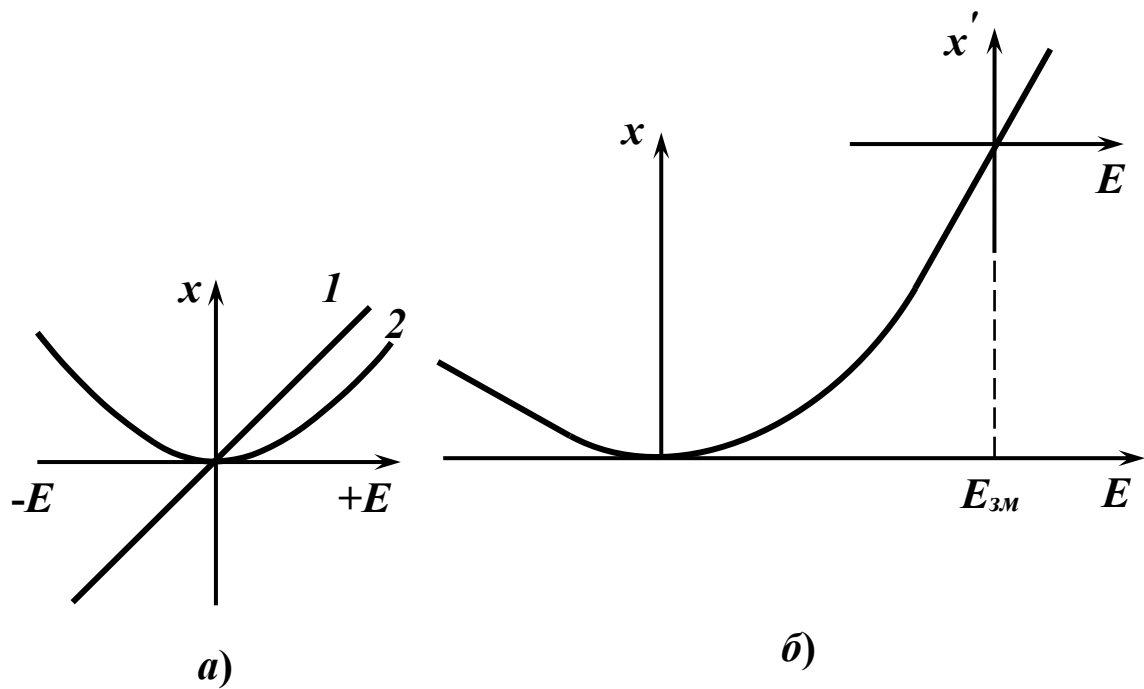


Рис. 2.26. Залежність деформацій від напруженості електричного поля: а – традиційне порівняння п'єзоефекту (1) та електрострикції (2); п'єзоефект – частковий випадок електрострикції в сильному електричному полі $E_{зм}$

$$u_{lm} = (E) = \sum_i \sum_j q_{ijlm} E_i E_j \quad (2.36)$$

де u_{lm} – компонента тензора деформації; E_i і E_j – складові напруженості електричного поля; q_{ijlm} – коефіцієнти електрострикції (тензори четвертого рангу); всі індекси i, j, l, m приймають значення 1, 2, 3 або відповідно x, y, z .

У газах і рідинах електрострикцію описують наступним співвідношенням:

$$\frac{\Delta V}{V} = A E^2,$$

де $\frac{\Delta V}{V}$ – відносна об'ємна деформація; A – стала електрострикції.

Електрострикція обумовлена поляризацією діелектриків в електричному полі, тобто – це зсув під дією електричного поля

атомів, що несуть на собі електричні заряди (іони, електричні диполі), або зміна орієнтації диполів.

Ефект електрострикції проявляється у всіх твердих діелектриках незалежно від їх структури і симетрії (як центро-, так і нецентросиметричних кристалах), на відміну від п'єзоефекту, який спостерігається тільки у середовищах, що не мають центру симетрії. З іншого боку, створення механічної напруги в речовинах, що володіють електрострикцією, але що не є п'єзоелектриками, не супроводжується виникненням електричної поляризації і відповідно електричного поля: у середовищах, що володіють центром симетрії, однорідна деформація, що виникає під дією механічної напруги, викликає однорідну зміну відстаней між зарядами атомів і, отже, не приводить до появи електричного моменту, тобто поляризації. Отже, в центросиметричних кристалах електрострикція не має зворотного ефекту, оскільки через наявність центру симетрії відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зсувом негативних і позитивних зарядів.

Тому, в принципі, електрострикцію можна використовувати для збудження звуку (з подвоєною по відношенню до електричного поля частотою), але не для перетворення звукових коливань в електричні. Кількісно електрострикційна деформація звичайних твердих тіл менша, ніж п'єзоелектрична. Величини коефіцієнтів q , обумовлених електрострикційною деформацією в кристалах складає нехтовно малу величину. У діелектриках з великою електрострикцією відносна деформація може досягати величини $\Delta l/l_0 \sim 10^{-3}$. Це використовується в системах оптичного зв'язку, зокрема при розробці орбітальних телескопів з великою апертурою.

Електрострикція спостерігається в рідинах і газах, що мають дипольні моменти. Серед рідин найбільшу електрострикцію також мають дипольні, хоча, в принципі, залежність густини речовини від електричного поля має місце в будь-якій діелектричній рідині. Згідно термодинамічної теорії, в ізотропній речовині

$$A = \frac{\beta}{g\pi} \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right),$$

де β – стисливість, ρ – густина, ε – діелектрична проникність середовища.

Наявність вільних носіїв заряду (електронів і іонів) не виключає електрострикцію, яка спостерігається не тільки у чистих діелектриках, але й у іонізованих газах, електролітах і напівпровідниках. Проте, унаслідок екранування вільними носіями зарядами, поле, що діє на пов'язані з атомами заряди, виявляється зменшеним. У сильно провідних середовищах, наприклад, в металах, електричне поле дорівнює нулю і, отже, ефект електрострикції відсутній.

Особливу роль відіграє електрострикція у сегнетоелектриків, де аномально великий п'єзоефект обумовлений так званою лінеаризованою електрострикцією, яка має місце завдяки наявності в сегнетоелектриках постійної, не залежної від зовнішнього поля, спонтанної поляризації P_c і, отже, великого спонтанного внутрішнього електричного поля E_c , пропорційного P_c . При дії змінного зовнішнього поля з амплітудою $E \ll E_c$ основну роль у виразі для ефекту електрострикції набуває компонента з частотою змінного поля і амплітудою $\sim E_c \cdot E$, тобто напруженість поля E_c входить як один із співмножників у вираз (2.36), тим самим

лінеаризуючи і підсилюючи деформацію, що виникає в результаті прикладання зовнішнього електричного поля. Ефект широко застосовується в електрострикційних перетворювачах.

Переваги електрострикційних перетворювачів полягають у високій чутливості, рівномірній частотній характеристиці і низькому рівні власного шуму, а також в малій температурній залежності властивостей (чутливості, резонансної частоти, електричного імпедансу тощо). Їх недоліки - порівняльна складність конструкції і необхідність застосування каскадів, що погоджують, в безпосередній близькості від капсуля мікрофону: мала електроємність конденсатора (декілька десятків пікофарад) і великий опір навантаження виключають можливість приєднання електрострикційного перетворювача до підсилювального пристрою кабелем навіть малої довжини, оскільки в цьому випадку чутливість різко падає в результаті того, що ємність мікрофону шунтується ємністю кабелю. Як погоджуючі пристрої використовуються або катодні повторювачі на мініатюрних електронних лампах, або каскади, виконані на польових транзисторах.

Для збільшення чутливості електрострикційних перетворювачів на нерухомому електроді роблять канавки або виїмки і підвищують поляризуючу напругу U_0 , проте величина U_0 обмежена небезпекою електричного пробоя між обкладками конденсатора і можливістю залипання мембрани в результаті її прогинання через дію електричних сил. Зазвичай U_0 не перевищує 250 В.

Електрострикційні перетворювачі можуть працювати і без поляризуючої напруги. Це досягається застосуванням в пристроях матеріалів, що несуть на собі постійний електричний заряд

(електрети). Електретна полімерна плівка поміщається в зазорі між електродами. Властивості полімерних електретів дозволяють забезпечити стабільну роботу мікрофонів протягом десятків років при заряді, відповідному напрузі 150 В.

У діапазоні звукових частот чутливість електрострикційних перетворювачів коливається в межах 5-50 мВ/Па. При динамічному діапазоні 10–150 дБ. У більш високочастотних електрострикційних перетворювачів (відомі мініатюрні електрострикційні перетворювачі з лінійною характеристикою аж до 100-140 кГц) чутливість понижена до 0,5– 3 мВ/Па, зате вони можуть працювати в полях із звуковим тиском до 174 –184 дБ.

Різновидом електрострикційних перетворювачів є акустичні зонди, призначені для вимірювань в малих об'ємах і труднодоступних місцях. Для цього служать трубчасті звукопроводи. Такі зонди можуть виконуватися як звичайні конденсаторні мікрофони, що забезпечені трубчастими насадками різної довжини і діаметру, або мати «нескінченну» довгу лінію, що забезпечує режим біжучої хвилі в приймальній трубці з метою усунення в ній небажаних резонансів.

Електрострикційні перетворювачі призначені для вимірювання коливань поверхонь твердих тіл, влаштовані, в принципі, аналогічно електрострикційним перетворювачам для повітряного середовища, тільки рухомим електродом служить сама поверхня тіла, що коливається, амплітуду коливань якої необхідно виміряти. У таких електрострикційних перетворювачах частіше застосовується спосіб вимірювання амплітуди коливань, заснований на частотній модуляції. Детектуючи отриманий високочастотний сигнал, можна визначити частоту і амплітуду коливань вібруючої поверхні.

2.1.19. П'ЄЗОЭЛЕКТРИКИ

П'єзоелектрики – це тверді, анізотропні, кристалічні речовини, що поляризуються під дією механічної напруги. П'єзоелектрики – найбільш обширний клас активних діелектриків, що включає піро- і сегнетоелектрики. У загальному випадку в електричному полі в діелектрику виникають різні електромеханічні ефекти: вільний кристал деформується, а в затиснутому виникає пружна напруга. Фізичною причиною електромеханічних ефектів є **мікроскопічні зсуви електричних зарядів** в прикладеному електричному полі.

У діелектриках з **нецентросиметричною структурою** спостерігається непарний (а в слабких полях лінійний) електромеханічний ефект, рис.2.26. Причиною його є сильні внутрішні поля, обумовлені в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією іонів і молекул. Крім того, лінійний електромеханічний ефект завжди має зворотний йому ефект: у тих діелектриках, де він має місце, механічна напруга викликає електричну поляризацію і навпаки.

Прямим п'єзоефектом називають електричну поляризацію нецентросиметричних діелектриків під дією механічної напруги; **зворотним п'єзоефектом** – деформацію такого діелектрика в електричному полі. Отже, за рахунок прямого п'єзоефекту механічні коливання перетворюються на електричні, при зворотному – навпаки.

Обидва ефекти лінійні. Як вже наголошувалося вище з 32 класів кристалів 20 є нецентросиметричними і можуть бути п'єзоелектриками.

У разі прямого п'єзоефекту електричний момент (поляризованість) виникає за рахунок зсуву зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. Прямий п'єзоефект анізотропний (може бути поздовжнім і поперечним), тобто по-різному відбувається у різних напрямках.

П'єзоефект спостерігається тільки в кристалах, що відповідають певним вимогам симетрії: він можливий виключно в кристалах, що не мають центру симетрії. Характерним і практично дуже важливим п'єзоелектриком є кварц – $\alpha\text{-SiO}_2$ (α -кварц). Гексагональна елементарна комірка SiO_2 містить позитивні і негативні іони, що чергуються. Механізм прямого п'єзоефекту в нецентросиметричному кристалі можна прослідкувати на простій моделі, рис. 2.27. У ній використано «структурний мотив» кварцу SiO_2 – першого з п'єзоелектриків, відкритого подружжям Кюрі в 1880 р. В умовно зображеній гексагональній комірці кварцу позитивні іони представляють кремній, а негативні - кисень.

Вихідна комірка (див. рис.2.27,а) електронеутральна і нецентросиметрична. Після механічного розтягування (Δa – абсолютна зміна параметра елементарної комірки a) в горизонтальному напрямі (див. рис.2.27,б) в такій комірці індукується електричне поле. При цьому виникає електричний дипольний момент $P=e(\Delta a/a)$ певного напрямку (у нашому випадку напрям вектора P – справа наліво). При стисненні кристала напрям електричного поля змінюється на протилежний (див. рис.2.27,в). Розтягування або стиснення призводить до того, що на двох протилежних гранях кристала виникають електричні заряди. Оскільки структура кристала по різних напрямках усередині нього різна, то й прикладання

механічної напруги по різних напрямках викликати різні значення поляризації.

Таким чином, п'єзоефект – анізотропне явище. Анізотропія п'єзоелектричних матеріалів є причиною того, що електромеханічні властивості є тензорними величинами. Крім того п'єзоефект по разному проявляється і у вертикальному (у нашому випадку він відсутній) і в горизонтальному напрямках: поперечний і подовжній п'єзоефекти. У загальному випадку

$$P = dX, \quad (2.37)$$

де d – п'єзоелектричний модуль [Кл/Н].

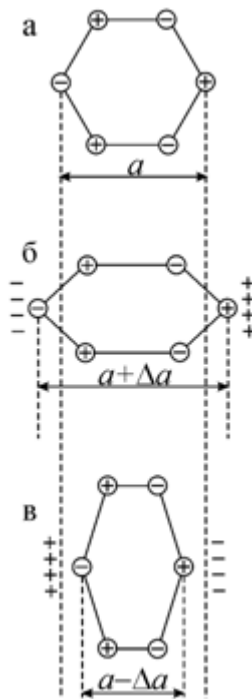


Рис. 2.27. Проекція гексагональної комірки кварцу SiO_2 : а – вихідна комірка; б - розтягування комірки у горизонтальному напрямку; в - стиснення комірки у горизонтальному напрямку

2.1.19.1. П'єзоелектричні прилади

У сучасній електроніці, радіотехніці, акустиці і автоматичі широко застосовуються різні п'єзоелектрики – монокристали, п'єзокераміка, композиційні матеріали, полімери тощо.

Залежно від області застосування п'єзоелектриків і від фізичних ефектів, що використовуються в пристроях, можна виділити наступні класи електромеханічних перетворювачів:

- ☐ перетворювачі механічних коливань середовища в електричні сигнали (приймачі звуку);
- ☐ перетворювачі електричних сигналів в пружні хвилі або механічні переміщення (випромінювачі);
- ☐ пристрої, які використовують **механічний резонанс**, що порушується в кристалах або поляризований кераміці електричним полем.

До першого типу пристроїв відносяться приймачі звуку і ультразвуку, адаптери, мікрофони, датчики деформацій, генератори електричної енергії тощо.

Перетворювачі електричних сигналів (випромінювачі звуку і ультразвуку, п'єзоелектричні двигуни, резонатори, фільтри, лінії затримки, пристрої згортки сигналів та інші) поділяються на пристрої, що використовують об'ємні і поверхневі акустичні хвилі (ПАХ).

П'єзоелектричні трансформатори

Від електромагнітних трансформаторів їх відрізняє шлях перетворення енергії: електрична - акустична - електрична, що приводить до істотного спрощення конструкції п'єзотрансформатора, в якому відсутні будь-які дроти або обмотки, рис.2.28.

П'єзоелектрична пластинка -трансформатор в простому випадку має дві пари електродів, що утворюють збудник і генератор. Використовуючи зворотний п'єзоефект, збудник створює в пластинці механічну деформацію, що охоплює у вигляді акустичної хвилі весь об'єм п'єзоелементу (п'єзотрансформатори працюють в режимі акустичного резонансу). У генераторній секції п'єзотрансформатора в результаті прямого п'єзоефекту виникає змінний сигнал, гальванічно розділений з вхідною напругою.

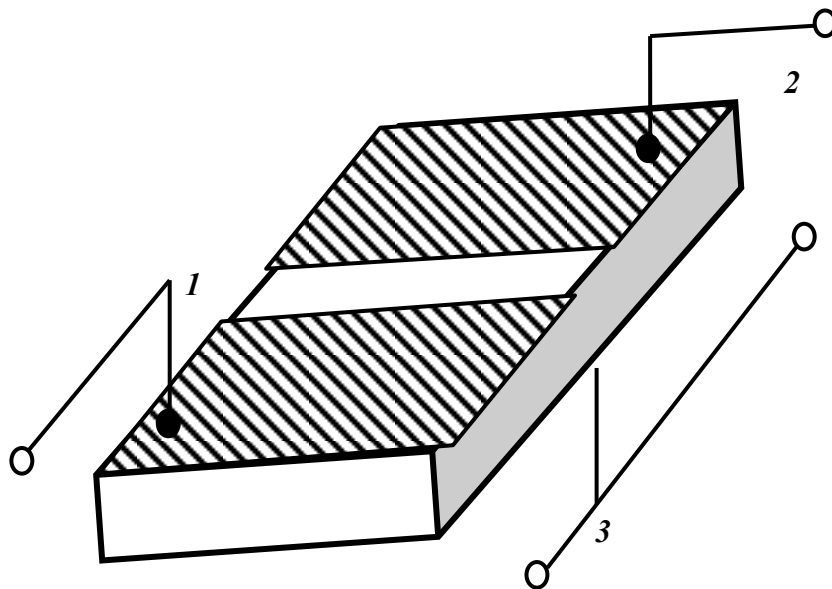


*Рис. 2.28. Найпростіший макет п'єзотрансформатора:
1, 3 – секція збуджувача, 2,3 – секція генератора*

Найбільш загальною характеристикою п'єзотрансформатора є п'єзоелектрична добротність, що визначає його коефіцієнт корисної дії

$$G_p = k_p^2 Q_m \quad (2.38)$$

і залежна від коефіцієнта електромеханічного зв'язку (k_p) і механічної добротності конкретного п'єзоелектричного матеріалу (Q_m) на використовуваному виді коливань.

Використання сучасних п'єзоелектричних матеріалів дозволяє отримати коефіцієнти трансформації по напрузі більше 1000, що забезпечує напругу на виході до 10 кВ при зміні вхідної напруги в межах одиниць вольт.

Класифікація п'єзотрансформаторів по частотах:

- низькочастотні на резонансну частоту $f_p < 10$ кГц (працюють в основному на коливаннях вигину);
- середньочастотні – на діапазон $f_p = 10 - 500$ кГц (працюють в основному на поздовжніх акустичних коливаннях основної або вищих мод);
- високочастотні – на $f_p > 500$ кГц (працюють на вищих модах поздовжніх акустичних коливань).

Класифікація п'єзотрансформаторів по потужності, що передається в навантаження: малопотужні (до 1 Вт) з масою одношарових п'єзоелементів менше 1 Г, середньої потужності (1 – 50 Вт), великої потужності (більше 50 Вт), що представляють собою складні багатокасетні п'єзотрансформатори.

П'єзоелектричні приймачі

Основними матеріалами для приймачів є монокристали кварцу, сегнетової солі, сульфохідида сурьми, ніобата літію, п'єзокераміки типу ЦТС – цирконат-титанат свинцю (Ц-цирконій, Т- титан, С-свинець). Монокристали сегнетової солі, сульфохідида сурьми і деякі п'єзокераміки типу ЦТС, що характеризуються високим п'єзоефектом під дією всестороннього стиснення, представляють значний інтерес як гідрофони (приймачі гідрозвуку). Застосування високочутливих

п'єзоприймачів дозволило досягти значних успіхів у візуалізації ультразвукових полів. Прогрес в розробці п'єзоприймачів сприяв впровадженню в практику різних видів ультразвукової дефектоскопії (у медицині, промисловості тощо).

Одним з найбільш яскравих досягнень сучасною п'єзотехніки об'ємних акустичних хвиль є створення скануючого акустичного мікроскопу надвисокого дозволу (~ 10 нм) або растрового *скануючого тунельного мікроскопа*, винахідники якого, Бінніг і Рорер, з компанії IBM (США) були удостоєні Нобелівської премії в 1986 році (див. розділ 1.9.5.10). Основу п'єзoeлектричних маніпуляторів переміщення зонда в такого типу мікроскопах складає трубчастий п'єзoeлемент, що міняє геометричний лінійний розмір на долі нанометра при зміні напруги на ньому на одиниці вольт. На рис. 2.29 зображено такий п'єзoeлемент.



Рис. 2.29. Трубчастий п'єзoeлемент

З'єднання трьох трубок в один вузол дозволяє реалізувати прецизійні переміщення зонда мікроскопа в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Такий елемент отримав назву *тріпода* і є базовим елементом будь-яких зондових мікроскопів (рис. 2.30).

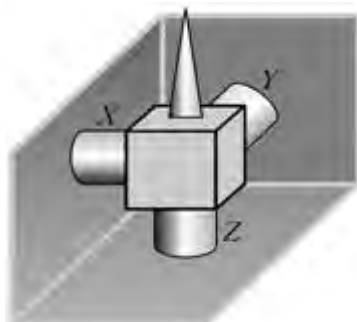


Рис.2.30. Скануючий елемент у вигляді тріпода, зібраний на трубчастих п'єзoeлементах

Існують і інші технологічні реалізації прецизійних переміщень зонда скануючого тунельного мікроскопа по трьом координатам з використанням п'єзоефекту. Одним з них є трубчастий п'єзосканер (рис. 2.31), що дозволяє реалізувати сканування в площині XYZ тільки на одному трубчастому п'єзоелементі, що має чотири секції на зовнішній оболонці циліндрової трубки.

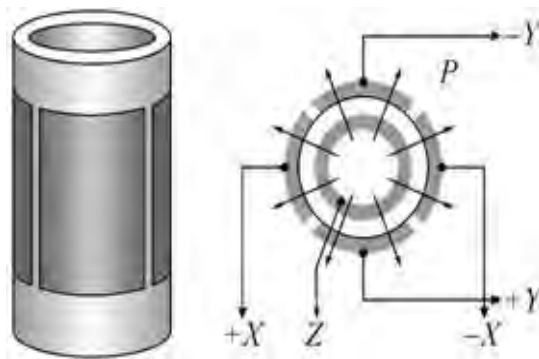


Рис. 2.31. Трубчастий п'єзосканер

Для позиціонування досліджуваного зразка в скануючих тунельних мікроскопах використовуються крокові п'єзодвигуни, які дозволяють наблизити досліджувані зразки до зонда і зафіксувати відстань «зонд-підкладка» на рівні, що забезпечує необхідний тунельний струм. На рис. 2.32. приведена схема такого п'єзодвигуна.

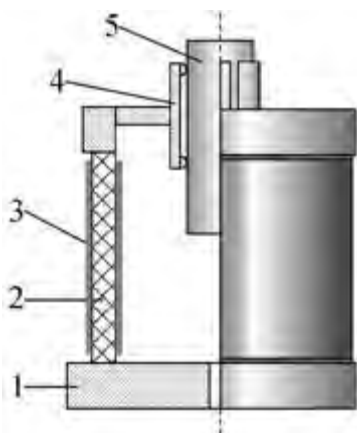


Рис. 2.32. Кроковий п'єзодвигун:

- 1 - основа;
- 2 - п'єзоелектрична трубка;
- 3 - електроди;
- 4 - розрізна пружина;
- 5 - циліндричний утримувач об'єкту.

П'єзореzonанс

П'єзореzonанс (акустичний резонанс, що збуджується електричним способом за рахунок п'єзоефекту) використовується для створення резонансних стабілізаторів і генераторів частоти, прецизійних вузькосмугових фільтрів, п'єзотрансформаторів струму і напруги, резонансних датчиків тиску, переміщення, вологості, температури, хімічного складу, а також п'єзоелектричних фільтрів. У різних п'єзоперетворювачах використовують **кристали кварцу, сульфату літію, сегнетової солі, ніобату та танталату літію**. Широко застосовується для виготовлення п'єзоперетворювачів п'єзоелектрична кераміка, що виготовляється в основному на основі твердих розчинів **цирконату-титанату свинцю**.

Основний матеріал для п'єзореzonаторів - природний кварц (гірський криштал). Широта його застосування обумовлена унікальним поєднанням чудових пружних властивостей і високої термостабільності (для деяких кристалографічних орієнтацій кристалу). В даний час кварц отримують штучним гідротермальним способом. Кварцові резонатори перекривають діапазон частот 10^3 – 10^8 Гц, тривала стабільність частоти до 10^{-8} . У них використовують різні види коливань починаючи від розтягування стиснення кварцових пластин по довжині і закінчуючи згинальними, крутильними, зсувними коливаннями.

2.1.20. ЕЛЕКТРЕТИ

Електрети - це діелектрики, що тривалий час після зняття зовнішньої збурюючої дії зберігають в об'ємі або на поверхні електричні заряди і що створюють в навколишньому просторі постійне електричне поле за рахунок попередньої електризації або поляризації. Електрети можуть бути отримані практично з будь-яких діелектриків.

Зазвичай діелектрик в рівноважному стані (за відсутності електричного поля) деполаризований. Проте в деяких випадках після зняття електричного поля поларизований стан діелектрика зберігається тривалий час – виникає залишкова поларизація (електретний стан).

Практично всі відомі органічні і неорганічні діелектрики можуть бути переведені в електретний стан. Стабільні електрети отримані з а) воску і смол (канаубський віск, бджолиний віск, парафін тощо), б) полімерів (поліметилметакрилат, полівінілхлорид, полікарбонат, політетрафторетилен тощо) г) неорганічних полікристалічних діелектриків (титанати лужноземельних металів, стеатит, фарфор та інші керамічні діелектрики), д) монокристалічних неорганічних діелектриків (наприклад, галогеніди лужних металів, корунд), е) стекол і є) сіталів та інших діелектриків.

На відміну від звичайних діелектриків, де електрична індукція і поларизація після зняття зовнішнього електричного поля швидко зникають, є такі діелектрики, в яких залишкова поларизація (або зарядження) може зберігатися тривалий час (багато місяців і навіть роки) і формує зовнішнє електричне поле. Такі матеріали називаються *електретами*. Електрети є електричним аналогом постійних магнітів,

тобто так само, як постійні магніти здатні довгий час створювати магнітне поле, зокрема, електрети можуть підтримувати протягом тривалого часу сильні постійні зовнішні електричні поля.

На відміну від сегнетоелектриків, поведінка яких в електричному полі по своєму характеру практично співпадає з поведінкою феромагнетиків в магнітному полі, електрет з «замороженою» поляризацією є термодинамічно нерівноважним об'єктом. Його стан нестійкий, а нагрівання веде до швидкого необоротного руйнування поляризації діелектрика. Нерівноважність - основна властивість електретного стану, які б не були конкретні механізми його отримання. Релаксація переходу в рівноважний (не поляризований, не заряджений) стан характерна для будь-якого електрета. Вона є не тільки відмінною ознакою електретів, але і причиною технічних труднощів, з якими стикаються виробники пристроїв, заснованих на електретному ефекті. Саме наявність релаксації є стимулом наполегливих пошуків матеріалів, з яких можна виготовити «довгоживучі», стабільні електрети, у яких цей процес протікає набагато повільніше.

Релаксація електретного стану супроводжується зменшенням величини надмірного заряду, накопиченого електретом, зменшенням поверхневого потенціалу, протіканням струму в об'ємі зразка і іншими явищами. Вона може відбуватися як при постійній температурі (ізотермічна релаксація), так і при підвищенні температури з часом по певному закону (термостимульована релаксація).

Релаксація прискорюється під впливом чинників навколишнього середовища іонізуючих випромінювань, атмосферної вологості, пороші, механічної напруги і деформацій тощо. Вона може протікати спонтанно, безконтрольно при зберіганні або експлуатації виробів, що

містять електрети, і використовуватися як інструмент наукових досліджень електретного ефекту. У останньому випадку ведеться реєстрація часової або температурної залежності заряду, потенціалу чи струму, що протікає в зразку в процесі релаксації. Експериментальні методики із застосуванням термостимульованої релаксації дозволяють отримати важливу інформацію про природу електретного стану в даному матеріалі, кінетичних і структурних переходах в діелектриках тощо.

Способи формування електретного стану різні. Основним чинником є сильне зовнішнє електричне поле. Окрім сильного зовнішнього електричного поля, дія якого приводить до значної залишкової поляризації, для отримання електретів застосовують додатково яку-небудь активізуючу дію. Стабільні електрети можна отримати, нагріваючи діелектрики до температури, меншої або рівної температурі плавлення, а потім охолоджуючи їх в сильному електричному полі (термоелектрети), опромінюючи в сильному електричному полі ультрафіолетовим або видимим світлом (фотоелектрети), радіоактивним опромінюванням (радіоелектрети), просто поміщаючи в сильне електричне поле (електроелектрети), в магнітне поле (магнетоелектрети), при охолодженні органічних розчинів в електричному полі (кріоелектрети), за допомогою механічної деформації полімерів (механоелектрети), шляхом тертя (трибоелектрети), поміщаючи діелектрик в поле коронного розряду (короноелектрети). Всі електрети мають стабільний поверхневий заряд $\sim 10^{-8}$ Кл/см².

Якщо речовина, молекули якої володіють постійними дипольними моментами, розплавити і помістити в сильне постійне електричне поле, то молекули частково орієнтуються по полю. При

оохолоджуванні розплаву до твердіння і виключення електричного поля в затверділій речовині розорієнтація молекул утруднена, і вони тривалий час зберігають певну орієнтацію. Електрет, виготовлений у такий спосіб, може залишатися в поляризованому стані протягом досить тривалого часу (від декількох діб до багатьох років). Перший такий електрет був виготовлений з воску японським фізиком Егугі ще в 1922 р.

Формування залишкової поляризації в електретах може відбуватися по двох основних механізмах, рис.2.33.

1. Унаслідок утворення гетерозарядів, знак яких протилежний полярності формуючих електродів (поляризація макродиполів).
2. В результаті захоплення діелектриком гомозарядів, що мають той же знак, що і заряд на електроді (впровадження в діелектрик зарядів з електродів в сильному постійному електричному полі – наприклад, шляхом опромінювання діелектрика електронним пучком).

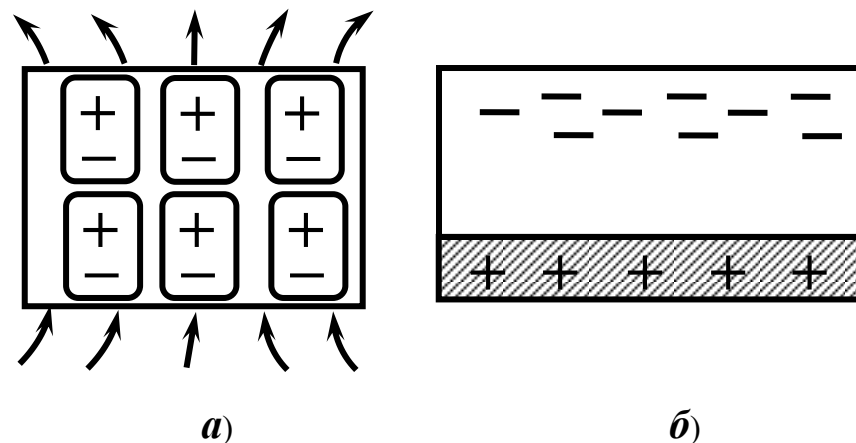


Рис. 2.33. Схема основних механізмів поляризації електретів: а - поляризація макродиполів; б - впровадження в діелектрик електричного заряду

Залишкова поляризація діелектрика може бути обумовлена також орієнтацією «квазідиполів» в кристалах (2 вакансії протилежного знаку, домішковий атом і вакансія та інші комбінації), міграцією носіїв заряду до електродів, а також інжекцією носіїв заряду з електродів або міжелектродних проміжків в діелектрик під час поляризації.

Електрети, у яких поверхнева густина зарядів σ на протилежних поверхнях однакова по абсолютній величині і протилежна за знаком, називаються **біполярними**. Електрети, у яких на протилежних поверхнях знаки σ однакові, називаються **моноелектретами**.

Відзначимо, що спочатку після виготовлення залишкова поляризація електретів метастабільна і різко деградує з часом, досягаючи через певний проміжок часу стабільного значення і знаку. Поляризація електрету з часом зменшується, що пов'язано з релаксаційними процесами, а також з переміщенням носіїв заряду у внутрішньому полі електрета, рис.2.34.

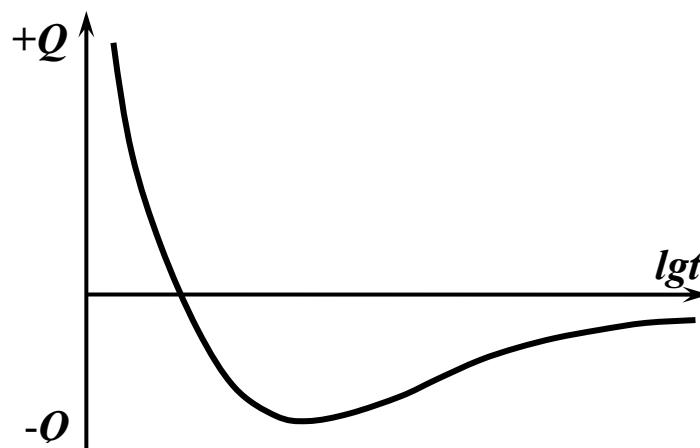


Рис. 2.34. Часова релаксація заряду на поверхні тільки що виготовленого електрету

Основні умови тривалого існування залишкової поляризації (електретного стану): а) великий питомий опір матеріалу ($\rho > 10^{11}$

Ом·м) і б) великі енергетичні бар'єри в ньому для релаксаторів і захоплених носіїв заряду. При $T=300$ К часова стабільність електрету з політетрафторетилену $\sim 10^2 - 10^4$ років.

Як ілюстрація розглянемо метод формування електричного заряду у **фотоелектретах** (діелектрик з високою фоточутливістю, але малою темною електропровідністю $\sigma < 10^{-14}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$). Формування електричного заряду в таких матеріалах залежить як від електричного поля, так і від освітленості (зміна електричного поля при освітленні поверхні діелектрика). На освітлених ділянках фоточутливого діелектрика носії заряду (наприклад, електрони) звільняються з пасток і потім дрейфують в електричному полі, розподіляючись в діелектрику відповідно до освітлених і затінених областей (осідаючи на пастках і утворюючи гомозаряд – «заморожені заряди»). В результаті після зняття збурень (електричного і оптичного) поблизу поверхні діелектрика-фотоелектрета залишається електричне зображення, яке можна або зчитати електронним променем, або «проявити» осадженням фарбувального порошку, частинки якого притягуються до заряджених областей фотоелектрета електростатичними силами. Фотоелектретний стан може бути ліквідовано («стерто») електричним полем або суцільним засвіченням фоточутливого діелектричного шару (у темноті фотоелектретний стан зберігається місяцями). Як матеріал для фотоелектретів використовують фоточутливі діелектрики з малою темною провідністю, зручні для виготовлення великих пластин: сульфіді і селеніди цинку і кадмію, селен, оксид цинку, а також полі- і монокристали антрацену, нафталіну, сірки тощо.

2.1.20.1. Технічне застосування електретів

Фотоелектрети широко використовуються в техніці ксерокопіювання (суха фотографія), в електрофотографії тощо.

Найчастіше в технічних цілях використовуються електрети, виготовлені у вигляді тонких неполярних фторполімерних плівок товщиною 10-25 мкм, які можуть бути з одного боку покриті тонким шаром металу, частіше за все алюмінію. Металевий шар наносять методом вакуумного розпилювання. Він служить одним з електродів пристрою, в якому використовується електрет, що електризується, як правило, в коронному розряді з боку вільної поверхні полімеру і має в діелектрику надмірні заряди одного знаку (моноелектрет). У напиленому металевому шарі індукується і зберігається заряд протилежного знаку.

Електрофоточутлива провідна пластина покривається тонким шаром фотоелектрета, заздалегідь зарядженого в темноті коронним розрядом. На пластину проектується зображення. Із-за високого електроопору заряд електрета зберігається досить довго. У освітлених місцях заряди релаксують, створюючи приховані електричні зображення, які потім за допомогою пігментних порошків переносяться на папір. Приведений принцип отримання зображення широко використовується в копіювальних пристроях і лазерних принтерах, рис. 2.35.

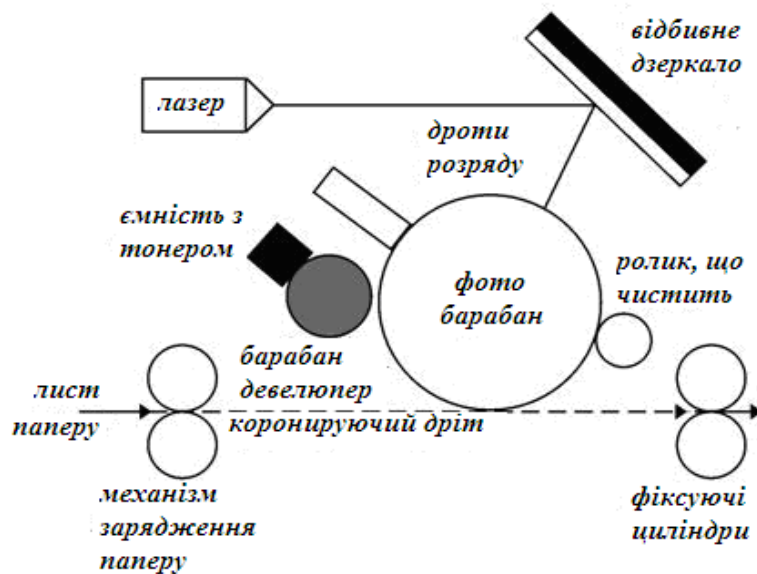


Рис. 2.35. Схема, що використовується в лазерних принтерах для реалізації технології електрофотографічного копіювання

Електрети широко застосовуються для створення конденсаторів з керованою ємністю, мікрофонів, датчиків тиску, сенсорних перемикачів, для запису сигналів і зображень, ксероксів і лазерних принтерів. На рис. 2.36 приведено зовнішній вигляд компактних мікрофонів, що використовують електрети як вхідного сенсора, а також копіювального апарату.



Рис. 2.36. Електретний мікрофон і копіювальний апарат

Електрети – це джерела постійного електричного поля. В цілому електрети широко застосовуються в телефонії і інших електромеханічних перетворювачах (електретні мікрофони і телефони, гідрофони, сенсорні перемикачі, вібродатчики, генератори слабких змінних сигналів), а також в сучасній техніці запису сигналів і зображень. Наприклад, електростатичний (або світловий) запис, при якому тонка полімерна плівка (електроелектрет) протягується між електродами, що записують сигнал за допомогою електричних розрядів або імпульсів світла (зчитування інформації проводиться ємнісним зондом). Вони можуть служити чутливими елементами в пристроях дозиметрії, електричної пам'яті, як фокусуючі пристрої, в барометрах, гігromетрах і газових фільтрах, п'єзодатчиках тощо.

2.1.21. ПІРОЕЛЕКТРИКИ

Ще одне явище, пов'язане з поляризацією діелектриків, *піроефект*. Це явище зміни поляризації в кристалі при його нагріванні або охолодженні. Воно спостерігається в кристалах, що мають полярну вісь. В той же час, як і для п'єзоелектричних кристалів, це означає відсутність центру симетрії, тому *піроелектрики* є одночасно і п'єзоелектриками. Приклад такого кристалу - турмалін.

Піроелектрики – кристалічні діелектрики з особливою полярною оссю (полярні кристали), що володіють спонтанною поляризацією, яка проявляється при нагріванні або охолодженні. Піроелектричний ефект полягає в прояві електричних зарядів на поверхні полярного діелектрика при зміні його температури. Проте при постійній температурі **спонтанна** поляризованість зазвичай компенсується електричними зарядами, що осідають на поверхні полярного

діелектрика. Підвищення або пониження температури приводить до зміни спонтанної поляризованості: наприклад, при зміні температури на 10 К на тонкій (~ 1 мм) пластині кристалу турмаліну виникає електрична напруга близько 1 кВ. Піроелектричні властивості кристалів історично були першими аномальними властивостями діелектриків, що спостерігалися. Перші згадка в літературі про це знайдені у Плінія Старшого (1 століття н.е.), а більш розгорнені – відносяться до 18 століття. Всі піроелектрики є і **п'єзоелектриками**, тобто в них виникає поляризація при механічному стисненні (або розтягуванні) в певних напрямках. Але не всі п'єзоелектрики є піроелектриками.

Зміна поляризації з температурою можлива тільки в таких діелектриках, в яких поляризація існує спонтанно. Якщо допустити випадок однакової орієнтації всіх диполів при температурі, рівній 0 К, що є повною ідеалізацією, то при підвищенні температури тепловий рух веде до часткового розупорядкування і зменшення поляризації (рис. 2.37). Це *первинний*, або «істинний», піроефект.

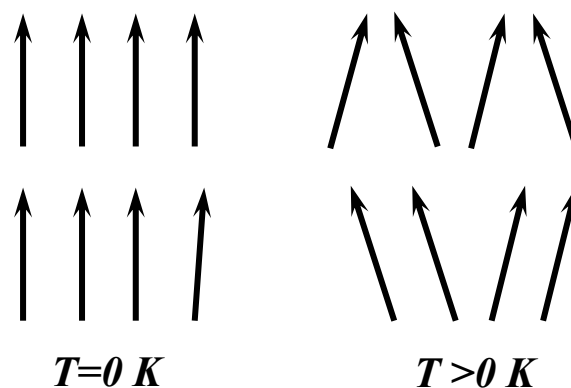


Рис.2.37. Розупорядкування диполів при підвищенні температури

На рис.2.38 розглянуто механізм піроефекту в полярному кристалі. При $T \sim 0$ К маємо максимальну поляризацію. У міру підвищення T спостерігається зменшення спонтанної поляризованості. Основне рівняння піроефекту

$$\Delta P = -p\Delta T, \quad (2.38)$$

де p – піроелектричний коефіцієнт, залежний від виду піроелектрика. Він негативний у випадку зменшення спонтанної поляризації кристала із зростанням температури.

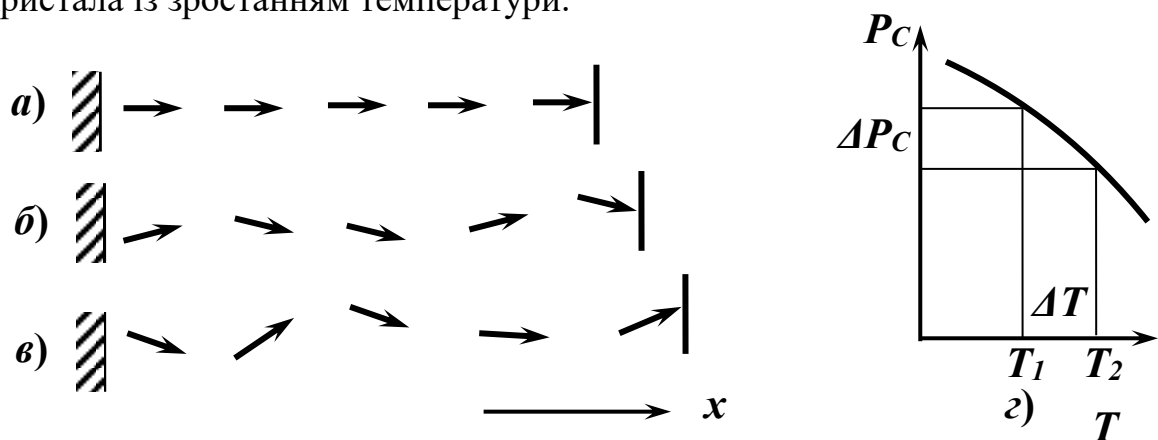


Рис. 2.38. Модельний механізм піроелектричного ефекту:
 а – $T = 0$ К; б – $T_1 > 0$ К; в – $T_2 > T_1$;
 з – зміна спонтанної поляризованості з ростом температури

Виходячи з термодинамічних міркувань поряд з піроефектом повинен існувати зворотний ефект, що полягає в зміні температури піроелектрика при прикладанні до нього електричного поля. Цей ефект називається **електрокалоричним** і його основне рівняння має вигляд

$$\Delta T = q\Delta E, \quad (2.39)$$

де q – коефіцієнт електрокалоричного ефекту. З рівняння (5.10) видно, що прикладання електричного поля до піроелектрику спричиняє за собою пониження його температури.

Піроелектричний і електрокалоричний ефекти можуть спостерігатися у 10 типів кристалів, що володіють особливими полярними напрямками. На відміну від сегнетоелектриків, у істинних або лінійних піроелектриків напрям спонтанної поляризованої **однаковий у всьому об'ємі кристалу** і не може бути змінений при зміні знаку зовнішнього впливаючого поля.

До піроелектриків (полярних діелектриків) відносяться.

Нелінійні нецентросиметричні кристали – всі сегнетоелектрики (проте останні необхідне монодоменізувати). Найважливіші піроелектрики-сегнетоелектрики: тригліцинсульфат і його монодоменізовані ізоморфи, ніобат і танталат літію, а також керамічні титанат свинцю і титанат-цирконат свинцю з різними добавками. Сегнетокераміка для забезпечення піроелектричних властивостей піддається температурній поляризації.

Лінійні нецентросиметричні піроелектрики. У них спонтанна поляризація направлена однаково по всьому об'єму кристалу і її напрям не може бути змінений зовнішнім електричним полем. На відміну від сегнетоелектриків в них $P_c(T)$ ніколи не досягає нуля. Це монокристали типу CdS (структура вюрцита), турмалін, сульфат літію та інші.

Третя група піроелектриків – полярні плівкові полімери (наприклад, полівінілідентофторид). Технологія отримання - розтягування плівок в 3 – 5 раз і подальша температурна поляризація ($E = 1 \text{ МВ/см}$, $T = 130^\circ\text{C}$). Не дивлячись на те, що пірокоефіцієнт полімерних плівок нижче, ніж в монокристалів, їх технічне застосування перспективне завдяки хорошим механічним властивостям (тонкі, еластичні, міцні плівки).

Піроелектричний ефект використовується для виявлення і вимірювання теплових потоків, а також для прямого перетворення теплової енергії в електричну. Електрокалоричний ефект може бути застосований для електрично керованого пониження температури в кріогенній техніці. Піроефект використовується для створення датчиків температури і ударних хвиль, приймачів променистої енергії, призначених, зокрема, для реєстрації ІЧ- і НВЧ-випромінювання. Значний піроефект мають деякі сегнетоелектричні кристали, до яких відносяться **ніобат барію-стронцію, тригліцинсульфат - ТГС, ніобат і танталат літію.**

Розглянемо застосування піроелектрика в якості піроелектричного приймача теплового і електромагнітного випромінювання. У них змінний тепловий (або іншого вигляду) потік змінює величину спонтанної поляризованості P_s , індукуючи змінну напругу. Піроприймачі мають високу чутливість, низький коефіцієнт шумів, широкий спектральний діапазон ($10^{10} - 10^{20}$ Гц), широкий діапазон реєстрованих потужностей ($10^{-9} - 10^9$ Вт), не потребують спеціального охолодження. Внаслідок електричної компенсації постійної внутрішньої поляризації піроприймачі реагують тільки на змінну частину потоку випромінювання (частота модуляції до 10^6 Гц). Піроприймачі застосовуються для реєстрації потоку частинок (нейтрони, протони, а також γ - і рентгенівських випромінювань), оптичного випромінювання, зокрема потужних лазерних імпульсів тривалістю $10^{-6} - 10^{-15}$ с.

Розглянемо інші види діелектричних матеріалів, що застосовуються в електронній техніці як в якості ізоляційних компонент, так і основної складової електропровідних речовин.

2.1.22. КЕРАМІКА

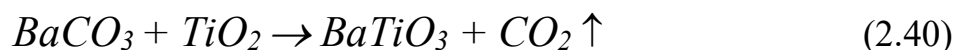
Кераміка (греч. *keramos* – глина) – у вузькому сенсі означає глину, що пройшла відпал. Проте сучасне використання цього терміну розширює його значення до включення всіх неорганічних неметалічних матеріалів. Історично перші керамічні вироби були жорсткими, пористими і крихкими. Вивчення кераміки приводить до розробки все нових і нових методів для вирішення даних проблем, приділяючи особливу увагу сильним сторонам матеріалів, а також і незвичайному їх використанню.

Кераміки - матеріали, що отримуються спіканням глин і їх сумішей з мінеральними добавками, а також спіканням оксидів металів і інших неорганічних сполук. Кераміка є багатофазною системою (тверде тіло), що складається з *кристалічної*, *склоподібної* і *газоподібної* (небажана) фаз. Це безладно, але щільно упаковані кристаліти, отримані шляхом спікання неорганічних солей з оксидами металів (або мінералів). *Кристалічна* фаза (у структурі кераміки одного вигляду може бути декілька кристалічних фаз) - основа, що визначає властивості (механічні, фізичні, електричні та інші) і клас кераміки. *Склоподібна* фаза присутня в кераміці у вигляді прошарків між кристалітами; вона впливає на електричні і механічні властивості кераміки, погіршуючи їх при перевищенні її вмісту понад 30%. Кількість склоподібної фази визначає, в основному, технологічні властивості кераміки – температуру спікання, ступінь пластичності. *Газова* фаза заповнює закриті пори і погіршує механічні і електричні властивості кераміки (особливо при підвищеній вологості). Як діелектрики широко використовують кераміку з титанату барію, окислу барію, стеатиту, форстерита, глинозему тощо.

Основними технологічними процесами приготування кераміки є 1) підготовка маси, 2) формування виробів, а також 3) сушка і випалення.

Розглянемо **технологію виробництва кераміки** на прикладі сегнетоелектрика $BaTiO_3$. Зазвичай її виготовляють при високій температурі (1300 – 1450 °C) шляхом спікання еквімолекулярної суміші карбонату барію ($BaCO_3$) і двоокису титану (TiO_2) протягом 1-2 годин. Карбонат барію і двоокис титану є білими порошками. Для досягнення високого ступеня гомогенності порошки змішують в кульових млинах точно в молекулярному співвідношенні $BaCO_3 : TiO_2 = 1:1$ (співвідношення мас 71,8:28,2), тобто при дотриманні стехіометричного співвідношення.

Порушення стехіометричного складу спричиняє за собою погіршення властивостей матеріалу. Твердофазний спосіб синтезу кераміки на основі титанату барію достатньо трудомісткий і вимагає підвищеної уваги до якості продукції на всіх етапах виробництва напівпровідникового титанату барію. Розрізняють сухе і мокре змішування. Перед синтезом тонко змільчені компоненти ретельно змішують, пресують в брикети. Планетарні млини дозволяють проводити змішування компонентів і подрібнення в одну стадію, значно прискорюючи процес підготовки суміші до синтезу. При цьому відбувається реакція наступного типу:



Після підготовки маси: очищення, подрібнення, тонкого помолу, ретельного перемішування вихідних компонентів і добавки зв'язки (вода, гліцерин, крохмальний клейстер) для поліпшення зчеплення проводять формування методом пресування, екструзії – витискування

через канал профілюючого інструменту, протяжки або литва. Залежно від способу формування кінцевих виробів з титанату барію використовують різні органічні зв'язки, які розкладаються під час відпалу. Зв'язуючі речовини – це, як правило, синтетичні смоли (епоксидні, кремнійорганічні тощо), що просочують масу, забезпечуючи монолітність кераміки.

Для полегшення процесів формування виробів, збільшення щільності і сил зчеплення в порошок при заповненні прес-форми до складу вихідної (початкової) маси вводять *пластифікатори* – густі маслоподібні синтетичні речовини, які знижують крихкість кераміки. При пресуванні масу рекомендується пластифікувати 3% розчином полівінілового спирту, при гарячому литві виготовляють шлікер, який містить 8–10 % зв'язки що складається з парафіну і олеїнової кислоти. Для екструзії кераміки використовується клеї. Температура випалення титанату барію синтезованої з технічних видів сировини складає 1320–1360 °С. Для отримання кераміки з напівпровідниковими властивостями – отримані вироби піддаються додатковому відпалу у вакуумі або у відновній атмосфері при температурі близько 1000 °С.

Після формовки проводять сушку, а потім випалення кераміки. **Випалення** – процес, в результаті якого брикет з порошку перетворюється на тверде тіло. Його проводять в основному в електричних пічках, що найкращим чином дозволяють автоматично регулювати температуру. Звичайний режим випалення включає досить швидке підвищення температури, витримку при максимальній температурі, що визначається складом шихти, і охолодження. Газова атмосфера в печі повинна бути окислювальною, щоб не відбувалося відновлення TiO_2 до напівпровідникового стану, що в подальшому знижує опір ізоляції. Якщо кераміка виглядає шершавою

і пористою - максимальна температура була низькою, якщо кераміка почала плавитися - максимальна температура була дуже високою. Лінійні розміри обпаленої кераміки на 15 – 30 % менші аналогічних розмірів, сформованої заготовки (цей процес називається *спіканням*).

Для підвищення механічної міцності, теплопровідності та нагрівостійкості, а також для зменшення об'ємної усадки виробів, що виготовляються, до складу підготовленої маси вводять порошкоподібні або волокнисті *наповнювачі*.

Для інтенсифікації процесів випалення і пониження температури спікання (вогнетривка цегла плавиться при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) в титанат барію часто вводять *добавки-мінералізатори*, в якості яких використовують окисли заліза, кобальту, марганцю, ванадію, церію, натрію та інших металів, а також алюмосилікати, в кількостях, які не погіршують механічних та електрофізичних властивостей кераміки.

Модифікуючі добавки вводять для управління електрофізичними властивостями кераміки. *Стабілізатори* вводять для підвищення стійкості до зовнішніх дій та температуростійкості.

По **фізичних властивостях** або вимогах, що пред'являються, кераміка, що використовується в електронному приладобудуванні, поділяється на **настановну** (використовується для виготовлення різних настановних деталей радіоелектронної апаратури, що несуть також механічні навантаження), **сегнетоелектричну**, **п'єзоелектричну**, **електроізоляційну**, **напівпровідну**, **магнітну** і **високотемпературну надпровідну**.

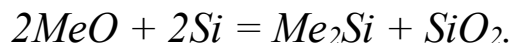
1. Особливу групу складає кераміка на основі тугоплавких безкисневих сполук: боріди, карбіди, силіциди, нітриди і сульфіди металів. Кераміки цього типу мають унікальні властивості.

1а. Карбіди — сполуки металів і неметалів з вуглецем. Карбіди – тугоплавкі тверді речовини, нерозчинні ні в одному з відомих розчинників. **Карбіди** мають високу твердість, зносостійкість, жаростійкість і тугоплавкість. Карбіди бора і кремнію (B_4C і SiC), титану, вольфраму, цирконію (TiC , WC , ZrC) володіють високою твердістю, жаростійкістю, хімічною інертністю. Карбіди застосовують у виробництві чавунів і сталей, різних сплавів, як абразивні і шліфуючі матеріали, як відновлювачі, розкислювачі, каталізатори тощо. WC і TiC входять до складу твердих сплавів, з яких готують ріжучий інструмент; карбід кальцію CaC_2 використовують для отримання ацетилену; з карбіду кремнію SiC (карборунд) готують шліфувальні круги та інші абразиви; карбід заліза FeC_3 (цементит) входить до складу чавунів і сталей.

1б. Нітриди сполуки азоту головним чином з металами (Na_3N , Mg_3N_2 , AlN , BN , TiN та інші), що утворюються при високих температурах. Нітриди володіють рядом важливих для сучасної техніки властивостей: висока термостійкість і хороші діелектричні властивості, теплопровідність, електрична провідність, висока хімічна стійкість проти дії кислот і лугів, вогнетривкість. Застосовують в різних сплавах.

1в. Боріди – сполуки бору з металами утворюються при високих температурах. Боріди характеризується підвищеною твердістю, зносостійкістю і корозійною стійкістю. **Боріди** володіють металевими властивостями, мають хороші термоємнісні властивості.

1г. Силіциди сполуки кремнію з металами; утворюються при високих температурах. Силіциди отримують синтезом з елементів або відновленням оксидів металів кремнієм:



У технічній фізиці і автоматиці використовується силіцид ванадію V_3Si як надпровідник, силіцид ренію $ReSi$ як напівпровідник. Багато силіцидів входять до складу жаростійких матеріалів, наприклад, силіцид молібдену $MoSi_2$. Велике практичне значення має ферросиліцій. **Силіциди** володіють напівпровідниковими властивостями, стійкі до дії кислот і лугів.

1д. Сульфіди (від лат. *sulphur* – *cipa*) – клас хімічних сполук, що є сполуками металів (а також ряду неметалів B Si P As) з сіркою (S). **Сульфіди** знайшли застосування в якості сухого вакуумностійкого змащувального матеріалу. Вони електропровідні, немагнітні, стійкі до дії радіації, води, інертних масел і кислот, окрім концентрованих HCl , HNO_3 і царської горілки.

2.1.22.1. Застосування кераміки

Керамічні матеріали нагрівостійкі, володіють високими електричними властивостями, механічно міцні, стабільні і надійні в експлуатації. Важлива їх перевага – можливість отримання наперед заданих електрофізичних параметрів і практично будь-якої механічної конфігурації. П'єзокераміка використовується для генерації потужного ультразвуку (зварка, перемішування рідин, кавітація для диспергування, промивки, коагуляції, очищення поверхонь) в гідроакустичних ультразвукових випромінювачах і приймачах; для генерації високої напруги (до сотень кВ) за допомогою удару тощо. У вимірювальній техніці п'єзокераміка застосовується в ультразвукових вимірниках товщини, швидкостей, напруги, тиску, рівня рідини і в інших областях. У п'єзокерамічних фільтрах використовують явище

резонансу (заміна LC-фільтрів). Широке застосування знайшла кераміка з високою діелектричною проникністю для виготовлення керамічних конденсаторів (дискових, трубчастих). Вони довговічні, хімічно стійкі, стабільні в порівнянні з паперовими, слюдяними і іншими конденсаторами.

Створені нові типи кераміки, яку можна використовувати в самих різних областях промисловості. Так, керамічну основу спресовують і спікають з металевою пудрою. В результаті виходить жаростійкий матеріал, названий керметом. Кермети використовують для виготовлення головних обтічників і теплоізоляційних покриттів космічних кораблів, деталей ракетних і реактивних двигунів, резисторів.

2.1.23. ПОЛІМЕРИ

Полімери - високомолекулярні сполуки, що мають велику молекулярну масу. Молекули полімерів, названі **макромолекулами**, складаються з великого числа структурних угруповань (**елементарних ланок**), що багато разів повторюються, сполучених в ланцюзі хімічними зв'язками. Вони широко використовуються в електротехніці. Для виготовлення ізоляції використовують велике число матеріалів, що відносяться до групи полімерів.

Полімери отримують з **мономерів** - речовин, кожна молекула яких здатна утворювати одну або декілька складних ланок. Оскільки полімери є суміші молекул з різною довжиною ланцюга, то під молекулярною масою полімеру розуміють її середнє статистичне значення. Молекулярна маса полімеру може досягати значення декількох мільйонів.

Ступінь полімеризації є важливою характеристикою полімерів - вона дорівнює числу елементарних ланок в молекулі і може досягати десятка тисяч. Полімери з низьким (проміжним) ступенем полімеризації називають **олігомерами**.

Полімеризацією називають реакцію утворення полімеру з молекул мономеру без виділення низькомолекулярних побічних продуктів, тобто без зміни її елементного складу. При цій реакції в мономері і елементарній ланці полімеру витримується однаковий елементний склад.

Поліконденсація – реакція утворення полімеру з мономерів з одночасним утворенням побічних низькомолекулярних продуктів реакції (води, спирту та інших). Елементний склад мономерної молекули відрізняється від елементного складу полімерної молекули. Реакція поліконденсації лежить в основі отримання найважливіших високополімерів, таких як фенолоформальдегідні, поліефірні смоли тощо. Терміном **смола** в промисловості іноді користуються разом з назвою **полімер**.

Полімери залежно від просторової структури макромолекул ділять на два типи - **лінійні** і **просторові**. У лінійних полімерах макромолекули складаються з послідовності ланок, що повторюються, з великим відношенням довжини молекули до її поперечного розміру. Макромолекули просторових полімерів зв'язані в загальну сітку.

Полімери поділяються на **природні полімери** (целюлоза, шелак, лігнін, латекс, протеїн) і **штучні полімери**. Отримують штучні полімери шляхом переробки природних. Натуральний каучук, целюлоза та інші природні полімери зіграли велику роль в сучасній техніці. У деяких областях, наприклад, в целюлозно-паперовій промисловості вони залишаються незамінними. Проте для

виробництва і споживання діелектричних матеріалів в даний час найбільше значення мають синтетичні полімери (полістирол, поліетилен, поліхлорвініл, поліформальдегід тощо).

2.1.24. ПЛАСТМАСИ

Пластичні маси (пластмаси, пластики) – група матеріалів, що складається повністю або частково з полімерів і що володіють на деякій стадії переробки пластичністю.

Пластичні маси отримують на основі високомолекулярних сполук - полімерів. Основні механічні характеристики пластмас такі ж, що й для металів.

Виробництво синтетичних пластмас засноване на реакціях полімеризації або поліконденсації низькомолекулярних вихідних речовин, що виділяються з вугілля, нафти або природного газу.

Властивості пластмас. Ці матеріали на основі, головним чином, зв'язуючої речовини з синтетичних полімерів або олігомерів (проміжна стадія між моно- і полімером), володіють стійкістю до агресивних середовищ, низькою щільністю ($900 - 1800 \text{ кг/м}^3$), високим питомим опором ($10^{10} - 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) і електричною міцністю (до 700 кВ/см), легко піддаються механічній обробці (можливість формування, пресування, заливки). При нагріванні (часто з попереднім розм'якшенням) вони розкладаються. Не чутливі до вологості, стійкі до дії сильних кислот і лугів. Відношення до органічних розчинників різне (залежно від хімічної природи полімеру). Фізіологічно майже нешкідливі. Властивості пластмас можна модифікувати методами сополімеризації або стереоспецифічної полімеризації, шляхом поєднання різних пластмас

однієї з іншою або з іншими матеріалами, такими як скляне волокно, текстильна тканина, введенням наповнювачів і фарбників, пластифікаторів, тепло- і світлостабілізаторів, радіаційним опромінюванням тощо, а також варіюванням сировини, наприклад, використанням відповідних поліолів і диізоціанатів при отриманні поліуретанів.

Залежно від характеру перетворень, що відбуваються з основним компонентом, – полімером або олігомером при обробці пластмаси розділяють на класи: **термопластмаси і реактопластмаси (або термопласти і реактопласти).**

Термопласти (термопластичні **пластмаси**) – полімерні матеріали, здатні під дією температури переходити з рідкого стану в твердий (при охолодженні) і навпаки (при нагріванні), тобто оборотно переходити при нагріванні у високоеластичний або в'язкотекучий стан. До них відносяться поліетилен, поліпропілен, полістирол і фторопласт-4 (неполярні пластмаси), а також органічне скло, поліаміди, поліуретани, полікарбонати та інші (полярні пластмаси).

Полімери-термопласти можуть мати лінійну або розгалужену будову, бути аморфними (полістирол поліметилметакрілат) або кристалічними (поліетилен, поліпропілен). На відміну від реактопластів для термопластів характерна відсутність тривимірної зшитої структури і перехід в текучий стан, що робить можливим термоформовку, литво і екструзію виробів з них.

Деякі лінійні полімери не є термопластами, оскільки температура розкладання у них нижча за температуру текучості (наприклад, целюлоза).

Переробка термопластів у виробі не супроводжується необоротною хімічною реакцією. Вони придатні до повторної обробки (формування).

Реактопласти (термореактивні пластмаси) — пластмаси, переробка яких у виробі супроводжується необоротною хімічною реакцією, що приводить до утворення неплавкого і нерозчинного матеріалу. **Термореактивні пластмаси** — при першому охолодженні переходять з рідкого стану в твердий, але при повторному нагріві не переходять з твердого стану в рідкий, тобто є термонеоборотними.

Найбільш поширені реактопласти на основі фенолоформальдегідних, поліфінних, епоксидних і карбамідних смол. Вони містять зазвичай великі кількості наповнювача — скловолокна, сажі, крейди тощо.

Окрім **наповнювачів** органічного або неорганічного походження (для поліпшення теплових і механічних властивостей, знижують усадку при пресуванні), до складу полімерів входять також **модифікатори**, **пластифікатори** (для пониження крихкості, підвищення еластичності, полегшення обробки і підвищення холодостійкості), **стабілізатори** (для підвищення стійкості до освітлення і нагрівання), **фарбники** (для додання пластмасі того або іншого рівномірного кольору), **інгібітори** (для запобігання напівфабрикатів від миттєвого отвердження). Нарешті, початкова композиція може містити **затверджувачі** (аміни) — для прискорення процесів їх твердіння або **каталізатори** (перекисні сполуки) — для прискорення хімічних реакцій.

Вибираючи склад і кількість компонентів пластмаси, можна створити виробі із заданими фізичними властивостями, що дозволяє

отримувати пластмаси з широким спектром механічних, теплових, електричних, магнітних і інших властивостей.

Шаруваті пластмаси (армовані пластики).

Це матеріали з шаруватою структурою. Вони складаються з шарів листового наповнювача (папір, бавовняна тканина чи скловолокно), що чергуються, та зв'язуючої речовини.

Різноманітність властивостей полімерів визначила їх широке застосування в електрорадіоприладобудуванні. Так, полімери, що містять як наповнювач зміцнюючі волокнисті матеріали (армовані пластики), використовуються як конструкційний і електроізоляційний матеріал в радіоелектронній апаратурі, що працює, в основному, на низьких частотах.

Серед армованих полімерів якнайкращими електроізоляційними властивостями (стабільними в умовах підвищених температур і вологостей) володіють **склотекстоліт** або склопластик, що є армованим склопластиком, який складається з декількох шарів безлугового скловолокна або склотканини, просочених епоксидно-фенолоформальдегідним або модифікованим зв'язуючим матеріалом. Склотекстоліт виготовляють декількох марок: типові СТ - на основі безлужних склотканин та фенолоформальдегідної смоли; СТЕФ – з використанням суміші епоксидної та кремнійорганічної смол; СТК – на основі кремнійорганічної зв'язки. Склотекстоліт випускають товщиною від 0,5 до 30 мм у листах 450-980 мм завширшки та 600–1480 мм завдовжки.

Текстоліт - армований пластик, що складається з декількох шарів бавовняної тканини, просоченої бакелітовою смолою.

Текстоліт виготовляють декількох марок: А, Б і Г – на основі бязі та міткалю, а також марки ВЧ (для високих частот) – на основі шифону. Текстоліт випускають товщиною від 0,5 до 50 мм і 0,5–8 мм (марки ВЧ) у листах 450–980 мм завширшки та 600–1480 мм завдовжки.

Гетінакс є шаруватим пресованим матеріалом, що складається з декількох шарів того або іншого виду паперу, просоченого термореактивною зв'язкою, наприклад, епоксидною або фенолоформальдегідною смолою, кремнійорганічними сполуками, феноловими, карбамідними або іншими термореактивними зв'язуючими. Він використовується як електроізоляційний матеріал для роботи на повітрі в умовах нормальної відносної вологості, а також в умовах підвищеної вологості 93% при температурі 40 °С. **Гетінакс** випускають товщиною від 0,2 до 50 мм марок I, II, III, IV, V – для експлуатації в електрообладнанні промислової частоти (50 Гц) та VI, VII, VIII – для експлуатації на високих частотах. Ширина листів 450-930 мм, довжина 700-1430 мм. Гетінакс легко піддається механічній обробці, застосовується при дещо підвищених температурах (до 105 °С).

Металево - і сажонаповнені пластмаси (**електропровідні пластмаси**) застосовуються як магнітні екрани, магнітні стрічки, з'єднувачі виводів друкарських плат, резисторів, конденсаторів тощо.

Пластмаси з магнітотвердим наповнювачем (**магнітопласти**) застосовуються для створення виробів із заданими магнітними властивостями.

Пористі пластмаси, закриті пори яких заповнені повітрям або газом (**пінопласти**), використовуються як електроізоляційний матеріал, а також для захисту приладів від механічних пошкоджень і теплових дій.

2.1.25. СМОЛИ

Смоли – збірна назва аморфних речовин, відносно твердих за нормальних умов і таких, що розм'якшуються або втрачають форму при нагріванні. Вони не розчинні у воді.

Розрізняють природні (продукти життєдіяльності деяких рослин) і синтетичні смоли.

Серед **природних смол** виділяють як складні за хімічним складом органічні речовини, що виділяються рослинами при нормальному фізіологічному обміні, так і відносно хімічно прості сполуки (смола ПВХ). Природні смоли застосовують в миловарінні, для проклеювання паперу, в медицині, парфюмерії.

Природні смоли (каніфоль, шелак, янтар та інші) - входять до складу лаків і компаундів. Використовуються як плівкоутворюючі, флюси і клеюючі речовини. Це отверділі на повітрі продукти виділення великої кількості рослин, що утворюється як нормальні або патологічні продукти. Смоли існують переважно у вигляді аморфних мас, при нагріванні сплавляються, горять полум'ям, що коптить, нерозчинні у воді, переважно легко розчинні в спирті, ефірі та інших розчинниках, не прогорають, обмилюються і представляють суміші різних безкольорових або барвистих, пахучих або таких, що не мають запаху, речовин.

По хімічному складу чисті смоли багаті вуглецем і воднем, бідні киснем, не включають азоту.

Синтетичні смоли - численна група полімерів, серед яких найбільш відомі похідні фенолу (фенолоформальдегідні смоли) і карбаміду. Їх кінцеві властивості залежать від технології виробництва і різних модифікуючих компонентів, що вводяться до їх складу.

Найбільш широкими областями застосування є меблева промисловість (плити ДВП) і виробництво різних пластмас. **Синтетичні смоли** (епоксидні, фенолоформальдегідні, алкідні, кремнійорганічні та інші) використовуються більш широко у промисловості.

Епоксидна смола – синтетична смола продукт поліконденсації епіхлоргідрину з фенолами. Епоксидні смоли стійкі до дії хлора кислотоміцно пристають до металів. Епоксидні смоли використовуються як основа клеїв (зокрема, авіаційних клеїв), електроізоляційних лаків і емалей, як зв'язуючий матеріал при виготовленні армованих пластиків, для виготовлення герметиків, компаундів, що мають високу адгезію до металу, скла, кераміки.

Адгезія – зчеплення дотичних поверхонь двох різнорідних рідких, або твердих тіл, обумовлене головним чином взаємодією між частинками (атомами, іонами або молекулами) або хімічним зв'язком. Зчеплення частинок речовини, що складають одну фазу, називається *когезією*.

Адгезія обумовлена міжмолекулярною взаємодією (ван-дер-ваальсовою, полярною, іноді – утворенням хімічних зв'язків або взаємною дифузією) в поверхневому шарі і характеризується питомою роботою, необхідною для розділення поверхонь. В деяких випадках адгезія може виявитися сильнішою, ніж когезія, тобто зчеплення усередині однорідного матеріалу. В таких випадках при прикладанні розриваючого зусилля відбувається когезійний розрив, тобто розрив в об'ємі менш міцного з дотичних матеріалів.

Адгезія істотно впливає на природу тертя дотичних поверхонь: так, при терті поверхонь з низькою адгезією тертя мінімальне. Як приклад можна привести політетрафторетілен (тефлон), який через

низьке значення адгезії у поєднанні з більшістю матеріалів володіє низьким коефіцієнтом тертя. Деякі речовини з шаруватою кристалічною решіткою (графіт дисульфід молібдену), що характеризуються одночасно низькими значеннями адгезії і когезії застосовуються як тверді мастила. Адгезія має місце в процесах склеювання, паяння, зварки, нанесення покриттів. Адгезія матриці і наповнювача композитів (композиційних матеріалів) є також одним з найважливіших чинників, що впливають на їх міцність.

Смоли відрізняються низькою усадкою і газовиділенням, високою хімічною, термічною і вологостійкістю, хорошими електроізоляційними властивостями.

2.1.26. ЛАКИ ТА КАНІФОЛІ

Лаками називають велику групу матеріалів, зазвичай полі- чи олігомерів, що є розчинами плівкоутворюючих речовин (смола або полімерів) в органічних розчинниках або воді. Нанесені тонким шаром на металеву, дерев'яну або іншу поверхню лаки після висихання утворюють тонку, міцну однорідну плівку [тверду прозору (безбарвну або кольорову) плівку], що добре зчіплюється з поверхнею.

Усі лаки за способом сушіння поділяються на дві групи: лаки холодного (повітряного) та лаки гарячого (пічного – температура сушіння від 100 °С і вище) сушіння. Останні мають більш високі електричні та механічні властивості.

До плівкоутворюючих речовин відносяться смоли (природні та синтетичні), рослинні висихаючі олії, ефіри, целюлози тощо. Як розчинники плівкоутворюючих речовин використовують легколеткі

рідини, тобто такі, що легко випаровуються: бензол, толуол, ксилол, спирти, ацетон, скипидар тощо.

До складу лаків входять **пластифікатори** – речовини, які надають лаковій плівці еластичність (касторове масло, жирні кислоти лляного масла тощо) і **сикативи** (рідкі або тверді речовини, що сприяють прискоренню висихання лаку).

У електронному приладобудуванні лаки застосовуються для захисту від шкідливого впливу вологи (водостійкі), атмосфери (атмосферостійкі), хімічно агресивних середовищ (хімостійкі), температури (термостійкі).

Лаки використовують для отримання прозорих покриттів, коли потрібно захистити і одночасно зберегти або особливо підкреслити структуру поверхні, що фарбується, головним чином цінних порід деревини. В цьому випадку лак наносять на підготовлену поверхню виробу. Лак як останній шар в системі багат шарового покриття надасть йому гарного зовнішнього вигляду і підвищить експлуатаційні властивості.

Асортимент лаків досить різноманітний. У побуті найчастіше застосовуються бітумні, масляні, алкідні, нітроцелюлозні та інші лаки.

Бітумні лаки отримують з бітумів спеціальних марок з додаванням різних смол, масел. При висиханні бітумні лаки утворюють чорну плівку, що володіє стійкістю до води і деяких хімічних реагентів. Проте антикорозійні властивості бітумної плівки в атмосферних умовах недостатньо високі. Найчастіше бітумні матеріали (лак БТ-577, фарби БТ-177 і БТ-184) застосовують для тимчасового захисту металу, оскільки вони значно дешевші за інші матеріали.

Масляні лаки отримують розчиненням природних або штучних смол у висихаючих рослинних маслах з додаванням сикативів і розчинників. З природних смол частіше застосовують каніфоль, шелак і янтар. Копали, даммару, сандарак, мастика, акароїд, що ввозяться з Індії і інших країн, використовують в основному для художнього і декоративного розпису. Природні смоли, окрім каніфолі і янтарю, є дефіцитними матеріалами і застосовуються обмежено. Їх замінюють синтетичними смолами (полімерами) – перхлорвінілом, алкідними, інден-кумароновими, фенолформальдегідними та іншими.

Як правило, масляні лаки утворюють тверді прозорі плівки жовтуватого кольору. Унаслідок низької атмосферостійкості покриттів масляні лаки використовуються для обробки виробів усередині приміщень, наприклад, для додання блиску зношеним покриттям дерев'яних полів.

Спиртні лаки і політури отримують розчиненням в спирті деяких природних смол - шелака, сандарака (концентрація лаку 30 – 45%, політури 15 – 25%). Ці матеріали дають покриття з хорошою механічною міцністю і адгезією до різних поверхонь, високим блиском. Покриття добре поліруються, але відрізняються низькою водостійкістю.

Масляні і спиртні лаки випускаються в незначних кількостях із-за дефіцитної і дорогої природної сировини. Застосовуються вони переважно для спеціальних цілей, наприклад, при виготовленні музичних інструментів.

Нафтополімерні лаки – нова група лаків, які істотно дешевші масляно-смоляних, але здатні замінити останні, перевершуючи їх по стійкості до дії миючих засобів і різних реагентів.

За своїм призначенням електроізоляційні лаки поділяються на просочувальні, покривні та клеючі.

Велику групу складають *просочувальні* (епоксидні, поліефірні, силіконові та інші) лаки. Вони використовуються для просочення паперів, тканин, при виготовленні шаруватих матеріалів для друкарських плат, лакотканин для ізоляції проводів і обмоток трансформаторів. Вони витісняють із пор повітря і тим самим підвищують електричну міцність та коефіцієнт теплопровідності деталі, що просочується. Чим менша в'язкість лаку, тим більша його просочувальна здатність.

Якщо до лаку додати мілкороздіблені речовини – пігменти, то вони отримують назву **електроізоляційних емалей**. Як пігменти використовують переважно оксиди металів (оксид цинку, залізний сурик, ліпотон тощо) і їх суміші. Емалі після висихання утворюють густе покриття з підвищеною твердістю. Електроізоляційні емалі є покривними матеріалами: ними покривають зовнішні частини електрорадіодеталей з метою захисту їх від мастил, вологи тощо.

Покривні (епоксидні, кремнійорганічні та інші) лаки застосовують для створення вологостійких або маслостійких покриттів. Вони застосовується для захисту друкарських плат і *p-n*-переходів, лакування обмоткових проводів, ізоляції листів електротехнічної сталі тощо.

Клеючі лаки застосовуються для склеювання різних електроізоляційних матеріалів: слюди, пластмас, кераміки тощо. Ці лаки повинні мати добру адгезію та утворювати міцний шов.

Напівпровідні лаки (питомий поверхневий електричний опір $\rho_{\text{пов}} = 10^4 - 10^{11}$ Ом/кв) з наповнювачем у вигляді сажі або графіту використовуються для створення лакосажових резисторів.

Магнітні лаки – використовуються для виготовлення плівкових поляроїдів і світлофільтрів.

Каніфоль (від назви древньогрецького міста Колофон) крихка, склоподібна аморфна речовина від темно-червоного до ясно-жовтого кольору. Входить до складу смол хвойних дерев і отримується як залишок після відгонки з них летючої частини.

Каніфоль розчинна в органічних розчинниках (спирті, ефірі, бензолі, хлороформі), нерозчинна у воді. Температура розм'якшення і плавлення залежить від складу (джерела) і коливається в межах 50-70 °C і 100–120 °C відповідно.

У складі переважають смоляні кислоти (80-95 %), що мають загальну формулу $C_{19}H_{29}COOH$ (основний компонент – абієтинова кислота).

Каніфоль і її похідні застосовують для проклеювання паперу і картону, як емульгатор у виробництві синтетичного каучуку, у виробництві резин, пластмас, штучної шкіри, лінолеуму, мила, лаків і фарб електроізоляційних мастик і компаундів. Також застосовується в якості флюса при лужінні і паянні. Крім того, каніфоллю натирають смычки струнних смичкових музичних інструментів, взуття балерин.

2.1.27. КЛЕЇ

Клеї – природні або синтетичні речовини, що вживаються для склеювання різних матеріалів за рахунок створення між поверхнями речовин, що склеюються, і клейовим прошарком міцного адгезійного зв'язку.

Клеї відносяться до плівкоутворюючих матеріалів і мають багато загального з ними. Це розчини або розплави полімерів, а також

неорганічні речовини, які наносяться на будь-яку поверхню. Після висихання утворюють міцні плівки, що добре прилипають до різних матеріалів. До складу цих матеріалів входять наступні компоненти: 1) плівкоутворюючі речовина (в основному термореактивні смоли, каучуки), які визначають адгезійні, когезійні властивості і основні фізико-механічні характеристики; 2) розчинники (спирти, бензин тощо), що створюють певну в'язкість; 3) пластифікатори для усунення усадкових явищ в плівці і підвищення еластичності; 4) затверджувачі – каталізатори для переводу плівкоутворюючої речовини в термостабільний стан; 5) наповнювачі у вигляді мінеральних добавок, що підвищують міцність з'єднання, зменшують усадку плівки. Для підвищення термостійкості вводять порошки Al , Al_2O_3 , SiO_2 , для підвищення струмопровідності – порошки срібла, міді, нікелю, графіту.

Найширше використовуються наступні види смоляних клеїв. **Епоксидні** клеї (для монтажу друкарських плат), в яких при затвердінні не відбувається виділення побічних продуктів, що майже не дає усадкових явищ. **Поліуретанові** клеї (холодного і гарячого твердіння) володіють універсальною адгезією, стійкістю до нафтових продуктів, хорошою вібростійкістю і міцністю при нерівномірному відриві. При змішуванні компонентів відбувається хімічна реакція, в результаті якої клей твердне. Клеї **фенолоформальдегідні**, що застосовуються для склеювання металевих силових елементів, друкарських плат і фольгованих діелектриків. **Анаеробні** клеї, що, в основному, використовуються для вакуумного ущільнення різьбових і інших з'єднань. Клеї на основі **кремнійорганічних сполук** (для склеювання титанових сплавів, легированих сталей, скло- і асбестопластиків, графіту, неорганічних матеріалів) теплостійкі,

стійкі до масла, бензину, володіють високими діелектричними властивостями, не викликають корозії металів.

Неорганічні клеї є високотемпературними. Застосовуються наступні види неорганічних клеїв: фосфатні, керамічні, силікатні.

Фосфатні клеї є розчинами фосфатів. Вони вогнетривкі, водо- і кислотостійкі, мають високі механічні властивості, хорошу адгезію, застосовуються для склеювання різних металів, графіту тощо.

Керамічні клеї (фріти) є тонкими суспензіями оксидів лужних металів (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 та інших) у воді. Такі клеї наносяться тонким шаром на поверхні, що склеюються, підсушуються, а потім при невеликому тиску нагріваються до температури плавлення компонентів і витримуються на протязі 15-20 хв.

Силікатні клеї (або рідке скло) застосовуються для склеювання скла, кераміки, слюди, скла з металом, азбесту. Мають дуже високу механічну міцність.

Від клею слід відрізняти *склеювальні* речовини (віск, парафін, піцеїн, полістирол тощо), вживані, наприклад, для тимчасового кріплення напівпровідникових пластин на шліфувальних та полірувальних верстатах для абразивної обробки і верстатах для різки напівпровідникових злитків на пластини.

2.1.28. ГЕРМЕТИКИ ТА КОМПАУНДИ

2.1.28.1. Герметики

Герметики – матеріали, що забезпечують ущільнення і герметизацію швів, стиків, місткостей тощо. Герметики переважно отримують на основі тих же компонент, що і клеї. Назву вони мають таку ж (епоксидні, поліуретанові та інші).

Звідки узялося слово «герметик»? Є дві версії його походження. По одній з них, слово відбулося від імені грецького бога Гермеса, а по іншій - від імені алхіміка Гермеса Трісмегіста, який, за переказами, придбав магічну здатність так ховати свої скарби, що ніхто не міг їх побачити і доторкнутися до них. Зокрема, Трісмегіст герметизував скрині з своїм багатством так, що відкрити їх було неможливо. Письмові праці Гермеса Трісмегіста були дуже популярні, і послідовників великого алхіміка стали називати герметиками.

2.1.28.2. Компаунди

Компаунди – електроізоляційні композиції на основі органічних (смола, бітумів, масел) або неорганічних (алюмофосфатів, металометафосфатів) речовин, що вживаються для електричної ізоляції, вологозахисту і герметизації струмопровідних ланцюгів і деталей електронної техніки та радіоелектронної апаратури. Містять наповнювачі, пластифікатори, затверджувачі, пігменти. Компаунди являють собою рідини, які при використанні поступово твердіють, перетворюючись на монолітний твердий діелектрик. На відміну від лаків компаунди не містять розчинників і тому при твердінні утворюють монолітні щільні безпористі блоки.

Як відомо, для приготування суміші (епоксидна основа + затверджувач) потрібні можливо нижчі початкові в'язкості компонентів. Завдяки цьому можна приготувати гомогенну композицію, що добре заповнює щілини і зазори, а при подальшій обробці під вакуумом провести дегазування. Проте, на практиці зменшення в'язкості є достатньо складною проблемою. Воно досягається двома шляхами: шляхом додавання розчинників або

шляхом підігріву композиції. У першому випадку погіршується здібність композиції до твердіння, в другому – зменшується час желатинізації і бульбашки не встигають вийти на поверхню.

У момент використання компаунди є рідини різної м'якості, які після твердіння, перетворюються на монолітний діелектрик. Розрізняють *заливальні* (заповнення проміжків між деталями радіоелектронної апаратури) і *просочувальні* (просочення обмоток дроселів і трансформаторів) компаунди. Основні параметри заливальних ($\epsilon = 3,5 - 4,5$; $\rho = 10^{11} - 10^{13}$ Омм; $\text{tg}\delta = 0,005 - 0,07$, $E_{\text{пр}} = 15 - 55$ МВ/м) і просочувальних ($\epsilon = 3 - 9,4$; $\rho = 5 \cdot 10^8 - 10^{13}$ Омм; $\text{tg}\delta = 0,015 - 0,045$, $E_{\text{пр}} = 18 - 25$ МВ/м при $f = 10^6$ Гц) компаундів.

Властивості сілоксанових компаундів.

1. Найбільш цінною особливістю сілоксанових матеріалів є стабільність властивостей робочих характеристик при тривалій експлуатації в умовах різких перепадів температур, підвищених вібрацій, тропічного клімату, УФ-опромінення. Це і визначає області застосування компаунда.
2. Стійкість до теплового старіння. Сілоксанові герметики володіють відмінною стійкістю проти теплового старіння в широкому діапазоні температур: від -60 до $+300$ °С.
3. Діелектричні властивості. Всі сілоксанові герметики мають хороші діелектричні властивості. При тривалій дії температури, вологи і інших чинників діелектричні властивості змінюються мало.
4. Стійкість до тропічного клімату. Сілоксанові герметики відрізняються підвищеною стійкістю до тропічних умов, тобто при

комплексній дії високої вологості, сонячної радіації, підвищеної температури, а також цвілі, грибків, гризунів і комах.

5. Стійкість до радіації. Під впливом радіації відбувається структуризація полісілоксанів, що приводить до збільшення твердості і міцності і зменшення відносного подовження герметиків.
6. **Використання:** у авіаційній промисловості, ракетно-космічній промисловості, приладобудуванні, радіоелектронній промисловості, суднобудуванні, автомобілебудуванні, цивільному будівництві, промисловому будівництві, побутовому обслуговуванні, художньо-декоративному мистецтві.

2.1.29. КОНТАКТОЛИ

Контактоли – струмопровідні клеї і пасти, призначені для створення електричних контактів між окремими елементами струмопровідних комунікацій в електронних і електротехнічних пристроях. У загальному випадку до складу контактол входять дрібнодисперсний струмопровідний наповнювач (порошки металів Ag, Ni, Pd, Cu, нітридів металів, технічного вуглецю) і зв'язуюча речовина (епоксидні, кремнійорганічні і інші смоли, полістирол тощо). До складу контактол можуть входити розчинники, пластифікатори, затверджувачі. В порівнянні з м'якими припоями (металевими клеями) контактоли мають високу міцність, еластичність, хороші антикорозійні властивості: проте їх об'ємний питомий опір в 5–100 разів вищий, ніж у м'яких припоїв. Бувають також контактоли пасти (клеї). Застосування: для створення електричного і теплового контакту між металами і напівпровідниками.

Як матеріал для з'єднання кристалу з тепловідводом в даний час значний інтерес представляє епоксидний клей з срібним наповнювачем, хоча зростає інтерес і до поліімідних клеїв із-за їх здатності протистояти високим робочим температурам в порівнянні з епоксидними клеями. Срібний наповнювач робить ці матеріали як електропровідними для забезпечення низького опору між кристалом і підкладкою, так і теплопровідними, внаслідок чого існує хороший тепловідвід від кристалу до основи корпусу.

Для з'єднання кристала використовують епоксидні клеї, оскільки в порівнянні з твердими припоями з високим вмістом золота вони мають менший термічний коефіцієнт лінійного розширення, є гнучкими і м'якими і дозволяють автоматизувати процес з'єднання.

При монтажі кристалу епоксидними клеями необхідне проведення металізації кристала і підкладки. Оскільки епоксидні клеї є термореактивними матеріалами (полімеризуються при нагріванні), вони повинні бути піддані термообробці при певній температурі для завершення процесу монтажу кристалу. Зазвичай температура термообробки лежить в діапазоні 125–175 °С.

Взагалі якість з'єднання кристалу епоксидними клеями така ж або навіть вище, ніж при з'єднанні металевими припоями, за винятком застосування в особливо жорстких режимах функціонування (при високих температурах, великому струмі через з'єднання кристалу або при пред'явленні підвищених вимог до теплових характеристик) або в приладах з дуже високою електропровідністю.

2.1.30. СКЛО (СТЕКЛА)

Скло – твердотільний стан аморфних речовин. Термін також використовується в назвах оптичних матеріалів, що мають

властивості, характерні для скла: світлопропускання (прозорість), світлозаломлення, анізотропність тощо.

Скло (стекла) – неорганічні тверді *аморфні матеріали*, що отримуються переохолодженням розплаву склоутворюючих компонентів. Неорганічне скло виготовляють з дуже доступних склоутворюючих речовин – кварцового піску SiO_2 та (для зниження температури плавлення) соди Na_2CO_3 , доломіту $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, крейди CaCO_3 та деяких інших неорганічних компонентів. Суміші цих речовин, взяті у певному співвідношенні, називаються *шихтою*. Основною склоутворюючою речовиною є кварцовий пісок SiO_2 . Практично з одного SiO_2 можна виготовити скло, проте для цього потрібно дуже високі температури (близько 2000°C). Щоправда чисті кварцові стекла мають високі електричні характеристики та малий температурний коефіцієнт лінійного розширення ($\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

По агрегатному стану скло займає проміжне положення між рідиною і твердим тілом (відсутність дальнього порядку – властивість характерна для рідини; наявність пружних властивостей – властивість твердого тіла). Найбільш істотними рисами, що відрізняють скло від інших видів аморфного стану, є його відтворюваність при повторних циклах «плавлення-твердіння». Основні усереднені фізичні параметри скла: $\epsilon = 3,8 - 10$; $\rho = 10^{10} - 10^{16} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, питома густина $2200 - 8000 \text{ кг/м}^3$, $n = 1,4 - 2,2$, $E_{\text{пр}} = 8 - 12 \text{ МВ/см}$). Скло прозоре в певному оптичному діапазоні.

Аморфні речовини, зокрема оптичні матеріали, переходять в склоподібний стан при температурах нижче за температуру оскляння T_g (при температурах вищих за T_g аморфні речовини поведуться як розплави, тобто знаходяться в розплавленому стані). Скло може бути отримане шляхом охолодження розплавів, так щоб уникнути

кристалізації. Практично будь-яка речовина з розплавленого стану може бути переведена в склоподібний стан. Деякі розплави (такі як склоутворюючі речовини) не потребують для цього швидкого охолодження. Проте деякі речовини (такі як розплави металів) вимагають дуже швидкого охолодження, щоб уникнути кристалізації. Так, для отримання металевих стекол необхідні швидкості охолодження $100000 - 1000000 \text{ K/s}$. Скло може бути отримане також шляхом аморфізації кристалічних речовин, наприклад, бомбардуванням пучком іонів, або при осадженні пари на охолоджувані підкладки. Як правило, скло отримують з переохлодженого розплаву. До склоутворюючих відносять неорганічні речовини, які при охолодженні розплаву не кристалізуються, а тверднуть, зберігаючи аморфну будову.

В'язкість аморфних речовин — безперервна функція температури: чим вище температура, тим нижче в'язкість аморфної речовини. Зазвичай розплави склоутворюючих речовин мають більш високу в'язкість в порівнянні з розплавами несклоутворюючих речовин.

До складу неорганічних стекол входять склоутворюючі оксиди кремнію, бору, фосфору, германію, миш'яку, що створюють структурну сітку. А також модифікуючі оксиди натрію, калію, літію, кальцію, магнію, барію, що змінюють фізико-хімічні властивості скломаси. Крім того, до складу скла входять оксиди алюмінію, заліза, свинцю, титану, берилію і інших, які надають склу потрібні технічні характеристики.

При нагріванні шихти із неї спочатку випаровується волога. Гази вивітрюються в атмосферу, а оксиди натрію, калію, літію, кальцію, магнію, барію та інших вступають у хімічну реакцію з

кремнеземом і утворюють складні сполуки, що отримали назву *силікатів*. Звідси, неорганічні стекла називають силікатними.

За своїм складом усе силікатне скло поділяється на чотири групи: лужне, лужне з вмістом важких окислів, малолужне та безлужне.

Лужне скло порівняно легкоплавке (1350 °C) та містить велику кількість оксидів натрію (переважно) та калію. Лужне скло має низкі електричні параметри та великий коефіцієнт теплового розширення.

Лужне скло із вмістом важких окислів має підвищені значення електричних параметрів. До них відносяться так звані *тяжкі флінти* (з вмістом окислів свинцю) та *крони* (з вмістом оксиду барію). Вони використовуються для виготовлення електроізоляційних виробів (ізоляторів, конденсаторів тощо).

Малолужне скло практично не містить лужних оксидів (їх вміст менше 5%). З цих скла виготовляють скляні ізолятори високої напруги.

Безлужне скло або зовсім не містить лужних оксидів, або їх вміст не перевищує 2%. З них виготовляють скляне волокно для електроізоляційних склотканин. Це скло вирізняється високою температурою плавлення. Для зменшення її до складу шихти вводять борний ангідрид (до 10%).

У електронному приладобудуванні використовується електровакуумне (має хороші електроізоляційні властивості), оптичне (застосовується для виготовлення оптичних систем, елементів лазерів), світлотехнічне (використовується для кольорових світлофільтрів, лінз), електротехнічне (застосовується для захисту від електромагнітних випромінювань, а також як фотореєструючі середовища), тугоплавке (відрізняється високою температурою

плавлення – вище 600°C , використовується для виготовлення колб потужних генераторних ламп) теплозахисне (використовується для виготовлення теплофільтрів) і радіаційнозахисне (застосовується для виготовлення захисних вікон, дозиметрів, детекторів ядерних випромінювань). Його характеристики визначаються складом і поєднанням вихідних компонентів, в основному модифікаторів (Li_2O , K_2O , BeO , GaO , ZnO , PbO). У технології електронного приладобудування широко використовується припойне скло і скломалі.

Напівпровідникове (електропровідне) скло

Напівпровідникове (електропровідне) скло – аморфні напівпровідники, що отримуються переохолодженням розплаву. В основному – це халькогенідне і оксидне ванадієве скло.

У техніці широко використовується ефект перемикання напівпровідникового скла з високоомного в низькоомний провідний стан. Суть ефекту перемикання – при прикладанні до напівпровідникового скла електричного поля інжектвані носії заряду (електрони і дірки) захоплюватимуться на позитивні і негативні пастки. Це приводить до різкого збільшення часу життя носіїв заряду; воно стає достатнім для проходження носіїв заряду через всю товщу зразка. При певній напруженості електричного поля (критичній, пороговій) різко зростає струм і зменшується напруга (відбувається механізм перемикання скла з непровідного у провідний стан).

Найбільш широке застосування в електронній техніці знайшли **халькогенідне** скло – безкисневе напівпровідникове скло, отримане сплавом халькогенідів з елементами III, IV і V груп Періодичної таблиці. Таке скло – тверде, крихке, не взаємодіє з повітрям, водою,

кислотами — неокислювачами, розчиняється в лугах. Область пропускання напівпровідникового скла 0,4 – 20 мкм.

Застосовуються для виготовлення порогових перемикачів і елементів пам'яті, як фоточутливі середовища для запису голограм, мішеней відіконів, оптичного скла, модуляторів, дефлекторів, кореляторів тощо.

2.1.31. СКЛОВОЛОКНО

Скловолокно або волоконний світловод - у простому випадку гнучка нитка (волокно) з серцевиною з високопрозорого діелектрика, оточеного оболонкою з показником заломлення меншим, ніж в серцевині. Скловолокно отримують з розплавленої маси (найчастіше, безлужного алюмоборосилікатного скла), яка під дією власної ваги поволі витікає з платинових човників через філь'єри діаметром близько 1 мм. Складна нитка, що виходить з філь'єри з високою швидкістю (близько 30 м/с) намотується на барабан і, не встигаючи охолотитися, витягується в тонке волокно діаметром від одного до декількох десятків мікрон. При витягуванні відбувається орієнтація молекул, яка сприяє підвищенню гнучкості і механічної міцності.

Направлена передача (каналювання) енергії в скловолокні відбувається внаслідок повного внутрішнього відбиття на межі розділу між серцевиною і оболонкою. Промінь світла розповсюджується в серцевині по ламаній лінії. У **селфоках** (градієнтних волокнах) промінь світла розповсюджується практично по синусоїдальній кривій.

Діаметр серцевини лежить в межах від 1–10 мкм (одномодовий світловод) до декількох сотень мікрон (багатомодові світловоди). Повний діаметр волокна світловода складає ≤ 1 мм.

Основними технічними характеристиками світловодів є загасання сигналу та ширина смуги пропускання.

Якнайкращий коефіцієнт загасання оптичного сигналу ≤ 1 дБ/км в області 1– 1,5 мкм (теоретична межа 0,154 дБ/км), в області 4 – 5 мкм він досягає 0,01 дБ/км. Інтенсивність оптичного випромінювання, що передається по оптичному волокну, складає величину до 10^{10} Вт/см². Смуга пропускання типових світловодів 1 – 100 МГц·км, а у світловодів з градієнтним профілем показника заломлення на порядок вища.

Світловоди - це світловедуче волокно, що складається з двох шарів: світловедучої жили з високим показником заломлення і ізоляційної оболонки з меншим показником заломлення. Для світловедучих жил використовують скло типу важких флінтів (флінти – лужне скло з високим вмістом оксиду свинцю і великим

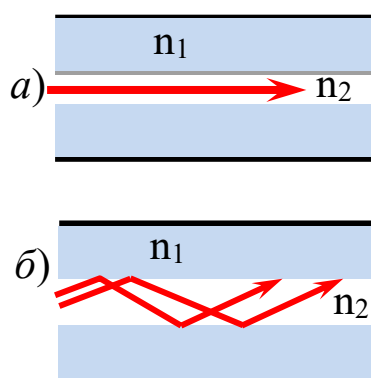


Рис. 2.39. Типи оптичних світловодів: а – одномодове волокно, б – багатомодове

значенням коефіцієнта заломлення), а для ізоляційної оболонки – типу крони (крони - лужне скло, що містить окисел барію). Випромінювання розповсюджується в ньому за рахунок багатократного повного внутрішнього віддзеркалення від межі розділу жил-оболонка. Витягають волоконні світловоди завдовжки до 100 км з діаметром 1– 125 мкм.

Для передачі сигналів застосовуються два види волокна: багатомодове і одномодове, рис.2.39. Свою назву волокна отримали від способу розповсюдження в них випромінювання. Перші мають більш товсту серцевину (світловедучу жилу) з типовим діаметром 50 або 62,5 мкм, серцевина одномодових волокон – всього лише від 1 до 10 мкм (для порівняння: діаметр звичайного людського волоса дорівнює 140 мкм). Багатомодовими волокна називають тому, що їх діаметр значно більший довжини хвилі оптичного діапазону, а значить, в них розповсюджується безліч різних типів світлових променів - мод.

Іноді для передачі інформації з світловедучих жил (до 100000 штук) формують **багатожильні світловоди** діаметром до 3 мм і спікають, як правило, тільки по торцях. Це волоконно-оптичні кабелі. Вони застосовуються для передачі різної інформації в обчислювальній техніці, телебаченні, фототелеграфії тощо. На сьогодні в світі декілька десятків фірм, що випускають оптичні кабелі різного призначення. Найбільш відомі з них: AT&T, General Cable Company (США); Siecorm (ФРН); BICC Cable (Великобританія); Les cables de Lion (Франція); Nokia (Фінляндія); NTT, Sumitomo (Японія); Pirelli (Італія). По одномодовому кабелю сигнали здатні передаватися на сотні і навіть тисячі кілометрів залежно від типу джерела випромінювання, довжини хвилі і швидкості передачі даних. Оскільки візуально відрізнити багатомодове волокно від одномодового практично неможливо, більшість виробників прагнуть полегшити нам це завдання. Багатомодові кабелі зазвичай мають оранжеву оболонку, а одномодові - жовту.

2.1.32. СІТАЛИ

Сітали - склокристалічні матеріали, що отримані в результаті об'ємної стимулюючої (повною або частково керованої) кристалізації скла спеціального складу і складаються з однієї або декілька кристалічних фаз, рівномірно розподілених в склоподібній фазі.

Термін «сітал» утворений від слів «*скло* *i* *кристал*». По структурі займають проміжне положення між стеклами і керамікою. Складаються з однієї або декількох кристалічних фаз (цим вони відрізняються від скла), рівномірно розподілених в склоподібній масі, що використовується як зв'язка. Розмір зерна мікрокристалітів 0,01 – 1 мкм (наявність мікрокристалітів – це основна відмінність сіталів від кераміки і інших кристалічних матеріалів). Вміст кристалічної фази по об'єму 25–95 %.

Сітали мають малу питому густину (вони легші алюмінію) 2400 – 2900 кг/м³, питомий електричний опір $\rho = 10^8 - 10^{12}$ Ом·м; $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$. Сітали володіють рідкісним поєднанням фізико-хімічних властивостей. У них механічна міцність на вигин (350 МПа) в 3-5 разів вища, ніж у звичайного скла або кераміки. Сітали хімічно не активні, водостійкі і газонепроникні, мають високу механічну міцність, термостійкість (вони витримують температуру ~800 °С, теплостійке скло уже при $T=500$ °С розм'якшується), низький коефіцієнт термічного розширення і хороші електроізоляційні характеристики. Вони газонепроникні і володіють нульовим водопоглинанням. Хороші діелектрики. Сітали на відміну від стекол непрозорі або частково пропускають світло (кількість склофази до 40%). Властивості сіталів визначаються структурою і фазовим

складом компонент, тобто природою оксидів, що створюють кристалічну і склоутворюючу фази, і кількісного співвідношення цих фаз. Властивості сіталів ізотропні. У них абсолютно відсутня будь-яка пористість. Усадка матеріалу при його переробці незначна (зміна розмірів виробів при кристалізації не перевищує 1–2 %).

Отримання сіталів

Підбором складу скла, що містить в більшості випадків добавки, які прискорюють об'ємну кристалізацію (каталізатори, нуклеатори), можна запроектувати відповідні кристалічні і склоподібну фази. Кристали запроектованих фаз виникають і ростуть рівномірно по всьому об'єму в результаті термічної обробки. Технологія виробництва виробів з сіталів дещо відрізняється від виробництва виробів з скла. В деяких випадках вироби можна формувати методами керамічної технології. Іноді для зародження кристалів до складу скла вводять фоточутливі добавки. Для виробництва окремих видів сіталів використовують шлаки (для виготовлення шлакосіталів).

Отримання сіталів здійснюється з використанням технології скляного і керамічного виробництв. Процедура наступна: отримання шихти → варка скла → формування виробів → кристалізація виробів (або відпал, а потім кристалізація). Сіталова шихта, на відміну від скляної, містить каталізатор кристалізації, який стимулює утворення великої кількості центрів кристалізації по всьому об'єму.

Практичне застосування знайшов технологічний спосіб, по якому шихту для кераміки повністю розплавляють і переводять в гомогенний стан, після чого виготовляють скляні вироби бажаної геометричної форми методами, прийнятими для виготовлення скла

(литвом або видуванням). Потім ці вироби знову поволі нагрівають, при цьому форма деталей не змінюється, оскільки кристалізація у присутності добавок кристалізаторів протікає у в'язкій масі, а скло перетворюється на скупчення кристалітів, тобто в кераміку, що закристалізувалася, **склокераміку або сітал**.

Застосування. Перспективні будівельні і конструкційні матеріали (обтічники ракет і надзвукових керованих снарядів, хімічно стійка апаратура, мостобудівні конструкції тощо).

У електронному приладобудуванні сітали застосовуються для виготовлення підкладок тонкоплівкових і гібридних ІС, конденсаторів, високовольтних ізоляторів, панелей друкарських плат, оболонок вакуумних електроламп, філь'єр для витягування синтетичних волокон, оптичних елементів приладів ІЧ-техніки, що експлуатуються в широкому діапазоні частот і температур.

2.2. МАГНЕТИКИ

2.2.1. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНІТНОГО ПОЛЯ ТА МАГНЕТИКІВ

2.2.1.1. Основні визначення

Всі речовини в природі є магнітними, тобто вони взаємодіють із зовнішнім магнітним полем і володіють певними магнітними властивостями.

Магнітні характеристики речовини у багатьох відношеннях формально схожі з його діелектричними характеристиками. Це робить природним проведення ряду аналогій при дослідженнях діелектричних і магнітних явищ. Проте, необхідно відзначити одну важливу відмінність між магнітними і електричними властивостями речовини.

У діелектриках існують індивідуальні електричні (позитивні або негативні) заряди (монополі). Відповідних магнітних монополів не існує; всі магнітні поля створюються замкнутими струмами (напрямами магнітного поля визначається правилом буравчика).

Магнетизм - особлива форма взаємодії між тілами, що здійснюється за допомогою магнітного поля. Послідовне пояснення магнетизму може бути дане тільки на основі квантової теорії (магнетизм обумовлений власним і орбітальним магнітними моментами всіх електронів). Основну роль у формуванні магнітних властивостей речовини грають електрична і магнітна взаємодія між електронами.

Походження магнітного моменту вільного атома пов'язане з трьома головними обставинами:

- 1) наявність спіну, яким володіють всі електрони;
- 2) наявністю у всіх електронів орбітального моменту кількості руху (кутового моменту), пов'язаного з їх рухом навколо ядра;
- 3) зміною орбітального моменту при накладенні зовнішнього магнітного поля.

Далі ми побачимо, що перші дві обставини приводять до утворення парамагнітної намагніченості, а третя – до появи діамагнітної складової.

Разом з класичною кулонівською взаємодією існує додаткова електростатична міжелектронна взаємодія квантової природи (обмінна взаємодія), яка залежить від взаємної орієнтації спінів електронів. У атомах перехідних елементів обмінна взаємодія приводить до часткового заповнення електронами $3d$ - і $4f$ - оболонок, впорядкуванню електронних спінів і до появи у цих атомів власного магнітного моменту, що існує незалежно від зовнішнього магнітного поля. Обмінна взаємодія між електронами різних атомів в твердих тілах може приводити до впорядкування атомних магнітних моментів в макрооб'ємах. Експериментально магнітна структура кристалів визначається методом дифракції нейтронів.

Магнетики – це середовища, здатні намагнічуватися в магнітному полі. Вони створюють власне або внутрішнє магнітне поле. Цей термін застосовується до речовин при описі їх магнітних властивостей. Залежно від поведінки в зовнішньому магнітному полі магнетики діляться на дві категорії: з відсутністю дальнього порядку і з наявністю дальнього порядку.

Першу велику групу складають слабомагнітні речовини (діамагнетики і парамагнетики Паулі), що складаються з атомів із

заповненими внутрішніми оболонками. У відсутності зовнішнього поля **намагніченість** таких речовин дорівнює нулю. У діамагнетиків, власний магнітний момент яких (вектор **намагніченості**) направлений проти напрямку зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H}$; у парамагнетиків власний магнітний момент (вектор **намагніченості**) направлений по напрямку зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H}$.

Магнетики з дальнім порядком – це феромагнетики.

Таким чином, намагнічене тіло (всі тіла в природі), що знаходиться в зовнішньому магнітному полі, створює своє власне магнітне поле, яке, як вже наголошувалося вище, у ізотропних не тільки пара-, але і феромагнетиках направлено паралельно зовнішньому полю, а в діамагнетиках - антипаралельно.

Основні аспекти явища намагніченості речовини можна описати за допомогою вектора намагніченості $\mathbf{M}$ (розмірність – А/м), який характеризує магнітний дипольний момент одиниці об'єму речовини.

Вектор намагніченості $\mathbf{M}$ пов'язаний з вектором напруженості магнітного поля $\mathbf{H}$ співвідношенням

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (2.41)$$

З виразу (2.41) визначається ще одна з характеристичних констант магнетиків – магнітна сприйнятливість речовини χ_m .

Вектор магнітної індукції $\mathbf{B}$ в речовині і напруженість магнітного поля $\mathbf{H}$ в рівняннях Максвела пов'язані один з одним співвідношенням:

$$\mathbf{B} = \mu_a \mathbf{H} = \mu \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.42)$$

де μ_0 , μ_a і μ – магнітна проникність (постійна) вакууму ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м), абсолютна магнітна проникність даної речовини і відносна магнітна проникність даної речовини $\mu = \mu_a/\mu_0$ відповідно.

Для вакууму $\mu=1$, для діамагнетиків і парамагнетиків μ мало відмінно від одиниці: для діамагнетиків μ незначна менше одиниці, а для парамагнетиків, навпаки, μ незначне більше одиниці. У деяких матеріалів напрям векторів $\mathbf{B}$ (розмірність $B\text{б/м}^2 = \text{Тл} = 10^4 \text{ Гс}$) і $\mathbf{H}$ (розмірність – А/м, $1\text{Е} = 79,6 \text{ А/м}$) не співпадають в просторі. В цьому випадку речовина є анізотропною, а μ – тензором.

Напруженість зовнішнього магнітного поля не залежить від властивостей середовища (від властивостей речовини), де створюється магнітний потік. Магнітна ж індукція визначається як напруженістю, так і властивостями середовища (речовини), що характеризуються відносною магнітною проникністю μ (або по іншому просто магнітною проникністю), яка показує, в скільки разів проникність речовини більша або менша проникності вакууму.

Шляхом зіставлення виразів (2.41) і (2.42) можна встановити зв'язок між константами μ і χ_m :

$$\mu = 1 + \chi_m. \quad (2.43)$$

Цей зв'язок аналогічний відповідному зв'язку в теорії діелектриків.

Для вакууму $\mu = 1$ і $\chi_m = 0$. Середовища, для яких $\mu_r < 1$ і $\chi_m < 0$, називаються діамагнітними. Середовища, для яких $\mu_r > 1$ і $\chi_m > 0$, називаються парамагнітними.

2.2.1.2. Зв'язок між механічним і магнітним моментом електрона

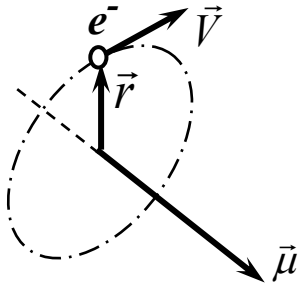


Рис. 2.40. Модель електрона, що рухається по коловій орбіті

Розглянемо модель, яка являє собою електрон, що рухається по коловій орбіті з радіусом r , рис. 2.40.

У класичній фізиці з електроном, що обертається по орбіті, можна зв'язати як механічний, так і магнітний моменти. По модулю орбітальний (хоча в дійсності поняття орбіти, як і траєкторії взагалі, стосовно електрона в атомі не є коректним) механічний момент імпульсу такого електрона є

$$L = mVr = k\hbar, \quad (2.44)$$

де m – маса електрона, V – швидкість, з якою електрон рухається по орбіті з радіусом r .

Якщо рух електрона по орбіті розглядати як виток зі струмом, то такому витку відповідає орбітальний магнітний момент μ_0 . Для магнітного моменту (по модулю) витка зі струмом можна записати

$$\mu_0 = I \cdot S, \quad (2.45)$$

де I – величина струму, S – площа орбіти. Для моделі, що зображена на рис. 2.40, можна записати

$$I = ev, \quad (2.46)$$

$$S = \pi r^2. \quad (2.47)$$

У формулі (2.46) ν – частота обертання електрона по орбіті, e – заряд електрона. З урахуванням виразів (2.46) та (2.47) для орбітального магнітного моменту електрона, що рухається по орбіті, одержимо

$$\mu_0 = \frac{eVr}{2} . \quad (2.48)$$

У формулі (2.48) враховано, що $V = 2\pi r \nu$.

Відношення орбітального магнітного моменту до орбітального механічного моменту для класичної частинки позначається літерою γ_0 та називається гіромагнітним відношенням для орбітального руху електрона

$$\gamma_0 = \frac{\mu_0}{L} = -\frac{e}{2m} \quad (2.49)$$

Знак мінус у формулі (2.49) показує, що спрямованість магнітного і механічного моментів є протилежними. Це обумовлено тим, що заряд електрона є негативним.

Експериментально встановлено, що формула (2.49) є справедливою не тільки для класичних, але й для квантових систем.

Елементарний магнітний момент атому з одним електроном, що рухається по першій орбіталі, визначається формулою

$$\beta = \frac{|e|\hbar}{2m} \quad (2.50)$$

і називається магнетоном Бора ($\beta = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл).

Таким чином, у квантовій механіці механічний момент вимірюється в одиницях $\hbar$ [див. вираз (2.44)], а магнітний момент вимірюється кількістю магнетонів Бора β [вираз (2.50)].

Експериментально було встановлено, що відношення спінових магнітного і механічного моментів електрона є в два рази більшим, ніж відповідне відношення для орбітальних моментів

$$\frac{\mu_s}{L_s} = -\frac{e}{m} \gamma_s = 2\gamma_0, \quad (2.51)$$

тобто спіновий магнітний момент має "подвійний магнетизм".

Наявність спінового моменту є внутрішньою властивістю електрона. Електрон володіє спіновим моментом також, як він володіє масою і зарядом. П. Дірак показав, що наявність спіну у електрона автоматично витікає із рівнянь квантової механіки, якщо ці рівняння задовольняють вимогам теорії відносності.

Взаємодія орбітального магнітного μ_0 і спінового магнітного μ_s моментів називається спін-орбітальною взаємодією. Спін-орбітальна взаємодія визначає величину g -фактора для магнітних іонів. Фактор спектроскопічного розщеплення (g -фактор) є найважливішим параметром для магніторезонансної спектроскопії твердих тіл та інших речовин.

2.2.2. КЛАСИФІКАЦІЯ МАГНЕТИКІВ

Всі існуючі в природі речовини по своїх магнітних властивостях підрозділяються на п'ять видів *магнетиків*: *діамагнетики*, *парамагнетики*, *ферромагнетики*, *антиферромагнетики* і *ферімагнетики* (*феріти*). У зв'язку з тим що магнітну активність проявляють всі речовини без виключення, можна стверджувати, що магнітні властивості речовин визначаються елементарними частинками, що входять до складу кожного атома. Такими

однаковими для всіх речовин частинками є електрони, протони і нейтрони. Дослідження показали, що магнітні моменти протона і нейтрона майже на три порядки нижчі за найменший магнітний момент електрона. Тому в першому наближенні можна знехтувати магнітним моментом ядра, що складається з протонів і нейтронів, і вважати, що магнітні властивості атома в цілому визначаються електронами. Це положення є фундаментальним в електронній теорії магнетизму, яка загальноприйнята у вченні про магнетизм.

Кожен атом речовини є динамічною системою, що складається з ядра і електронної хмари. Кожен електрон володіє певним *магнітним моментом спину* і *орбітальним магнітним моментом*. З деякою мірою спрощення можна сказати, що магнітний момент спіну обумовлений обертанням електрона навколо власної осі, а орбітальний – рухом електрона по деякій замкнутій орбіті усередині атома. Отже, повний магнітний момент атома буде геометричною сумою орбітальних і спинів магнітних моментів електронів, що відносяться до даного атома

$$\vec{M}^{at} = \sum_1^Z \vec{M}^{orb} + \sum_1^Z \vec{M}^{sp},$$

де Z – число електронів в атомі.

2.2.2.1. Вплив магнітного поля на орбітальний рух електрона. Діамагнетизм.

Речовини з негативною магнітною сприйнятливістю $\chi_m < 0$ називаються *діамагнетиками*. Інакше діамагнетизм можна визначити як здатність речовини намагнічуватися у зовнішньому магнітному полі в напрямі, протилежному напрямку цього поля.

Діамагнетизм пов'язаний з тенденцією електронних зарядів частково екранувати внутрішню частину тіла від зовнішнього магнітного поля.

У разі відсутності магнітного поля діамагнетик немагнітний, оскільки в даному випадку магнітні моменти електронів взаємно компенсуються, і сумарний магнітний момент атома дорівнює нулю.

При внесенні будь-якої речовини до магнітного поля в електронній оболонці кожного атома через закон електромагнітної індукції (закон Ленца) виникають індуковані кругові струми такого напрямку, що створюване ними магнітне поле протидіє початковій зміні зовнішнього магнітного потоку. У ланцюзі без опору, яким може бути, наприклад, надпровідне кільце або електрон, що рухається по своїй орбіті в атомі, індукований струм зберігається до тих пір, поки існує поле. Магнітний момент, пов'язаний з індукованим струмом, і є діамагнітний момент.

Магнітне поле, що створюється індукованим струмом, направлено протилежно зовнішньому магнітному полю, а магнітний момент, пов'язаний з цим струмом, і є діамагнітний момент (при $\mathbf{H} = 0$ вектор $\mathbf{M}$ теж дорівнює нулю): $\mathbf{M} \sim -\mathbf{H}$. Оскільки діамагнітний ефект обумовлений дією зовнішнього магнітного поля на електрони атомів будь-якої речовини, то діамагнетизм має місце у всіх без виключення речовинах.

Для обчислення діамагнітної сприйнятливості розглянемо кругову електронну орбіту радіусом r (рис. 2.41, а), площа якої перпендикулярна напрямку зовнішнього магнітного поля. Електрон в русі навколо ядра викреслює своїм радіус-вектором круг площею S .

Нехай ν – частота обертання електрона, тобто кількість обертів, які він здійснює по орбіті за одну секунду, T – період обертання.

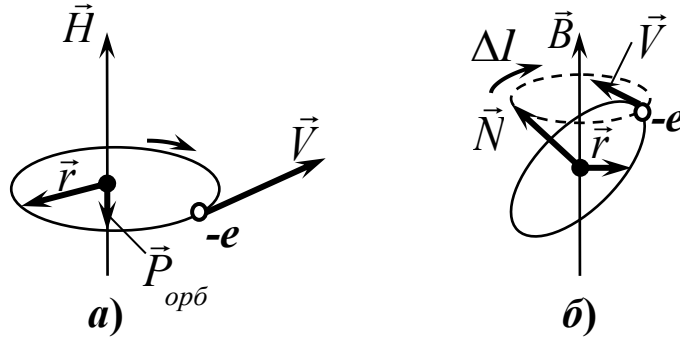


Рис. 2.41. Кругова електронна орбіта в магнітному полі

Орбітальний магнітний момент буде еквівалентний магнітному моменту елементарного кругового струму $i = \frac{e}{T} = e\nu$ і у вакуумі (при $\mu = 1$), з врахуванням знаку заряду електрона він буде дорівнювати $M^{orb} = i \cdot S = -e \cdot \nu \cdot S$. Швидкість руху електрона по орбіті $v = \omega r = 2\pi\nu r$. Тоді зміна орбітального магнітного моменту M^{orb} на деяку величину ΔM^{orb} приведе до зміни кутової швидкості на $\Delta\omega$ так, що

$$\Delta M^{orb} = \frac{eS}{2\pi} \Delta\omega. \quad (2.52)$$

У відсутності зовнішнього магнітного поля на електрон діє відцентрова сила $F_0 = m\omega_0^2 r$ (m - маса електрона), що врівноважує кулонівську силу взаємодії електрона з ядром. При накладанні на атом магнітного поля, перпендикулярного площині орбіти, на електрон

додатково діятиме додаткова сила Лоренца $F_L = e\vec{v}\vec{B}$. Результуюча відцентрова сила приводить до нового значення кутової швидкості ω :

$$\vec{F} = \vec{F}_0 + \vec{F}_L = m\omega_1^2\vec{r} \quad (2.53)$$

Таким чином, використовуючи вирази для сил, отримаємо

$$m\omega_1^2\vec{r} = m\omega_0^2\vec{r} + e\vec{v}\vec{B}, \text{ або}$$

$$m(\omega_1^2 - \omega_0^2)r = mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) = e\vec{v}\vec{B}.$$

Припустимо, що при накладенні зовнішнього магнітного поля кутова швидкість електрона міняється слабо. Тоді $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_0$ мала величина, і можна записати

$$mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) \approx mr\Delta\omega \cdot 2\omega_0 = e\vec{v}\vec{B} = e\omega_0 r\vec{B}$$

Отже, зміна кутової швидкості задається виразом:

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m} \quad (2.54)$$

З формули (2.54) виходить, що у разі, коли площина орбіти електрона перпендикулярна вектору магнітної індукції поля, магнітне поле приводить до зміни кутової швидкості руху електрона по орбіті, пропорційному індукції магнітного поля. Ця зміна не залежить від радіусу орбіти і швидкості електрона на ній. У разі, коли напрям обертання електрона такий, що орбітальний магнітний момент $\vec{M}^{\text{орб}}$ направлений в ту ж сторону, що і вектор магнітної індукції $\vec{B}$, дія зовнішнього магнітного поля зводиться до уповільнення обертального руху електрона на величину зміни кутової швидкості $\Delta\omega$, що визначається формулою (2.54).

Якщо орбіта нахилена до напрямку магнітного поля, то під дією поля орбіта *прецесіюють* (рис. 2.41, б). Нормаль до площини орбіти N описує конус навколо вектора магнітної індукції з постійною кутовою

швидкістю прецесії $\Delta\omega$, згідно формулі (2.54). Величина $\Delta\omega$ називається *частотою Лармора*.

Діамагнетизм обумовлений тим, що у відсутності зовнішнього магнітного поля (при $\mathbf{H} = 0$) середній магнітний момент всіх електронів атома (молекули), що обертаються навколо ядра дорівнює нулю. Ці моменти взаємно компенсуються, оскільки направлені по всіх можливих напрямках. При внесенні діамагнітної речовини до зовнішнього магнітного поля орбіти електронів атомів речовини починають прецесіювати навколо його напрямку. Це приводить до появи додаткового середнього струму електрона навколо ядра. Єдиним результатом впливу зовнішнього магнітного поля на орбіту електрона в атомі є прецесія орбіти і орбітального магнітного моменту електронів навколо напрямку вектора $\mathbf{H}$ з кутовою частотою $\omega = eB/2m$ ларморової прецесії, рівній половині циклотронної частоти для вільних електронів в магнітному полі. Проте, пов'язана з ним намагніченість зазвичай менша, ніж намагніченість, обумовлена парамагнетизмом. Таким чином, до діамагнетиків відносяться всі речовини з повністю заповненими оболонками (що мають тільки цілком заповнені електронні шари). Діамагнетиками є інертні гази, молекулярний водень і азот, цинк, мідь, золото, галій, срібло, вісмут, алмаз, германій, кремній, кварц, парафін і багато інших органічних і неорганічних сполук, наприклад, NaCl .

У **діамагнітних** тіл магнітна сприйнятливість χ_m відносно невелика [$\chi_m = (-10^{-6} - 10^{-5})$], **негативна** і не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля і температури. Наприклад, у золота $\mu = 1 + \chi_m = 0,999961$, у міді $\mu = 0,9999897$. Вони

намагнічуються в напрямку, **протилежному напрямку магнітного поля**, унаслідок чого діамагнетики **виштовхуються** з областей найбільшої напруженості магнітного поля.

Фізично природа діамагнетизму пов'язана з орієнтацією орбіт електронів в атомах відповідно до напрямку зовнішнього магнітного поля (вектор намагніченості направлений проти напрямку зовнішнього магнітного поля).

2.2.2.2. Парамагнетизм

Речовини, атоми (молекули) яких у відсутності зовнішнього магнітного поля мають відмінний від нуля власний магнітний момент, називаються **парамагнетиками**. Проте, із-за теплового руху ці магнітні моменти розподілені хаотично так, що намагніченість речовини в цілому дорівнює нулю. При внесенні парамагнетиків до зовнішнього поля виникають явища, головним чином, пов'язані з переорієнтацією вже наявних магнітних моментів атомів і молекул у переважно одному напрямі. Тут виразно є видима тісна аналогія з поведінкою полярних діелектриків в електростатичному полі. Основна ж відмінність полягає в тому, що існування у атомів і молекул магнітних дипольних моментів обумовлене мікроскопічним рухом зарядів, адекватний опис якого неможливий на мові класичної фізики і вивчається в рамках курсу квантової механіки.

Існування цього моменту обумовлено як орбітальним рухом електронів в атомах, так і магнітними моментами спінів цих електронів. Магнітні властивості парамагнетиків визначаються природою елементарних носіїв магнітних моментів (в основному валентних електронів) і характером взаємодій між ними і зовнішнім

магнітним полем. У відсутності магнітного поля постійні власні магнітні моменти парамагнетиків орієнтовані хаотично по всіх напрямках, і макроскопічна намагніченість відсутня. Проте за наявності магнітного поля ці моменти прагнуть орієнтуватися переважно у напрямку поля, що приводить до виникнення сумарної намагніченості зразка. Якщо магнітні моменти атомів і іонів орієнтуються під дією поля незалежно один від одного, то спостережуване явище називається парамагнетизмом.

Якщо повний магнітний момент атома або молекули у відсутності зовнішнього магнітного поля відмінний від нуля, то такий атом (або молекула) поводитиметься як елементарний постійний магніт. Як було сказано вище, повний магнітний момент атома складається з орбітального моменту і спіну електронів, що входять до їх складу. Проте, через міжатомну взаємодію, магнітні орбітальні моменти і спіни двох спарених електронів взаємно погашають один одного. В результаті всі заповнені електронні оболонки мають нульовий орбітальний і спіновий магнітний момент і, отже, не можуть внести внесок до парамагнітних властивостей. Тому парамагнетизм виявляється тільки за наявності в атомі неспарених валентних електронів - електронів провідності. Магнітні моменти спінів атомів слабо залежать від впливу поля потенціальних сил зв'язку в кристалі, і тому їх внесок в магнітний момент атома в твердих тілах може бути вельми значний.

Парамагнітними властивостями володіють:

- атоми і молекули, що мають непарне число електронів. Наприклад, лужні метали (*Na*, *K* та інші), *Al*, окисел азоту (*NO*). Парамагнітні властивості проявляють вільні органічні радикали, такі

як тріфенілметіл $C(C_6H_5)_3$. У цих речовин є магнітний момент спіну, що не компенсується;

- вільні атоми і іони, що мають недобудовані внутрішні оболонки (елементи перехідних груп, ізоелектронні іони цих елементів, рідкоземельні метали і елементи групи актинідів). Прикладами можуть служити іони Mn^{2+} , Gd^{3+} , U^{4+} ;

- деякі молекули з парним числом електронів (O_2 , S_2), органічні бірадикали. У них парамагнетизм викликаний некомпенсованістю спінів двох електронів;

- дефекти кристалічної решітки з непарним числом електронів (F – центри, вакансії, бівакансії);

- метали, оскільки вони мають електрони провідності.

а) До **першої групи** парамагнетиків відносяться речовини, атоми яких мають непарну кількість електронів на зовнішній оболонці, так що їх загальний спін відрізняється від нуля. У зовнішньому магнітному полі магнітні моменти атомів парамагнетиків орієнтуються у напрямку магнітного поля. До парамагнетиків відносять лужні, лужноземельні метали, алюміній, платину, паладій та інші метали.

У **парамагнітних** тіл (наприклад, платини, вольфраму, алюмінію, кисню, Fe_2O_3 тощо) магнітна сприйнятливість теж відносно невелика ($\chi_m=10^{-5}-10^{-4}$), але **позитивна**. Внаслідок цього парамагнетики притягуються до полюсів постійного магніту, тоді як діамагнетики відштовхуються.

Величина χ_m не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля (при слабких полях) і температури (при високих

температурах). Проте, вона трохи перевищує магнітну сприйнятливість діамагнетиків, так що парамагнетизм зазвичай переважає діамагнетизм. Парамагнетизм властивий не всім речовинам. Парамагнетики намагнічуються у напрямку зовнішнього **магнітного поля і втягуються** в області максимальної напруженості.

б) Другу групу **парамагнетиків** утворюють деякі сильні магнетики, що володіють спонтанним магнітним порядком. Подібні речовини зазвичай містять перехідні елементи з частково заповненими d - або f -оболонками. Майже всі вільні атоми з недобудованою d -оболонкою за правилом Хундта [спіни електронів в незаповненій оболонці завжди складаються один з одним так, щоб дати максимальне (з урахуванням принципу Паулі) значення моменту кількості руху і магнітного моменту] мають ненульові моменти спінів і орбітальних магнітних моментів. Наприклад, в d -оболонці (максимально можливе число електронів на ній - 10) перших 5 електронів орієнтуються в одному напрямі ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), а 6-ий і подальші в протилежному. Проте, тільки перехідні метали кінця $3d$ -ряду (наприклад, Fe , Co , Ni) володіють сильними магнітними властивостями (феромагнітними властивостями, див. нижче). У d -металах намагніченість визначається в основному моментами спінів, оскільки середній орбітальний момент дорівнює нулю за рахунок сильних ефектів кристалічного поля. Для елементів початку ряду (Sc , Ti , V) металевий зв'язок повністю пригнічує магнітні взаємодії і приводить до парамагнітного основного стану.

2.2.2.2.1. Енергія обмінної взаємодії

Введення Вейсом поняття молекулярного поля не давало пояснення, яка природа цього поля. Було не ясно, які сили приводять до орієнтації спінів у феромагнетику. У 1928 році Френкель і Гейзенберг встановили, що феромагнетизм-це особлива властивість системи електростатично взаємодіючих електронів. Згідно принципу Паулі, мінімум енергії вільного електронного газу досягається у тому випадку, коли спіни електронів повністю компенсуються. Френкель і Гейзенберг показали, що за наявності сильної електростатичної взаємодії між електронами енергетично вигідним може опинитися стан з паралельною орієнтацією спінів, тобто намагнічений стан. Як наслідок, результуюча енергія взаємодії, разом з кулонівським членом, містить член *обмінної взаємодії* з енергією $E_{об}$, залежний від взаємної орієнтації спінів. Ця додаткова енергія – енергія *обмінної взаємодії* атомів сортів i та j , що мають моменти спинів M_i^{en} та M_j^{en} :

$$E_{об} = -2 J M_i^{en} M_j^{en} \quad (2.55)$$

де J – обмінний інтеграл, що має розмірність енергії. Наявність обмінного інтеграла у виразі для обмінної енергії (2.55) пов'язана з перекриттям областей розподілу електронних зарядів атомів i і j . Обмінна енергія не має класичного аналога, хоч і має електростатичне походження. Вона характеризує відмінність енергії кулонівської взаємодії системи у випадках, коли спіни паралельні і коли вони антипаралельні.

Отримати деяке уявлення про фізичну природу енергії обмінної взаємодії можна, порівнявши цю величину з тепловою енергією, необхідною для руйнування магнітного впорядкування. Так, у заліза

при температурі Кюрі θ теплова енергія, що припадає на один атом ($k_B\theta$), необхідна для руйнування магнітного впорядкування, дорівнює приблизно $0,1 \text{ eV}$. Отже, величина енергії обмінної взаємодії, що упорядковує, яка припадає на один атом, повинна бути того ж порядку.

Встановлено, що значення обмінного інтеграла J залежить від відношення міжатомної відстані d до діаметру a недобудованої внутрішньої електронної оболонки атома речовини (рис. 2.42). Феромагнетизм спостерігається тільки для елементів, у яких обмінний інтеграл позитивний ($J > 0$), що виконується для $d/a > 1,5$. Наприклад, з елементів групи заліза феромагнетиком є тільки альфа-залізо ($\alpha\text{-Fe}$), кобальт (Co) і нікель (Ni). Гамма-залізо ($\gamma\text{-Fe}$) і інші елементи цієї групи феромагнетиками не є. Проте, у ряді випадків при зміні постійної ґратки за рахунок легування іншим елементом можна добитися того, що даний елемент (слабо легований) стає феромагнетиком. Такий ефект спостерігається у марганцю (Mn) при легуванні його азотом в малих концентраціях, коли відношення d/a виявляється близько 1,5.

Крім того, є безліч хімічних сполук і сплавів, у складі яких можуть бути присутніми не феромагнітні елементи, але самі ці сполуки і сплави є феромагнетиками. Наприклад, сплави Mn-Cu-Al і сполуки MnSb , MnBi , CrO_2 , MnOFe_2O_3 та інші. Ці факти свідчать про те, що кристалічна будова речовини є одним з чинників, що визначає приналежність даної речовини до феромагнетиків.

Повертаючись до вищевикладеного, нагадаємо, що парамагнітними властивостями володіють атоми, що мають неспарені

спини або моменти імпульсу, що не компенсуються, тобто атоми з непарним числом електронів або частково заповненою внутрішньою електронною оболонкою. Характер заповнення оболонок визначається правилами Хунда. Згідно цим правилам, спіни електронів в оболонці завжди складаються так, щоб дати максимально можливе (з урахуванням принципу Паулі) значення моменту кількості руху і магнітного моменту.

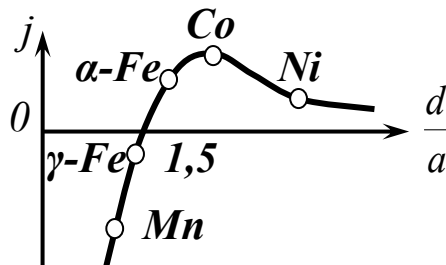


Рис. 2.42. Залежність обмінного інтеграла J від відношення міжатомної відстані до радіусу недобудованої внутрішньої оболонки

Парамагнетизм характеризується двома незалежними чинниками. Один з них – температурна залежність χ_m , інший – природа самих магнітних моментів атомів.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості парамагнітних тіл вперше досліджена Кюрі. Він показав, що

$$\chi_m = C/T, \quad (2.56)$$

де C – постійна Кюрі, залежна від природи парамагнетика. Цей закон добре виконується для багатьох речовин. Для іншої групи (теж багатьох матеріалів) магнітна сприйнятливість підкоряється закону Кюрі - Вейса

$$\chi_m = C'/(T-\theta), \quad (2.57)$$

де θ – деяка характеристична температура, позитивна або негативна (для нікелю $\theta = 628$ K, для заліза $\theta = 1043$ K).

2.2.2.3. Феромагнетизм

Феромагнетиками (залізо, нікель, кобальт, гадоліній, тербій, тулій та інші) - тверді речовини, що володіють при не дуже високих температурах спонтанною намагніченістю, яка сильно змінюється під впливом зовнішніх дій, – магнітного поля, деформації, зміни температури. По своєму найбільш поширеному представникові (залізу) їх називають феромагнетиками. Феромагнетики на відміну від слабомагнітних діа- і парамагнетиків є сильномагнітними середовищами: внутрішнє магнітне поле в них може в сотні і тисячі разів перевершувати зовнішнє магнітне поле. Вони мають **позитивну** магнітну сприйнятливість χ_m , але незрівнянно вищу [$\chi_m > (1 - 10^5)$], ніж у парамагнітних тіл. Крім того, χ_m у них істотно залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля. Взагалі-то, будь-який феромагнетик володіє спонтанним магнітним моментом, тобто володіє кінцевою намагніченістю навіть при нульовому зовнішньому магнітному полі.

Сприйнятливість феромагнетика вища за точку Кюрі, тобто вище за ту температуру, при якій спонтанна намагніченість зникає, в наближенні усередненого поля описується виразом (2.57).

Феромагнетизм - магнітовпорядкований стан речовини, в якій більшість атомних магнітних моментів паралельні один одному, так що речовина володіє спонтанною намагніченістю. У ширшому сенсі

ферромагнетизмом називається сукупність фізичних властивостей речовини у вказаному вище стані.

Речовини, в яких виникає феромагнітне впорядкування магнітних моментів, називаються феромагнетиками. До їх числа відносяться кристали перехідних металів (залізо, кобальт, нікель), деяких рідкоземельних елементів і ряду сплавів, феріти, а також деякі металеві стекла.

Для феромагнітних кристалів характерна наявність внутрішніх незаповнених електронних шарів. Наприклад, для заліза, нікелю і кобальту незаповненими є $3d$ -підшар, для гадолінію підшар - $4f$.

Поява у феромагнетиках атомного магнітного порядку обумовлена обмінною взаємодією, прагнучою встановити спіни сусідніх атомів або іонів паралельно один одному.

Обмінна взаємодія характеризується так званим обмінним інтегралом (див. вище), який сильно залежить від відстані між атомами в кристалічній решітці.

При позитивному значенні обмінного інтеграла взаємодія приводить до паралельної орієнтації спинів, яка встановлюється при температурах нижче за температуру Кюрі T_c у відсутності зовнішнього магнітного поля. Вище за температуру Кюрі феромагнітні властивості феромагнетика зникають, речовина стає парамагнетиком.

2.2.2.3.1. Експериментальні підтвердження існування феромагнетизму

Як наголошувалося вище, феромагнетики володіють спонтанною намагніченістю навіть у відсутності зовнішнього магнітного поля. Термін *феромагнетизм* походить від латинського

Ferrum - залізо, оскільки вперше сильно виражені магнітні властивості були виявлені саме в залізній руді і залізі. До феромагнетиків відносяться тільки кристали дев'яти хімічних елементів: заліза (Fe), кобальту (Co), нікелю (Ni), гадолінію (Gd), діспрозію (Dy), тербію (Tb), гольмію (Ho), ербію (Er), тулію (Tm). Феромагнітні властивості останніх п'яти рідкоземельних елементів стають помітні при вельми низьких температурах. Але, окрім них, є велике число сплавів і сполук, що володіють феромагнітними властивостями. При цьому такими властивостями володіють як сплави феромагнітних елементів один з одним, так і сплави феромагнетика з неферомагнітною речовиною і навіть сплави тільки з неферомагнітних елементів (*гейслерові сплави*).

Наявність спонтанної намагніченості у феромагнітних матеріалах свідчить про те, що магнітні моменти атомів в них орієнтовані не випадковим чином, а впорядковані паралельно один одному. З перерахованих хімічних елементів три перших мають незаповнені $3d$ оболонки, а шість останніх - $4f$ оболонки. Але орбітальні магнітні моменти атомів в цьому випадку компенсуються. Російським ученим Розінгом в 1892 році була висловлена гіпотеза про впорядкування моментів спінів. Вона знайшла підтвердження в дослідях Ейнштейна і де Гааза (рис. 2.43). Вони спостерігали обертання феромагнітного зразка (тобто виникнення механічного моменту) при зміні магнітного моменту.

Зміна магнітного моменту досягалася за рахунок зміни струму I в соленоїді (3). При цьому зразок, що є залізним стрижнем (4), повертався і закручував тонку кварцову нитку (1), на якій було закріплено дзеркало (2). Промінь світла від джерела S , падаючи на

дзеркало, відбивався під різними кутами, відповідними кутам закручування нитки. По максимальному куту закручування нитки визначався момент кількості руху електронів P , а, вимірюючи намагніченість залізного циліндра, визначали сумарний магнітний момент атомів M . Виявилось, що відношення магнітного і механічного моментів

$$\frac{M}{P} = -\frac{\mu_0 e}{m},$$

тобто співпадає з гіромагнітним співвідношенням (2.51) для моментів спинів електрона.

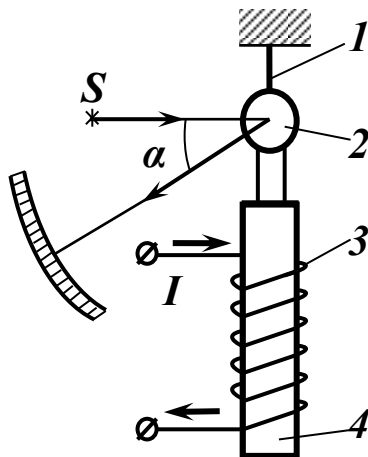


Рис. 2.43. Дослід Ейнштейна і де Гааза

Така ж величина гіромагнітного співвідношення була отримана в дослідях Іоффе і Капіці (1917 р.). Ідея їх експерименту полягала в тому, що залізний стрижень підвішувався на нитці і швидко нагрівався до температури, при якій стан намагніченості зникає (ця температура називається *точкою Кюрі*). У намагніченому стрижні електронні магнітні моменти орієнтовані уздовж осі стрижня, і, отже, стрижень повинен володіти деяким сумарним моментом кількості руху P . При розмагнічуванні за рахунок нагрівання відбувається дезорієнтація осей «електронних дзиг» і, отже, сумарний момент

кількості руху стає рівним нулю. За законом збереження моменту кількості руху залізний стрижень при розмагнічуванні набуває обертаючого імпульсу, відповідного величині P , що і виявлялося в експерименті.

Ще одним доказом зв'язку феромагнетизму з магнітним моментом спини електронів служить механомагнітний дослід Барнетта (1909 р.). Невеликий залізний стрижень приводився в швидке (більше 100 об/с) обертання навколо своєї осі. При цьому спостерігалось слабе намагнічення стрижня, і на тому його кінці, де обертання відбувалося за годинниковою стрілкою, виникав північний полюс, а на протилежному - південний. Причиною ефекту Барнетта є той факт, що електрони в атомах, володіючи магнітним моментом, володіють і певним моментом кількості руху. Як було показано раніше, обидва цих моменти пов'язані один з одним гіромагнітним співвідношенням, тому при обертанні циліндра «електронні дзиги» прагнуть, подібно до гіроскопів, орієнтуватися так, щоб їх моменти кількості руху були паралельні осі обертання циліндра. Така впорядкована орієнтація моментів кількості руху неминуче приводить до впорядкування магнітних моментів, а значить, до намагнічення залізного стрижня.

2.2.2.3.2. Доменна структура феромагнетиків

Магнітний домен – макроскопічно однорідна (і головне спонтанно) намагнічена область у феро – і ферімагнітних зразках, відокремлена від сусідніх областей тонкими перехідними шарами, званими **доменними межами** або **доменними стінками**. Сукупність магнітних доменів прийнято називати **доменною структурою**.

Гіпотеза про існування доменів у феромагнетиках була висловлена Вейсом ще в 1910 р., але пряме їх експериментальне виявлення було отримане багато років опісля. Саморозбиття зразка на домени здійснюється виходячи з умов термодинамічної рівноваги – прагнення зразка до зменшення (мінімуму) енергії власного розмагнічуючого поля (зменшення енергії системи в цілому).

Прямим доказом існування доменної структури послужили мікрофотографії доменних меж, отримані методом порошкових фігур, а також оптичні дослідження за допомогою ефекту Фарадея.

Характер перебудови доменної структури в зовнішньому магнітному полі визначає криві намагнічення зразка. Доменна структура зразка використовується в техніці. Так, наприклад, смугові доменні структури [структури, вектори намагніченості яких направлені антипаралельно, характерні для тонких пластин феромагнетиків] використовуються як дифракційні ґратки і модулятори світла.

У феромагнетику при температурах, що не перевищують точку Кюрі ($T < \Theta$), моменти спінів атомів з недобудованими d і f -оболонками орієнтуються паралельно один одному. При цьому намагніченість повинна прагнути до насичення. Проте дослід показує, що намагніченість феромагнітного зразка часто виявляється нульовою і лише при поміщенні його в зовнішнє магнітне поле намагніченість зростає і швидко досягає насичення вже в достатньо слабких магнітних полях.

Вейс припустив, що у відсутності зовнішнього магнітного поля макроскопічний зразок феромагнетика розбивається на безліч областей, що називаються *доменами* – області однорідної спонтанної намагніченості. В межах кожного домена феромагнетик намагнічений

до насичення і володіє певним магнітним моментом. Проте напрями векторів сумарної намагніченості окремих доменів орієнтовані по-різному, так що у відсутності зовнішнього поля результуюча намагніченість зразка феромагнетика виявляється нульовою (рис. 2.44).

Один від одного домени відокремлені шарами, в яких відбувається поворот спинів від орієнтації, властивої одному домену, до орієнтації, властивої сусідньому. У середині доменних стінок (перехідний шар), що розділяють магнітні домени, розташування електронних спинів носить особливий характер. По своїй формі доменна стінка вельми близька до плоскопаралельної пластини. Тут відбувається плавний розворот вектора від його напрямку в одному домені до напрямку в сусідньому магнітному домені. Такі шари називаються *стінками Блоха* (рис. 2.45).

У загальному випадку структура доменних стінок досить складна. При 180-градусній стінці в залізі умова мінімуму вільної енергії вимагає, щоб товщина стінки складала величину близько $1000 \text{ \AA}$. Взагалі-то у магнітомягких матеріалах ширина доменної межі $10^3 - 10^4$ постійних грати. У магнітотвердих матеріалах ширина доменної межі порівнянна з величиною постійною гратки.

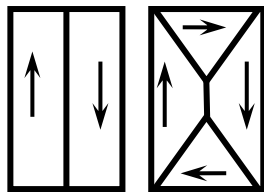
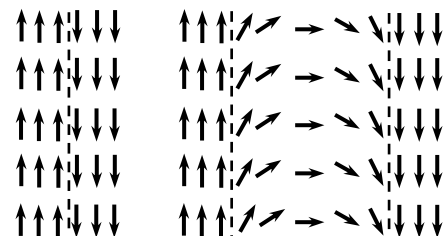


Рис. 2.44. Феромагнітний зразок с нульовою результуючою намагніченістю



а)

б)

Рис. 2.45. Зміна напрямку спинів на межі доменів (у стінці Блоха)

Розглянемо стисло причину виникнення стінок Блоха. Повний переворот спінів сусідніх доменів не здійснюється стрибком в одній області, як це показано на рис. 2.45, а. Згідно теорії, обмінна енергія при стрибкоподібному повороті спинів на 180° між двома сусідніми доменами повинна змінитися на величину $E_{об} = -J(M^{cn})^2$. Якщо ж повний переворот спіну на 180° здійснюється за n кроків, то на це буде потрібно витрату енергії

$$E_{об} = -J(M^{cn})^2 \cos\left(\frac{\pi}{2}\right).$$

Тоді, з урахуванням того, що для чималих значень n косинус можна розкласти в ряд, обмежившись двома першими членами розкладання, $\left(\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \approx 1 - \frac{\pi^2}{2n^2}\right)$ витрати обмінної енергії на такий процес складуть

$$E_{об} = n\left[-J(M^{cn})^2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) - (-J(M^{cn})^2)\right] \frac{\pi^2}{2n} J(M^{cn})^2 \quad (2.58)$$

Це значення в $\frac{2n}{\pi^2}$ менше, ніж зміна енергії, що має місце при стрибкоподібному перевороті спіну.

Доменні межі по своїй поведінці багато в чому схожі з межами зерен в полікристалах. Вони володіють підвищеною енергією і при прагненні системи до зменшення загальної енергії здатні переміщатися у бік домена з вищою енергією, зменшуючи тим самим сумарний об'єм доменів з високою енергією. Цей процес грає найважливішу роль при намагніченні феромагнетиків, яке буде розглянуто нижче.

Товщина стінок Блоха зазвичай на порядок менша розміру домена. У тонких магнітних плівках можна організувати впорядкований рух доменів і навіть окремих фрагментів доменної межі, створюючи магнітні поля, що управляють цим процесом. На цьому принципі засновані пристрої з циліндровими магнітними доменами, що запам'ятовують, і ряд магнітооптичних приладів для управління світловим променем.

Для феромагнетиків в зовнішньому магнітному полі характерні: нелінійність кривої намагнічення і магнітний гістерезис при перемагнічуванні; сильна і неоднозначна залежність магнітної сприйнятливості від напрямку магнітного поля (див. нижче).

При намагніченні феромагнетиків змінюються їх розміри і форма (магнітострикція). У феромагнітних кристалах спостерігається магнітна анізотропія відмінність магнітних властивостей по різних кристаллографічних напрямках.

Магнітні і інші фізичні властивості феромагнетиків (як, зокрема і антиферомагнетиків, див. рис.) володіють яскраво вираженою залежністю від температури, особливо поблизу температури Кюрі (див. рис. 2.47).

2.2.2.3.3. Природа феромагнетизму

Природа феромагнетизму обумовлена не орбітальними, а спинами магнітними моментами електронів. Такий висновок узгоджується і з електронною структурою атомів хімічних елементів, що володіють феромагнетизмом. Оскільки магнітні моменти заповнених електронних оболонок дорівнюють нулю, а зовнішні валентні електрони узагальнені при утворенні металевих стану, то

ферромагнетизмом можуть володіти лише перехідні елементи, що характеризуються наявністю недобудованих внутрішніх електронних оболонок. Важлива межа ферромагнетизму полягає в тому, що для його існування зовнішнє поле не потрібне; ферромагнетизм з'являється *спонтанно*, або самопричинно. Причиною цього є обмінна взаємодія між сусідніми $3d$ -оболочками, енергія якої зменшується, коли спини стають паралельними один одному (правило Хундта). Такими елементами є перехідні метали групи заліза, що мають недобудовану $3d$ -оболочку, і рідкоземельні елементи, що мають недобудовану $4f$ -оболочку. Проте, наявність недобудованих внутрішніх оболонок **необхідне, але далеко недостатня умова виникнення ферромагнетизму**. Для виникнення ферромагнетизму необхідно, щоб відношення діаметру атома до діаметру незаповненої $3d$ -оболочки для перехідних металів групи заліза було більше або рівне 1,5. При цьому енергетично вигідніше паралельне розташування спинів. З елементів групи заліза в цей інтервал потрапляють залізо, кобальт і нікель, а марганець і ін. елементи цієї групи - не потрапляють, тому вони неферромагнітні.

2.2.2.4. Антиферромагнетизм

Для деяких речовин (наприклад, MnO , MnS , FeO та інші) енергетично вигіднішою є *антипаралельна* орієнтація спинів сусідніх вузлів (наприклад, іонів марганцю і кисню в MnO) ґратки кристала, тобто електростатичну обмінну взаємодію викликає антипаралельне впорядкування спинів.

Антиферомагнетизм (від слів *анти...* і *феромагнетизм*), один із станів речовини, який відрізняється тим, що елементарні моменти сусідніх частинок речовини орієнтовані назустріч один одному (антипаралельно), і тому намагніченість тіла в цілому близька до нуля. Цим **антиферомагнетизм** відрізняється від феромагнетизму, при якому однакова орієнтація елементарних магнітних моментів приводить до високої намагніченості тіла.

У 1933 році Ландау теоретично передбачив існування в природі таких речовин, в яких обмінну взаємодію викликає антипаралельне впорядкування спінів, на відміну від феромагнетиків, де таке впорядкування паралельне. Це теж повинні бути речовини, які містять атоми (іони) із спінами електронів, що не компенсуються, на недобудованих електронних оболонках, вони також повинні мати доменну структуру, усередині кожного домена теж повинна спостерігатися строга впорядкована орієнтація спінів. Проте характер цієї впорядкованості протилежний тому, який властивий феромагнетикам. При негативному знаку обмінного інтеграла вигідною є антипаралельна орієнтація спінів сусідніх вузлів ґратки кристала. В цьому випадку розташування спинів може бути також впорядкованим, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки спіни сусідніх вузлів компенсують один одного (рис. 2.46).

Виявилось, що такі речовини дійсно існують, і експериментальне їх існування було доведено в 1938 році Бізетом, Сквайром і Зе. Антиферомагнетиками є оксид марганцю (MnO), сульфід марганцю (MnS), хромат нікелю ($NiCr$), оксид хрому (Cr_2O_3), оксид ванадію (VO_2) і ще досить велике число інших сполук.

Наприклад, магнітна структура MnO розглядається як складна структура, що складається з двох підґраток, намагнічених протилежно одна іншій (рис. 2.46). Як іони марганцю, так і іони кисню утворюють гранецентровані кубічні ґратки. Ці дві ґратки скомбіновано таким чином, що іони металу мають як найближчих сусідів тільки іони кисню, і навпаки (структурний тип $NaCl$).

Магнітна структура металевих іонів така, що спіни іонів, розташованих в площинах (наприклад, (111)) гранецентрованої кубічної ґратки марганцю, паралельні, а спини іонів суміжних шарів антипаралельні. Проте, не дивлячись на те, що розташування спінів впорядковане, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки магнітні моменти спинів сусідніх вузлів ґратки направлені антипаралельно і компенсують один одного. Іншими словами антиферромагнетик можна уявити собі таким, що складається з двох однакових підґраток спінів з антипаралельними спінами.

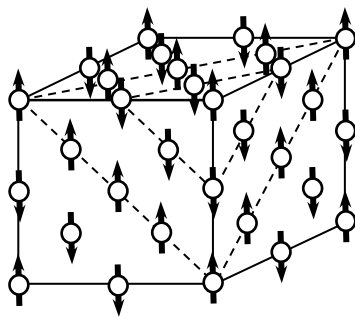


Рис. 2.46. Магнітна структура оксиду марганцю MnO (показані тільки іони марганцю Mn^{2+})

Магнітна структура антиферромагнетиків також схильна до впливу теплових коливань атомів. При абсолютному нулі магнітні моменти підґраток компенсують один одного, і результируючий магнітний момент дорівнює нулю. При підвищенні температури

антипаралельне розташування спінів поступово руйнується, і намагніченість антиферромагнетиків підвищується (до $\chi_m \geq 10^{-5}$). Максимального значення вона досягає при *температурі Неєля* або в антиферромагнітній точці Кюрі T_c (рис. 2.47), досягши якої впорядковане розташування спінів повністю порушується і антиферромагнетик стає парамагнетиком. З подальшим підвищенням температури намагніченість зменшується, як і у разі парамагнетика, тобто підкоряється закону Кюрі - Вейса.

Слід відзначити, що обмінна взаємодія між спінами іонів антиферромагнетика непряма. У ній беруть участь електрони магнітно нейтральних іонів, розташованих між «магнітними іонами».

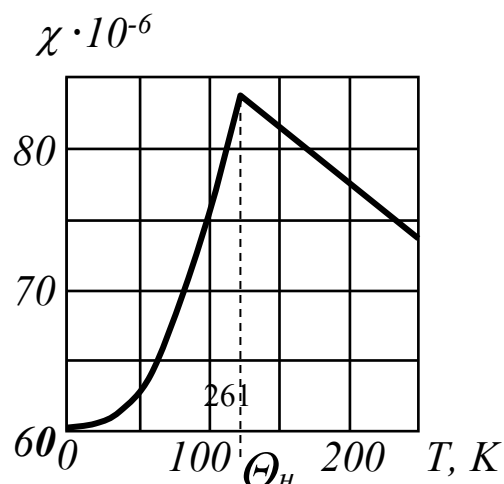
Антиферромагнетики, як і ферромагнетики, мають доменну структуру. Домени відокремлені один від одного перехідними шарами завтовшки в десятки долі мікрона.

У **антиферромагнетиках** величини магнітних моментів сусідніх вузлів ґраток (підґраток) рівні по величині і протилежні по напрямку. Внаслідок цього вони повністю компенсують один одного.

У антиферромагнетиках сприйнятливість вище за точку Неєля (наприклад, для *MnO* величина $T_N = 116$ K) виражається формулою:

$$\chi = 2C/(T + T_N). \quad (2.59)$$

Коефіцієнт 2 з'являється в припущенні, що константи в підґратках A і B рівні один одному, тобто $C_A = C_B = C$.



2.2.2.5. Ферімагнетизм

У антиферромагнетиках магнітні моменти підґраток однакові по величині і протилежні по напрямку, тому (при абсолютному нулі) вони компенсують один одного. Але можливі випадки, коли величина магнітного моменту підґраток неоднакова, наприклад, унаслідок неоднакової кількості атомів в підґратках або ж їх різної природи. В цьому випадку з'являється відмінна від нуля різниця магнітних моментів підґраток і виникає спонтанна намагніченість всього кристалу. Такий антиферромагнетизм, що не компенсується, називається **ферімагнетизмом**.

У зовнішньому магнітному полі ферімагнетик намагнічується подібно до феромагнетика.

Явище **ферімагнетизма** пояснив в 1948 р. французький фізик Л. Неєль, застосувавши теорію молекулярного поля і моделі магнітних підґраток. В результаті непрямой магнітної взаємодії через іони кисню у ферімагнетиках виникає ферімагнітне впорядкування, при якому елементарні магнітні моменти сусідніх атомів (іонів) шикуються антипаралельно, але компенсація їх не повна. В результаті повної намагніченості речовини магнітний момент системи не рівний нулю ($M \neq 0$). У окремій підґратці спонтанний вектор намагніченості не рівний нулю $M_1 \neq 0$; у іншій підґратці теж $M_2 \neq 0$. Але вони

орієнтовані антипаралельно. Результируючий магнітний момент дорівнює векторній сумі магнітних моментів підґраток. Ферімагнетизм існує при температурах нижче за так звану температуру Неєля T_N . При $T > T_N$ речовина стає парамагнетиком. Прикладом **ферімагнетика** є магнетит або магнітний залізняк Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$).

2.2.2.5.1. Феріти. Застосування ферітів

Феріти - магнітні матеріали, що є сполукою окислу заліза (Fe_2O_3) з оксидами інших металів (ZnO , NiO та інші). Цей клас оксидів є іонними кристалами. Їх назва лежить в основі назви ферімагнетизма.

Загальною формулою речовин, що отримали назву **ферітів**, є: $MeO \cdot Fe_2O_3$, де Me – двовалентний метал (наприклад, Mg , Ni , Co , Mn , Cu , Zn та інші). Чудовою особливістю ферітів є поєднання в них прекрасних магнітних властивостей (високої магнітної проникності, малої коерцитивної сили, високого значення магнітного насичення) з високим питомим електричним опором (10^4 - 10^8 Ом·м). Саме завдяки цій своїй особливості феріти сприяли суттєвому перевороту в техніці високих і надвисоких частот (металеві феромагнітні матеріали, що володіють низьким питомим електричним опором 10^{-3} – 10^{-2} Ом·м застосовуватися не можуть за рахунок високих втрат енергії).

Зовні поведінка феріту схожа з феромагнетиком, але через відмінність природи намагнічення температурна залежність спонтанної намагніченості ферітів може бути абсолютно іншою.

Намагніченість феритів може зменшуватися з підвищенням температури не монотонно, а проходити через нуль ще до досягнення точки Кюрі.

Ферити – це тверді розчини, що складаються з окислу заліза (Fe) і оксидів одного або декількох металів. До складу феритів можуть входити оксиди літію (Li), цинку (Zn), нікелю (Ni), кадмію (Cd), свинцю (Pb), міді (Cu), магнію (Mg), марганцю (Mn) і інших металів. Найбільш поширений ферит – магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$. У ньому негативні іони кисню утворюють кубічну гранецентровану ґратку, в якій на кожну молекулу доводиться один двовалентний і два тривалентні іони заліза. Двовалентні іони заліза можуть бути заміщені іонами інших двовалентних металів (Mg , Ni , Co , Mn , Cu та інших).

Одна з підґраток утворюється половиною тривалентних іонів заліза, інша – другою половиною тривалентних іонів і двовалентними іонами заліза або заміщуючого його металу. Магнітні моменти підґраток направлені антипаралельно (рис. 2.48). Тому магнітний момент тривалентних іонів компенсується, а двовалентних – ні, за рахунок їх і відбувається спонтанне намагнічення.

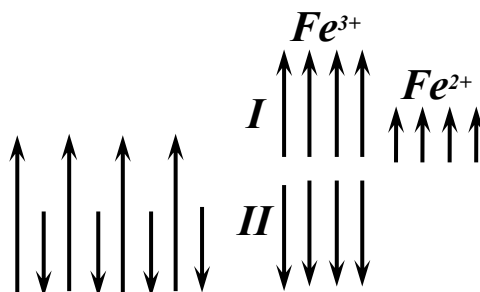


Рис. 2.48. Розташування магнітних моментів спинів у фериті

Феріти знайшли застосування в електроніці як прилади для управління потоками електромагнітного поля (вентилі, фазообертачі), пристроїв, що запам'ятовують (ферітових осередків, що запам'ятовують, магнітних ІС), логічних елементів, магнітних фокусуючих пристроїв (у електронно-променевих трубках, клістронах, лампах біжучої хвилі, лазерах, пристроях циклотронного резонансу і інших).

Феріти виготовляють за технологією виробництва кераміки; обробляються тільки шліфуванням.

Широке застосування як елементи пам'яті отримали феріти, що мають прямокутну петлю гістерезису (див. нижче). Постійні магніти, виготовлені з феріту, успішно змагаються з електромагнітами.

Зараз частіше стали використовувати феромагнітні матеріали для пристроїв накопичення і зберігання інформації. Один з таких пристроїв, без яких не міг би працювати жоден сучасний комп'ютер – жорсткий магнітний диск, або вінчестер (рис. 2.49).

Основна частина вінчестера – магнітні диски, які є пластинами з алюмінію, скла або кераміки з нанесеним на них шаром високоякісного феромагнетика. Склад магнітного покриття достатньо складний; воно, як правило, наноситься шляхом напилення або вакуумного осадження. Перші диски мали покриття з оксиду заліза, сьогодні як матеріали для магнітного покриття використовуються матеріали на основі заліза і його оксидів, а також плівки інших магнітних металів. Покриття на основі оксидів заліза і барієвих ферітів є достатньо м'якими, тому їх застосування в нових розробках майже припинилося. Металеві плівкові покриття забезпечують вищу щільність запису і міцність поверхні диска. Після нанесення покриття диски піддаються спеціальній обробці для забезпечення високоякісної

поверхні. Оброблені диски збирають в один пакет (зазвичай в пакеті міститься від 2 до 12 дисків) і закріплюють на осі, що встановлюється в привід.



Рис. 2.49. Зовнішній вигляд вінчестера із знятою кришкою

Запис і зчитування інформації з дисків проводиться за допомогою магнітних головок (рис. 2.50), здатних позиціонуватися над робочою поверхнею диска з дуже великою точністю.

Окремі ділянки магнітного покриття можуть бути намагнічені одним з двох можливих способів, які позначають нуль і одиницю (тобто 1 байт). Така намагнічена область є магнітним доменом. Якщо задати намагніченість домена, інформація буде записана. Щільність запису інформації визначають розміри самого домена. Щоб записати один біт інформації, головка вінчестера створює певним чином направлене магнітне поле, яке орієнтує всі елементарні магнітні моменти домена переважно в одному напрямі. Ця орієнтація

зберігається протягом тривалого часу після того, як головка припинила свою дію на феромагнетик.

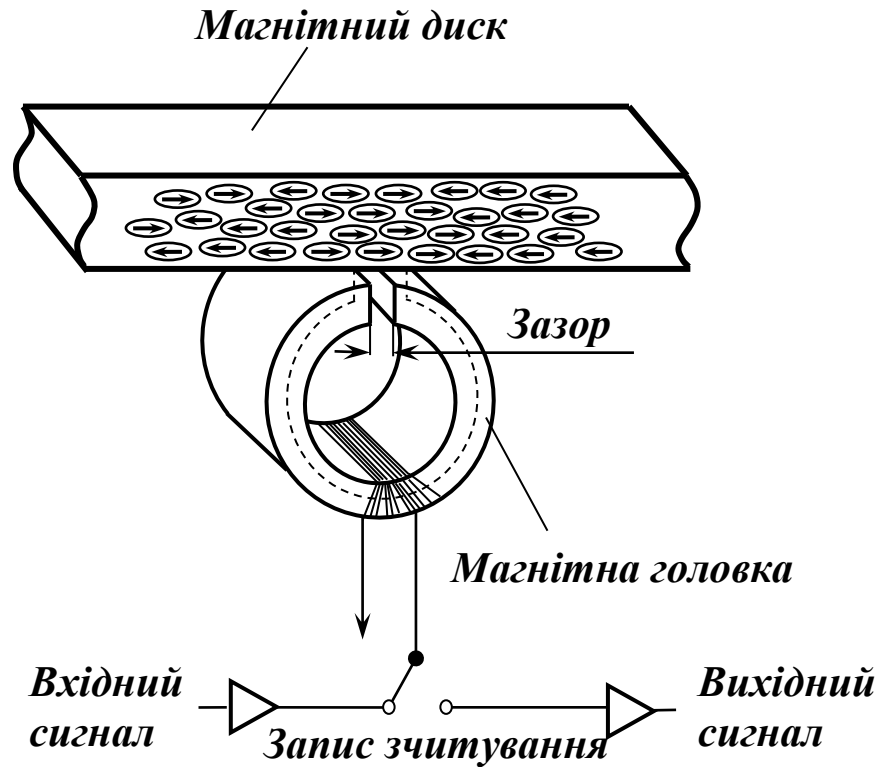


Рис. 2.50. Схематична ілюстрація пристрою для запису і читання інформації на магнітному диску з феромагнетиком $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у вінчестері

2.2.2.6. Магнітні втрати

Магнітні втрати — результат необоротного переходу електромагнітної енергії, запасеної магнітною підсистемою феромагнетика, в енергію кристалічної решітки. По фізичній природі магнітні втрати можуть бути: гистерезисні, резонансні, втрати на вихрові струми та інші. Формально вони характеризуються уявною частиною комплексної діелектричної проникності

$$\mu = \mu' - i\mu'' \quad (2.60)$$

або величиною тангенса кута магнітних втрат

$$\operatorname{tg} \delta = \mu''/\mu' \quad (2.61)$$

При кожному циклі перемагнічування, здійснюваного в змінному магнітному полі, частина магнітної енергії, що запасасться в матеріалі ($W = BH/2$) втрачається, тобто переходить в тепло. Ці втрати називаються втратами на перемагнічування і вони пропорційні площі кривої гістерезису. Для матеріалів, що використовуються в енергетиці, особливо для трансформаторів, втрати енергії бажано зменшити, тобто зменшити площу кривої. Це може бути досягнуто, якщо коерцитивна сила буде якомога меншою.

Величина магнітних втрат визначається властивостями матеріалу (хімічним складом, його кристалічною і магнітною структурами), неоднорідністю зразка (порушення періодичної структури, пружна напруга, пори, включення інших фаз тощо), наявністю швидкорелаксуючих іонів перехідних і рідкоземельних елементів, чинниками зовнішньої дії (частоти, температури, амплітуди тощо).

Зниження магнітних втрат – основне завдання при розробці магнітних матеріалів з потрібними властивостями. Їх врахування необхідно при розробці радіоелектронних пристроїв.

2.2.2.7. Магнітний гістерезис

Однією з найважливіших проблем, пов'язаних з доменною структурою феромагнетиків, є питання про залежність їх намагніченості від величини і напрямку магнітного поля, що намагнічує. Намагнічення феромагнітного зразка, що має нульовий результуючий магнітний момент у відсутності зовнішнього поля, відбувається за рахунок зміни форми і орієнтації доменів, рис.2.51. При нульовому магнітному полі сумарному об'єму доменів, намагнічених в одному напрямку, відповідає рівний йому об'єм доменів, намагнічених в протилежному напрямку (рис. 2.51, а), і тому результуюча намагніченість зразка дорівнює нулю. Ця рівновага, проте, порушується при накладенні зовнішнього магнітного поля .

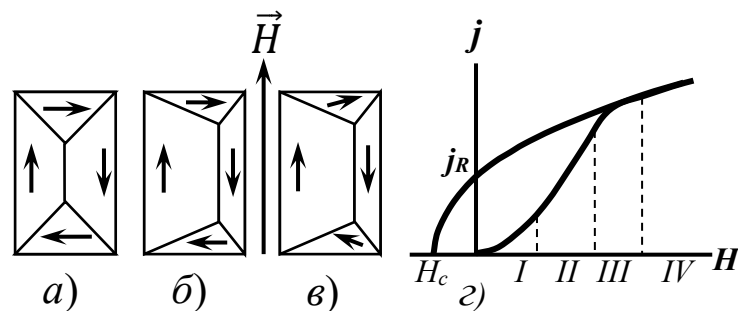


Рис.2.51. Процес намагнічення феромагнетика

Весь процес намагнічення феромагнетика в зовнішньому полі можна розділити на декілька етапів. Розглянемо стисло ці етапи.

1. У слабких полях спостерігається збільшення об'єму «вигідно» розташованих щодо зовнішнього поля доменів за рахунок доменів з «невигідною» орієнтацією (рис. 2.51, б). Якщо зовнішнє поле зняти, то домени відновлять початкову форму і розміри. Ці процеси називають

оборотним зсувом меж доменів. На кривій залежності намагніченості від напруженості магнітного поля (рис. 2.51, г) ця ділянка приблизно відповідає пологій частині J на кривій намагнічення.

2. Якщо зовнішнє поле продовжує збільшуватися, то відбуваються необоротні процеси, які виникають за рахунок перешкод, що створюються дефектами кристалічної структури. Щоб подолати їх дію, межа домена повинна отримати від зовнішнього поля чималу енергію. Це ділянка лінійного зростання $J(H)$, на якому у міру посилення магнітного поля межі несприятливо орієнтованих доменів повертаються у напрямі H стрибкоподібно і необоротно, обумовлюючи стрибкоподібний характер намагнічення (ефект Багкгаузена). Якщо зняти зовнішнє магнітне поле, то дефекти перешкоджають межам домена повернутися в початкове положення. Цей етап носить назву *необоротного зсуву меж доменів* і на рис. 2.51, г він відповідає ділянці кривої II.

3. При подальшому збільшенні поля H спостерігаються необоротні *процеси обертання* вектора J у напрямі магнітного поля (ділянка насичення – повний поворот доменів у напрямі поля). Процес намагнічення тут протікає значно повільніше, ніж на перших двох стадіях і завершується тоді коли вектор J розташовується паралельно вектору H . Намагніченість досягає при цьому технічного насичення.

4) Це *процес обертання* вектора J , відмічений на рис. 2.51, г римською цифрою III.

4. Після досягнення технічного насичення зростання намагніченості кристала хоч і більш поволі, але продовжується, оскільки при $T \gg 0\text{ К}$ тепловий рух не дає всім спінам доменів

орієнтуватися строго паралельно. У сильних полях спостерігається так званий *парапроцес*, тобто процес, пов'язаний з переорієнтацією спінів, які мають антипаралельну орієнтацію всередині домена, при сильних магнітних полях, який полягає в досягненні практично повної паралельної орієнтації спінів (на рис. 2.51, г це область IV).

Якщо після досягнення намагніченості насичення відключити зовнішнє магнітне поле ($H=0$), то феромагнетик не розмагнічується повністю, а зберігає залишкову намагніченість j_K . Для досягнення нульової намагніченості потрібно прикласти розмагнічуюче магнітне поле H_c , що називаються *коерцитивною силою*.

Повний цикл перемагнічування феромагнітного зразка представляється *петлею гістерезису* (рис. 2.52). Характерною особливістю цієї кривої є те, що вона наочно показує відставання процесу перемагнічування від напруженості магнітного поля. Це відставання показує, що енергія, придбана феромагнетиком при намагніченні, не повністю повертається при розмагнічуванні, а частина її втрачається всередині феромагнетика. Величина магнітної енергії, втраченої протягом повного циклу, пропорційна площі, охопленою петлею гістерезису. Втрати магнітної енергії зв'язані, головним чином, з подоланням перешкод руху доменних меж, тобто з величиною коерцитивної сили H_c , яка надзвичайно структурно-чутлива: вона різко зростає із зменшенням розміру зерна, за наявності спотворень ґратки, дислокацій, частинок інших фаз та інших чинників, що перешкоджають зсуву доменних меж. Величина коерцитивної сили H_c може мінятися від сотень тисяч до декількох одиниць ампер на метр.

Магнітний гістерезис – запізнювання зміна намагніченості J (або магнітної індукції B) феромагнітної речовини по відношенню до зміни напруженості зовнішнього магнітного поля H . Основні чотири чинники магнітного гістерезису перераховані вище.

Магнітний гістерезис спостерігається в магнітовпорядкованих речовинах (у певному інтервалі температур), наприклад у феромагнетиках, зазвичай розбитих на домени – області спонтанної намагніченості, в яких величина намагніченості (магнітний момент одиниці об'єму речовини) однакова, але напрями різні, рис.2.52.

Під дією зовнішнього магнітного поля число і розміри доменів, намагнічених по полю, збільшуються за рахунок сусідніх доменів з відмінною орієнтацією. Вектори намагніченості окремих доменів можуть повертатися по полю. У достатньо сильному магнітному полі феромагнетик намагнічується до насичення, при цьому він складається з одного домена з намагніченістю насичення J_S , направленою уздовж зовнішнього поля H .

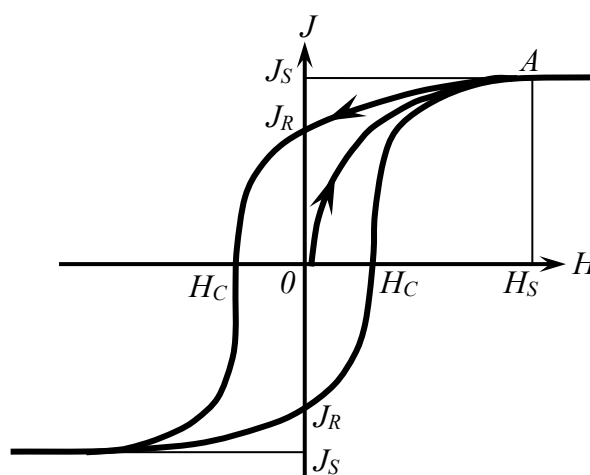


Рис. 2.52. Петля гістерезису феромагнетика

У результаті численних досліджень встановлена наступна загальна картина процесу намагнічення феромагнетиків.

У відсутності зовнішнього магнітного поля феромагнетик розбивається на домени таким чином, що його результуючий магнітний момент близький до нуля. При включенні зовнішнього магнітного поля енергії окремих доменів робляться неоднаковими: енергія менша для тих доменів, в яких вектор намагніченості утворює з напрямом поля гострий кут, і більша в тому випадку, якщо цей кут тупий. Тому виникає процес зрушення меж доменів, при якому об'єм доменів з меншою енергією зростає, а об'єм доменів з більшою енергією – зменшується. У разі слабких полів ці зрушення меж оборотні і точно слідують за зміною зовнішнього магнітного поля. При збільшенні поля зрушення меж доменів робляться необоротними. При достатній величині поля енергетично не вигідні домени зникають зовсім. Якщо магнітне поле збільшувати ще більше, то виникає новий тип процесу намагнічення, при якому змінюється напрям магнітного моменту домена. У дуже сильному магнітному полі H_S магнітні моменти всіх доменів встановлюються паралельно полю. У цьому стані феромагнетик має найбільший магнітний момент, тобто намагнічений до насичення, отже, при подальшому збільшенні зовнішнього поля величина намагніченості J_S не міняється.

При зменшенні напруженості зовнішнього магнітного поля до H_S значення намагніченості J_S не мінятиметься; при подальшому зменшенні напруженості зовнішнього магнітного поля значення намагніченості зменшуватиметься спочатку за рахунок зміни напрямку магнітного моменту домена, а потім переважно за рахунок виникнення і зростання доменів з магнітним моментом, направленим

проти поля. Зростання доменів обумовлено рухом доменних стінок. Цей рух відбувається стрибками із-за наявності в зразку дефектів (неоднорідностей, домішок тощо), на яких доменні стінки затримуються. Тому при зменшенні поля до нуля у зразку зберігається так звана залишкова намагніченість J_R , рис.2.52. Зразок повністю розмагнічується лише в достатньо сильному полі протилежного напрямку коерцитивної сили H_c . При подальшому збільшенні магнітного поля зворотного напрямку зразок знову намагнічується уздовж поля до насичення. При циклічній зміні поля графічна залежність, яка характеризує зміну намагніченості зразка, утворює замкнуту криву петлю магнітного гістерезису.

Вектор магнітної індукції пов'язаний з векторами намагніченості і напруженості зовнішнього магнітного поля наступним співвідношенням:

$$B = \mu_0(J+H).$$

Отже, можна побудувати графік залежності магнітної індукції від напруженості зовнішнього магнітного поля. Очевидно, що вид кривої буде аналогічний кривій намагніченості, тобто при циклічній зміні поля матиме вид замкнутої кривої, яка так само носить назву петлі гістерезису. Проте в області великих полів H_S магнітна індукція не досягає насичення, а росте лінійно (що видно з рівняння).

Залежність між векторами J і H в знакозмінному магнітному полі має вид петлі гістерезису. На практиці її отримують за даними перемагнічування зразка в магнітному полі, яке поволі змінюється (квазістатичному). Якщо напруженість магнітного поля H достатня для намагнічення зразка до насичення, то відповідна петля гістерезису називається **граничною**. Інші петлі називаються **частковими**; вони

знаходяться в межах граничної петлі гістерезису зменшуючись по розмірах по мірі зменшення максимальної величини H (як матрьошки одна в іншій). Якщо до початку дії магнітного поля зразок був повністю розмагнічений, то крива $J = f(H)$ називається основною кривою намагнічення: вона проходить через початок координат і вершини симетричних часткових петель магнітного гістерезису (див. рис. 2.51 та 2.52).

Площа петлі магнітного гістерезису пропорційна втратам енергії, яка витрачається на перемагнічування зразка. Із зростанням частоти магнітного поля до втрат на гістерезис додаються втрати, пов'язані з вихровими струмами і магнітною в'язкістю. При високих частотах площа петлі гістерезису збільшується. Це так звана динамічна петля гістерезису.

Характерні точки кривої магнітного гістерезису, рис.2.52. *Коерцитивна сила H_c* – зворотне поле, необхідне для того, щоб зменшити до нуля магнітну індукцію, *залишкова індукція B_r* (або залишкова намагніченість J_r) – значення B (або J) при $H=0$, *індукція насичення B_s* (або намагніченість насичення J_s) – граничне значення $B(J)$ при великих H ; *напруженість насичення H_s* – граничне значення H , відповідне максимальному насиченню зразка J_s .

Коерцитивна сила

Коерцитивна сила H_c – характеристика феро- і ферімагнітного матеріалу, що визначається як напруженість зовнішнього магнітного поля, яка необхідна для зміни намагніченості тіла (або магнітної індукції) від значення залишкової намагніченості до нуля. Величина

H_c є найбільш структурно чутливим параметром феромагнітних матеріалів і є тією їх характеристикою, якою ми хотіли б управляти, коли цікавимося застосуваннями магнітів. Типові значення H_c для різних матеріалів лежать у межах від 10^{-2} до 10^6 А/м. Найбільші значення H_c мають матеріали, які складаються з дрібних зерен або тонких порошків. Це пов'язано з тим, що частинка, яка має лінійні розміри, менші $10^{-6} - 10^{-5}$ см, завжди намагнічена до насичення, оскільки є однодоменною, тому що поява в ній конфігурації із замкнутими магнітними потоками енергетично не вигідна. У таких частинках неможливе перемагнічування за рахунок зрушення меж, які мають місце в масивних зразках в слабких магнітних полях. Тут можливий лише поворот вектора намагніченості всієї частинки, який вимагає значних магнітних полів.

Таким чином, крива, що описує залежність намагніченості від напруженості магнітного поля, є вельми важливою характеристикою магнітних матеріалів, оскільки вона дозволяє розрахувати енергетичні втрати в пристроях, де ці матеріали використовуються. По вигляду цієї петлі всі феромагнетики підрозділяються на дві групи: феромагнетики з вузькою петлею гістерезису і низькою коерцитивною силою $H_c < 4000$ А/м відносяться до *магнітом'яких матеріалів*. Феромагнетики, що мають високу коерцитивну силу H_c більше, ніж 4000 А/м і широкую петлю гістерезису, називаються *магнітотвердими*. При необхідності максимального зниження магнітних втрат коерцитивна сила H_c не повинна перевищувати декількох десятків ампер на метр. Магнітом'які феромагнетики застосовують для виготовлення сердечників трансформаторів. Магнітотверді – для отримання постійних магнітів. У залежності від

хімічного і фазового складів магнітних матеріалів і технології їх виготовлення петлі гістерезису можуть мати різну форму, рис. 2.53. Матеріали з прямокутною і квадратною формою петлі гістерезису використовують в елементах пам'яті електронних схем.

2.2.2.8. Магнітом'які матеріали

Магнітом'які матеріали – магнітні матеріали з малою коерцитивною силою ($H_c < 4$ кА/м). Для магнітом'яких матеріалів характерні високі значення відносної початкової і максимальної магнітної проникності (μ досягає 10^6); здатність намагнічуватися до стану технічного насичення і перемагнічуватися в слабких магнітних полях; вузька (в порівнянні з магнітотвердими матеріалами) петля гістерезису, що обумовлює **малі втрати** на магнітний гістерезис (не більше 10^3 Дж/м³). По хімічному стану розрізняють магнітом'які матеріали: металеві, оксидні і композиційні.

Металеві магнітом'які матеріали – електротехнічне залізо і сталі (низьковуглецеві, крем'янисті), що використовуються в силовій низькочастотній електротехніці; сплави *Fe-Ni* (пермалой, до 78 % *Ni*) з добавками (*Mn*, *Cr*, *Ti*, *Nb*, *Cu* та інших металів), що використовуються для висоякісної малопотужної апаратури, леговані *Mo* (суперпермалой); сплави *Fe-Co* з добавками *V* (перміндіюри), *Fe-Ni-Co* з добавками *Mo*, *Cr* (пермінвари); сплави *Fe-Al* (алфери); сплави *Fe-Si-Al* (алсіфери) та інші; аморфні сплави (наприклад, *Fe-B* і багато інших).

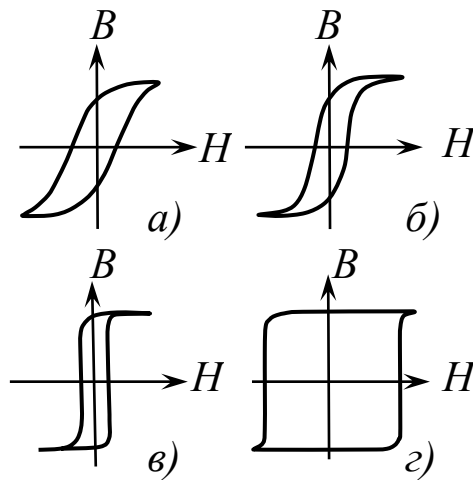


Рис. 2.53. Основні різновиди петель гістерезису: а - полого; б - крута; в - прямокутна; г - квадратна

Оксиди – магнітом'які матеріали із структурою шпінелі, граната і перовскіта.

Композиційні магнітом'які матеріали – композити феромагнітного металевого порошку (або ферітового порошку) з діелектричною зв'язкою (див. магнітодіелектрики).

Серед магнітом'яких матеріалів виділяються матеріали, розроблені для вузьких областей застосування.

Термомагнітні матеріали – сплави з сильною залежністю $J_s(T)$. Вони служать для компенсації температурних змін магнітних потоків в магнітних системах приладів. Їх застосовують також в термореле. Найбільш широке застосування як термомагнітні матеріали знайшли сплави: $Ni-Fe-Cr$ (компенсатори), $Ni-Fe$, $Ni-Cu$ та інші.

Магнітострикційні матеріали – це магнітні матеріали, що володіють магнітострикцією. Використовуються в пристроях для перетворення електромагнітної енергії в механічну і зворотного

перетворення (випромінювачах акустичних коливань, датчиках тиску, фільтрах тощо). До них відносяться нікель, пермендюр, алфер, сплав НІКОСІ (*Ni-Co-Si*), керамічні феріти.

Магнітні матеріали НВЧ-електроніки. Для цього використовуються феріти, металеві сплави і деякі композиційні матеріали. НВЧ феріти використовуються для виготовлення хвилеводів, фазообертачів, перетворювачів частоти, підсилювачів, модуляторів світла, поглиначів потужності. Основні вимоги до НВЧ феритів - висока чутливість матеріалу до управляючого поля, високий питомий опір і низькі діелектричні втрати, вузька крива феромагнітного резонансу і можливо висока температура Кюрі. Найбільш поширеними є нікелеві *Ni-Cu-Mn*- ферошпінелі.

2.2.2.9. Магнітотверді матеріали

Магнітотверді матеріали (высококоерцитивні матеріали) - це матеріали з високим значенням коерцитивної сили (умовно $H_c > 4$ кА/м). Магнітна твердість магнітних матеріалів пов'язана з високим значенням констант магнітної анізотропії і обумовлена створенням в матеріалі такої структури, яка перешкоджає зрушенню меж магнітних доменів або утворенню доменів зворотної полярності.

Магнітотверді матеріали умовно можна розділити на наступні групи.

1. *Вуглецеві сталі* (леговані *Cr, W, Co*). Історично це найперші магнітні матеріали, що використовуються в основному для виготовлення постійних магнітів. Вони мають порівняно мале (4-12 кА/м) значення коерцитивної сили H_c і невисокі показники часової

стабільності. Застосування цих магнітних матеріалів вельми обмежене.

2. *Дифузійно-тверднучі* сплави на основі системи *Fe-Ni-Al* з добавками *Co*, *Cu*, *Ti* тощо. Вони мають помірні $H_c = 36-145$ кА/м, вельми високу часову стабільність і найменші зі всіх магнітних матеріалів температурні коефіцієнти основних фізичних і експлуатаційних параметрів. Температурний діапазон використання – до 770 К. Ці матеріали крихкі, обробляються тільки шліфуванням. Виготовляються методами литва, вирощування монокристалів і порошкової металургії. Їх використання обмежене із-за дефіцитності деяких компонентів.

3. *Дісперсійно-тверднучі* сплави на основі системи *Fe-Ni-Cu* (куніфе), *Co-Ni-Cu* (куніко), *Fe-Co-V* (вікаллоу) та інші. Отримують їх шляхом холодної або гарячої обробки тиском. По своїх параметрах дещо поступаються матеріалам групи 2. Широкого застосування не отримали також із-за дефіцитності компонентів.

4. *Пресовані магнітні матеріали* на основі порошків заліза і сплавів залізо-кобальт з однодоменними мілкодисперсними частинками. По магнітних властивостях поступаються матеріалам групи 2. Широкого застосування не отримали.

5. *Сплави з використанням благородних металів (*Pt*, *Ir*, *Pd*)*. Значення коерцитивної сили для них дуже велике ($H_c = 250 - 400$ кА/м). Дорогі. Переважного поширення набули сплави *Co-Pt*. Вони стабільні до температур 470 К, високопластичні. Здібні до холодного витягування в тонкий дріт. Не дивлячись на високу вартість застосовуються для виготовлення надмініатюрних магнітів.

6. *Магнітотверді ферити Ba, Sr і Co.* При виготовленні феритів *Ba* і *Sr* (наприклад, $BaO \cdot 6Fe_2O_3$) використовується керамічна технологія. В процесі пресування анізотропних магнітів кристалічна текстура створюється прикладенням до порошку (зазвичай у водній суспензії) орієнтуючого магнітного поля. Максимальна величина $H_c = 130\text{--}350$ кА/м; вони мають дуже хороші температурні характеристики (аж до 700 К) і високу часову стабільність.

Переваги: 1) мала електропровідність, що обумовлює широке застосування на високих частотах; 2) недефіцитність компонент феритів *Ba* і *Sr*; 3) можливість автоматизації процесів виробництва; 4) невисока вартість. Все це обумовлює їх широке застосування в різних областях техніки.

Основні недоліки: 1) висока твердість; 2) велика крихкість; 3) порівняно високі значення температурних коефіцієнтів магнітних параметрів, які обмежують температурний діапазон використання (максимум до 500 К).

7. *Сплави металів групи заліза з рідкоземельними елементами* – інтерметалічні сполуки з виключно високою одноосною кристалічною анізотропією. Мають рекордні значення величина $H_c = 640 - 1300$ кА/м і задовільні характеристики температурної і часової стабільності. Виготовляються методами порошкової металургії [рідше із застосуванням методу плазмового напилення товстих (до 1 мм) плівок]. Недоліки: твердість, крихкість і висока вартість. Застосовуються в системах, де потрібні малі маса і габаритні розміри.

8. *Композиційні магнітні матеріали.* Виготовляються на основі порошків магнітних матеріалів перерахованих вище 6 та 7 груп і полімерної зв'язки (магнітопласти або магнітоеластіки).

Експлуатаційні параметри істотно нижчі, ніж матеріалів груп 6 і 7 за рахунок полімерної зв'язки. Перевага - висока технологічність при формоутворенні, можливість формування магнітів складної форми.

9. *Матеріали для магнітного запису*, які отримують нанесенням магнітного матеріалу, як правило, у вигляді мілкодисперсного порошку із зв'язкою на немагнітну підкладку (стрічку, провів, гнучкі і жорсткі диски). Як порошок використовуються оксиди перехідних металів, або сплави *Co-Ni*, *Co-W*, *Co-Ni-P* та інші, які отримують вакуумним напиленням, гальванічним або хімічним осадженням на підкладку. При створенні таких матеріалів прагнуть отримати максимальні величини B_r і помірні - H_c . Величина коерцитивної сили повинна бути не дуже низькою – цього вимагає необхідність забезпечення збереження записаної інформації, і не дуже високою - цього вимагає необхідність забезпечення можливості запису інформації при розумних значеннях струму запису. Оптимальними є – $H_c = 20-80$ кА/м.

Застосування магнітних матеріалів в електроніці – виготовлення магнітних систем гучномовців, твердотільні і вакуумні НВЧ прилади, пристрої пам'яті, датчики на герконах і датчиках Холла, різні механічні утримуючі пристрої.

Магнітом'які магнетики (м'яке залізо, сплав пермолой), які володіють малим значенням коерцитивної сили H_c (малими втратами енергії), використовують для виготовлення сердечників трансформаторів, статорів і роторів генераторів.

Магнітотверді магнетики (вуглецеві сталі, спеціальні сплави), які володіють великим значенням коерцитивної сили H_k , використовують для виготовлення постійних магнітів.

2.2.3. Постійні магніти. Методі виготовлення. Застосування

Постійними магнітами називаються заздалегідь намагнічені вироби з магнітотвердого матеріалу, що є автономними джерелами постійного магнітного поля. У найбільш простих випадках постійні магніти є тілом (у вигляді призми, диска, кільця, підкови, стрижня, шайби тощо), що пройшло відповідну термічну обробку і заздалегідь намагнічене до насичення. У складніших випадках постійні магніти входять як складові частини в магнітну систему, призначену для формування магнітного поля, напруженість і конфігурація якого можуть бути як постійними, так і регульованими.

Постійні магніти застосовуються як автономні (не споживаючи енергії) джерела [магнітного поля](#). Приєднуючи до полюсів постійного магніта магнітопровід з магнітом'якого матеріалу можна зменшити ефективність розмагнічування і сконцентрувати магнітний потік в обмеженому робочому об'ємі, рис. 2.54.

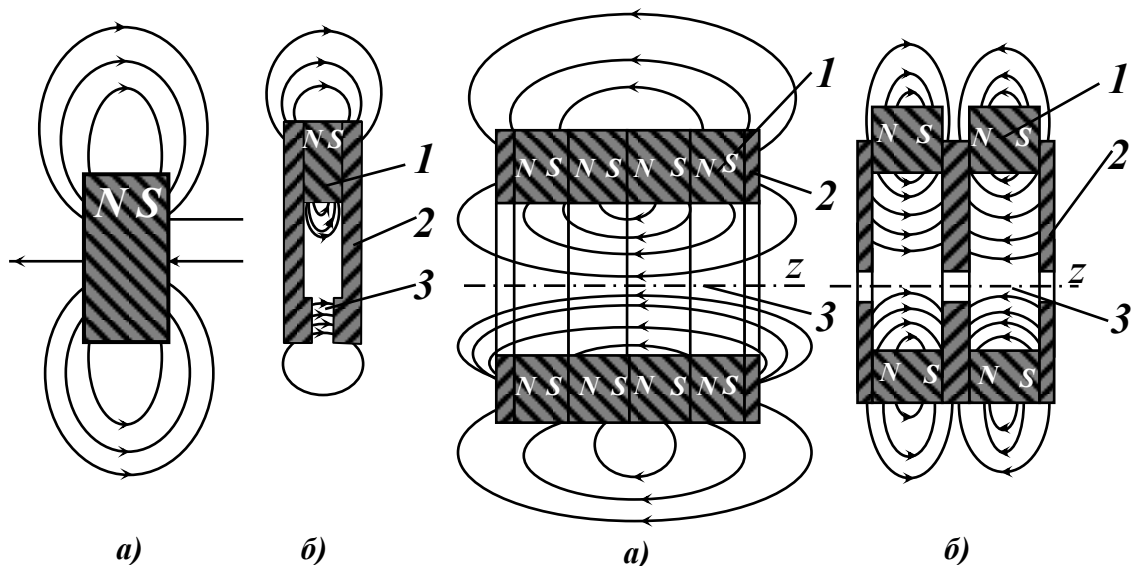


Рис. 2.54. Картина магнітного поля постійних магнітів без магнітопроводу (а) і з магнітопроводом (б): 1 – постійний магніт, 2 – магнітопровід, 3- робочий об'єм; N і S – полюси постійного магніта, стрілками зображено напрям намагнічення

Основними характеристиками магнітотвердих матеріалів є коерцитивна сила H_c , залишкова індукція B_r , максимальна питома магнітна енергія, що віддається в зовнішній простір ω_{max} .

Магнітна проникність μ магнітотвердих матеріалів значно менше, ніж магнітом'яких. Чим «твердіше» магнітний матеріал, тобто чим вище його коерцитивна сила H_c , тим менше його магнітна проникність.

Вплив температури на величину залишкової магнітної індукції B_r , яка відповідає максимальному значенню магнітної індукції B_{max} , оцінюється температурним коефіцієнтом залишкової магнітної індукції:

$$\alpha_B = \frac{(B_r)_2 - (B_r)_1}{(B_r)_1 (T_2 - T_1)}, \quad (2.62)$$

де $(B_r)_1$ і $(B_r)_2$ – значення залишкової індукції матеріалу при температурах T_1 і T_2 відповідно.

Максимальна питома магнітна енергія ω_{max} є найважливішим параметром при оцінці якості магнітотвердих матеріалів, які використовуються для постійних магнітів. Вона має розмірність Дж/м³ і визначається із співвідношення:

$$\omega_{max} = \frac{(BH)_{max}}{2}, \quad (2.63)$$

де $(BH)_{max}$ – максимальне значення добутку координат кривою розмагнічування, або *максимальний енергетичний добуток*.

Постійний магніт при замкнутому магнітопроводі практично не віддає енергію в зовнішній простір, оскільки майже всі магнітні силові

лінії замикаються усередині сердечника, і магнітне поле поза сердечником відсутнє. Для використання магнітної енергії постійних магнітів в магнітопроводі створюють повітряний зазор певних розмірів і конфігурації, магнітне поле в якому використовують для технічних цілей.

Основні фізичні властивості постійних магнітів визначаються характером розмагнічуючої гілки петлі магнітного [гістерезису](#) матеріалу, з якого постійні магніти виготовлені. Чим більше [коерцитивна сила](#) H_c і залишкова магнітна індукція B_r матеріалу, тобто чим магнітотвердішим є матеріал, тим краще він підходить для постійних магнітів. Індукція в постійних магнітів може дорівнювати найбільшій залишковій індукції B_r лише в тому випадку, якщо він є замкнутим магнітопроводом. Зазвичай же постійний магніт служить для створення магнітного потоку в повітряному зазорі, наприклад, між полюсами підковоподібного магніту. Повітряний зазор зменшує індукцію (і намагніченість) постійних магнітів; вплив зазору подібно до дії деякого зовнішнього розмагнічуючого поля H_d . Таким чином, за допомогою постійних магнітів можуть бути створені магнітні поля, індукція яких $B \leq B_r$. Дія постійних магнітів найефективніша в тому випадку, якщо стан магніта відповідає точці кривої розмагнічування, де має місце максимальне значення $(BH)_{max}$, тобто максимальна магнітна енергія одиниці об'єму матеріалу. До матеріалів, з яких виготовляють постійні магніти, відносяться сплави на основі Fe , Co , Ni , Al , гексагональні феріти тощо. До новітніх, найбільш ефективних матеріалів для постійних магнітів відносяться ферімагнітні інтерметалеві сполуки рідкоземельних металів Sm і Nd з Co (типу

$SmCo_5$). Ці сполуки володіють рекордно високими величинами $(BH)_{max}$.

Залежно від способу отримання розрізняють постійні магніти: литі постійні магніти, що деформуються, спечені, плівкові.

Застосування.

Литі постійні магніти, **що деформуються**, виготовляються, головним чином, з магнітотвердих матеріалів на основі Fe , Co та інших елементів. Практично не мають обмежень за формою і розмірами. Застосовуються в потужних клістродах, магнетронах і лампах зворотної хвилі.

Магніти, що пластично деформуються, володіють хорошими пластичними властивостями, добре піддаються всім видам механічної обробки (добре штамнуються, ріжуться ножицями, обробляються на металеворіжучих верстатах), проте мають високу вартість.

Литі матеріали на основі сплавів

Литі матеріали мають основою сплави залізо-нікель-алюміній ($Fe-Ni-Al$) і залізо-нікель-кобальт ($Fe-Ni-Co$) є основними матеріалами для виготовлення постійних магнітів. Магнітотверді литі матеріали отримують в результаті дисперсійного твердіння сплаву при його охолодженні з певною швидкістю від температури плавлення до температури початку розпаду. Найбільш поширеними є сплави залізо-нікель-алюміній, леговані міддю Cu і кобальтом Co .

Марки цих матеріалів містять букви A і H , вказуючі на наявність в них алюмінію і нікелю. При використанні легуючих металів в позначення марок вводять додаткові букви, які відповідають

цим металам, наприклад, сплав системи залізо-нікель-алюміній, легований кобальтом, має марку АНЗК.

Спечені постійні магніти виготовляються з магнітотвердих сплавів на основі рідкоземельних елементів і *Co*. Істотні переваги спечених магнітів на основі магнітотвердих феритів – дешевизна сировини і простота технології - дозволяють домінувати їм за об'ємом випуску серед постійних магнітів. Недоліки магнітів на основі рідкоземельних елементів: дорожнеча матеріалів і складність технології. Переваги: найвищі серед інших постійних магнітів параметри. Застосовуються в магнітних системах для гучномовців, в магнітних фокусуючих системах.

Порошкові магнітотверді матеріали

Порошкові магнітотверді матеріали застосовують, як правило, для виготовлення мініатюрних постійних магнітів складної форми. Їх підрозділяють на металевокерамічні, металевопластичні, оксидні і мікропорошкові.

Металевокерамічні магніти по магнітних властивостях лише небагато поступаються литим магнітам, але дорожче за них. Отримують металокерамічні магніти в результаті пресування металевих порошків без зв'язуючого матеріалу і спікання їх при високих температурах.

Металевопластичні магніти мають знижені магнітні властивості в порівнянні з литими магнітами, проте вони володіють великим електричним опором, малою щільністю, меншою вартістю. Отримують металевопластичні магніти, як і металевокерамічні, з металевих порошків, які пресують разом з ізолюючою зв'язкою і

нагрівають до невисоких температур, які достатні для полімеризації зв'язуючої речовини.

Магніти з мікропорошків марганець-вісмут (Mn-Bi) отримують пресуванням спеціально підготовленого мікропорошку. Для цього марганцево-вісмутувий сплав (23 % *Mn*; 77 % *Bi*) піддають механічному дробленню до отримання частинок однодоменних розмірів (5 - 8 мкм). Пропускаючи порошок через магнітний сепаратор, відокремлюють феромагнітну фазу *Mn-Bi* від немагнітних частинок марганцю і вісмуту. В результаті пресування мікропорошку феромагнітної фази при температурі приблизно 300 °С у магнітному полі отримують магніти, які складаються з окремих частинок з однаковою орієнтацією осей легкого намагнічення.

Залізні та зілізокобальтові магніти з мікропорошків заліза *Fe* і сплаву *Fe-Co* виготовляють із застосуванням хімічних способів отримання частинок потрібного розміру. З отриманого порошку магніти пресують і просочують розчином смол. Просочення підвищує корозійну стійкість залізовмістких магнітів.

Плівкові постійні магніти (товщина плівки на основі системи «рідкоземельні метали - кобальт» до 1 мкм). Застосовуються в електричних фільтрах і затримуючих пристроях, що експлуатуються на принципі збудження магнітостатичних хвиль.

Еластичні магніти («магнітна гума») - магніти на гумовій основі з наповнювачем з дрібного порошку магнітотвердого матеріалу. Як магнітотвердий матеріал найчастіше використовують феріт барію. Еластичні магніти дозволяють отримати вироби будь-якої форми, яку допускає технологія виготовлення деталей з гуми; мають високу технологічність (легко ріжуться ножицями,

штампуються, згинаються, скручуються) і невисоку вартість. «Магнітну гуму» застосовують як листи магнітної пам'яті ЕОМ, для відхиляючих систем в телебаченні тощо.

Рідкі магніти є рідиною, наповненою найдрібнішими частинками магнітотвердого матеріалу. Рідкі магніти на кремнійорганічній основі не розшаровуються навіть під впливом сильних магнітних полів, зберігають працездатність в діапазоні температур від -70 до $+150$ °С.

Електромагніт — пристрій, магнітне поле якого створюється тільки при протіканні електричного струму. Як правило, це котушка-**соленоїд** із вставленим всередину залізним сердечником з великою **магнітною проникністю**. Характерні поля електромагнітів 1,5-2 Т визначаються так званим насиченням заліза, тобто різким спадом магнітної проникності при великих значеннях магнітного поля.

2.2.4. МАГНІТНІ НАПІВПРОВІДНИКИ

Магнітні напівпровідники – речовини, що поєднують магнітні властивості з властивостями напівпровідників. У магнітних напівпровідниках взаємодія електронної і магнітної підсистем приводить до сильних спінзалежних ефектів. До магнітних напівпровідників відносяться деякі феріти, халькогеніди, оксиди $3d$ - і $4f$ -елементів. У вузькому сенсі магнітні напівпровідники – це магнітні речовини, що володіють порівняно високою рухливістю носіїв заряду ($\mu > 10^5$ см²/В.с). Типовими представниками цього класу матеріалів є прості оксиди і халькогеніди $4f$ -елементів (EuO , EuS) і подвійні халькогеніди $3d$ -елементів ($HgCr_2S_4$, $CdCr_2Se_4$ та інші). Сильна

взаємодія рухомих носіїв заряду з локальними магнітними моментами d - і f - оболонок приводить до ряду особливостей електричних і оптичних властивостей магнітних напівпровідників, що не мають місця у немагнітних напівпровідників. Так у феромагнітних напівпровідників EuO , $CdCr_2Se_4$ та інші спостерігається при знижених температурах гігантське (до 0,5 eV) зрушення в довгохвильову область спектру краю власного оптичного поглинання і фотопровідності.

Напівпровідникові властивості (температурна залежність рухливості і питомого опору), а також магнітна анізотропія магнітних напівпровідників істотно залежать від концентрації домішок і стехіометрії речовини.

На основі магнітних напівпровідників створені напівпровідникові прилади з управлінням магнітними полями, наприклад керовані МДН-структури, прилади, що використовують гігантське (до $5 \cdot 10^6$ град/см) фарадеївське обертання площини поляризації в магнітних напівпровідниках, квантові приймачі і елементи пам'яті, що працюють на принципі сильного фотомagnetизму (зміна магнітних властивостей при освітленні) магнітних напівпровідників. Магнітні напівпровідники є перспективними матеріалами для спінової електроніки. Проте, як показують експерименти американських учених, природа виникнення магнітного стану в таких матеріалах ще не цілком зрозуміла.

Матеріальну основу сучасної інформаційної технології складають напівпровідники і феромагнетики. У обчислювальних системах вони виконують різні функції: напівпровідникові мікропроцесори використовуються для обробки інформації, а феромагнітні пристрої призначені для зберігання інформації і

забезпечення доступу до неї. Альтернативою є інтеграція цих функцій у феромагнітних напівпровідниках, з яких, як передбачається, виготовлятимуться базові елементи спінтроники. Один з перспективних кандидатів – арсенід галію, легований марганцем. Проблема тут полягає в сильній дефектності зразків: довжина вільного пробігу носіїв зазвичай не перевищує 1 нм. Крім того, не цілком зрозуміла фізична картина формування феромагнітного стану в $Ga_{1-x}Mn_xAs$.

2.2.5. МАГНІТОДІЕЛЕКТРИКИ

Магнітодіелектрики - композиційні матеріали, що є конгломератом феромагнітного металевого або ферітового порошку і діелектричної зв'язки (бакеліту, полістиролу, гуми, тальку, смоли, скла, легкоплавкої склоемалі тощо). Технологія їх виготовлення схожа з технологією виробництва пластмас. Вони володіють високим питомим електричним опором ($10^4 - 10^6$ Ом·м), залежним від кількості і типу діелектричної зв'язки. Магнітодіелектрики можуть бути як магнітом'якими, так і магнітотвердими матеріалами. Магнітом'які магнітодіелектрики (пороша карбонільного заліза, алсіфера). Їх достоїнства: малі втрати та вихрові струми і магнітний гістерезис, висока часова і температурна стабільність магнітної проникності. Магнітотверді матеріали виготовляються з порошків ($Fe-Ni-Al-Cu$ - алні, $Fe-Ni-Al-Co$ - алніко) магнітотвердих ферітів. Основна перевага - висока технологічність при формоутворенні і подальшій обробці, можливість виготовлення магнітів складної форми.

Магнітодіелектрики — це високочастотні матеріали, характерною особливістю яких є висока стабільність магнітних властивостей, і, зокрема, стабільність магнітної проникності при зміні зовнішнього магнітного поля.

Магнітодіелектрики знайшли широке застосування як постійні магніти вимірювальних приладів, сердечників для індуктивних елементів фільтрів, багатоланкових ліній затримки, ліній багатоканального дротяного зв'язку, радіоелектронної апаратури та інших пристроїв, де потрібне забезпечення високої надійності і стабільності радіоелектронних пристроїв. Магнітом'які магнітодіелектрики застосовуються для виготовлення сердечників котушок індуктивності, фільтрів, дроселів, радіотехнічних броньових сердечників, що працюють при частотах 10^4 – 10^8 Гц.

2.2.6. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Діелектрики, їх характеристики та основні властивості.
2. Поляризація діелектриків та основні механізми їх поляризації.
3. Розкажіть про процеси електронної поляризації.
4. Що таке іонна поляризація?
5. Що таке дипольна пружна поляризація?
6. Які інші види поляризації Ви знаєте? В чому їх особливості?
7. Полярні та неполярні діелектрики.
8. Діелектрична проникність (абсолютна і відносна) та її частотна залежність.
9. Діелектричні втрати. Частотна залежність діелектричних втрат. Тангенс кута діелектричних втрат.

10. Комплексна діелектрична проникність.
11. Електропровідність діелектриків. Струм провідності.
12. Які заряджені частинки приймають участь у електропровідності діелектриків?
13. Що представляє собою пробій діелектриків?
14. Основні форми пробою діелектриків. Їх відмінність та характерні особливості.
15. Охарактеризуйте основні особливості теплового пробою діелектриків.
16. Охарактеризуйте основні особливості електричного пробою діелектриків.
17. Особливості пробою діелектриків в неоднорідному електричному полі.
18. Застосування явища пробою в електротехніці.
19. Активні діелектрики.
20. Дайте визначення фази.
21. Фазові переходи. Їх класифікація.
22. Діелектричний гістерезис. Електричний домен.
23. Нелінійність сегнетоелектриків з точки зору теорії Ландау.
24. Характер залежності термодинамічного потенціалу та його похідних від вектору поляризації для сегнетоелектрика.
25. Сегнето- та антисегнетоелектрики.
26. Температурна залежність діелектричної проникності для сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків.
27. Сегнетоеластики та їх застосування.
28. П'єзоелектрики. Прямий та зворотний ефекти.
29. Електрострикція.
30. Відмінність електрострикції та п'єзоефекту.

31. Піроелектрики. Прямий та зворотний ефекти.
32. Класифікація піроелектриків.
33. П'єзоелектричні прилади (приймачі, випромінювачі трансформатори та інші).
34. Принцип дії п'єзоелектричного трансформатора.
35. Електрети. Їх використання в електроніці.
36. Механізми формування електретного стану.
37. Особливі властивості активних діелектриків та їх застосування в електроніці.
38. Технологія кераміки.
39. Класифікація, властивості та галузі застосувань керамік.
40. Пластичні маси, їх види, основні властивості, характеристики та галузі застосувань.
41. Що таке термопласти?
42. Що таке реактопласти?
43. Шаруваті пластмаси. Їх види та характеристики.
44. Електропровідні пластмаси. Основні характеристики та властивості рідких діелектриків.
45. Смоли, лаки, клеї, контактоли, компаунди та інші.
46. Неорганічні стекла.
47. Напівпровідникові стекла.
48. Скловолокно, світловоди.
49. Ситали, їх властивості та застосування.
50. Магнетизм.
51. Магнетики. Намагніченість.
52. Основні характеристики магнітного поля та магнетиків.
53. Класифікація магнетиків.
54. Зв'язок між механічним і магнітним моментом електрона.

- 55. Діа- та парамагнетики. Основні типи магнітного упорядкування.
- 56. Феро- та антиферомагнетики.
- 57. Природа феромагнетизму.
- 58. Енергія обмінної взаємодії.
- 59. Етапи намагнічення феромагнетика в зовнішньому магнітному полі.
- 60. Експериментальні підтвердження існування феромагнетизму.
- 61. Ферімагнетизм. Феріти.
- 62. Перемагнетизація. Магнітні втрати.
- 63. Магнітний гістерезис.
- 64. Магнітні домени. Магнітні стінки.
- 65. Коерцитивна сила.
- 66. Магнітом'які та магнітотверді матеріали.
- 67. Основні властивості магнітних матеріалів та їх застосування в електроніці.
- 68. Постійні магніти. Методи виготовлення. Застосування.
- 69. Матеріали для виготовлення постійних магнітів.
- 70. Магнітні напівпровідники. Магнітодіелектрики. Галузі застосування.

МОДУЛЬ 3. НАПІВПРОВІДНИКИ, МЕТАЛИ, НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОПРИСТРОЇ

3.1. НАПІВПРОВІДНИКИ

3.1.1. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКІВ. ВЛАСНІ ТА ДОМІШКОВІ НАПІВПРОВІДНИКИ

Як вже наголошувалося вище всі речовини по електропровідності можна розділити на три великі умовні групи:

- речовини з питомою електропровідністю $\sigma = 10^7 - 10^6 \text{ ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ – **метали** (провідники);
- речовини з питомою електропровідністю $\sigma = 10^{-8} - 10^{-16} \text{ ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ – **діелектрики** (ізолятори);
- речовини, що мають проміжну питому електропровідність між металами і діелектриками ($\sigma = 10^{-8} - 10^6 \text{ ом}^{-1}\text{м}^{-1}$), які отримали назву **напівпровідники**.

Проте це визначення не передає всю різноманітність специфічних властивостей електропровідності напівпровідників.

а) Для металів із зростанням температури опір збільшується

$$R(t) = R_0(1 + \alpha t), \quad (3.1)$$

де R_0 – опір металу при заданій (як правило, при $t = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$) температурі, $\alpha \approx 1/273$ – термічний коефіцієнт опору, t – температура в градусах Цельсія.

Для напівпровідників із зростанням температури опір різко (експоненціально) зменшується

$$R(T) = R_0 \exp(E_a/kT), \quad (3.2)$$

де E_a – енергія активації електропровідності (енергія зв'язку електронів з атомами), T – температура в К.

б) Наявність енергії активації означає, що для збільшення електропровідності до напівпровідника необхідно підвести енергію (нагрівання, освітлення, електричні та інші поля). Останнє означає, що **напівпровідники** – це речовини провідність яких сильно залежить від зовнішніх умов: температури, тиску, зовнішніх полів, освітлення, опромінювання ядерними частинками тощо.

в) Крім того, провідність напівпровідників сильно залежить від структури і властивостей речовини (див. нижче). Наявність домішок і дефектів сильно впливає на електропровідність напівпровідникового матеріалу.

Таким чином, **НАПІВПРОВІДНИКИ** - це речовини, що мають при кімнатній температурі питому електричну провідність в інтервалі від 10^{-8} до 10^6 $\text{ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, яка залежить в сильному ступені від **виду і кількості домішок, структури речовини і від зовнішніх умов: температури, тиску, зовнішніх полів, освітлення, опромінювання ядерними частинками тощо.**

Це визначення дозволяє відрізнити напівпровідники від металів (стан електропровідності металів є незбудженим, слабкіша і протилежна залежність від температури). Відмінність між напівпровідниками і діелектриками чисто кількісна і значною мірою умовна.

Напівпровідниками є як прості речовини: германій, кремній (основні матеріали сучасної електронної техніки), вуглець (алмаз і графіт), бор, фосфор, селен та інші, так і багато більш складних

хімічних сполук. Це можуть бути двух-, трьох- і чотирьохкомпонентні сполуки елементів III і V груп Періодичної системи – напівпровідники A^3B^5 (наприклад, $GaAs$, $GaAlAs$, $GaInAsP$); сполуки елементів II і VI груп Періодичної системи – напівпровідники A^2B^6 (наприклад, CdS) та інші. Окрім неорганічних речовин напівпровідниковими властивостями володіють і деякі органічні матеріали – наприклад, фталоціанін, нафталін, антрацен, нафтацен тощо.

Власним напівпровідником називається ідеально чиста речовина, в якій в результаті розриву ковалентних зв'язків утворюється рівна кількість електронів і дірок (при кімнатній температурі в германії – це $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Електропровідність таких напівпровідників обумовлена одночасним рухом електронів в зоні провідності і дірок у валентній зоні. Це так звана **власна електропровідність**.

Реальний кристал завжди містить значну кількість порушень (**дефектів**) кристалічної решітки. Якщо кількість дефектів в кристалі невелика, то вони будуть знаходитися на значній відстані один від іншого (локалізовані). Ці дефекти створюють свої *локалізовані енергетичні стани* у забороненій зоні напівпровідника. Електрони, пов'язані з цими станами, при дуже низьких температурах і відсутності зовнішніх дій не беруть участі в електропровідності.

На рис.3.1 схематично продемонстровані енергетичні рівні донорів і акцепторів в зонній діаграмі напівпровідника типу германію. Теоретичні оцінки енергії іонізації дають величину близько 1-3 десятків меВ (одного порядку з величиною $kT = 25 \text{ меВ}$ при кімнатній температурі), що добре узгоджується з визначеною експериментально її величиною. Таким чином, при $T=300 \text{ К}$ енергія

теплого збудження донорів (і акцепторів) достатня для майже повної їх іонізації в германії, що сприяє зростанню концентрації електронів в зоні провідності (і відповідно дірок у валентній зоні). Така електропровідність називається *домішковою*, а рівні називаються *мількими*.

Якщо рівні дефектів розташовані поблизу дна зони провідності (рис.3.1,а), то при підвищенні температури кристалів дефекти легко іонізуються, а електрони з них переходять в зону провідності, де вони приймають участь в електропровідності.

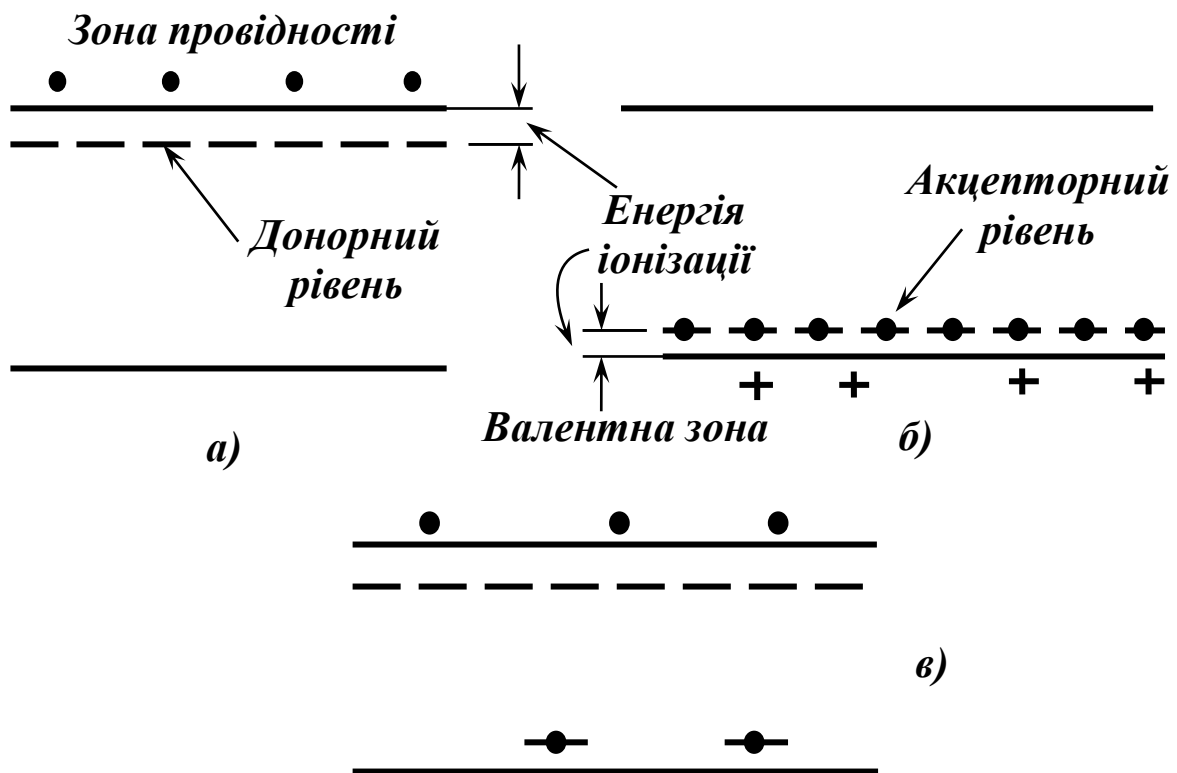


Рис. 3.1. Енергетичні рівні для донорів (а), акцепторів (б) і для частково компенсованого напівпровідника (в) – при наявності як донорів, так і акцепторів - в зонній діаграмі напівпровідника типу германію

Дефекти, здатні при непорушених валентних зв'язках в кристалі віддавати електрони в зону провідності, називаються **донорами**, а напівпровідник, що містить **донори**, називають **напівпровідником з**

електронною електропровідністю або провідністю n -типу. Відповідно електропровідність напівпровідника, обумовлена переміщенням одних тільки електронів в зоні провідності, називають **електронною електропровідністю.**

Якщо рівні дефектів розташовані безпосередньо поблизу стелі валентної зони (рис.3.1,б), то при нагріванні кристалів електрони з валентної зони зможуть легко перейти на ці рівні і у валентній зоні виникає їх недолік, що обумовлює **діркову електропровідність.**

Дефекти, здатні приймати електрони з валентної зони, називають акцепторами, а напівпровідник, що містить акцептори, називають напівпровідником з діркою провідністю або напівпровідником p -типу.

Необхідно пам'ятати, що донори можуть віддавати електрони не тільки в зону провідності, але і будь-якому акцептору. Відповідно, акцептори, разом із захопленням електронів з валентної зони, можуть в принципі приймати електрони від будь-яких донорів, наявних в кристалі. Нарешті, існують такі дефекти, які залежно від умов отримання або присутності інших дефектів можуть бути як донорами, так і акцепторами. Вони проявляють *амфотерні* властивості. Дефекти можна класифікувати на точкові (нульмірні порушення $n = 0$), лінійні ($n = 1$), плоскі ($n = 2$), об'ємні ($n = 3$). Крім того, існують **складні асоційовані дефекти** (комплекси різного вигляду).

Найбільш *важливими типами дефектів* в кристалах є **атоми домішок і вакансії** (відсутність атомів у вузлах кристалічної решітки).

Чужорідні атоми з матрицею основної речовини можуть утворювати або тверді розчини **заміщення** (атоми домішок знаходяться у вузлах кристалічної решітки), або тверді розчини

впровадження (атоми домішок знаходяться в міжвузлових положеннях кристалічної решітки).

Розглянемо на прикладі германію (структура типу алмазу) зміну енергетичного спектру, які вносять домішки.

Якщо атом германію заміщений атомом миш'яку (V група Періодичної системи), то п'ятий валентний електрон миш'яку (чотири з них йдуть на утворення ковалентних зв'язків з сусідніми атомами германію) не може знаходитися в хімічному зв'язку, оскільки немає вільних рівнів, рис.3.2,а. Проте атом миш'яку слабо утримуватиме його кулонівськими силами, оскільки при його віддаленні від атома на значну відстань миш'як стає позитивно зарядженим. Вільний енергетичний стан для електрона знаходиться тільки в зоні провідності. Домішки заміщення елементів п'ятої групи в германії і кремнії – **донори**. Енергія, необхідна для видалення електрону, називається *енергією іонізації домішки*.

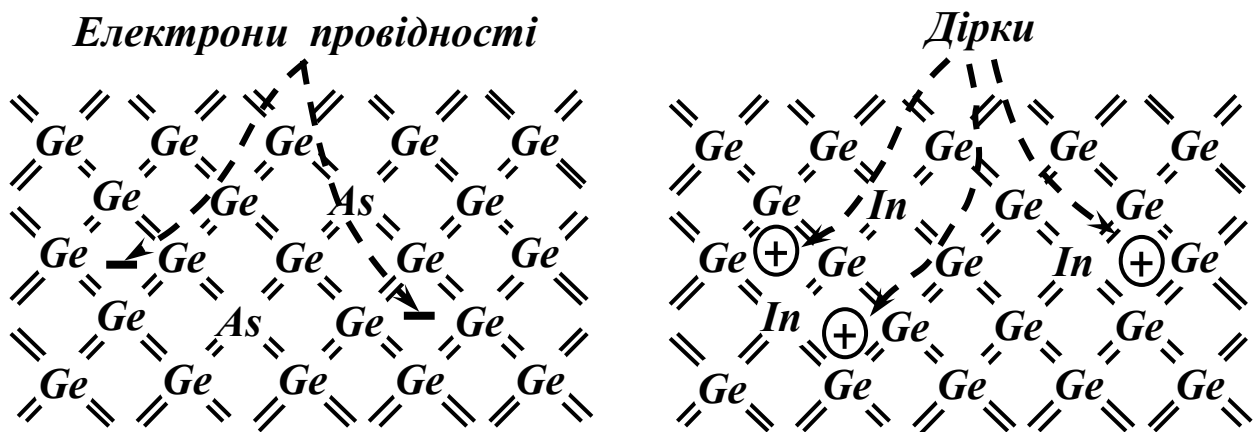


Рис. 3.2. *Схема утворення електронів елементами п'ятої групи (а) та дірок елементами третьої групи (б) в германії*

Заміщення атома германію елементом III групи Періодичної системи, наприклад, індієм, приводить до недостатчі валентних електронів, рис.3.2,б. Тут три електрони атома індію утворюють три

ковалентних зв'язки з трьома з чотирьох сусідніх атомів германію, а четвертий зв'язок залишається незаповненим одним електроном, тобто утворюється **дірка**. Також як електрон слабо утримується миш'яком кулонівськими силами, так і дірка притягується до індію. Якщо заповнити четвертий ковалентний зв'язок, то індій стає негативно зарядженим. Домішки заміщення елементів третьої групи в германії і кремнії – **акцептори**.

3.1.2 НОСІЇ ЗАРЯДУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Так як у твердому тілі атоми або іони зближують на відстань $\sim$ атомного радіусу, то в ньому відбуваються переходи валентних електронів від одного атома до іншого. Такий електронний обмін може привести до утворення ковалентного зв'язку. Це відбувається у разі, коли електронні оболонки сусідніх атомів сильно перекриваються і переходи електронів між атомами відбуваються достатньо часто. Ця картина повністю застосовна до такого типового напівпровідника як *Ge*. Всі атоми *Ge* нейтральні і зв'язані один з одним ковалентним зв'язком. Проте електронний обмін між атомами не приводить безпосередньо до електропровідності, оскільки в цілому розподіл електронної густини жорстко фіксований: по 2 електрони на зв'язок між кожною парою атомів - найближчих сусідів. Щоб створити електропровідність в такому кристалі, необхідно розірвати хоча б один із зв'язків (нагріванням, поглинанням фотонів тощо), видаливши з нього електрон, перенести його в яку-небудь іншу комірку кристала, де всі зв'язки заповнені і де цей електрон буде зайвим. Такий електрон надалі вільно може переходити з комірки в комірку, оскільки всі вони для нього еквівалентні, і, будучи усюди зайвим, він переносить з

собою надлишковий негативний заряд, тобто стає електроном провідності. Розірваний же зв'язок стає блукаючою по кристалу діркою, оскільки в умовах сильного обміну електрон одного з сусідніх зв'язків швидко займає порожнє місце, залишаючи розірваним зв'язок, в тій комірці, яку він покинув. Недостача електрона на одному із зв'язків означає наявність у атома (або пари атомів) одиничного позитивного заряду, який, таким чином, переноситься разом з діркою.

У разі іонного зв'язку перекриття електронних оболонок менше, електронні переходи відбуваються з меншою частотою. При розриві зв'язку також утворюються електрон провідності і дірка - зайвий електрон в одній з комірок кристалу і некомпенсований позитивний заряд в іншій комірці. Обидва вони можуть переміщатися по кристалу, переходячи з однієї комірки в іншу.

Наявність двох різнойменно заряджених типів носіїв струму - електронів і дірок є загальною властивістю напівпровідників і діелектриків. У ідеальних бездефектних кристалах ці носії заряду з'являються завжди парами - збудження одного із зв'язаних електронів і перетворення його в електрон провідності неминуче викликає появу дірки, так що концентрації обох типів носіїв заряду рівні. Це не означає, що внесок їх в електропровідність однаковий, оскільки швидкість переходу з комірки в комірку (рухливість) у електронів і дірок може бути різною. У реальних кристалах, що містять домішки і дефекти структури, рівність концентрацій електронів і дірок може порушуватися, так що електропровідність здійснюється практично тільки одним типом носіїв заряду.

3.1.2.1. Концентрація електронів і дірок в невиродженому напівпровіднику

Розподіл квантових частинок з напівцілим спином ($s=\pm 1/2$), наприклад, електронів по енергетичних станах підкоряється закону розподілу Фермі-Дірака

$$f_{F-D}(E, T) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/kT)}, \quad (3.3)$$

де f_{F-D} - ймовірність того, що енергетичний стан E зайнятий, E_F - енергія (рівень) Фермі, тобто енергетичний рівень, ймовірність заповнення якого при $T \neq 0$ К дорівнює 0.5. При $T=0$ К величина E_F відповідає енергії найбільш високого енергетично зайнятого стану; при будь-якій іншій температурі розподіл Фермі-Дірака «розпливається» на величину $\sim kT$ симетрично відносно E_F , рис.3.3.

У разі, коли експоненціальний множник в знаменнику виразу (3.3) значно превалює над одиницею, розподіл Фермі-Дірака переходить в класичний розподіл Больцмана, справедливий для частинок, що підкоряються класичній статистиці.

Вільні носії заряду, що виникають в результаті теплового збудження і знаходяться з ґраткою в термодинамічній рівновазі, називаються **рівноважними** або **тепловими**. Концентрація таких електронів і дірок в невиродженому напівпровіднику (у якому рівень Фермі лежить нижче E_c або вище E_v не менше, чим на $1-5 kT$) відповідно визначається виразами:

$$n = N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT] \quad (3.4')$$

$$p = N_v \exp[-(E_F - E_v)/kT] \quad (3.4'')$$

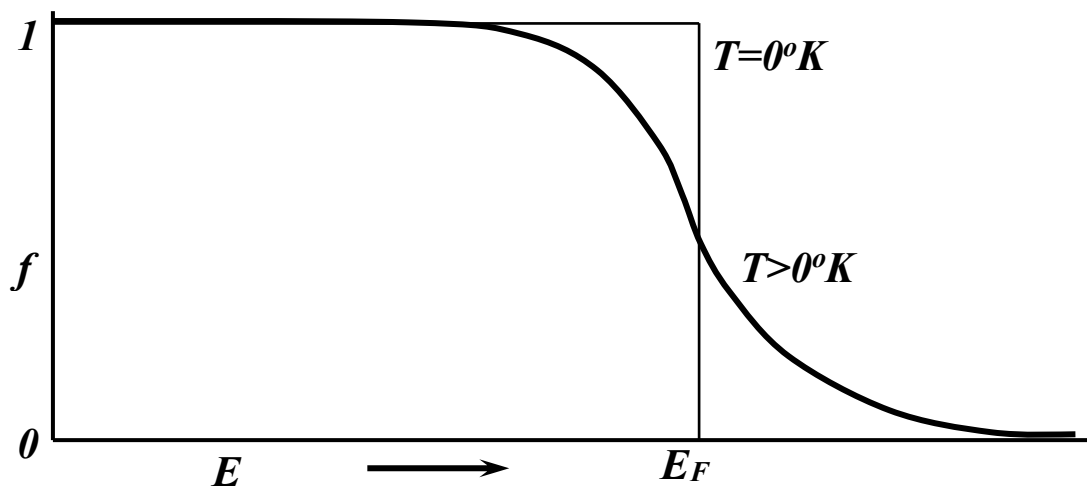


Рис. 3.3. Функція розподілу Фермі-Дірака при $T = 0\text{ K}$ і при $T > 0\text{ K}$

У цих виразах N_c (N_v)- ефективне число (густина) станів в зоні провідності (валентній зоні) відповідно. Їх величини залежать від ефективної маси і температури. Чисельно для германію і кремнію при $T=300\text{ K}$ величина $N_c = (1-3) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$, а N_v дещо (приблизно в 2-3 рази) менше. Для *GaAs* ці параметри на 1-2 порядки менші.

Добуток концентрацій електронів і дірок в невідродженому напівпровіднику не залежить від положення рівня Фермі:

$$n \cdot p = N_c N_v \exp[-E_g/kT], \quad (3.5)$$

З останнього виразу шляхом витягання квадратного кореня визначається концентрація носіїв заряду у власному (бездомішковому) напівпровіднику. Це так звана концентрація власних носіїв заряду n_i .

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad (3.6)$$

Із виразу (3.6) видно, що концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику визначається тільки шириною забороненої зони напівпровідника і температурою.

3.1.2.2. Температурна залежність рівня Фермі і концентрації носіїв заряду в домішковому напівпровіднику

Обмежимося спочатку областю температур, при яких має місце лише іонізація домішкових рівнів, а власна провідність відсутня, тобто $p_o = 0$ (для напівпровідника n -типу). З умови електронейтральності

$$n_o + n_d = N_d, \quad (3.7)$$

де n_o і n_d – відповідно число електронів в зоні провідності і на рівнях акцепторної домішки, концентрація якої N_d , знайдемо температурну залежність рівня Фермі E_F

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{gN_c}{N_d} \quad (3.8)$$

Як впливає з виразу (3.8) в невідродженому напівпровіднику при $T=0$ К рівень Фермі розташовується рівно посередині між дном зони провідності (E_c) і рівнем донорів (E_d); при підвищенні температури він залежно від співвідношення між gN_c і N_d спочатку наближається до дна зони провідності, а потім починає знижуватися і при $gN_c = N_d$ знову виявляється посередині між дном зони провідності і рівнем донорів. При подальшому підвищенні температури, що супроводжується зростанням густини станів N_c , рівень Фермі продовжує знижуватися до практично середини забороненої зони. При настанні власної електропровідності рівень Фермі від середини забороненої зони поволі переміщається у напрямку зони провідності відповідно до виразу для нього у власному напівпровіднику

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \quad (3.9)$$

В області власної провідності при температурі абсолютного нуля рівень Фермі лежить рівно посередині забороненої зони. У разі, коли ефективні маси електронів і дірок рівні, тобто за умови $m_n^* = m_p^*$, його положення не залежить від температури. При виконанні умови $m_p^* > m_n^*$ рівень Фермі з підвищенням температури лінійно зміщується до дна зони провідності, а при зворотному співвідношенні ефективних мас, навпаки - до дна валентної зони.

Рис. 3.4 ілюструє зміну рівня Фермі і концентрації електронів залежно від температури для донорного напівпровідника. Область, що позначена цифрою 1, є областю **слабкої іонізації домішки** (або **областю виморожування**). Область температур, при якій має місце повна іонізація домішки, називається областю **виснаження домішки** (або **областю повної іонізації домішки**), рис. 3.4, область 2. Температура (T_s) переходу від області 1 до області 2 тим нижче, чим менша енергія іонізації і концентрація донорної домішки і чим більша ефективна маса електронів, що визначає величину N_c .

При подальшому збільшенні температури зростання концентрації електронів в зоні провідності здійснюватиметься за рахунок переходів електронів з валентної зони. Це область власної провідності, рис. 3.4, область 3. Температура T_i , при якій настає власна провідність, тим нижче, чим менше ширина забороненої зони напівпровідника і концентрація домішки і чим більше значення ефективних мас носіїв заряду m_n^* і m_p^* .

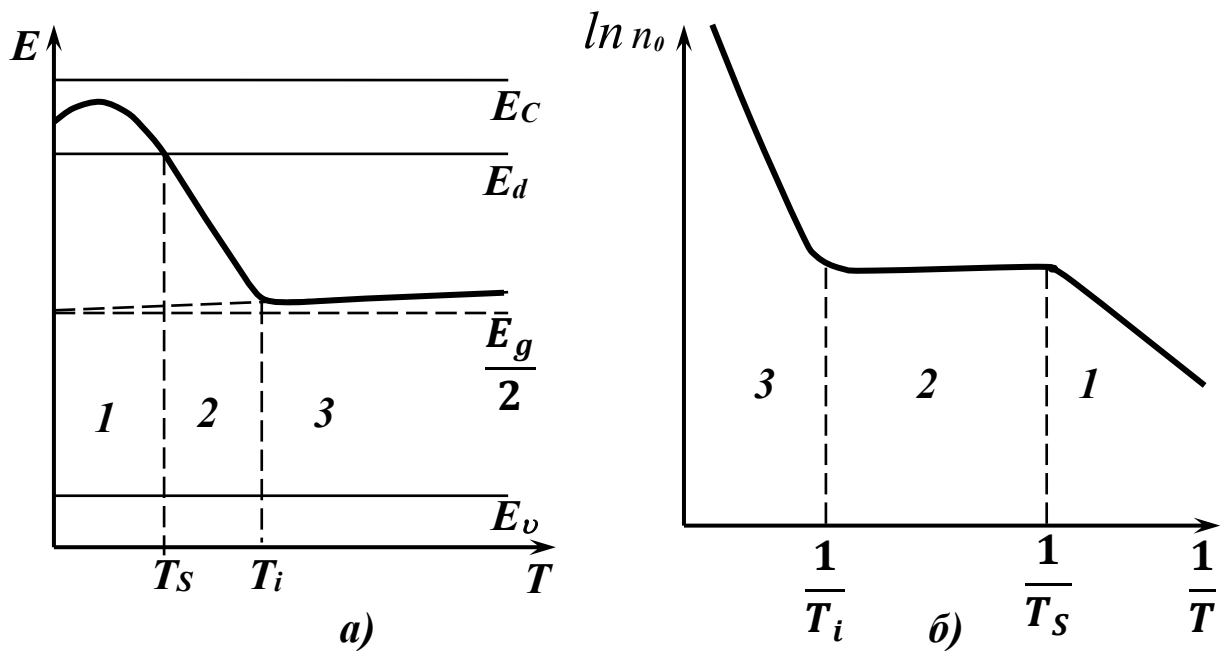


Рис. 3.4. Температурна залежність рівня Фермі (а) та концентрації носіїв заряду (б) для донорного напівпровідника

3.1.2.3. Вироджений напівпровідник

Вироджений напівпровідник - це напівпровідник, в якому рівень Фермі лежить усередині зони дозволених енергій (валентної або провідності) на відстані не менше $5 kT$ від її межі. Концентрація вільних носіїв заряду при цьому **не залежить** від температури. Виродження настає в результаті сильного легування матеріалу. При високій концентрації домішок енергетичні рівні домішок перетворюються на зону домішок, яка з подальшим зростанням концентрації домішок розширюється і перекриваються із зоною провідності, - межі зон дозволених енергій розмивається. Завдяки злиттю цих двох зон виродження спостерігається в широкому діапазоні температур (може бути навіть в діапазоні температур від 20 до 300 K).

3.1.3. КОНТАКТ МЕТАЛ-НАПІВПРОВІДНИК

Розглянемо контакт метал-напівпровідник, рис.3.5. Якщо привести метал (індекс «*м*») і напівпровідник (індекс «*нп*») в контакт, то вони почнуть обмінюватися електронами. Як відомо частинки переходять з підсистеми з більшою енергією Фермі F [або меншою роботою виходу електрона (Φ)], тобто з підсистеми, в якій рівень Фермі знаходиться ближче (вище) по відношенню до потенціалу на нескінченності, в ту підсистему, в якій рівень Фермі розташований нижче (з більшою роботою виходу). Відзначимо, що *роботою виходу* електрона з металу Φ називають роботу, яку потрібно виконати для видалення електрона з рівня Фермі в металі у вакуум. Вона здійснюється проти сил притягіння з боку надлишкового позитивного заряду, що виникає в металі після видалення електрону.

Якщо рівень Фермі металу F_M лежить нижче за рівень Фермі напівпровідника $F_{np}(F_M < F_{np})$, то електрони переходитимуть з напівпровідника в метал. Метал заряджається негативно, а напівпровідник позитивно, тобто число електронів в зоні провідності напівпровідника зменшується, а дірок у валентній зоні – збільшується. Цей направлений потік частинок продовжуватиметься до тих пір, поки рівні Фермі в напівпровіднику і металі не вирівняються, після чого встановиться динамічна рівновага. При виконанні зворотного співвідношення $F_M > F_{np}$ електрони, навпаки, переходитимуть з металу в напівпровідник, який унаслідок цього процесу заряджається негативно.

У зв'язку з тим, що в об'ємі металу із-за високої концентрації електронів ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) електричне поле у відсутності струму існувати не може, то вся контактна різниця потенціалів

$$\phi_{M-nn}^k = (\Phi_{nn} - \Phi_m) / e \quad (3.10)$$

падає в приповерхневому шарі напівпровідника, приводячи до викривлення зон енергії в ньому і виникнення області об'ємного просторового заряду, подібно до того, як це має місце при накладенні на напівпровідник зовнішнього електричного поля.

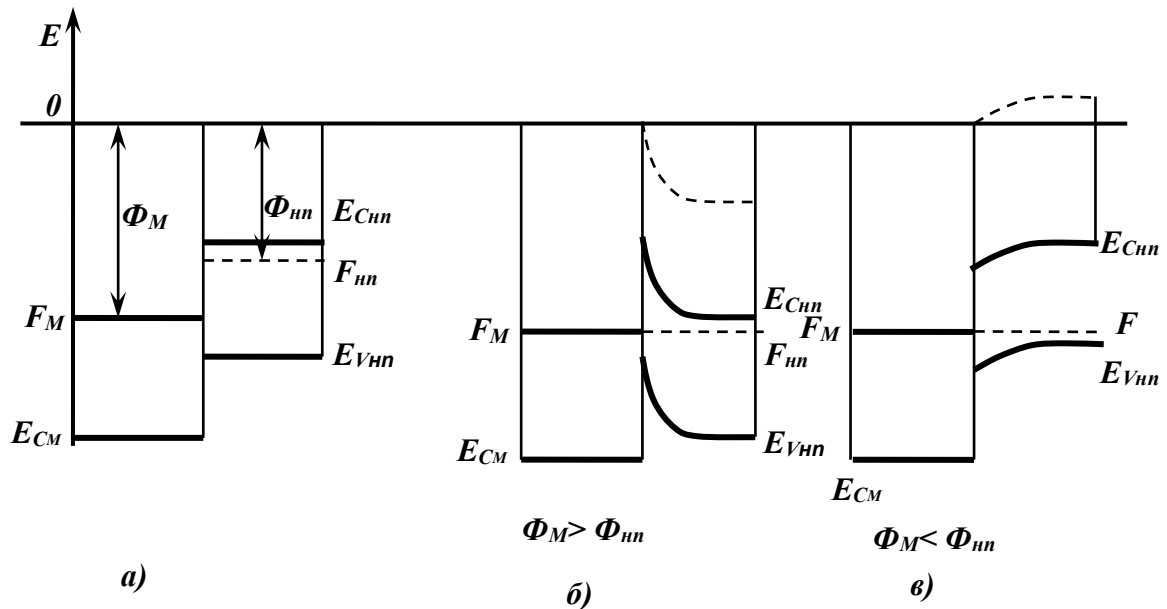


Рис. 3.5. Енергетична діаграма контакту метал-напівпровідник до приведення їх у тісний контакт (а) та при безпосередньому контакті, коли $\Phi_M > \Phi_{nn}$ (б) і $\Phi_M < \Phi_{nn}$ (в)

Зони енергії будуть викривлені в приконтактній області напівпровідника догори, якщо $\Phi_{nn} < \Phi_M$, і викривлені донизу, якщо $\Phi_{nn} > \Phi_M$. Вигин зон вгору збільшує концентрацію дірок у валентній зоні і зменшує концентрацію електронів в зоні провідності в порівнянні з їх числом в об'ємі напівпровідника, а вигин енергетичних зон вниз, навпаки, збільшує концентрацію електронів в зоні

провідності і зменшує число дірок у валентній зоні в порівнянні з їх числом в об'ємі напівпровідника.

Якщо вигин (викривлення) зон відбувається у власному напівпровіднику, в якому рівень Фермі лежить практично посередині забороненої зони, то провідність приконтактного шару **завжди** збільшується за рахунок зростання концентрації або електронів (при викривленні зон вниз), або дірок (при викривленні зон вгору). Інша ситуація спостерігається у домішковому напівпровіднику. Електропровідність збільшується, коли відбувається збагачення приконтактного шару основними носіями заряду (наприклад, у напівпровіднику *n*-типу за рахунок зростання концентрації електронів або у напівпровіднику *p*-типу за рахунок зростання концентрації дірок) і знижується при збагаченні приконтактного шару неосновними носіями заряду (наприклад, в тому ж напівпровіднику *n*-типу за рахунок зростання концентрації дірок; у *p*-типі - навпаки).

Шар з підвищеною провідністю (збагачений основними носіями) називається **антизапірним**. Шар із зниженою провідністю (збагачений неосновними носіями) називається **запірним**. Шар називається **інверсним**, якщо в ньому в результаті сильного викривлення зон міняється тип електропровідності на протилежний; у ньому виникає **фізичний *p-n*-перехід**. При сильному викривленні зон енергії із ростом збагачення приконтактного шару основними носіями заряду можливе виникнення виродження напівпровідника.

При проходженні струму через контакт металу і напівпровідника неосновні носії заряду затягуватимуться полем в області, в яких вони можуть стати нерівноважними. Для двох можливих полярностей прикладеної напруги («+» до *p*-області та «-» до *n*-області і навпаки),

а також відповідно до двох можливих типів неомічних контактів (запірний і антизапірний) виникають чотири можливі випадки зміни концентрації - це явища інжекції, екстракції, ексклюзії та акумуляція, що приводить до зміни властивостей в об'ємі напівпровідника.

Інжекція - пряме включення запірного шару (p - n -переходу); об'єм, що примикає до контакту при цьому збагачується неосновними носіями заряду. **Ексклюзія** - пряме включення антизапірного шару (n - n^+ -переходу); об'єм, що примикає до контакту при цьому збіднюється носіями заряду. **Екстракція** - зворотне включення запірного шару (p - n -переходу); об'єм, що примикає до контакту при цьому обідняється неосновними носіями заряду. **Акумуляція** - зворотне включення антизапірного шару (n - n^+ -переходу); об'єм, що примикає до контакту при цьому збагачується носіями заряду.

З чотирьох варіантів зміни концентрації в напівпровіднику, що контактує з «анейтральним» контактом, найбільше значення має інжекція, що широко використовується в напівпровідникових приладах.

Контакт називається **таким, що випрямляє**, якщо він інжектує або ексклюзує неосновні носії заряду. Контакт називається **таким, що не випрямляє**, якщо він екстрагує або акумулює неосновні носії заряду. Контакт називається **омічним**, якщо склад струму однаковий як на самому контакті, так і в об'ємі (справа і зліва від контакту), тобто контакт не міняє концентрацію неосновних носіїв заряду. Створення омічних контактів при дослідженні фізичних явищ в напівпровідниках є дуже важливе, проте технічно укрій важке завдання.

3.1.4. КОНТАКТ ЕЛЕКТРОННОГО ТА ДІРКОВОГО НАПІВПРОВІДНИКІВ

Контакт електронного і діркового напівпровідників, здійснений в одному кристалі шляхом легування однієї частини зразка донорною, а іншої - акцепторною домішками, називається ***p-n***-переходом. Нехай акцепторна область напівпровідника легована сильніше, ніж донорна, тобто $N_a > N_d$, рис.3.6,а. Позначимо в *p*-області концентрація основних носіїв заряду - дірок через p_p і неосновних носіїв заряду - електронів через n_p , а в *n*-області позначимо концентрація основних носіїв заряду (електронів) n_n і неосновних (дірок) - p_n . Припустимо також, що енергетичні рівні донорів і акцепторів повністю іонізовані. Тоді $p_p = N_a$, $n_n = N_d$ і для стану термодинамічної рівноваги у разі відсутності виродження

$$p_p n_p = n_n p_n = n_i^2. \quad (3.11)$$

При первинному утворенні контакту почнеться дифузія електронів з *n*-області в *p*-область і дірок, навпаки, з *p*-області в *n*-область. Виникнення дифузійних потоків приведе до розділення зарядів, унаслідок чого з'явиться позитивний об'ємний заряд в *n*-області, що примикає до *p-n*-переходу, і негативний - в *p*-області біля *p-n*-переходу, рис.3.6,б,в. Ці об'ємні заряди створять сильне електричне поле, направлене від *n*-області до *p*-області, яке перешкоджає руху електронів і дірок. В результаті встановиться термодинамічна рівновага, яка характеризуватиметься постійністю рівня Фермі для обох областей напівпровідника, а в області *p-n*-переходу, де є електричне поле, зони будуть викривлені, рис.3.6,г.

Викривлення зон енергії викличе перерозподіл концентрації електронів і дірок і змінить хід електростатичного потенціалу в області p - n -переходу, рис.3.6,г, д.

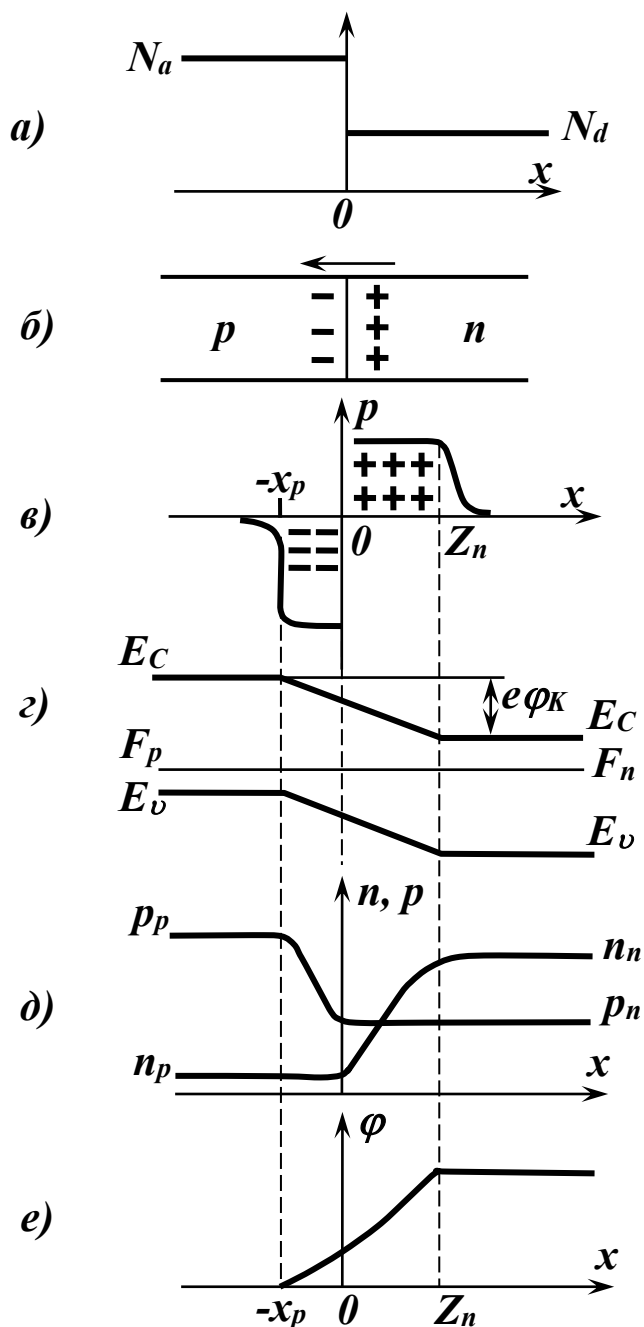


Рис. 3.6. Діаграми, що ілюструють в контакті напівпровідників p - і n -типів:
 а - розподіл домішок; б – розподіл зарядів і виникнення електричного поля;
 в - розподіл об'ємного заряду; г - енергетичну зонну структуру; д - розподіл
 концентрації електронів і дірок; е – зміну електричного потенціалу

Величина потенціального бар'єру на p - n -переході при термодинамічній рівновазі визначається виразом

$$e\varphi_k = F_p - F_n = kT \ln \frac{n_n p_p}{n_i^2}, \quad (3.12)$$

На підставі цього рівняння можна отримати співвідношення для концентрації основних і неосновних носіїв заряду

$$n_p = n_n \exp(-e\varphi_k / kT); \quad p_n = p_p \exp(-e\varphi_k / kT). \quad (3.13)$$

Область переходу між n - і p -частинами кристалу матиме товщину об'ємного заряду L_0 , яку можна розбити на дві області L_0^n і L_0^p , розташовані відповідно в n - і p -областях кристалу, рис. 3.6,д. Вираз для повної товщини шару об'ємного заряду p - n -переходу має вигляд:

$$L_0 = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{e} \varphi_k \frac{n_n + p_p}{n_n p_p} \right)^{1/2}. \quad (3.14)$$

З умови збереження електронейтральності об'ємні заряди в обох областях напівпровідника рівні за величиною і протилежні за знаком

$$n_n L_0^n = p_p L_0^p. \quad (3.15)$$

З двох останніх виразів (3.14) та (3.15) видно, що чим вище ступінь легування напівпровідника, тим менше товщина області об'ємного просторового заряду. Якщо одна з областей легована значно сильніше за іншу, то більша частина падіння електростатичного потенціалу доводиться на високоомну (менш леговану) область (такий перехід називається несиметричним).

В області об'ємного просторового заряду має місце сильне зменшення концентрації носіїв заряду. Через це опір p - n -переходу великий в порівнянні з опорами n - і p -областей. Отже, електронно-

дірковий перехід є шар низькою питомою електропровідністю, що заключений між двома областями високої питомої електропровідності, тому він володіє усіма властивостями конденсатора. Електрична ємність такого конденсатора на одиницю площі ($S = 1$), так звана **бар'єрна ємність**, може бути визначена за формулою

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L_0} = \left(\frac{e \varepsilon \varepsilon_0}{2 \varphi_k} \frac{n_n p_p}{n_n + p_p} \right)^{1/2}. \quad (3.16)$$

3.1.4.1. Вольт-амперна характеристика ідеального p - n -переходу

Ідеальна вольт-амперна характеристика (ВАХ) p - n -переходу (формула Шоклі) отримана при наступних допущеннях: 1) вся зовнішня різниця потенціалів прикладена до p - n -переходу; 2) довжина дифузії неосновних носіїв струму L_D перевищує товщину області об'ємного заряду $L_D > L_0$; 3) відсутність генерації і рекомбінації носіїв заряду в області об'ємного просторового заряду; 4) концентрація інжектованих носіїв заряду не перевищує концентрацію основних носіїв заряду; рис.3.7.

Для розрахунку ВАХ розв'язується рівняння неперервності для електронів і дірок

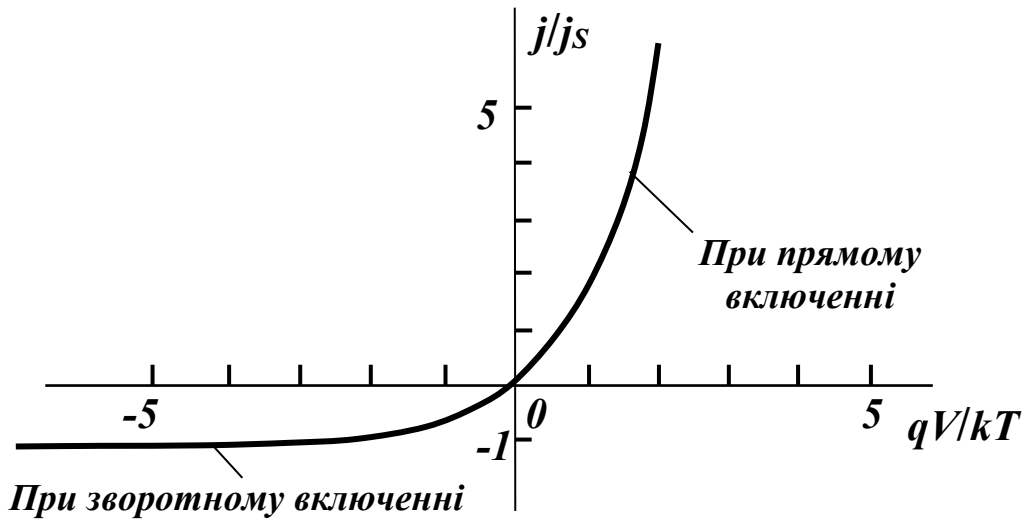
$$\frac{\partial p(n)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial j_p(n)}{\partial x} - \frac{\Delta p(n)}{\tau_p(n)}. \quad (3.17)$$

Остаточний вираз для ВАХ має вигляд (див., рис. 3.7)

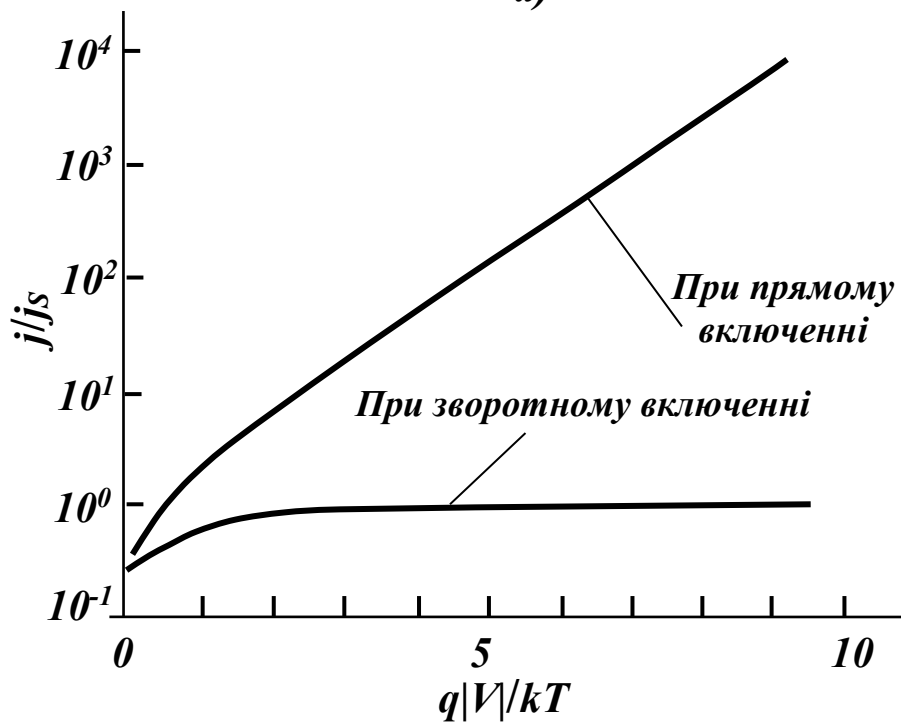
$$j = j_s [\exp(eV / kT) - 1], \quad (3.18)$$

де струм насичення j_s дорівнює:

$$j_s = j_{sn} + j_{sp} = e \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right) = e n_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n p_p} + \frac{D_p}{L_p n_n} \right) = e \left(\frac{L_n n_p}{\tau_n} + \frac{L_p p_n}{\tau_p} \right). \quad (3.19)$$



а)



б)

Рис. 3.7. Вольт-амперна характеристика ідеального р-п-переходу в лінійному (а) та напівлогарифмічному (б) масштабі

З виразу (3.18) видно, що при прямому зсуві струм, що протікає через p - n -перехід, експоненціально зростає, а із зростанням негативної напруги прагне до насичення j_s . Випрямляючі властивості p - n -переходу тим кращі, чим менший струм насичення.

З виразу (3.19) видно, що із зростанням концентрації основних носіїв заряду n_n і p_p (тобто із збільшенням ступеня легування) і збільшенням часу життя неосновних носіїв заряду τ_n і τ_p струм насичення зменшується. Підвищення температури приводить до зростання власної концентрації n_i , а значить і значення струму насичення j_s .

Видно, що до загального струму кожна область вносить внесок, пропорційний концентрації основних носіїв заряду. Якщо, наприклад, p -область легована сильніше, ніж n -область, то основний внесок в загальний струм дає діркова складова.

При подальшому збільшенні зворотної напруги ВАХ в деякий момент відбувається пробій p - n -переходу і струм різко зростає, рис.3.8.

Пробій може бути тепловим або електричним. Останній у свою чергу може бути **зенеровським**, обумовленим тунелюванням носіїв заряду в сильному електричному полі, або **лавинним**, пов'язаним з розмноженням носіїв заряду за рахунок кінетичної енергії, отриманої в електричному полі. Розрізняють їх по температурній залежності напруги пробою: напруга тунельного пробою має негативний температурний коефіцієнт; напруга лавинного пробою має позитивний температурний коефіцієнт. У деяких випадках обидва механізми пробою можуть вносити рівний внесок. Тоді напруга пробою майже не

залежить від температури. Ця властивість використовується для виготовлення стабілітронів і діодів Зенера.

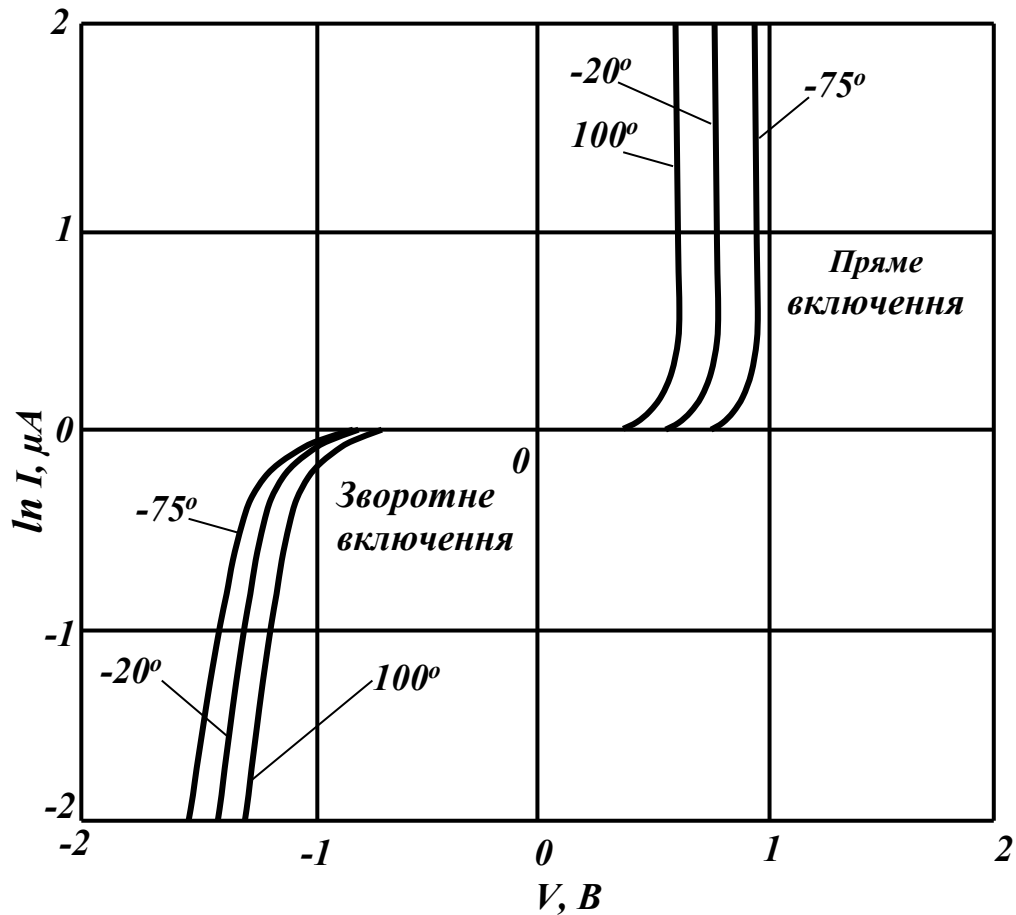


Рис. 3.8. Вольт-амперна характеристика з тунельним пробієм

Сучасна технологія електронної техніки, окрім виготовлення **гомогенних p - n -переходів**, розглянутих вище, дозволяє отримувати в одному кристалі так звані гетеропереходи, в яких по обидві сторони переходу знаходяться різні напівпровідники з різною шириною забороненої зони. Енергетичні діаграми таких гетеропереходів містять скачки енергії в зоні провідності і валентній зоні. Причому ці розриви, як правило, різні по величині. Отже, висоти потенціальних бар'єрів для електронів і дірок виявляються різними. Така ситуація дозволяє змінювати співвідношення між потоку електронів і дірок над бар'єрами (або крізь бар'єри), що, в принципі, дозволяє здійснювати

практично односторонню інжекцію носіїв заряду. (У гомогенних p - n -переходах інжекція обумовлена відмінністю в концентраціях домішок в p - і n -областях). Наприклад, це можуть бути гетеропереходи типу германій-арсенід галію, германій-кремній тощо. Необхідно відзначити, що за внесок в розробку технології матеріалів і приладів на основі гетеропереходів Ж.І.Алфьоров отримав Нобелівську премію.

Розрізняють **анізотипні** гетеропереходи, коли контактують напівпровідники з електронною і дірковою електропровідністю (p - n -гетеропереходи) і **ізотипні** - гетеропереходи між напівпровідниками з одним типом провідності (наприклад, p - p^+ -гетеропереходи). Комбінації різних гетеропереходів утворюють **гетероструктури**. Основним методом створення гетеропереходів є епітаксія. Головна особливість гетеропереходів в порівнянні з гомопереходом полягає в стрибкоподібній зміні яких-небудь властивостей на межі розділу напівпровідників: ширина забороненої зони (представляє найбільший практичний інтерес), рухливості або ефективної маси носіїв заряду. Стрибкоподібність змни властивостей і можливість цілеспрямованого управління цими властивостями шляхом підбору відповідних матеріалів, що сполучаються, відкриває широкі можливості для вдосконалення на основі гетеропереходів традиційних напівпровідникових приладів (діодів, транзисторів, світлодіодів, лазерів тощо).

3.1.5. КІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Фізичні явища, обумовлені рухом носіїв заряду під дією зовнішніх і внутрішніх полів або градієнта температур і градієнта концентрації носіїв заряду, називаються **кінетичними явищами**, або явищами перенесення. До них відносяться електропровідність і теплопровідність, а також гальваномагнітні, термомагнітні та термоелектричні явища. Для того, щоб отримати правильний вираз для величин, що характеризують кінетичні явища, користуються кінетичним рівнянням Больцмана, яке описує зміну стану частинок в просторі і часі в результаті дії різних внутрішніх та особливо зовнішніх чинників. Зокрема - це механічні, теплові, електричні та магнітні поля, градієнти температур і концентрації носіїв заряду. Рівняння Больцмана - це складна функція координат, квазіімпульсу (енергії) і часу. Нижче розглядаються тільки результати розв'язку цього рівняння.

3.1.5.1. Електропровідність

Закон Ома для **електропровідності**, ймовірно, найбільш широко відомий і найпрактичніше корисний закон фізики, якщо не рахувати законів механіки Ньютона. Цей закон, що встановлює лінійний зв'язок між **густиною електричного струму J** і напруженістю електричного поля **E** , однаково застосовується і до хороших металевих провідників і до матеріалів, що практично не проводять електричний струм - діелектриків (ізоляторів). Коефіцієнт пропорційності σ , що фігурує в цьому законі

$$J = \sigma E \quad (3.20)$$

називається питомою **електропровідністю** (або провідністю) і для більшості матеріалів є скалярною величиною. Відмінність між провідниками, діелектриками і напівпровідниками зводиться просто до різниці у величині σ . Величина, зворотна питомій електропровідності σ , називається питомим електричним опором

$$\rho = \sigma^{-1}. \quad (3.21)$$

Отримаємо вираз для питомої електропровідності виходячи з класичної електронної теорії (теорії Друде для металів), основні положення якої зводяться до наступного:

а) електрони утворюють ідеальний (електронний) газ, що знаходиться в хаотичному тепловому русі, концентрація електронів не залежить від напруженості електричного поля (розподіл електронів описується класичною статистикою Максвелла-Больцмана);

б) електрони при зіткненнях обмінюються енергією і імпульсом з вузлами кристалічної ґратки, завдяки чому електронний газ знаходиться в термодинамічній рівновазі з ґраткою;

в) електричне поле надає електронам направлений рух (електричний струм).

При прикладанні до зразка електричного поля напруженістю E на кожен електрон діє сила

$$F = -eE. \quad (3.22)$$

Під дією сили F електрон в кінці довжини вільного пробігу λ (направлений рух сукупності електронів в електричному полі називається дрейфом, швидкість цього руху - дрейфова швидкість) набуде швидкості направленого руху

$$|v| = a\tau = (F/m)\tau = (eE/m)\tau, \quad (3.23)$$

де m - маса електрона, e - заряд електрона, a - прискорення, що надається електрону електричним полем.

Час τ у формулі (3.23) має сенс середнього часу між двома послідовними зіткненнями електронів на середній довжині вільного пробігу λ (при тепловому русі електрона). Зв'язок між ними наступний:

$$\lambda = v_T \tau \quad (3.24)$$

де v_T – середньоарифметична швидкість теплового руху (середнє значення модуля швидкості) електронів.

Знайдемо тепер швидкість дрейфу носіїв заряду (електронів) в електричному полі E . Оскільки після зіткнення з вузлом ґратки швидкість електрону v перетворюється в нуль, то швидкість дрейфу (середня швидкість впорядкованого руху електронів в електричному полі) буде дорівнювати півсумі початкової (до зіткнення) і кінцевої (після зіткнення) швидкостей

$$v_d = (0 + v)/2 = (eE/2m) \cdot \tau = (eE/2m) \cdot (\lambda/v_T) = (e/2m) \cdot (\lambda/v_T) \cdot E. \quad (3.25)$$

З виразу (3.25) видно, що середня швидкість направленого руху електронів прямо пропорційна напруженості електричного поля E (у слабких електричних полях).

Величина, що пов'язує дрейфову швидкість v_d з напруженістю електричного поля E , називається **рухливістю** вільних носіїв заряду (електронів або дірок) і позначається буквою μ :

$$\mu = (e\tau/2m); \quad v_d = \mu E. \quad (3.26)$$

Таким чином, рухливість електронів чисельно рівна швидкості їх дрейфу в електричному полі одиничної напруженості.

При середній швидкості впорядкованого руху електронів v_d в одиницю часу через одиничний переріз, поставлений перпендикулярно потоку, пройдуть всі електрони, що знаходяться в паралелепіпеді з ребром, рівним lv_d . Оскільки величина, яка дорівнює заряду, що проходить в одиницю часу через одиничний перетин, називається густиною електричного струму, то для величини густини електричного струму J можна записати (для позитивно заряджених частинок) наступне співвідношення:

$$J = env_d = en\mu E = \sigma E. \quad (3.27)$$

Для питомої електропровідності з виразу (3.27) маємо

$$\sigma = en \quad \text{та} \quad \sigma = e^2 n / 2m \tau. \quad (3.28)$$

Останній вираз був отриманий Друде.

Закон Ома справедливий до тих пір, поки електричне поле не міняє концентрацію n і рухливість μ носіїв заряду. У сильних електричних полях закон Ома може порушуватися.

У квантовій теорії Зоммерфельда формула для σ на вигляд співпадає з формулою Друде. Проте довжина вільного пробігу електрона в останньому випадку визначається співвідношенням де-Бройля.

3.1.5.2. Теплопровідність матеріалів електронної техніки

Теплопровідність - це здатність тіла проводити тепло. Вона властива всім без винятку тілам в природі і здійснюється за умови наявності різниці температур, створеної в тілі в деякому напрямку. Процес перенесення теплової енергії в твердому тілі здійснюється 1)

елементарними носіями заряду – вільними електронами або дірками і 2) фононами (коливаннями ґратки). Першу з них називають **електронною (або дірковою)**, а другу - решітковою (або **фононною**) теплопровідністю.

Таким чином, **теплопровідність** – це здатність речовини пропускати через свій об'єм теплову енергію, а також кількісна оцінка цієї здатності (вона також називається *коефіцієнтом теплопровідності*).

Явище теплопровідності полягає в тому, що кінетична енергія атомів і молекул, яка визначає температуру тіла, передається іншому тілу при їх взаємодії або передається з більш нагрітих областей тіла до менш нагрітих областей.

Історично вважалося, що передача теплової енергії пов'язана з перетіканням окремого виду матерії – теплороду від одного тіла до іншого. Проте більш пізніші дослідження, зокрема, нагрів гарматних стволів при свердленні, спростували реальність існування теплороду як самостійного виду матерії. Відповідно, на сьогодні вважається, що явище теплопровідності обумовлене прагненням системи зайняти стан ближче до термодинамічної рівноваги, що виражається у вирівнюванні температур.

У сталому режимі потік енергії, що передається за допомогою теплопровідності, описується рівнянням Фур'є [див. розділ 2.1.9, вираз (2.20)], яке свідчить про те, що **густина теплового потоку** прямо пропорційна градієнту температури.

На рис. 3.9 приведено залежності теплопровідності λ від температури для діелектриків і металів.

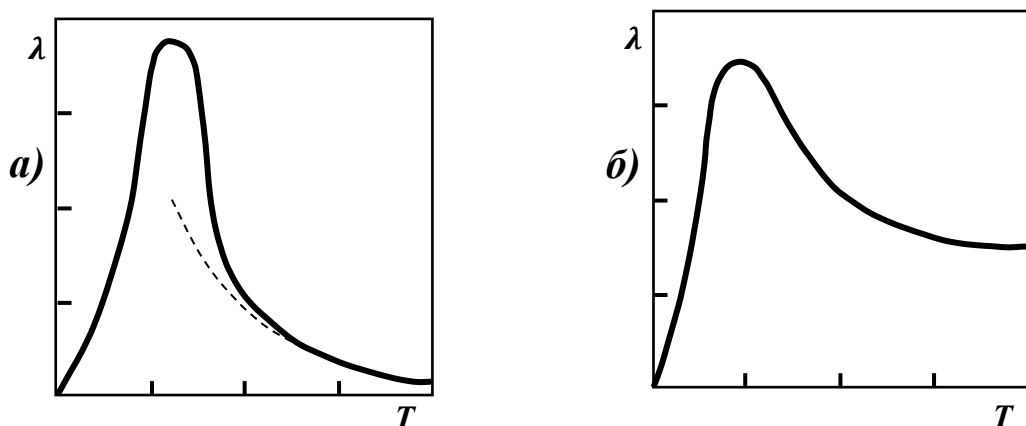


*Рис. 3.9. Порівняльні температурні залежності коефіцієнта теплопровідності λ :
а - для діелектриків; б - для металів*

У діелектриках, що практично не мають вільних електронів, перенесення тепла здійснюється тільки фононами. У загальному випадку середня довжина вільного пробігу фононів залежить від процесів їх розсіяння на різних об'єктах. Однак, при достатньо високих температурах середня довжина вільного пробігу фонона обернено пропорційна абсолютній температурі. Тому коефіцієнт теплопровідності твердих тіл при температурах вище характеристичної температури Дебая ($T > \Theta_D$) обернено пропорційний абсолютній температурі.

Все це призводить до того, що температурна залежність коефіцієнта теплопровідності λ для діелектриків має вид кривої з максимумом (рис. 3.9, а). Ліва висхідна гілка залежності обумовлена збільшенням числа фононів із зростанням температури, а права низхідна пов'язана з ослабляючими фонон-фононними і іншими видами розсіяння. Вигляд залежності $\lambda(T)$ для металів (рис. 3.9, б) якісно схожий на криву для діелектриків. Це пов'язано з переважанням при дуже низьких температурах фононного механізму

теплопередачі. Проте із зростанням температури внесок фононної складової в цей процес стає нехтовно малим і теплопередача здійснюється в основному вільними електронами. При дуже високих температурах в металах коефіцієнт теплопровідності λ практично перестає змінюватися із збільшенням T .

У інтегральній формі для повного теплового потоку можна записати (якщо йдеться про стаціонарний потік тепла від однієї грані паралелепіпеда до іншої) наступний вираз:

$$P = \lambda \frac{S \Delta T}{h},$$

де P – повна потужність теплових втрат, λ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу, S – площа паралелепіпеда, ΔT – перепад температур на гранях паралелепіпеда, h – товщина паралелепіпеда.

Отже, повна теплопровідність твердого тіла λ , тобто кількість енергії, що переноситься в одиницю часу через одиничний переріз зразка, на кінцях якого створена різниця температур в 1 К складається з фононної λ_L і електронної (або діркової) λ_e теплопровідності, тобто

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_e. \quad (3.29)$$

Коефіцієнти теплопровідності для деяких матеріалів представлені раніше в табл.2.1 (див. розділ 2.1.9).

Теплопровідність діелектриків в основному є фононною теплопровідністю; у них $\lambda_L \gg \lambda_e$, оскільки в діелектрику вільні носії заряду майже відсутні. Величина λ_L для них складає одиниці кал/(м·град·с) (1 кал = 4,18 Дж), наприклад для води $\lambda_L = 0,6$ Вт/(м·К).

Решіткова теплопровідність визначається потоком фононів, що рухаються від гарячого кінця до холодного. Якщо для фононів ввести

довжину вільного пробігу l_L , то коефіцієнт фононної теплопровідності може бути визначений на основі *кінетичної* теорії. При цьому вираз для λ_L має вигляд:

$$\lambda_L = C v_{zv} l_L / 3, \quad (3.30)$$

де C – теплоємність ґратки [Дж/кГ·К] (молярна теплоємність кристалічної решітки $C_\mu = \partial U / T \partial = 3R = 25$ Дж/моль·К = 6 кал/моль·К), v_{zv} - швидкість звуку (фононна швидкість).

У металах високої чистоти внесок решіткової або фононної теплопровідності зазвичай малий; у них $\lambda_e \gg \lambda_L$ (величина λ_e заключена в межах 10-100 кал/(м·град·с).

Наприклад, для срібла – $\lambda = \lambda_e = 430$ Вт/(м·К)). У напівпровідниках нерідко фононна теплопровідність такого ж порядку, що й електронна (або діркова).

Вираз для коефіцієнта електронної теплопровідності можна записати у вигляді

$$\lambda_e = 2(k/e)^2 \sigma T. \quad (3.31)$$

Отже, теплопровідність твердого тіла, що обумовлена рухом вільних носіїв заряду, визначається температурою і його питомою електропровідністю.

З рівності (3.31) випливає встановлений спостереженнями важливий факт

$$\chi_e / \sigma = 2(k/e)^2 T, \quad (3.32)$$

який виражає закон *Відемана - Франца*. Цей закон універсальний для всіх матеріалів, в яких основна частина тепла переноситься вільними носіями заряду.

3.1.5.3. Термоелектричні явища

Термоелектричні явища - це сукупність фізичних явищ, обумовлених взаємозв'язком між тепловими і електричними процесами в провідних тілах. Вони включають три ефекти: ефект Зеебека, ефект Пельтьє і ефект Томсона. Розглянемо якісно ці явища.

1. *Ефект Зеебека* або термоелектричний ефект полягає у виникненні в замкнутому ланцюзі, що складається з двох різнорідних матеріалів, місця з'єднань яких знаходяться при різних температурах, електричного струму, що отримав назву **термоелектричного**, рис.3.10.

На кінцях такого розімкненого ланцюга з'являється різниця потенціалів $\mathcal{E}$, яка отримала назву **термо-е.р.с.** Величина цієї різниці потенціалів, залежна від різниці температур і виду матеріалів, характеризується коефіцієнтом **питомої термо-е.р.с.** α :

$$\alpha = d\mathcal{E}/dT. \quad (3.33)$$

Якщо уздовж провідника існує градієнт температур, то електрони на гарячому кінці набувають більших енергій і швидкостей, чим на

холодному; у напівпровідниках на додачу до цього концентрація електронів провідності росте з підвищенням температури. В результаті виникає потік електронів від гарячого кінця до холодного і на холодному кінці накопичується негативний заряд, а на

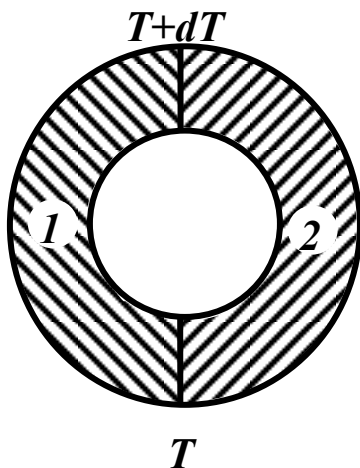


Рис. 3.10. Замкнуте коло двох провідників 1 та 2, спаї яких знаходяться при різних температурах

гарячому залишається позитивний заряд, що не компенсується. Процес накопичення заряду продовжується до тих пір, поки різниця потенціалів, що виникла завдяки розділенню зарядів, не викличе потоку електронів у зворотному напрямі, рівного первинному, завдяки чому встановиться термодинамічна рівновага.

Термо - е.р.с. напівпровідника визначається двома доданками з протилежними знаками, кожен з яких відповідає внеску, який пов'язаний з електронами і дірками. Для електронного напівпровідника термо - е.р.с. *негативна*. В цьому випадку на гарячому спаї виникає позитивний об'ємний заряд, оскільки електрони дифундують від гарячого кінця до холодного. У дірковому напівпровіднику термо - е.р.с. *позитивна*, в ньому, навпаки, на гарячому спаї виникає негативний об'ємний заряд, оскільки дірки дифундують від гарячого кінця до холодного.

Таким чином, знак основних носіїв заряду і полярність термо - е.р.с. взаємозв'язані і, отже, по знаку термо - е.р.с. можна визначити тип основних носіїв заряду в домішковому напівпровіднику. Для напівпровідників величина $\alpha \approx 100-1000$ мкВ/К, для металів $\alpha \approx 1-10$ мкВ/К. Отже, за наявності в електричному ланцюзі металу і напівпровідника повна термо - е.р.с. практично визначається матеріалом напівпровідника.

2. *Ефект*, зворотний ефекту Зеебека, називається ефектом Пельтьє або електротермічним ефектом. Він полягає в тому, що при проходженні електричного струму через контакт два різнорідних провідників в області їх контакту (на додачу до звичайного джоулевого тепла, яке пропорційне квадрату струму) залежно від напрямку струму виділяється або поглинається тепло. Кількість тепла

при ефекті Пельтьє пропорційно першому ступеню густини струму j і часу:

$$Q_p = Pjt, \quad (3.34)$$

де P – коефіцієнт Пельтьє.

Було встановлено, що *якщо зовнішній струм співпадає по напрямку з термострумом, який виникає при нагріванні даного контакту, то цей контакт охолоджується*. Це легко зрозуміти на основі закону збереження енергії. Якщо ми нагріваємо деякий контакт, що приводить до виникнення термоструму, то його напрям повинен бути таким, щоб теплота, що підводиться, в ньому поглиналася. Тому якщо зовнішній струм має той же напрям, що і термострум, то цей контакт повинен охолоджуватися.

Фізика ефекту Пельтьє в наступному. На контакті двох речовин є контактна різниця потенціалів, яка створює внутрішнє контактне поле. Якщо через контакт протікає струм, то контактне поле або сприятиме, або перешкоджатиме проходженню струму. Якщо *струм йде проти контактного поля, то зовнішнє джерело повинне витратити додаткову енергію, яка виділяється в контакті, що приводить до його нагріву*. Якщо ж струм йде по напрямку контактного поля, то він підтримуватиметься цим полем, яке і здійснює роботу по переміщенню зарядів. Необхідна для цього енергія відбирається у речовини, що приводить до охолодження контакту.

На цьому ефекті заснована робота холодильників, кондиціонерів і термостатів термоелектричного типу.

3. *Ефект Томсона* – одне з термоелектричних явищ, яке полягає в тому, що якщо в однорідній речовині, по якій протікає електричний

струм, існує перепад температур, то додатково до теплоти, що виділяється відповідно до закону Джоуля – Ленца, у об'ємі провідника буде виділяється або поглинатися додаткова теплота Томсона (1856 р.).

Пояснення ефекту в першому наближенні полягає в наступному. В умовах, коли уздовж провідника, по якому протікає струм, існує градієнт температури, причому напрям струму відповідає руху електронів від гарячого кінця до холодного, то при переході з гарячішого перерізу в холодніший, електрони передають надмірну енергію навколишнім атомам (виділяється теплота), а при зворотному напрямі струму, проходячи з холоднішої ділянки в більш гарячу, електрони поповнюють свою енергію за рахунок навколишніх атомів (теплота поглинається).

Кількість теплоти при ефекті Томсона пропорційно струму, що протікає, часу і перепаду температур:

$$Q_T = It \int_T^{T_1} \tau_T dT. \quad (3.35)$$

Коефіцієнт τ_T називається коефіцієнтом Томсона.

У напівпровідниках важливим є те, що концентрація носіїв заряду в них сильно залежить від температури. Якщо напівпровідник нагрітий нерівномірно, то концентрація носіїв заряду в ньому буде більша там, де температура вища, тому градієнт температури приводить до градієнта концентрації, унаслідок чого виникає дифузійний потік носіїв заряду. Це приводить до порушення електронейтральності. Розділення зарядів породжує електричне поле, яке перешкоджає подальшому їх розділенню. Таким чином, якщо в напівпровіднику є градієнт температури, то в ньому існує також і об'ємне електричне поле E' .

Припустимо тепер, що через такий зразок пропускається електричний струм під дією зовнішнього електричного поля E . Якщо струм протікає проти внутрішнього поля E' , то зовнішнє поле повинне здійснювати додаткову роботу при переміщенні зарядів щодо поля E' , що приведе до виділення тепла, додаткового до ленц-джоулевих втрат. Якщо струм (або зовнішнє електричне поле E) направлений по напрямку поля E' , то E' саме здійснює роботу по переміщенню зарядів для створення струму. В цьому випадку зовнішнє джерело витрачає енергію для підтримки струму меншу, ніж у тому випадку, коли внутрішнього поля E' немає. Робота поля E' може здійснюватися тільки за рахунок теплової енергії самого провідника, тому він охолоджується. Явище виділення або поглинання тепла в провіднику, обумовлене градієнтом температури, при проходженні струму носить назву ефекту Томсона. Таким чином, речовина нагрівається, коли поля E і E' протилежно направлені, і охолоджується, коли їх напрями співпадають.

Коефіцієнти α , P і τ_T , що характеризують термоелектричні властивості даної речовини, зв'язані між собою термодинамічними співвідношеннями (співвідношення Томсона). Запишемо їх без виводу

$$\alpha = dP/dT + (\tau_{T2} - \tau_{T1}),$$

$$P = \alpha T,$$

$$\tau_T = T(\partial\alpha/\partial T). \quad (3.36)$$

Зазвичай експериментально визначають легко вимірюване α ; важко вимірювані P і τ_T визначаються на підставі співвідношень (3.36).

Застосування термоелектричних явищ в сенсорній та вимірювальній техніці

Термоелектричні явища лежать в основі роботи термоелектричних датчиків температури, холодильних установок, термоелектричних генераторів, термостатів, анізотропних термоелементів, систем охолодження деяких електронних приладів.

На співпадінні знаку термо-е.р.с. із знаком основних носіїв заряду в напівпровідниках заснований простий спосіб визначення типу електропровідності, або знаку основних носіїв заряду, методом термозонда.

На металевій пластині розташовується досліджуваний напівпровідниковий матеріал, до якого притискається нагрітий зонд, сполучений з металевою пластиною через гальванометр. У контакті зонда із зразком температура підвищується, концентрація носіїв заряду зростає, вони дифундують углиб зразка. Виникає електричне поле, зонд заряджається знаком неосновних носіїв заряду – в матеріалі *n*-типу він заряджається позитивно по відношенню до металевої пластини, в зразку *p*-типу – негативно. В електричному ланцюзі виникає струм, напрям якого визначається гальванометром. Попередньо встановивши зв'язок між типом носіїв заряду (електрони чи дірки) і напрямом відхилення стрілки гальванометра (на зразку з відомим типом електропровідності), можна потім для напівпровідника з невідомим типом електропровідності легко визначити знак носіїв заряду.

3.1.5.4. Тензорезистивний ефект

Тензорезистивний ефект або тензоопір – це зміна електричного опору напівпровідника або металу в результаті дії механічного навантаження, що створює деформацію. Тензочутливість напівпровідників в десятки разів перевершує тензочутливість металів. Оскільки в загальному випадку деформація і напруга є тензорами другого рангу, то модуль пружності, що зв'язує ці два параметри, повинен бути тензором вищого порядку (саме четвертого). Фізичною причиною виникнення тензоопору є зміна енергетичної структури напівпровідника. а) Зміна ширини забороненої зони при дії механічного навантаження приводить до зміни концентрації носіїв заряду, а отже і до зміни опору. б) В результаті дії анізотропної деформації в кристалах, що мають складну несферичну структуру зон з багатьма мінімумами (наприклад *n-Ge*, *n-Si*) екстремуми енергії стають нееквівалентними (до деформації вони були еквівалентними), відбувається перерозподіл електронів по екстремумах. Мінімуми зони провідності, дно якої опуститися, дадуть більший внесок в електропровідність, ніж мінімуми, дно яких підніметься. г) У напівпровідниках типу *p-Si* велика величина опору обумовлена зняттям виродження зон (для важких і легких дірок, що мають різну рухливість) енергії при накладенні анізотропної деформації.

Застосування. Ефект тензоопору знайшов широке застосування в техніці тензометрії (датчики тиску). Датчики тиску є основою первинних перетворювачів інформації, вони широко використовуються для вимірювання тиску в газових мережах, починаючи від свердловин, трубопроводів і закінчуючи мережами

обслуговування населення. Їх використання в системах автоматичного управління технологічними процесами дозволить підвищити культуру виробництва і поліпшити екологічну ситуацію на Землі. Вони також знайшли застосування в приладобудуванні і машинобудуванні (починаючи від автомобілів і закінчуючи ракетами).

3.1.5.5. Гальваномагнітні явища

Фізичні явища, що виникають в речовині, яка знаходиться в магнітному полі, при проходженні через речовину електричного струму під дією електричного поля, називаються **гальваномагнітними**. Іншими словами, гальваномагнітні явища спостерігаються в речовині при сумісній дії електричного і магнітного полів. До гальваномагнітних явищ (ефектів) відносяться: 1) ефект Холла; 2) магніторезистивний ефект або магнетоопір; 3) ефект Етінсгаузена або поперечний гальванотермомагнітний ефект; 4) ефект Нернста або поздовжній гальванотермомагнітний ефект. Назва «поперечний» і «поздовжній» відображають напрями градієнту температури щодо напрямку струму. Нижче проаналізовано два названі першими ефекти.

Якісний опис гальваномагнітних ефектів закладений в розгляді руху зарядженої частинки із швидкістю $\mathbf{v}$ в електричному (напруженість $\mathbf{E}$) і магнітному (індукція $\mathbf{B}$) полях під дією сили Лоренца

$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} + e[\mathbf{v}\mathbf{B}]. \quad (3.37)$$

Нагадаємо, що в паралельних електричному $\mathbf{E}$ і магнітному $\mathbf{B}$ полях частинка, що влетіла в ці поля під довільним кутом, рухається

по гвинтовій лінії з наперервно зростаючим кроком. Відзначимо, що в одному магнітному полі частинка, що влетіла перпендикулярно до напрямку вектора $\mathbf{B}$, обертається по круговій орбіті радіусу

$$r = m^* v_{\perp} / eB \quad (3.38)$$

з кутовою швидкістю $\omega_c = eB/m^*$, яка називається частотою циклотронного резонансу. У одному електричному полі частинка переміщається уздовж напрямку вектора $\mathbf{E}$ із швидкістю $v_{\parallel}$. Оскільки електричне поле не впливає на складову швидкості, яка перпендикулярна його напрямку $v_{\perp}$, але змінює ту складову швидкості, яка паралельна його напрямку $v_{\parallel}$, то очевидно, що рух відбувається по гвинтовій лінії із змінним зростаючим кроком.

У схрещених $\mathbf{E}$ і $\mathbf{B}$ полях частинка, що не має початкової швидкості, рухається по циклоїді (обертається по колу, центр якого рухається рівномірно в напрямку, перпендикулярному векторам і $\mathbf{E}$, і $\mathbf{B}$). Якщо частинка має початкову швидкість $\mathbf{v}_0$, що лежить в площині, перпендикулярній магнітному полю, то траєкторія руху - трахоїда (подовжена або укорочена циклоїда).

Відзначимо, що на складову швидкості частинки, направлену уздовж магнітного поля, магнітне поле не діє.

3.1.5.5.1. Ефект Холла та його застосування в техніці

Нехай по напівпровіднику, що має форму паралелепіпеда (рис.3.11), під дією електричного поля $\mathbf{E}$ протікає струм, густина якого описується виразом

$$j = env_d = \sigma E. \quad (3.39)$$

При цьому носії заряду дрейфують в електричному полі із швидкістю v_d (електрони - проти поля, а дірки у напрямку поля E).

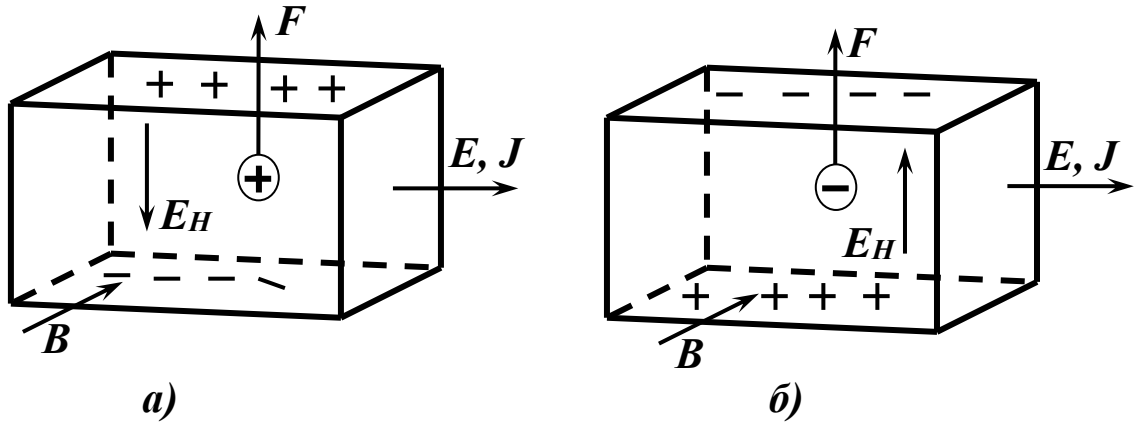


Рис. 3.11. Відхилення носіїв заряду під дією магнітного поля в зразках з дірковою (а) і електронною (б) електропровідністю

При включенні магнітного поля на електрони і дірки діє сила Лоренца, перпендикулярна площині, у якій розміщені вектори v і B

$$F_L = e[vB].$$

Напрямок сили Лоренца для електронів визначається із застосуванням правила правої руки, а для дірок – лівою. Оскільки електрони і дірки під дією електричного поля E рухаються у різних напрямках, то напрям сили Лоренца не залежить від знаку носіїв заряду (вони відхиляються в одну і ту ж сторону, якщо їх швидкість визначається електричним полем). Напрямок сили Лоренца визначається напрямом векторів E і B . Для вибраних нами напрямів E і B , представлених на рис.3.11, сила Лоренца направлена вгору. Отже, електрони в напівпровіднику n -типу (дірки-в напівпровіднику p -типу) відхилятимуться вгору. На нижній грані виникне дефіцит цих носіїв заряду. В результаті розділення зарядів в напівпровіднику з'явиться електричне поле (напруженість його E_H -поле Холла),

перпендикулярне до напрямку і магнітного, і електричного полів. Напрямок холлівського поля залежить від знаку носіїв заряду. У нашому випадку воно направлене вниз в зразку p -типу і вгору – для зразка n -типу.

Явище виникнення в напівпровіднику, поміщеному в схрещенні E і B поля, поперечного електричного поля називається ефектом Холла. Поле Холла E_H буде зростати до тих пір, поки сила, обумовлена цим полем, не компенсує силу Лоренца

$$-eE_H = e v B. \quad (3.40)$$

При виконанні умови (3.40) носії заряду рухаються уздовж зразка під дією тільки прикладеного електричного поля ($E \parallel J$). Отже напрям струму J співпадає з напрямом електричного поля E .

Якщо ширина зразка b (рис.3.12), то холлівська різниця потенціалів

$$V_H = E_H b = -v B b. \quad (3.41)$$

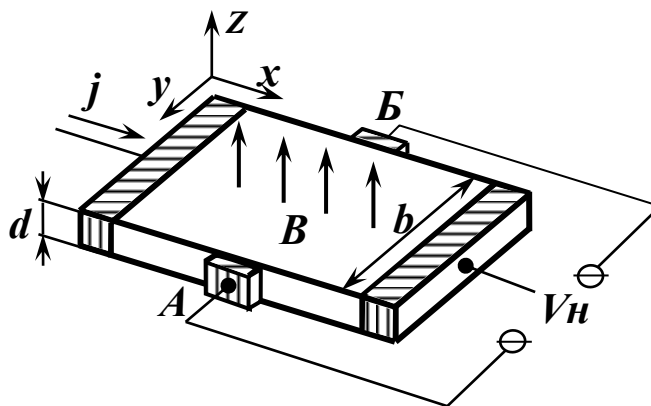


Рис. 3.12. Схема, що ілюструє виникнення ефекту Холла в тонкій пластині

Якщо скористатися співвідношенням (3.39), то отримаємо

$$V_H = - (1/en)jBb = RjBb. \quad (3.42)$$

Тут величина R - коефіцієнт (постійна) Холла, який у разі напівпровідника n - типу дорівнює:

$$R = - (1/en). \quad (3.43)$$

У разі діркового напівпровідника (концентрація дірок - p) для R маємо:

$$R = (1/ep). \quad (3.44)$$

Видно, що коефіцієнт Холла обернено пропорційний концентрації основних носіїв заряду, а знак його співпадає із знаком цих носіїв заряду. Сумісне використання співвідношень (3.42)-(3.44) дозволяє визначити концентрацію носіїв заряду, що важливе для фізики і техніки напівпровідникових приладів.

Застосування ефекту Холла.

1. Добуток коефіцієнта Холла на електропровідність визначає такий важливий параметр напівпровідникового матеріалу як холлівська рухливість носіїв заряду

$$R = \sigma \mu. \quad (3.45)$$

2. Ефект Холла знайшов широке застосування в датчиках індукції (напруженості) магнітного поля (магнітометрах), установках для контролю параметрів магнітних матеріалів, безконтактних амперметрах, аналогових перемножуючих пристроях, вимірювачах лінійних і кутових переміщень, безконтактних перетворювачах постійного струму в змінний.

3.1.5.5.2. Магнеторезистивний ефект, магнетоопір, ефект Гауса

Викривлення траєкторій носіїв заряду приводить також і до зміни питомого опору напівпровідника. Без магнітного поля частинка рухається прямолінійно і між двома зіткненнями проходить шлях, що дорівнює довжині вільного пробігу l_0 . Якщо включити магнітне поле, то за час вільного пробігу частинка пройде шлях, менший, ніж l_0 , а саме, з урахуванням статичного розкиду часів і довжин вільного пробігу:

$$l_x \cong l_0 (1 - \mu^2 B^2). \quad (3.46)$$

Оскільки зменшення шляху рівносильне зменшенню дрейфової швидкості (або рухливості носіїв заряду), то й опір зразка повинен зростати на величину пропорційну

$$(\rho - \rho_0)/\rho_0 = \Delta\rho/\rho_0 = (l_0 - l_x)/l_0 = \mu^2 B^2. \quad (3.47)$$

Таким чином, **опір напівпровідника в магнітному полі зростає**. Якщо магнітне поле $\mathbf{B}$ направлено уздовж електричного поля $\mathbf{E}$, то зміни опору не повинно спостерігатися. Проте у ряді речовин (із-за складної форми ізоенергетичних поверхонь) магнетоопір спостерігається. У деяких речовинах спостерігається *негативний магнетоопір* (збільшення провідності при накладенні магнітного поля).

Магнеторезистивний ефект **використовується** для дослідження електронного енергетичного спектру і механізму розсіяння носіїв заряду в напівпровідниках. Він лежить в основі роботи деяких магнітометрів, детекторів напруги тощо.

3.1.6. ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Оптичні і фотоелектричні явища тісно пов'язані з взаємодією електромагнітного випромінювання, як правило, оптичного діапазону з твердим тілом, зокрема, напівпровідником. Світлові кванти на межі розділу напівпровідник-повітря зазнають відбиття і поглинання (частина з них може проходити через речовину). Кванти електромагнітного випромінювання (енергія кванту $h\nu$), що увійшли до речовини, взаємодіють з електронами валентної зони. При такій взаємодії повинні виконуватися закони збереження енергії та імпульсу. Поглинання світла в напівпровідниках може бути пов'язане із зміною енергетичного стану вільних або пов'язаних з атомами електронів, а також із зміною коливальної енергії атомів ґратки. У зв'язку цим в напівпровідниках може спостерігатися декілька механізмів поглинання: 1) **власне** або фундаментальне поглинання при $h\nu \geq E_g$ [міжзонні переходи, які приводить до переходу електрона із зв'язаного у вільний стан – переходи 1)], а також 2) поглинання **вільними носіями заряду** при $h\nu \ll E_g$ [внутрішньозонне поглинання, яке спостерігається під час переходу електронів з одного рівня на іншій в межах однієї і тієї ж долини – переходи 2) та 3)] і **домішкове** поглинання при $h\nu < E_g$ [переходи між рівнями домішки і зонами з створенням носіїв заряду тільки одного знаку – переходи 4) та 5)], рис.3.13.

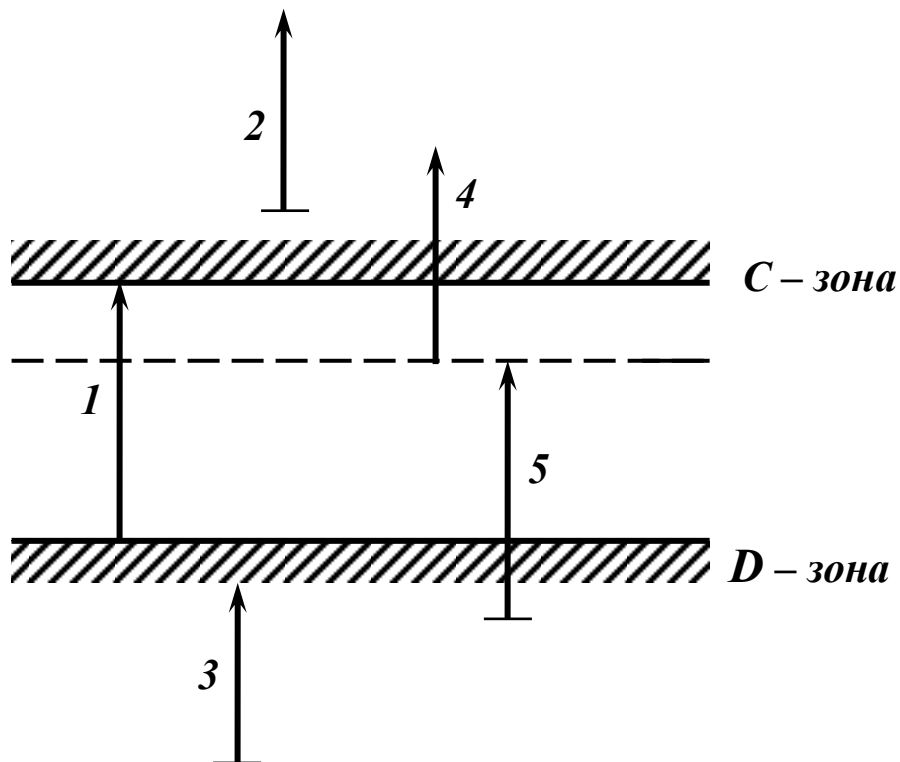


Рис 3.13. Можливі переходи в області власного поглинання

Крім того, існують специфічні види поглинання: **екситонне**, пов'язане з утворенням зв'язаного стану електрона і дірки - екситону, **плазмове**, пов'язане з поглинанням світла електронною або дірковою плазмою, поглинання коливаннями ґратки або фононне поглинання, пов'язане із збудженням коливань кристалічної решітки та інші (на рис.3.13 не показані).

Випромінювання інтенсивності I_o , що падає на тверде тіло, поглинається відповідно до закону Бугера-Ламберта:

$$I(x) = I_o(1-R)\exp(-\alpha x), \quad (3.48)$$

де x - відстань від межі тіла до даної точки уздовж променя, α - коефіцієнт поглинання (α^{-1} чисельно дорівнює товщині шару, в якому випромінювання ослабляється в e разів), R - коефіцієнт відбиття, який

визначає частку випромінювання, яка відбилася від межі розділу повітря-тверде тіло

$$R = I_R/I_o. \quad (3.49)$$

У виразі (10.2) I_R - інтенсивність відбитого від зразка світла.

Коефіцієнт поглинання α визначається ефективним перерізом $\sigma(h\nu)$ поглинання фотонів і концентрацією поглинаючих центрів N

$$\alpha(h\nu) = \sigma(h\nu) \cdot N. \quad (3.50)$$

Залежність $\alpha(h\nu)$ називається спектром поглинання. Щоб обчислити $\alpha(h\nu)$, необхідно врахувати закони збереження енергії і імпульсу. Для грубої оцінки величини α припускають, що величина ефективного перерізу поглинання дорівнює площі геометричного перетину атома або дефекту ($\alpha \sim 10^{-17} - 10^{-16} \text{ см}^2$) для тих частот, які забезпечують виконання закону збереження енергії. Якщо поглинання здійснюється атомами основної речовини ($N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), то $\alpha \sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$, що дає правильний порядок величини $\alpha(h\nu)$.

Для речовин, у яких атоми не взаємодіють один з одним, таких як гази, пари металів при невисокому тиску, коефіцієнт поглинання α для більшості частот (довжин хвиль) близький до нуля. Різкі максимуми виявляються для дуже вузьких областей частот поблизу резонансних частот ω_{0i} коливань електронів в атомах. Якісно вид залежності $\alpha(\omega)$ для цього випадку зображений на рис. 3.14.

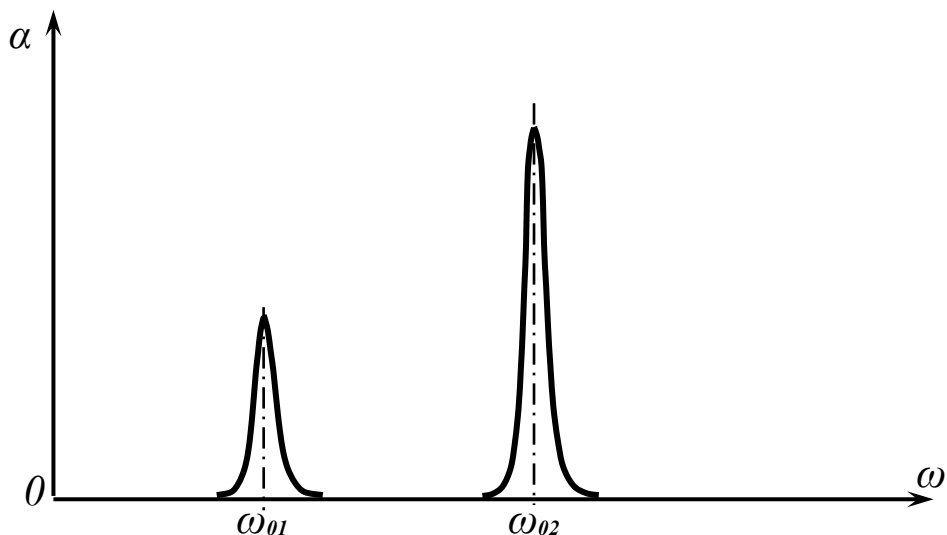


Рис.3.14. Спектри поглинання для розріджених газів

При збільшенні взаємодії між атомами, у міру підвищення тиску газів, максимуми поглинання розширюються. У твердих тілах і рідинах, де взаємодія між атомами велика, спостерігаються широкі смуги поглинання. Якісний вид залежності $\alpha(\omega)$ для цього випадку дає рис. 3.15.

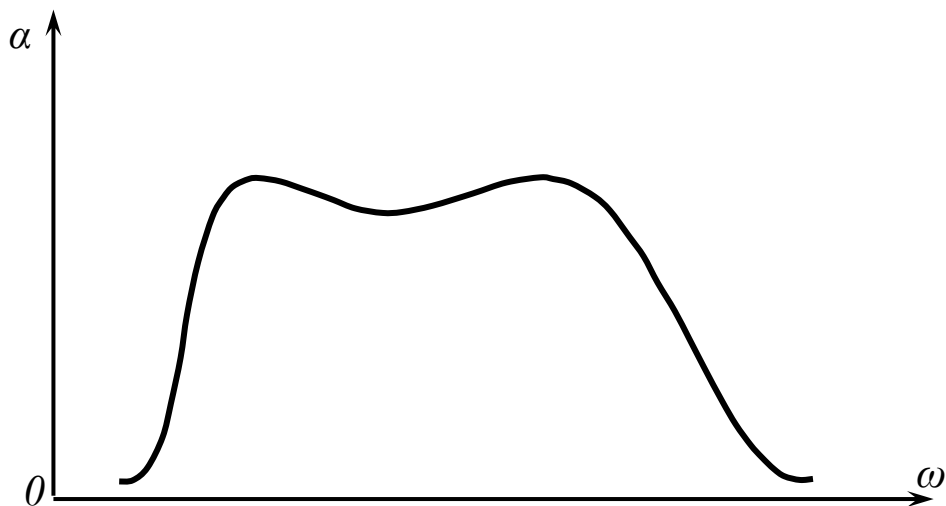


Рис.3.15. Спектри поглинання для конденсованих станів

Для металів коефіцієнт поглинання має порядок 10^{10} см^{-1} . Це означає, що на відстані 10^{-10} см світло ослабляється в $e = 2,73...$ разів, тобто метали практично непрозорі для світла. Пояснюється це

наявністю в металах вільних електронів, які під дією електричного поля світлової хвилі починають здійснювати коливальний рух. Якщо опір металу малий, то електрони майже повністю перевипромінюють отриману від світлової хвилі енергію (у срібла віддзеркалення досягає 99%). У металах з гіршою електропровідністю частка відбитої енергії менша, значна частина енергії світлової хвилі при цьому переходить у джоулеві втрати (у заліза відбивається 30-40% енергії падаючої світлової хвилі). При збільшенні частоти світла ситуація змінюється: тонкі шари металів, абсолютно непрозорі для видимого світла стають прозорими для ультрафіолетового випромінювання.

Замість коефіцієнта поглинання іноді розглядають показник поглинання (коефіцієнт екстинції) k , пов'язаний із α співвідношенням

$$\alpha = 4\pi k / \lambda, \quad (3.51)$$

де λ - довжина хвилі світла. Електромагнітна теорія світла показує, що коефіцієнт відбиття (віддзеркалення) R при нормальному падінні виражається через показник заломлення n і показник поглинання (коефіцієнт екстинції) k

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (3.52)$$

З виразу (3.52) видно, що із зростанням поглинання (при $k > 1$) росте і віддзеркалення. Цим пояснюється сильне віддзеркалення світла металами (при $k \gg 1$ величина $R \approx 1$). Таким чином, якщо в деякій області спектру речовина сильно поглинає, то воно і сильно відображає світло в тій же області. Для прозорих діелектриків $R \rightarrow 0$ (для скла $n = 1.5$ і $R = 4\%$). Для більшості напівпровідників $R = 30 -$

40%. Величини n і k пов'язані одна з іншою і з величиною діелектричної постійної ε співвідношенням:

$$\varepsilon = (n - ik)^2 = n^2 - k^2. \quad (3.53)$$

З рівняння (3.52) слідує, що в точці мінімуму кривих рис.3.16 має місце рівність $k=1$. Якщо при цьому нехтувати величиною k в порівнянні з n , то в точці R_{min} можна шляхом дослідження спектрів віддзеркалення в інфрачервоній області спектрів визначити концентрацію носіїв заряду (при відомій їх ефективній масі) або навпаки, рис.3.16.

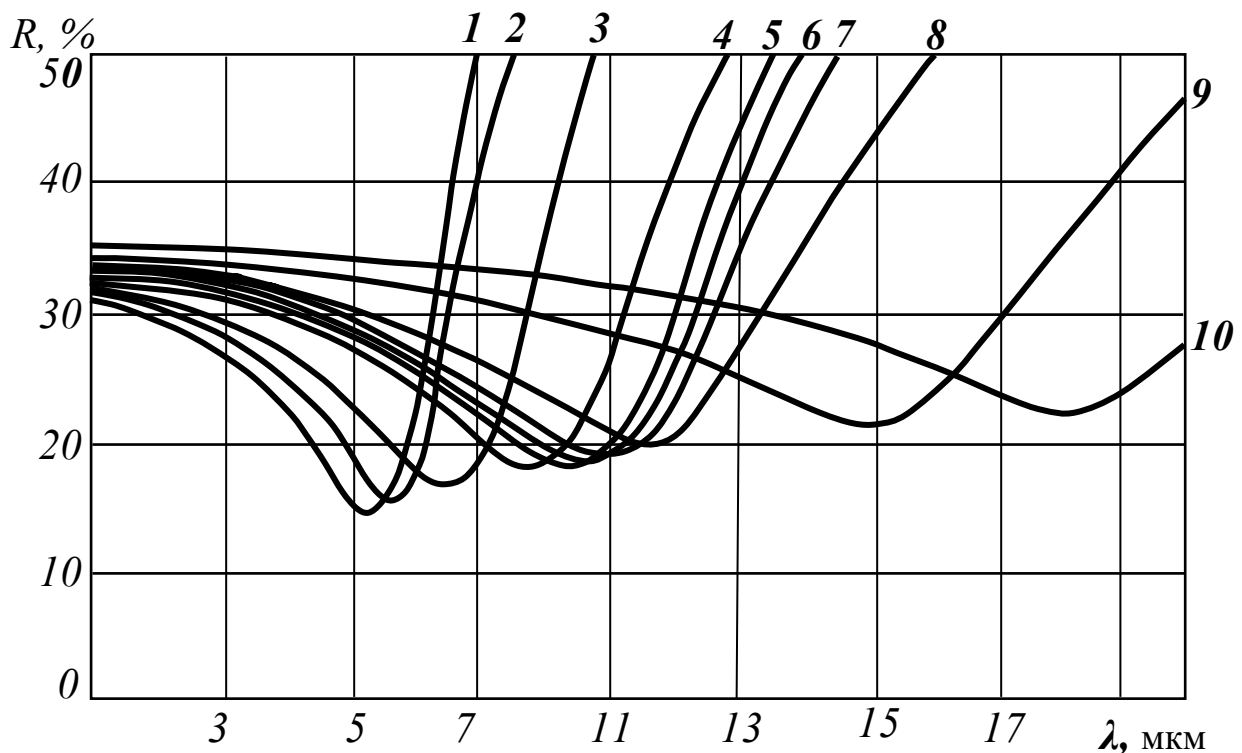


Рис. 3.16. Залежність коефіцієнта відбиття від довжини хвилі падаючого світла для кристалів германію n -типу з концентрацією донорів (см^{-3}): 1 – $3,6 \cdot 10^{19}$, 2 – $3,2 \cdot 10^{19}$, 3 – $2,5 \cdot 10^{19}$, 4 – $1,9 \cdot 10^{19}$, 5 – $1,8 \cdot 10^{19}$, 6 – $1,5 \cdot 10^{19}$, 7 – $1,3 \cdot 10^{19}$, 8 – $1,2 \cdot 10^{19}$, 9 – $8,3 \cdot 10^{18}$, 10 – $4,5 \cdot 10^{18}$

Вивчення залежності $R(\lambda)$ в ультрафіолетовій області спектру дає інформацію щодо зонної структури напівпровідника.

3.1.6.1. Фотопровідність

Фотопровідність-це зміна питомого електричного опору напівпровідника при освітленні. Зміна опору, або електропровідність, викликається зміною концентрації носіїв заряду (при $\mu = \text{const}$). При дії світла повна провідність напівпровідника σ визначається рівноважними носіями заряду n_0 і p_0 і носіями заряду Δn і Δp , що генеруються світлом

$$\sigma = e [(n_0 + \Delta n)\mu_n + (p_0 + \Delta p)\mu_p] . \quad (3.54)$$

Оскільки темнова електропровідність, тобто провідність, що обумовлена рівноважними носіями заряду, дорівнює

$$\sigma_T = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p), \quad (3.55)$$

то світлова провідність (фотопровідність) є

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_T = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p). \quad (3.56)$$

Для опису явища фотопровідності скористаємося рівнянням неперервності

$$\partial n / \partial t = G - (n - n_0) / \tau_n, \quad (3.57)$$

у якому генераційний член записаний у вигляді

$$G = \beta \alpha I / h \nu, \quad (3.58)$$

Де β - квантовий вихід, тобто кількість електронно-діркових пар, які утворюються в результаті поглинання одного кванта енергії.

У стаціонарному стані, прирівнявши нулю ліву частину рівняння (3.57), отримаємо

$$n - n_0 = \Delta n_{cm} = \beta \alpha I \tau_n / h \nu. \quad (3.59)$$

Для $\Delta\rho_{cm}$ отримаємо аналогічний вираз, в якому замість τ_n буде τ_p . Ці складові обумовлюють загальну стаціонарну фотопровідність зразка

$$\Delta\sigma_{cm} = e\beta\alpha(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) * (I/h\nu). \quad (3.60)$$

Така фотопровідність, що обумовлена участю двох типів носіїв заряду, називається *біполярною*.

Відношення фотопровідності $\Delta\sigma$ до інтенсивності падаючого світла I , яке визначає *питому фоточутливість* напівпровідника

$$S = \Delta\sigma/I, \quad (3.61)$$

використовується для порівняння величини фотопровідності різних напівпровідникових матеріалів.

Якщо один з членів в дужках співвідношення (3.60) для $\Delta\sigma_{cm}$ значно більше іншого, то фотопровідність визначається носіями тільки одного знаку і називається *монополярною*.

3.1.6.1.1. Релаксація фотопровідності

Релаксація фотопровідності характеризується кривими її наростання і спаду, рис.3.17. Закон наростання (спаду) фотопровідності у разі лінійної рекомбінації отримаємо з розв'язку диференціального рівняння, що описує зміну концентрації нерівноважних носіїв заряду в часі [порівняй з виразом (10.10)]

$$d(\Delta n)/dt = \beta\alpha I/h\nu - \Delta n/\tau. \quad (3.62)$$

Нехай при $t=0$ зразок починає освітлюватися світлом, рис.3.17. Тоді розділяючи змінні і інтегруючи рівняння (3.62) з урахуванням початкової умови $\Delta n = 0$ при $t=0$, отримаємо

$$\Delta n = \tau\beta\alpha I [1 - \exp(-t/\tau)]/h\nu. \quad (3.16)$$

З виразу (10.16) слідує, що у разі освітлення зразка при $t \rightarrow \infty$

$$\Delta n = \tau \beta \alpha I / h \nu = \Delta n_{ст}, \quad (3.64)$$

що співпадає з раніше отриманим виразом (3.59).

Після закінчення імпульсу освітлення, кінетику спаду концентрації знайдемо з розв'язку диференціального рівняння

$$\tau \frac{d(\Delta n)}{dt} = - \Delta n / \tau. \quad (3.65)$$

Розв'язавши рівняння (3.65), отримаємо

$$\Delta n = \tau \beta \alpha I \exp(-t/\tau) / h \nu = \Delta n_{ст} \exp(-t/\tau). \quad (3.66)$$

З останнього виразу видно, що спад концентрації починається з стаціонарної $\Delta n_{ст}$, а при $t \rightarrow \infty$ величина $\Delta n = 0$.

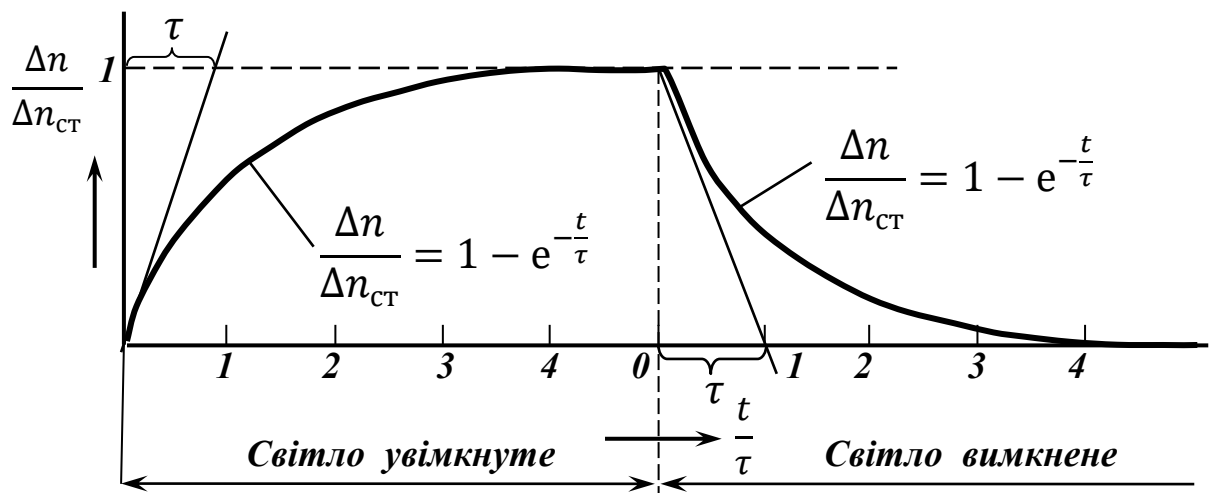


Рис. 3.17. Релаксація нерівноважної концентрації у разі лінійної рекомбінації при збудженні напівпровідника прямокутними імпульсами світла

Таким чином, у разі лінійної рекомбінації кінетика наростання [вираз (10.63)] і спаду [вираз (3.66)] концентрації нерівноважних носіїв заряду (фотопровідності) має експоненціальний характер. Істотно, що в цьому випадку постійна часу, отримана з експоненціальних кривих, співпадає з часом життя носіїв заряду. Це

дозволяє визначати безпосередньо з кривих кінетики час життя носіїв заряду τ . У інших, складніших випадках (наприклад, при квадратичній рекомбінації) - це неможливо.

Явище фотопровідності використовується для створення фотоелектричних приладів - фоторезисторів або фотоопорів, фотодіодів і ін. електронних приладів, що дозволяють перетворювати енергію випромінювання в електричну (детектори оптичного випромінювання).

3.1.6.2. Фотоелектрорушійна сила (фото-ерс) в неоднорідних напівпровідниках. Фотодіод

Для появи фото-ерс окрім створення нерівноважних носіїв заряду необхідно додаткові причини для їх розділення. Особливо ефективним є розділення носіїв заряду за допомогою *p-n*-переходу.

Фотодіод - напівпровідниковий діод, що володіє властивістю односторонньої фотопровідності при дії на нього оптичного випромінювання. Фотодіод є напівпровідниковий кристал зазвичай з електронно-дірковим переходом (*p-n*-переходом), що забезпечений двома металевими виводами (один від *p*-, інший від *n*-області) і вмонтований в металевий або пластмасовий захисний корпус. Матеріалами, з яких виконують фотодіод, служать *Ge*, *Si*, *GaAs*, *HgCdTe* та багато інших напівпровідників.

Типова конструкція електронно-діркового фотоелемента (фотодіода) представлена на рис. 3.18,а.

Розрізняють два режими роботи фотодіода: фотодіодний, коли в зовнішньому ланцюзі фотодіода міститься джерело постійного

струму, що створює на p – n -переході зворотний зсув, і вентильний, коли таке джерело відсутнє, рис.3.18,б та в.

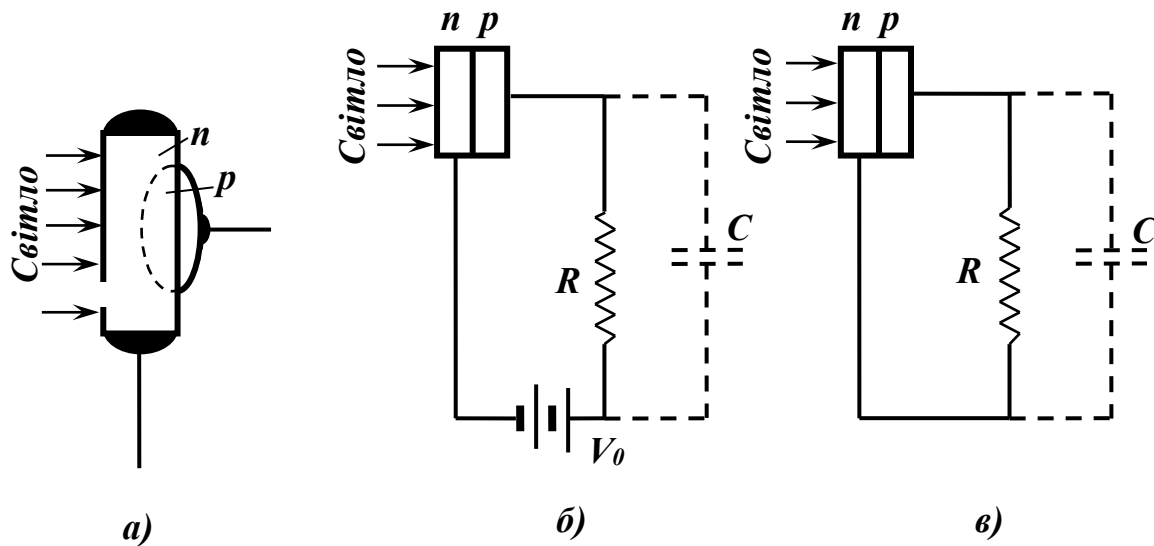


Рис. 3.18. Типова конструкція фотодіода (а) та фотодіодний (б) і вентильний (в)

У фотодіодному режимі фотодіод, як і фоторезистор, використовують для управління електричним струмом в ланцюзі фотодіода відповідно до зміни інтенсивності падаючого випромінювання. Виникаючі під дією випромінювання неосновні носії дифундують через p – n -перехід і ослабляють електричне поле останнього. Фотострум у фотодіоді в широких межах лінійно залежить від інтенсивності падаючого випромінювання і практично не залежить від напруги зсуву. У вентильному режимі фотодіод, як і напівпровідниковий фотоелемент, використовують як генератор фотоерс.

Основні параметри фотодіода: 1) поріг чутливості (величина мінімального сигналу, що реєструється фотодіодом, віднесена до одиниці смуги робочих частот), досягає 10^{-14} Вт/Гц^{1/2}; 2) рівень шумів – не вище 10^{-9} А; 3) область спектральної чутливості лежить в межах 0,3–15 мкм; 4) спектральна чутливість (відношення фотоструму до

потoku падаючого монохроматичного випромінювання з відомою довжиною хвилі) складає 0,5–1 А/Вт; 5) інерційність (час встановлення фотоструму) близько 10^{-7} – 10^{-8} с. У лавинному фотодіоді, що є різновидом фотодіоду з p – n -структурою, для збільшення чутливості використовують так зване лавинне множення струму в p – n -переході, засноване на ударній іонізації атомів в області переходу фотоелектронами. При цьому коефіцієнт лавинного множення складає 10^2 – 10^4 . Існують також фотодіоди з p – i – n -структурою, близькі по своїх характеристиках до фотодіодів з p – n -структурою; в порівнянні з останніми вони мають значно меншу інерційність (до 10^{-10} с).

Розглянемо якісно механізм виникнення вентильної фото-е.р.с. на p – n -переході. Після приведення напівпровідників різного типу провідності в контакт, електрони переходитимуть з електронного напівпровідника в дірковий, а дірки - навпаки. При цьому на межі виникає подвійний заряджений шар з позитивним зарядом в n -типі і негативним - p -типі і отже різниця потенціалів, що іменується контактною. У рівноважних умовах (рівні Фермі в обох напівпровідниках при цьому повинні встановитися на одній і тій же висоті) енергетичні рівні діркового напівпровідника матимуть більшу енергію, чим рівні енергії в електронному матеріалі, рис. 3.19,а.

У нерівноважних умовах (при опромінюванні p – n -переходу) світло, енергія квантів якого більше ширини забороненої зони напівпровідника, поглинається поблизу поверхні в n -області напівпровідника (див. 3.19,б) і створює електронний-діркові пари. Нерівноважні носії заряду (електрони і дірки) дифундують в глибину зразка. Неосновні нерівноважні носії заряду (дірки в n -області)

дифундуючи до області p - n -переходу, підхоплюються його полем (для них немає потенціального бар'єру) і викидаються в p -область напівпровідника. Отже, зростає струм нерівноважних дірок, падаючий на межу A з n -області [зміна концентрації електронів в n -області можна не враховувати, бо нерівноважні електрони швидко (за час 10^{-10} - 10^{-12} с) приходять у термодинамічну рівновагу з кристалічною ґраткою (термалізуються), тобто стають нічим не відмінними від рівноважних, і лише нікчемна їх частка може переходити в p -область]. Додавку діркового струму, пов'язану з освітленням, позначимо через I_f .

1. У рівновазі (у темноті) маємо співвідношення для складових струму через p - n -перехід:

$$-J_-^n + J_+^n + J_-^p - J_+^p = 0 . \quad (3.67)$$

У виразі (3.67) - J_-^n і J_+^n - абсолютні значення струмів електронів і дірок, що падають на межу A з електронного напівпровідника, а J_-^p і J_+^p - абсолютні значення струмів електронів і дірок, що падають на межу A з діркового напівпровідника відповідно.

Крім того, з принципу детальної рівноваги дорівнюють нулю порізно електронний і дірковий струми:

$$-J_-^n + J_-^p = 0 , \quad (3.68)$$

$$+J_+^n - J_+^p = 0 . \quad (3.69)$$

Позначимо

$$\begin{aligned} J_-^n &= J_-^p = J_{ns} \\ J_+^n &= J_+^p = J_{ps}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

2. При освітленні, наприклад, n -області p - n -переходу наявність I_f порушує рівновагу і призводить до того, що p -область за рахунок **нерівноважних** дірок, що перейшли в неї, або фото дірок, заряджається позитивно (енергетичні рівні електронів в ній знижуються) щодо n -області. Рівні Фермі вже не співпадають в обох частинах напівпровідника. Енергетичний розрив між ними $e\phi$ відповідає різниці потенціалів ϕ , що виникла при освітленні. Зсув енергетичних рівнів приводить до зростання потоку **рівноважних** електронів J_-^n з n -області в p -область і **рівноважних** дірок J_+^p - у зворотному напрямі, рис.3.19. Такий процес продовжується до тих пір, поки позитивний заряд p -області не зросте настільки, що подальший струм через p - n -перехід припиниться.

У стаціонарному стані загальний струм через p - n -перехід дорівнює нулю:

$$I_f - J_-^n + J_+^n + J_-^p - J_+^p = 0 , \quad (3.71)$$

де J_-^n , J_+^n , J_-^p , J_+^p - **нові струми** рівноважних носіїв при освітленні.

З рис. 3.19 видно, що при освітленні залишаються незмінними і рівними своїм значенням в рівновазі струми

$$\begin{aligned} J_+^n &= J_{ps} , \\ J_-^p &= J_{ns}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

З іншого боку, струми основних носіїв заряду (J_-^n и J_+^p) при освітленні змінюються і стають рівними

$$J_-^n = J_{ns} \exp(e\phi/kT), \quad (3.73)$$

$$J_+^p = J_{ps} \exp(e\phi/kT). \quad (3.74)$$

Підставивши (3.72) - (2.74) в співвідношення (3.71), отримаємо

$$J_f - J_s [\exp(e\phi/kT) - 1] = 0, \quad (3.75)$$

де $J_s = J_{ns} + J_{ps}$.

Цьому стану відповідає певна різниця потенціалів між n - і p -областями, так звана **вентильна фото-е.р.с.**

$$\phi = (kT/e) \ln(J_f/J_s + 1). \quad (3.76)$$

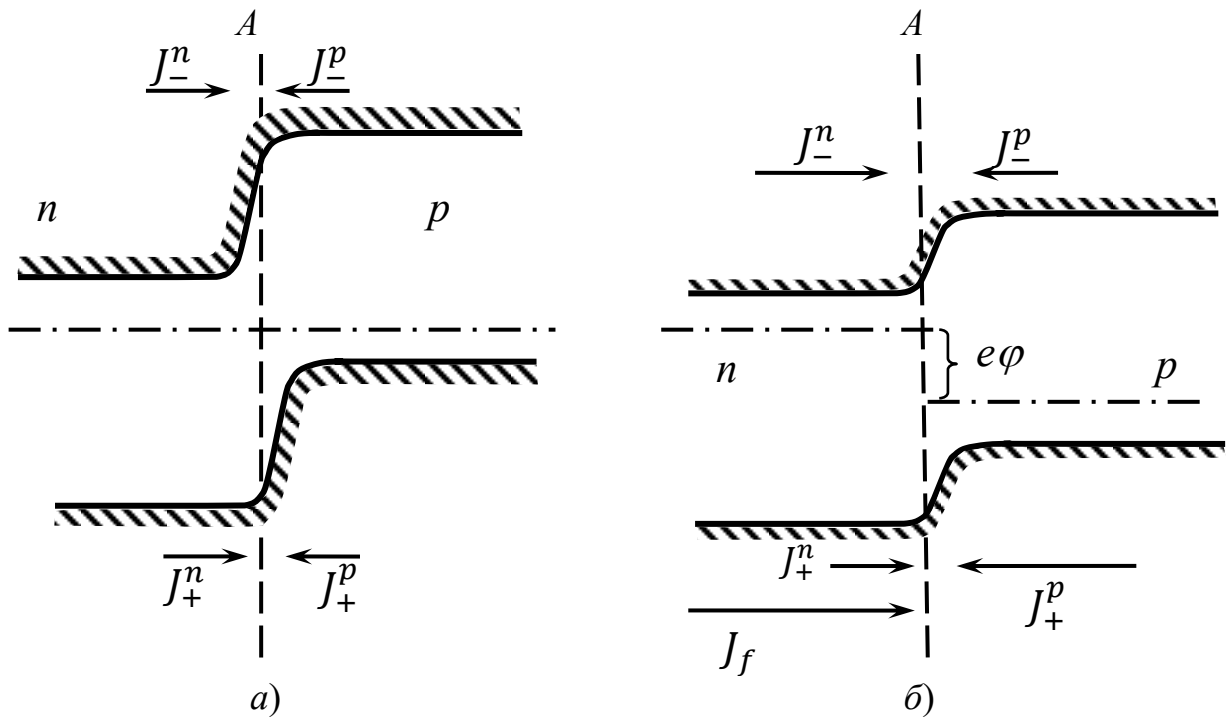


Рис. 3.19. Потоки електронів і дірок через p - n -перехід: а – в рівновазі, б – при освітленні

У загальному випадку, якщо опори навантаження відмінні від нескінченності, то замість нуля в правій частині виразу (3.75) слід написати струм J , що відгалужується в цей ланцюг:

$$J_f - J_s [\exp(e\phi/kT) - 1] = J = \phi/R. \quad (3.77)$$

Це рівняння легко переписати у вигляді загального рівняння фотодіода, що працює в режимі вентильного фотоелемента

$$\varphi = (kT/e) \ln[(J_f - J)/J_s + 1]. \quad (3.78)$$

Якщо до p - n -переходу прикладена напруга в зворотному напрямі, то потенціальні бар'єри для основних носіїв заряду різко зростають, рис. 3.20.

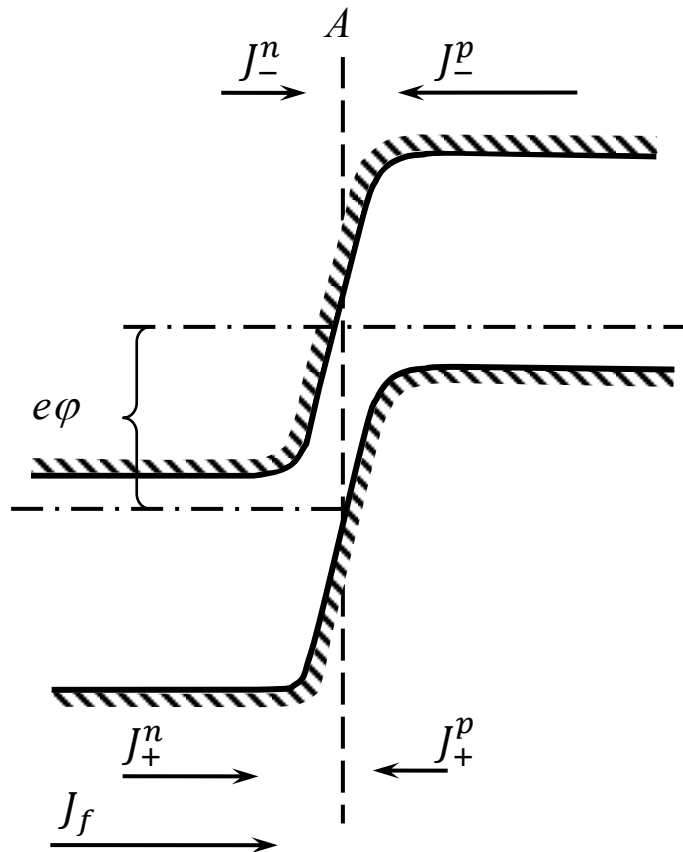


Рис. 3.20. Схема p - n -переходу включеного в зворотному режимі (фотодіодний режим)

Отже, струм визначатиметься **неосновними** носіями заряду. Оскільки ці потоки не залежать від напруги, то струм матиме характер «струму насичення», рис.3.21. У темноті він дорівнює J_s , а при освітленні за рахунок появи додаткових неосновних носіїв заряду він зросте на величину J_f і стане рівним

$$J = J_s + J_f = J_f + \varphi/R_0, \quad (3.79)$$

де $R_0 = kT/eJ_s$ - внутрішній опір p - n -переходу при малій напрузі ($\varphi \ll kT/e$). Таким чином, у відсутності освітлення ($J_f=0$) струм лінійно зростає зі збільшенням φ приблизно до $\varphi \sim kT/e$, а потім прагне до насичення. При освітленні величина струму при будь-якому φ зростає на величину J_f в порівнянні з його значенням в темноті J_s . Отже, при $\varphi=0$ струм $J=J_f$ (струм короткого замикання), величина якого у фотодіодному режимі пропорційна концентрації неосновних нерівноважних носіїв заряду, що виникли при освітленні.

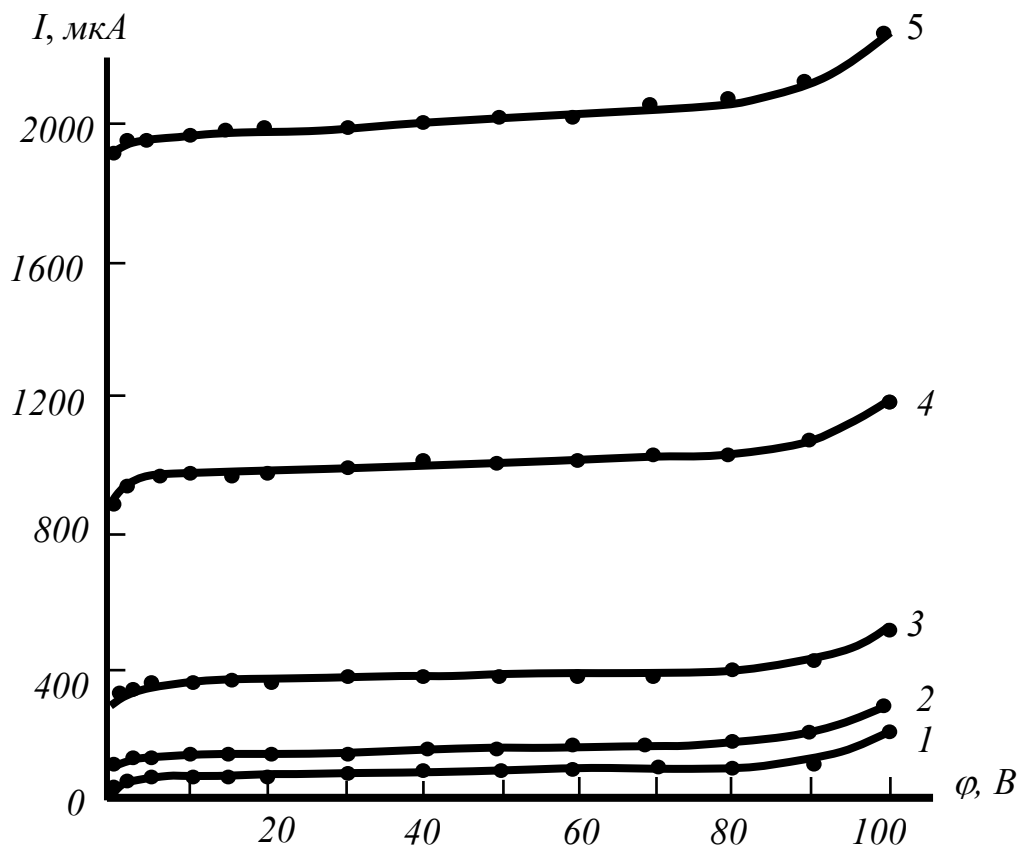


Рис. 3.21. Вольт-амперні характеристики у фотодіодному режимі:
1 – у темноті; 2, 3, 4, 5 – при зростаючій інтенсивності освітлення

3.1.6.3. Сонячні елементи

Іншим напрямом використання фотоелементів є перетворення світлової (сонячною) енергії в електричну - **сонячні елементи**. В даний час сонячні батареї - найбільш важливе джерело енергії для супутників і космічних кораблів (в основному використовуються кремнієві сонячні елементи з *p-n*-переходом). Вони успішно застосовуються також на Землі. Поза межами земної атмосфери (при нульовій «повітряній масі» (AM) - AM0) інтенсивність сонячного випромінювання (сонячна постійна) складає величину 1353 Вт/м^2 ; на поверхні Землі, коли Сонце в зеніті (AM1) - 925 Вт/м^2 ; При положенні Сонця під кутом 45° до горизонту (наші широти) - 844 Вт/м^2 (AM1,5). Сонячні елементи - це єдине практично невичерпне природне джерело енергії. Оскільки запаси звичайних джерел енергії на Землі виснажуються, то вважається, що в майбутньому основним джерелом енергії стануть сонячні батареї. Вважається, що Сонце з приблизно постійним виділенням енергії існуватиме ще 10^{10} років.

Напруга холостого ходу і ВАХ сонячного елементу описуються виразами (3.76) і (3.75). ВАХ освітленого сонячного елементу представлена на рис.3.22. Оскільки ВАХ проходить через четвертий квадрант, це означає, що прилад служить джерелом енергії. При відповідному підборі опору навантаження енергія, що виробляється, може досягати 80% добутку $I_{\text{кз}} U_{\text{хх}}$ ($I_{\text{кз}}$ - струм короткого замикання, $U_{\text{хх}}$ -напруга холостого ходу елементу). Максимальна ефективність перетворення сонячної енергії не перевищує 31% і досягається для напівпровідника з шириною забороненої зони $E_g = 1,35 \text{ еВ}$. Оскільки крива залежності к.к.д. для ідеального сонячного елементу від E_g має широкий максимум, то всі напівпровідники, ширина забороненої зони

E_g яких лежить у діапазоні 1 - 2 еВ, відносяться до матеріалів, придатних для створення сонячних елементів.

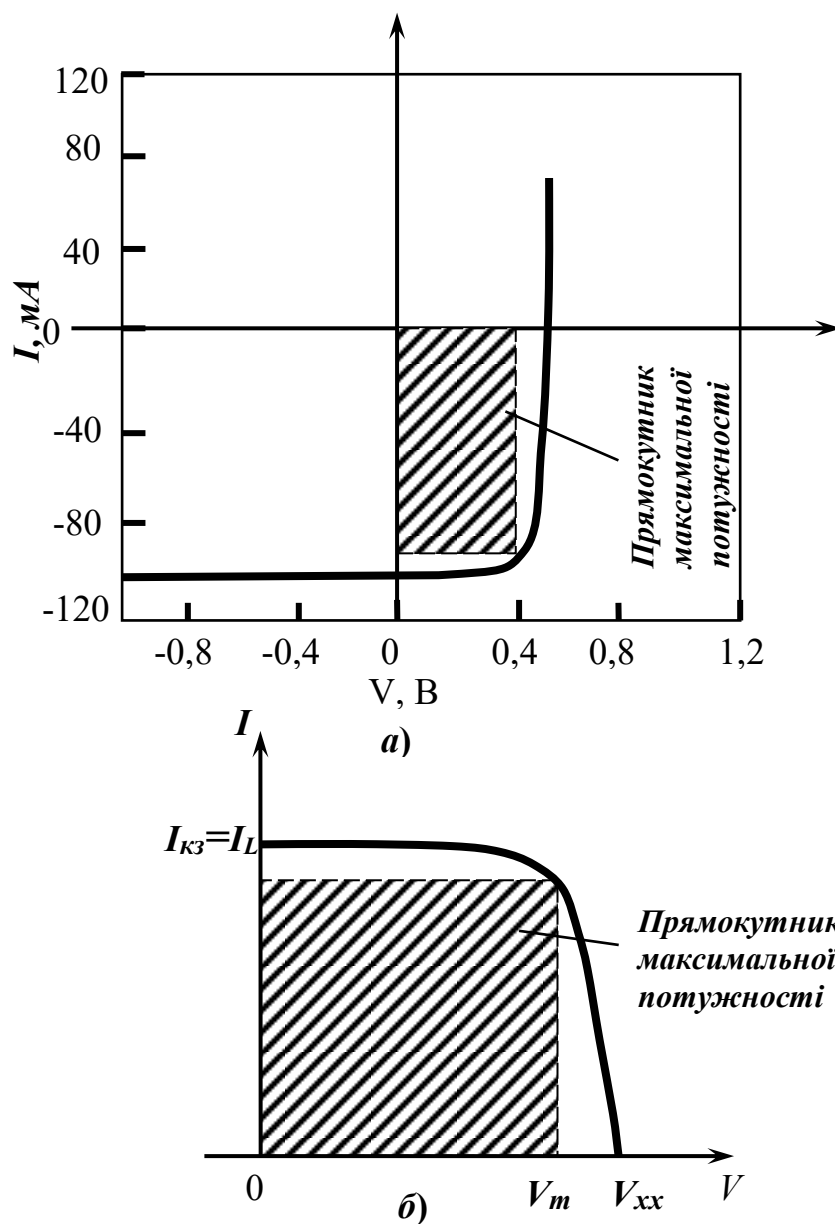


Рис.3.22. Вольт-амперна характеристика сонячного елемента при освітленні

3.1.6.4. Світлодіоди і напівпровідникові лазери

Це третя група оптоелектронних приладів: перетворювачі електричної енергії в оптичне випромінювання. Явище генерації світла в матеріалі при протіканні через нього електричного струму, називається **електролюмінесценцією**. На відміну від теплового це випромінювання характеризується порівняно вузьким спектром (для світлодіодів напівширина лінії випромінювання лежить в діапазоні 100 -500 Å, для лазерів 0,1 - 1 Å).

Фізичною основою випромінювання і поглинання світла (електромагнітного випромінювання у видимому і близькому до нього ультрафіолетовому і інфрачервоному спектрі) в твердих тілах є рекомбінація і генерація нерівноважних носіїв, оскільки переходи електронів між станами відбуваються або з випромінюванням, або з поглинанням квантів світла. Для видимого і інфрачервоного спектрів випромінювання важливі електронні переходи між валентною зоною і зоною провідності. Електронні переходи між станами зони провідності і глибших енергетичних зон в твердих тілах супроводжуються поглинанням або випусканням квантів в рентгенівському діапазоні спектру.

Процеси, що приводять до рекомбінаційного випромінювання в напівпровідниках, як правило, є сукупністю декількох явищ. Виникнення нерівноважних носіїв заряду під впливом збудження може супроводжуватися дифузією носіїв заряду, дрейфом їх в електричному полі, захопленням на пастки і іншими процесами. Явище рекомбінаційного випромінювання в напівпровідниках отримало назву люмінесценції. Люмінесценція в напівпровідниках може бути обумовлена різними за своєю природою електронними

переходами між валентною зоною і зоною провідності. Залежно від початкового і кінцевого стану розрізняють сім типів переходів: *A* - міжзонні переходи, тобто переходи електронів між станами, розташованими в зоні провідності і валентній зоні; *B* - внутрішньозонні переходи, тобто переходи електронів між станами, розташованими тільки в зоні провідності або тільки в валентній зоні; *C*-переходи між домішковими станами, енергетичні рівні яких розташовані в забороненій зоні; *D* - переходи між домішковими станами і станами для електронів в зоні провідності або дірок у валентній зоні; *E* - переходи за участю екситонів, тобто переходи електронів між екситонним станом і станами, розташованими у валентній зоні, або для зв'язаних екситонів із станами, розташованими в забороненій зоні; *I*-внутрішньоцентрові випромінювальні переходи, тобто електронні переходи між двома енергетичними рівнями, що належать одному центру.

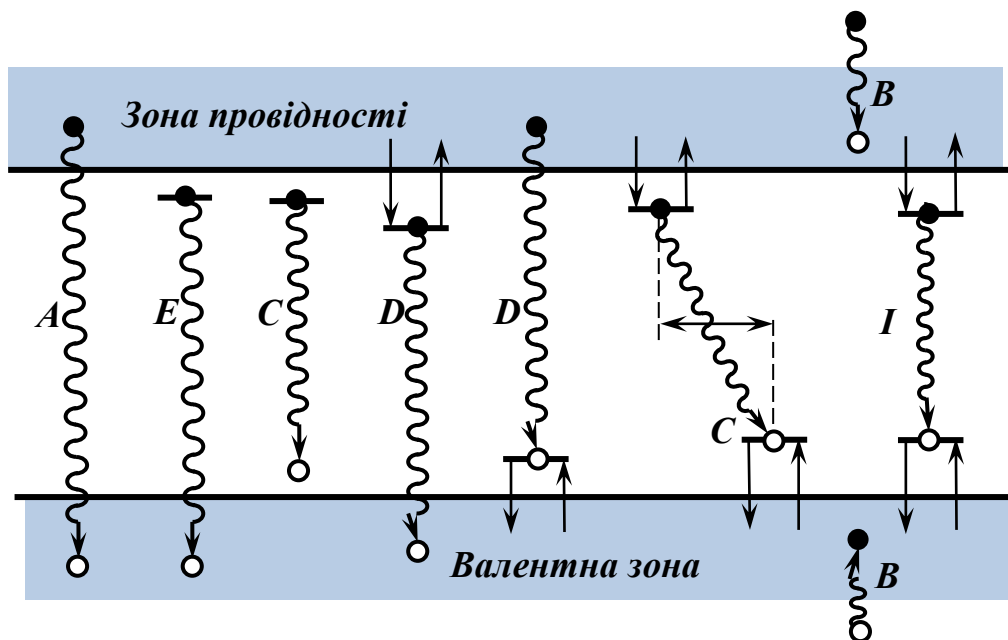


Рис. 3.23. Схематичне зображення процесів випромінювальної рекомбінації в напівпровідниках при різних механізмах рекомбінації

На рис.3.23 схематично представлені основні типи випромінювальних переходів у напівпровіднику. Ефективним з погляду випромінювання вважається матеріал, в якому випромінювальні переходи превалюють над безвипромінювальними.

Для оптоелектронних пристроїв найбільш важливими є оптичні переходи типів A , E та D .

Міжзонні переходи типу A обумовлюють найбільш сильне поглинання або випускання світла, з енергією, близькою до ширини забороненої зони: $h\nu > E_g$. Ці оптичні переходи також називають фундаментальними.

Квантова ефективність люмінесценції визначається як відношення числа збуджених носіїв заряду, що дають внесок у випромінювання, до загального числа носіїв заряду (разом з випромінювальними завжди протікають конкуруючі безвипромінювальні процеси), що беруть участь в рекомбінації, і може бути виражена через часи життя носіїв заряду таким чином:

$$\eta_i = R_r/R = \tau_{nr}/(\tau_{nr} + \tau_r), \quad (3.80)$$

де τ_r і τ_{nr} - часи життя випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації відповідно, R_r і R - швидкості випромінювальної і повної рекомбінації.

З рівняння (3.80) видно, що для забезпечення високої квантової ефективності час життя випромінювальної рекомбінації повинен бути якомога менший. Зниження частки безвипромінювальних втрат – одне з найважливіших завдань технології напівпровідникових світлодіодів і лазерів.

3.1.6.4.1. Світлодіоди

Світлодіоди або світловипромінюючі діоди (СД)- це новий клас напівпровідникових приладів, в яких електрична енергія безпосередньо перетворюється в світлову, тобто це *p-n*-переходи, які при прямому зсуві можуть випромінювати спонтанне некогерентне випромінювання в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній областях електромагнітного спектру. Випромінюване світло лежить у вузькій ділянці спектру, його колірні характеристики залежать від хімічного складу використаного в СД напівпровідника. Вважається, що перший світлодіод, що випромінював світло в видимому діапазоні спектру, був виготовлений в 1962 році у Університеті Іллінойса групою, якою керував Нік Холоняк.

Як і в нормальному напівпровідниковому діоді в світлодіоді є *p-n*- перехід. При пропусканні електричного струму в прямому напрямі, носії заряду — електрони і дірки рекомбінують з випромінюванням фотонів, рис.3.24.

Не будь-які напівпровідникові матеріали ефективно випромінюють світло при рекомбінації. Хорошими випромінювачами є, як правило, прямозонні напівпровідники типу $A^{III}B^V$ (наприклад, *GaAs* або *InP*) і $A^{II}B^{VI}$ (наприклад, *ZnSe* або *CdTe*). Варіюючи склад напівпровідників, можна створювати світлодіоди для будь-яких довжин хвиль від ультрафіолета (*GaN*) до середнього інфрачервоного діапазону (*PbS*).

Діоди, виготовлені з непрямозонних напівпровідникових матеріалів (наприклад, кремнієвий *Si* або германієвий *Ge* діоди, а також сплави *SiGe*, *SIC*) світло практично не випромінюють. Втім, у

зв'язку з розвиненістю кремнієвої технології, активно ведуться роботи із створення світло випромінюючих діодів на основі кремнію. Останнім часом великі надії пов'язують з технологією квантових точок, дрітків, шарів, а також фотонних кристалів.

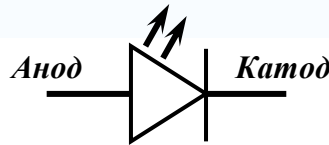


Рис.3.24. Схема випромінювання світла світлодіодом

У основі роботи світлодіодів лежать явища інжекції неосновних носіїв заряду в активну область приладу (наприклад, за допомогою p - n -переходу) і випромінювальної рекомбінації інжектованих носіїв заряду в ній. Світлодіоди видимого діапазону знайшли широке застосування в інформаційних каналах, що забезпечують зв'язок електронної апаратури з користувачами, в інформаційних табло, світлофорах; інфрачервоні випромінювачі ефективно використовуються в оптронах, волоконно-оптичних лініях зв'язку, первинних перетворювачах інформації тощо.

Проста конструкція світлодіода включає: напівпровідниковий кристал з p - n -переходом або гетеропереходом, утримувач-ніжку для посадки кристала, полімерну лінзу для формування потоку випромінювання.

До основних матеріалів, що використовуються для виготовлення світлодіодів (і лазерів) відносяться $GaAs$, GaP , GaN , $GaAlAs$, $GaAsP$, $InGaP$, SiC і багато інших, як правило, сполук типу A^3B^5 .

У 1992-1995 рр. в технології виробництва гетероструктур на основі GaN для світлодіодів, в основному завдяки зусиллям учених

Японії (групи Акасака – Накамури) і США, був здійснений революційний стрибок. Фірма Nichia Chemical Industries (Японія) запатентувала ключові етапи технології і почала поставляти структури і світлодіоди синьо-зеленого діапазону випромінювання на світовий ринок. Їх зовнішній квантовий вихід досягав 12%, а світловіддача до 60 лм/Вт. Світловий потік таких світлодіодів (діаметром 5 мм) досягає 8 кандел, що в сотні разів перевищує світлові потоки існуючих світлодіодів. В кінці 1997 р. вона (Nichia Chemical Industries) вже випускала 10-20 млн. блакитних і синіх світлодіодів в місяць, в 1998 р. почала випуск білих світлодіодів. Вже почалося масове застосування цих світлодіодів в засобах відображення інформації (великі інформаційні табло, дорожні світлофори тощо). Річний приріст об'ємів продажів нітридних матеріалів, структур і приладів – 50%.

3.1.6.4.2. Напівпровідникові лазери

Напівпровідникові лазери - випромінювачі когерентного в просторі і часі випромінювання. Це означає, що випромінювання лазера монохроматично (має вузьку смугу спектру) і створює строго направлений промінь світла.

Відмінність напівпровідникових лазерів від лазерів інших типів.

1. У звичайних лазерах квантові переходи здійснюються між дискретними енергетичними рівнями, в напівпровідникових - обумовлені зонною структурою матеріалу.

2. За рахунок малих розмірів (~ 0.1 мм в довжину, активна область < 1 мкм) розбіжність лазерного променя в напівпровідникових лазерів значно більша, ніж у звичайних. У перших лазерах на *GaAs* вона досягала 4° .

3. Просторові і спектральні характеристики випромінювання напівпровідникового лазера сильно залежать від властивостей матеріалу, з якого зроблений p - n -перехід. По монохроматичності і когерентності вони значно поступаються газовим лазерам.

4. У лазері з p - n -переходом випромінювання виникає безпосередньо під дією струму, що протікає через прямо зміщений p - n -перехід. В результаті цього легко здійснювати внутрішню високочастотну модуляцію випромінювання (за рахунок модуляції струму).

5. Напівпровідникові лазери мають високий к.к.д. (до 70-90%). Вважається, що він може досягти 100%.

Базова структура лазера з p - n -переходом практично подібна до базової структури світлодіода. Проте в ній дві протилежні бічні грані сколюються або поліруються перпендикулярно площині p - n -переходу. При цьому вони робляться строго паралельними одна другій. Така структура називається резонатором Фабрі-Перро. Дві інші грані робляться шершавими для того, щоб виключити випромінювання в напрямках, не співпадаючих з головним. Випромінювання в лазері виводиться в напрямі, який лежить в площині p - n -переходу, рис.3.25.

При низьких значеннях струму в лазері виникає спонтанне випромінювання (як і в світлодіоді), що розповсюджується по всіх напрямках. Воно є хаотичним некогерентним і широкосмуговим. Інтенсивність його невелика. При певному струмі, що отримав назву порогового струму, створюються умови для стимулюючого випромінювання і p - n -перехід генерує монохроматичний, когерентний і строго направлений промінь світла. Інтенсивність його

різко зростає, а спектральна ширина лінії різко звужується. Сучасні лазери працюють як в імпульсному, так і безперервному режимі генерації. Для зменшення порогового струму, що особливо важливе для реалізації режиму безперервної генерації, були запропоновані лазери на гетероструктурах.

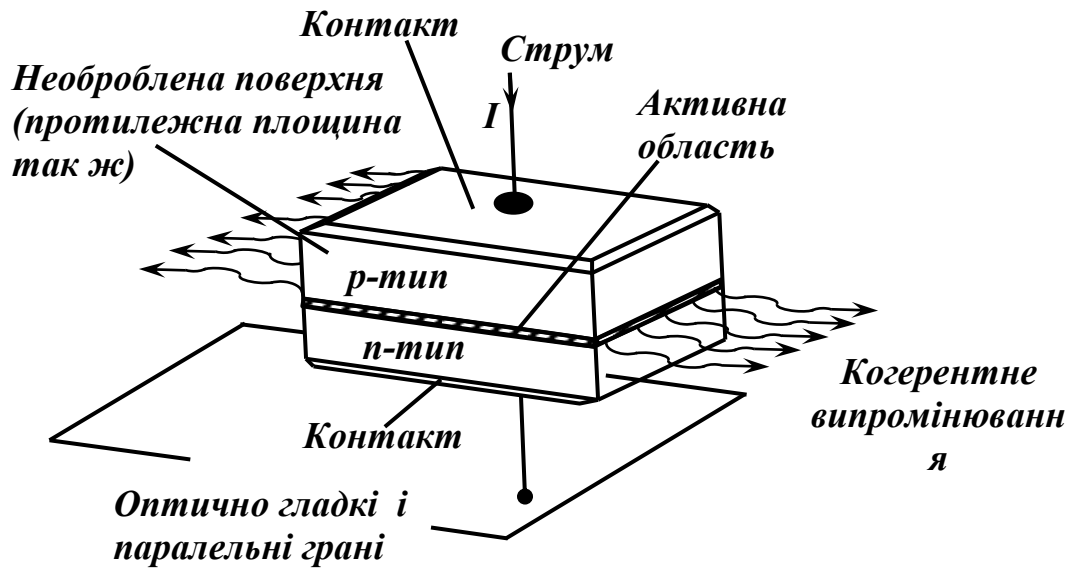


Рис.3.25. Основна структура лазера з р-п-переходом у вигляді резонатора Фабрі-Перро

Для характеристики роботи лазера розглянемо просту модель (два енергетичні рівні : E_1 - характеризує основний стан атома, E_2 - збуджений), рис.3.26. Будь-який перехід між цими рівнями супроводжується випромінюванням або поглинанням фотона з енергією

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1. \quad (3.81)$$

При звичайних температурах більшість атомів знаходяться в основному стані. При дії на систему фотоном з енергією $h\nu_{12}$ атом в стані E_1 поглинає фотон і переходить в стан E_2 (це процес поглинання, рис.3.26,а). Збуджений стан нестабільний і через

короткий проміжок часу (зазвичай в межах 10^{-9} - 10^{-3} с) без якої-небудь зовнішньої дії атом переходить в основний стан, випускаючи фотон з енергією $h\nu_{12}$ (рис.3.26,б).

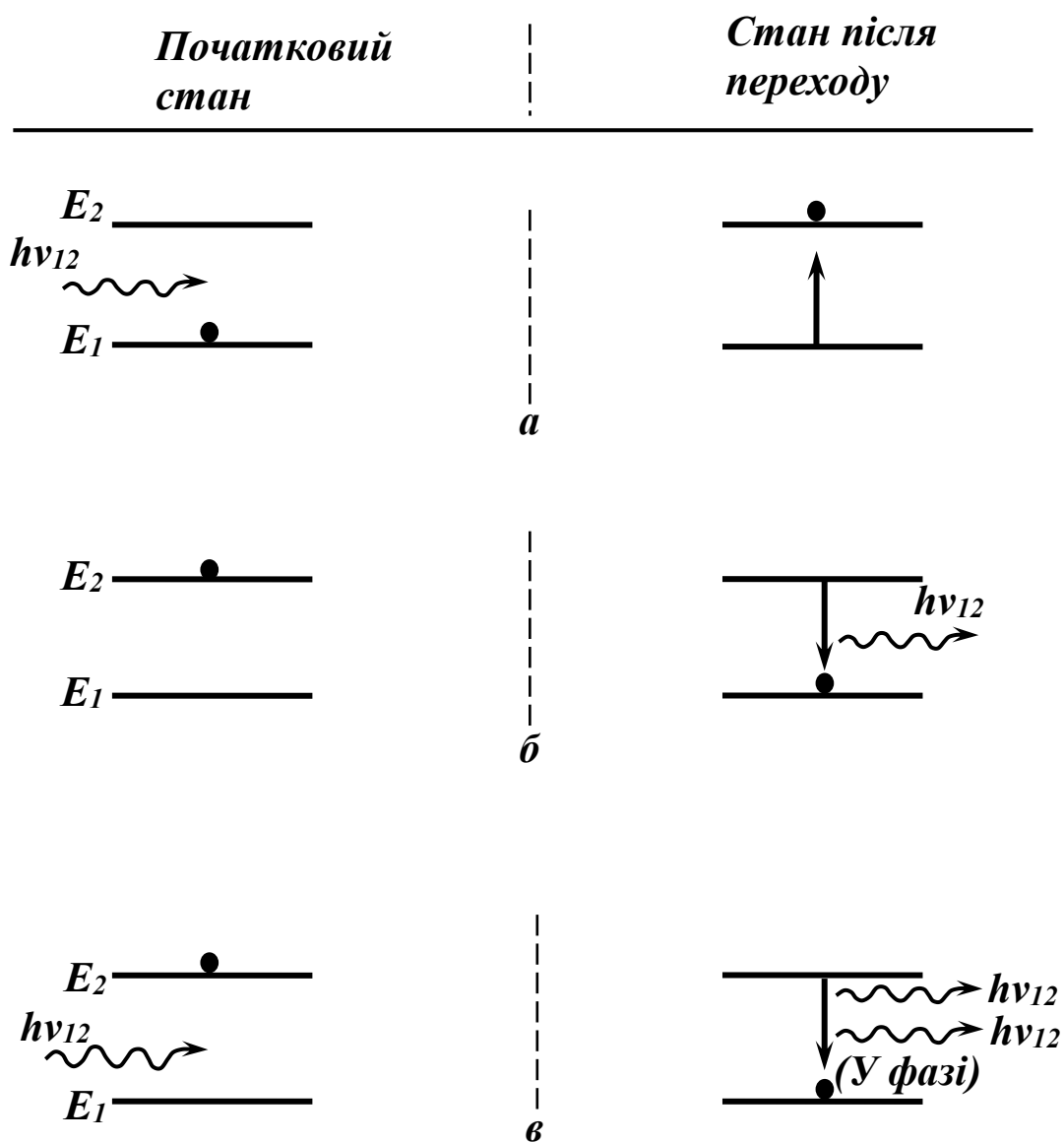


Рис. 3.26. Три основних типи переходів між двома енергетичними рівнями E_1 і E_2 : а – поглинання, б – спонтанне випромінювання, в – стимульоване випромінювання. Чорними кружечками позначені стани атому

Цей процес називається спонтанною емісією. Зіткнення фотона, що володіє енергією $h\nu_{12}$, з атомом, що знаходиться у збудженому стані, стимулює миттєвий перехід атома в основний стан з випусканням фотона з енергією $h\nu_{12}$ і фазою, відповідною фазі падаючого випромінювання. Цей процес називається стимульованим випромінюванням (рис.3.26,в).

Лазери знайшли широке застосування для цілей зв'язку як в атмосфері, так і захищених від зовнішніх дій протяжних штучних середовищах для розповсюдження світла. Наприклад, різного вигляду хвилеводи (діафрагмовані, з діелектричними і газовими лінзами тощо). У метрології лазери використовуються для вимірювання довжин з високою точністю (до долей мікрона). У хімії лазери використовуються для розриву деяких (визначених) зв'язків в молекулі і ведення хімічної реакції в потрібному напрямі, тобто для зміни її структури по своєму плану. З появою лазерів вдалося отримати високоякісні тривимірні зображення предметів (голограми). Перспективне застосування лазерів в швидкодіючих оптичних ЕОМ, високоточних лазерних далекомірах і багатьох інших областях техніки.

3.1.7. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПАРАМЕТРИ ПРОМИСЛОВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОНІКИ: ГЕРМАНІЮ, КРЕМНІЮ ТА АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

Сучасна твердотільна електроніка почала своє становлення з 1946 року, коли Бардін і Шоклі винайшли біполярний транзистор. На першому етапі розвитку мікроелектронного виробництва як основний матеріал використовувався германій. В даний час 98% від загального числа інтегральних схем виготовляються на основі кремнію. Промислове виробництво дискретних приладів і ІС електроніки базується, в основному, на використанні кремнію (більше 90%), германію і арсеніду галію.

1. Кремній, Si - основний матеріал сучасної електронної техніки. Завдяки унікальності фізико-хімічних властивостей, дешевизні, широкій поширеності і технологічності він витіснив германій. Для виготовлення дискретних напівпровідникових схем він застосовується разом з германієм, арсенідом галію і іншими напівпровідниковими матеріалами, а для виробництва великих інтегральних схем кремній поки що є єдиним напівпровідниковим матеріалом.

Зовні *кремній* є темно-сіра з металевим блиском кристалічна речовина. Кремній - типовий напівпровідник з шириною забороненої зони 1,12 еВ (тут і нижче при $T=300$ К), рухливістю електронів $\mu_n = 1500 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, дірок - $\mu_p = 450 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, досить твердий і крихкий. Статична діелектрична проникність 11,7, показник заломлення 3,44. Кристалізується в структурі типу алмазу. Прозорий для випромінювання ІЧ-діапазону (відбивна здатність 0,3). Густина

2,33 г/см³. $T_{пл} = 1414$ °С, постійна ґрати $a = 0,357$ нм. Число атомів кремнію в 1 см³ - $5 \cdot 10^{22}$. Стійкий до хімічних дій (але легко розчиняється в суміші азотної і плавикової кислот, а також в лугах), на повітрі покривається тонкою захисною плівкою природного походження діоксиду кремнію (SiO_2). Складає 29,5 % маси земної кори (2-е місце серед елементів після кисню).

Тип абсолютного максимуму енергії, який визначає стелю валентної зони (мінімуми енергії називаються також долинами), прямий при значенні хвильового вектора $k=(000)$. Валентна зона кремнію утворюється з *p-орбіталей* і тому включає три підзони, які називаються зонами легких (вужча зона), важких (ширша зона) дірок та спин-орбітально відщепленої зони.

Тип абсолютного мінімуму зони провідності - непрямії в напрямі хвильового вектора (100). У кремнію є шість еквівалентних мінімумів енергії (долин) в зоні провідності, рис.3.27. Всі вони витягнуті уздовж осей [100]. Називаються вони еліпсоїдами постійної енергії. Мінімальна відстань між дном зони провідності і стелею валентної зони називається шириною забороненої зони.

Отримання металургійного і електронного кремнію

Вихідною сировиною для більшості виробів мікроелектронної промисловості служить електронний кремній.

1. Першим етапом його отримання є виготовлення сировини, що називається **металургійним кремнієм**. Цей технологічний етап реалізується за допомогою дугової печі із зануреним в неї електродом. Пічка завантажується кварцитом SiO_2 і вуглецем у вигляді вугілля, трісок і коксу. Температура реакції $T=1800$ °С, енергоємність

виробництва $W=13$ кВт/год. У печі відбувається ряд проміжних реакцій.

Результуюча реакція може бути представлена у вигляді:

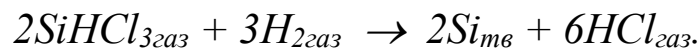


2. Металургійний кремній із ступенем чистоти 98% подрібнюють в порошок і поміщають в гідрометалургійну установку. Вступаючи в реакцію з безводним хлористим воднем, кремній переходить в трихлорсилан $SiHCl_3$



Реакції проходить у присутності каталізаторів при температура 300 °С.

3. Електронний кремній отримують з очищеного трихлорсилану шляхом осадження з парогазової суміші. Трихлорсилан при температурі $T = 32$ °С стає рідиною. Хімічна реакція є реакцією водневого відновлення кремнію з трихлорсилана:



Зародком майбутнього злитка служить резистивно кремнієвий стрижень, що нагрівається. Повний цикл осадження триває багато годин. В результаті виходить стрижень полікристалічного по структурі електронного кремнію діаметром до 20 см і завдовжки декілька метрів.

Цей процес використовують також для виробництва полікристалічних кремнієвих труб, що використовуються як утримувачі і підставки, необхідні при здійсненні високотемпературних обробок.

Основні мінерали на основі кремнію - кремнезем (діоксид кремнію) і силікати. Із сполук кремнію в електронному

приладобудуванні найбільш широке застосування знаходять діоксид кремнію (SiO_2) - *кремнезем* і карбід кремнію (SiC) - *карборунд*.

Діоксид кремнію (SiO_2) застосовується у вигляді тонких плівок для ізоляції, пасивації і маскування поверхонь підкладок, кристалів кварцу і кварцового скла.

Карбід кремнію (SiC) використовується як напівпровідниковий матеріал для виготовлення світлодіодів і фотоприймачів, а також як абразивний матеріал при механічній обробці напівпровідників, як жаростійкий і хімічно стійкий матеріал для захисних покриттів, високотемпературних нагрівачів.

2. Германій, Ge , - срібисто-сіра з металевим блиском кристалічна речовина, типовий напівпровідник з шириною забороненої зони 0,66 еВ (при $T=300$ К), рухливість електронів $\mu_n = 3900 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, дірок - $\mu_p = 1900 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, досить твердий і крихкий. Статична діелектрична проникність 16,3, показник заломлення 4,00. Кристалізується в структурі типу алмазу. Прозорий для випромінювання ІЧ-діапазону (відбивна здатність $\sim 0,3$). Густина $5,33 \text{ г/см}^3$. $T_{пл} = 937^\circ\text{C}$, постійна ґрати $a = 0,357 \text{ нм}$. Число атомів германію в 1 см^3 - $4,42 \cdot 10^{22}$. Тип абсолютного максимуму валентної зони - прямий при значенні хвильового вектора $k=(000)$. Тип абсолютного мінімуму зони провідності - непрямої в напрямку (111). У германії є вісім еквівалентних долин (еліпсоїдів обертання) зони провідності, витягнутих у довж осей [111] (див. рис.3.27). Оскільки вони розташовані на краю зони, то рахується, що в германії є чотири повні еліпсоїди обертання. Хімічно не активний. Проте легко розчиняється в суміші азотної і соляної кислот (царській горіліці),

перекиси водню і в киплячих лугах. На повітрі при $T > 600$ К германій покривається тонкою захисною плівкою природного походження (GeO_2).

У електронному приладобудуванні використовується як один з основних напівпровідникових матеріалів (після Si і $GaAs$) для виготовлення напівпровідникових приладів, фотодіодів і фоторезисторів, перетворювачів Холла, терморезисторів тощо. Із сполук германію найширше використовується GeO (як діелектрик в тонкоплівкових конденсаторах), GeO_2 (у спецстеклах з високим коефіцієнтом заломлення і прозорих для інфрачервоних променів), $GeCl_4$ (для отримання епітаксійних шарів германію).

3. Арсенід галію, $GaAs$ - темно-сіра з фіолетовим відтінком кристалічна речовина, типовий напівпровідник з шириною забороненої зони 1,43 еВ (при $T=300$ К), рухливість електронів $\mu_n = 8500$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, дірок - $\mu_p = 450$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, досить твердий і крихкий. Статична діелектрична проникність 12,0, показник заломлення 3,4. Кристалізується в структурі цинкової обманки (сфалерита). Прозорий для $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (відбивна здатність 0,3, показник заломлення 3,57). Густина 5,32 $г/см^3$. $T_{пл} = 1238$ °С, постійна ґрати $a = 0,56533$ нм. Число атомів $GaAs$ в 1 $см^3$ - $2,21 \cdot 10^{22}$. Стійкий до хімічних дій (але легко розчиняється в суміші азотної і плавикової кислот).

Тип абсолютного максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності - прямий при значенні хвильового вектора $k = (000)$. Тому в ньому поверхня постійної енергії гофрована сфера з центром при $k=0$ (див. рис.3.27). Така ж ситуація має місце і для антимоніду індію.

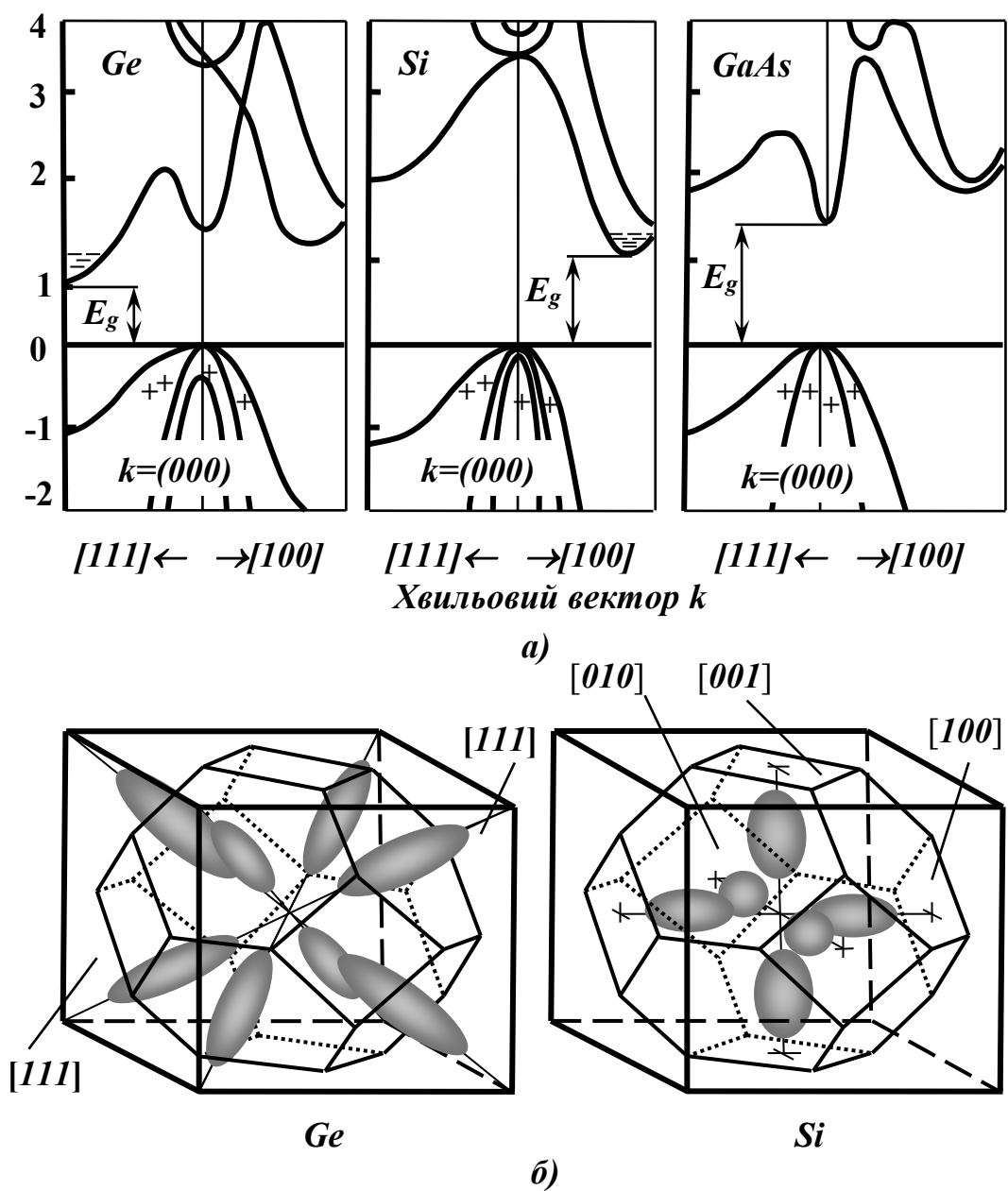


Рис. 3.27. Енергетична зонна структура германію, кремнію та арсеніду галію (а), а також форма поверхонь постійної енергії в зонах провідності германію і кремнію (б): E_g – ширина забороненої зони; знаком «+» позначені дірки у валентних зонах; знаком «-» - електрони в зонах провідності

Арсенід галію по масштабах використання в електроніці займає друге місце після кремнію. Він є основним матеріалом для виробництва напівпровідникових лазерів і світлодіодів на довжину хвилі 0,83 - 0,92 мкм, діодів Ганна, тунельних і лавинно-пролітних

діодів, генераторів НВЧ-коливань з частотою генерації до 100 ГГц, приладів із зарядовим зв'язком, первинних перетворювачів світла (фотоприймачів і сонячних елементів), датчиків низьких температур, польових транзисторів, гетеролазерів і модуляторів світла тощо. *Арсенід галію* знаходить застосування для виготовлення деяких типів надшвидкодійних інтегральних схем (BIC і HBIC).

3.1.8. ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ В УКРАЇНІ

Електроніка забезпечує прогрес усім галузям промисловості. Електроніка вже вийшла на перше місце в світі як по об'єму продукції, що випускається, так і за чисельністю зайнятих в ній працівників. Ще в 80-х років електроніка в Україні успішно розвивалася, займаючи передові позиції в колишньому СРСР. У ній працювало близько 40% міського населення України. Проте цей рівень розвитку електроніки був дещо нижчим, ніж в США і Японії.

Основа електроніки - напівпровідникове матеріалознавство, від якості продукції якого значною мірою залежить технічний прогрес, в Україні до початку 90-х років розвивалося прогресивними темпами. Тут в першу чергу необхідно відзначити найбільші в Європі заводи по виробництву напівпровідникових монокристалічних матеріалів: Запорізький титано - магнієвий комбінат ЗТМК (випускає також германій і кремній), ВАТ «Чисті метали» (випускає кремній, арсенід і фосфід галію, арсенід індію, телурид кадмію, сполуки «кадмій-ртуть-телур» (КРТ), епітаксійні плівки шари *GaAlAs*, а також особливо чисті матеріали для виробництва перерахованих вище сполук).

Окремими проблемами «напівпромислового» виробництва напівпровідникових матеріалів в Україні займаються ПО «Карат», ПО «Скіф», університети в Ужгороді, Чернівцях і інших наукових організацій.

Аналіз історії розвитку промислового виробництва напівпровідникових матеріалів в Україні проведемо на прикладі два названих першими величезних, колись могутніх напівпровідникових заводів, які були розраховані на потреби колишнього СРСР. Сьогодні вони не виправдовують себе із-за мізерних замовлень, великих накладних витрат, постійно змінних важких податкових умов і застарілого устаткування. Все це веде до того, що продукція (якщо її випускають), що випускається, має низьку якість і високу ціну.

У 1956 році Дніпровський магнієвий завод вступив в лад тих, що діють (хоча промисловий магній він випускав ще в 1935 р.). Перший полі- і монокристалічний **кремній** був отриманий на ЗТМК в 1962 р. Виробництво було зорієнтоване на внутрішні потреби СРСР. У 1991 р., не дивлячись на назву заводу, 65% продукції ЗТМК складали напівпровідникові матеріали (кремній і германій). У вартісному виразі прибуток при цьому складав близько 25 млн. радянських рублів.

Кремній на ЗТМК проводиться в повному технологічному циклі, починаючи від виробництва трихлорсилана (SiHCl_3) і закінчуючи виробництвом монокристалів, кремнієвих пластин, епітаксійних структур з діелектричною ізоляцією, елементів інтегральних схем. Близько 90% монокристалів кремнію на ЗТМК отримують методом Чохральського. Діаметр монокристалів до 150 мм, питомий опір може змінюватися від 0,01 до 40-60 Ом.см (*n*-тип) і 0,005 - 40 Ом.см (*p*-тип). Зміст кисню $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, вуглецю $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (для монокристалів,

отриманих методом бестигельной зонної плавки $\rho = 0,1 - 20000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, зміст вуглецю і кисню до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

Сучасні установки вирощування монокристалів по методу Чохральського дозволяють отримувати монокристали діаметром до 300 мм і завдовжки до 1,5-2 м.

В даний час ЗТМК шукає інвесторів для технічного переозброєння виробництва полікристалічного кремнію (необхідно 22,5 млн. доларів США). Потреби в полікремнії: для потреб електронної промисловості складають 280 тон в рік, для сонячної енергетики - 200 тон в рік.

Германій (виробництво почалося на ЗТМК в 1958 р.) використовують в інфрачервоній і волоконній оптиці, при виготовленні детекторів іонізуючих випромінювачів, термоелементів, як каталізатори для виготовлення спеціальних пластикових мас, штучних волокон і харчової пакувальної тари. Останніми роками збільшилося споживання германію для виробництва поліетилентерафталатної смоли, яка використовується при виготовленні тари для харчових продуктів (основний споживач - Японія; у 1999 р. споживання на ці цілі складало приблизно 10 т). За рахунок цього на світовому ринку в 1998 р. ціна 1 кг германію збільшилася на 150 доларів США. Германієву сировину (у вигляді золоуносів) отримують з деяких видів германійвмісних бурого вугілля (10 г/т - о. Сахалін). У Закарпатській області (Беганське родовище) виявлено родовище германійвмісних лігнітов (максимальний вміст германію в них 300, а мінімальний - 25 г/т). Запаси германію оцінені в 2000 т. В даний час інвестиції в 1-2 млн. доларів США для виробництва германієвих концентратів (близько 2,5 т діоксиду германію) на одному з коксохімічних заводів України

могли б відновити виробництво монокристалічного германію. Всього для проведення по створенню замкнутого циклу науково-промислового виробництва монокристалічного германію в Україні необхідно до десятка млн. доларів США.

Світловодській ВАТ «Чисті метали» заснований в 1962 р. Окрім кремнію (монокристали, пластини та епітаксійні структури з параметрами, подібними таким, що виробляються на ЗТМК), він в 1965 р. перший в колишньому СРСР освоїв промислове виробництво арсеніду галію (раніше заводом забезпечувалися потреби всіх підприємств СРСР в цьому матеріалі) і сполук A^2B^6 . Освоєно також виробництво інших сполук A^3B^5 (GaP, InAs), епітаксійні структури GaAlAs/GaAs і GaAs:Si/GaAs (раніше заводом забезпечувалися потреби всіх підприємств СРСР в цих структурах), сполук A^2B^6 , зокрема сполук КРТ. Арсенід галію випускається діаметром 52 і 78 мм, що напівізолюючий (высокоомний) ($\rho > 10^7$ Ом-см) і легований різними домішками в межах $10^{17} - 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Рівень легування епітаксійних шарів (*n*- і *p*-типу) знаходиться практично в таких же межах як і монокристалів.

Важливим елементом виробництва ВАТ «Чисті метали» стали монокристали і пластини $CdTe$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.2$ і 0.3) *n*- і *p*-типу. Площа 0,8 - 3,0 см², концентрація основних носіїв заряду $1 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

Крім того, завод випускає хімічні елементи (*Ga*, *As*, *Te*, *Cd*, *Hg*) напівпровідникової чистоти (якості 5*N* і 6*N*).

Матеріали і епітаксійні структури напівпровідникового виробництва поставляється в США, Англію, Росію, Білорусію, Словаччину, Болгарію, Китай, Корею, Індію, Німеччину, Японію,

Швецію. Проте, в даний час виробництво в середньому (завантаження виробничих потужностей) не перевищує 10 % від того об'єма, який мав місце до розвалу СРСР (по монокристалічному германію близько 1 %). Все технологічне устаткування для виробництва напівпровідникових монокристалів в Україні застаріло, виробництво енергоємне, високої собівартості. Необхідне технічне переозброєння галузі.

На закінчення короткого зупинимося на сучасному рівні і тенденціях розвитку виробництва напівпровідникових матеріалів в світі.

Вже більше 50 років напівпровідниковий кремній є матеріалом «номер один» твердотільної електроніки. Відзначимо, що щорічно приріст виробництва і споживання кремнію в світі складає 6-18% (інших напівпровідників на цьому ж рівні). Сьогодні світове виробництво дуже досконалого монокристалічного кремнію складає більше 9 тис. т в рік. Основним споживачем цієї продукції є електронна промисловість, на яку припадає ~ 80% частка світового виробництва монокристалів. Об'єм продаж виробів електронної техніки в 1997 р. перевищив об'єм продажів автомобільної промисловості; дохід від реалізації виробів, заснованих на досягненнях електронної техніки, таких як комп'ютери, мобільні телефони, відео- і телевізійна апаратура, наблизилася до неймовірної цифри 1 білльон доларів США. Вже сьогодні найбільш ходовим товаром є не нафта, а вироби електронної техніки, включаючи комп'ютери. Сьогодні кремній грає вирішальну роль в розвитку сильнотрумової (силовою) електроніки, напівпровідникової сонячної енергетики, видимі реальні перспективи створення кремнієвої оптоелектроніки. У 2004 році досягнення у розвитку кремнієвих

ультранадвеликих ІС склали: об'єм пам'яті – 4 Гбіт, розмір робочого елементу – 0,13 мкм, товщина оксиду – 2,5 нм, діаметр пластини – 300 мм (до 2015 р. прогнозується досягти діаметру 675 мм), число частинок на поверхні пластини – 40, розмір частинок – 0,04 мкм. При вирощуванні пластин діаметром 200 мм (довжина злитка не менше 1 м) реальне завантаження початкової сировини в тигель складає близько 150 кг, діаметром 300 мм – до 300 кг. Оцінки показують, що перехід на використання в електроніці пластин діаметром 300 мм, не дивлячись на суттєве їх подорожчання, приведе в цілому до додаткового економічного виграшу на рівні не нижче 25%.

В даний час технологічне устаткування для отримання монокристалів і епітаксійних плівок напівпровідникових матеріалів - це надзвичайно автоматизована апаратура, що дозволяє з високою точністю підтримувати виробничий процес при мінімальному впливі людини.

Особливо успішно розвиваються епітаксійні методи вирощування плівок: рідиннофазної РФЕ (вони в Україні існують на ВАТ «Чисті метали», ЗТМК, СКБ ЗАТ, Ужгородський національний університет тощо), газофазною ГФЕ, МОС-гідридною МОСГФЕ (МОСVD) і молекулярно-променевої епітаксії МПЕ (МВЕ).

Епітаксійні структури представляють серйозну альтернативу полірованим пластинам кремнію при виготовленні ІС. Це обумовлено переходом електронної техніки на субмікронний і нанометровий рівень. Останніми роками процеси епітаксійного нарощування у поєднанні з іонною імплантацією і імпульсними радіаційними діями на матеріал грають все більшу роль у формуванні складних приладових структур. Основна тенденція – зниження робочих температур.

Відносна частка основних епітаксійних методів в промисловому виробництві епітаксійних структур для оптоелектроніки в натуральному численні (за площею використовуваних підкладок) складала в 1994 р. - РФЕ - 72 %, ГФЕ - 13 %, МОСГФЕ - 15 %, МПЕ - практично в промислових умовах не використовується. Вже в 2000 р. це співвідношення стало таким: РФЕ - 63 %, ГФЕ - 12 %, МОСГФЕ - 25 %, МПЕ – використання її в промислових умовах складає менше 1%. Найближчим часом метод РФЕ залишиться переважаючим в промисловому виробництві епітаксійних структур. Проте, в цілому ряду застосувань на перше місце висувається метод МОСГФЕ. Це стосується в першу чергу епітаксійних структур, що формуються на підкладках великої площі і володіють високою однорідністю властивостей, структур на основі нітридів елементів третьої групи, квантово-розмірних структур. Установки МОСГФЕ дозволяють в одному процесі проводити осадження на підкладках сумарною площею 0,25 м², а керовані комп'ютером системи подачі в реактор газових реагентів забезпечують регулювання часу епітаксійного зростання з кроком 0,1 с і точністю його підтримки на рівні мілісекунд.

На жаль таких високих технологій в Україні не існує. Через це ми упустили той якісний ривок у виробництві епітаксійних структур, зокрема для світлодіодів і лазерів синьо-зеленого діапазону спектру (і навіть білого світла), який був здійснений на початку 90-х років, в основному зусиллями порівняно невеликих за чисельністю фірм Японії і США. Відзначимо, для підвищення якості продукції технологічне устаткування повинно працювати в безперервному режимі.

3.2. ПРОВІДНИКИ

3.2.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОВІДНИКІВ

Провідники - речовини, що добре проводять електричний струм, тобто такі, що володіють високою електропровідністю або малим питомим електричним опором ($\sigma = 10^6 - 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ · $\rho = 10^{-8} - 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$). *Провідниками електричного струму* можуть служити тверді тіла, рідини, а за відповідних умов і газу.

Твердими провідниками є метали, металеві сплави і деякі модифікації вуглецю. До металів відносять пластичні речовини з характерним для них блиском, які добре проводять електричний струм і теплоту. Серед матеріалів електронної техніки метали займають одне з найважливіших місць.

До *рідких провідників* відносяться розплавлені метали і різні електроліти. Як правило, температура плавлення металів висока, за винятком ртуті, у якої вона складає -39°C . Тому при нормальній температурі як рідкий металевий провідник може бути застосована тільки ртуть. Температуру плавлення, близьку до нормальної ($29,8^\circ\text{C}$), має ще галій. Інші метали є рідкими провідниками лише при підвищених або високих температурах.

Механізм проходження струму по металах в твердому і рідкому станах обумовлений рухом вільних електронів, унаслідок чого їх називають провідниками з електронною електропровідністю або провідниками першого роду. У них при проходженні струму через контакт двох різнорідних металів не відбувається перенесення

речовини з одного металу в іншій (носії електричного заряду - електрони).

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

Всі *гази* і *пари*, у тому числі і пари металів, при низьких напруженостях електричного поля не є провідниками. Проте, якщо напруженість поля вища за деяке критичне значення, що забезпечує почало ударною і фотоіонізації, то газ може стати провідником, що володіє електронною і іонною електропровідностями. Сильно іонізований газ при рівності числа електронів і позитивних іонів в одиниці об'єму є особливим рівноважним провідним середовищем, званим плазмою. У плазмі носіями електричного струму є вільні електрони, а також позитивні і негативні іони.

Таким чином, провідники - це такі речовини, в яких є вільні частинки, що володіють електричним зарядом, здатні прискорюватися і переміщатися під дією прикладених до них електричних сил. До них відносяться метали, електроліти і плазма.

Основними параметрами, що визначають властивості провідникових матеріалів, є: 1) питомий електричний опір ρ або питома провідність σ ; 2) температурний коефіцієнт питомого опору $TK\rho$ (α_ρ) або температурний коефіцієнт опору TKR (R) [α , K^{-1}]; 3) коефіцієнт термо-ерс K [В/К] щодо міді Cu ; 4) коефіцієнт теплопровідності γ [Вт/мК].

З механічних властивостей найбільш важливими є межа міцності на розтягування, відносне подовження і густина (мінімальна $0,97 \text{ г/см}^3$ для натрію (*Na*) і максимальна $22,4 \text{ г/см}^3$ для іридію (*Ir*) - платинова група). З легких металів найширше вживаних в промисловості магній (*Mg*) має густину $1,74 \text{ г/см}^3$, а алюміній (*Al*) $2,7 \text{ г/см}^3$.

З інших параметрів слід відзначити: температуру плавлення, питому теплоємність та коефіцієнт теплового розширення.

1. Питомий електричний опір ρ [Ом·м] провідника з опором R , постійним поперечним перетином S і довжиною l обчислюється за формулою

$$\rho = R(S/l). \quad (3.82)$$

Величину зворотну ρ називають питомою електричною провідністю σ і вимірюють в См/м (Сіменс/метр)

Значення ρ металів в нормальних умовах відрізняються один від одного більш, ніж в 100 разів (мінімальне $\rho = 1,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (срібло, *Ag*), максимальне $\rho = 1,85 \cdot 10^{-6}$ Ом·м (марганець, *Mn*). По величині ρ при нормальній температурі провідники діляться на *метали високої провідності* (ρ не більше $0,1 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) і *сплави високого опору* (не менше $0,3 \cdot 10^{-6}$ Ом·м). Залежність $\rho(T)$ в металах використовується для вимірювання температури.

2. Температурний коефіцієнт питомого опору ТКР або α_ρ при даній температурі обчислюється за формулою

$$\alpha_\rho = (1/\rho) \cdot (d\rho/dT). \quad (3.83)$$

Значення α_p металів позитивно і практично для всіх чистих металів в нормальних умовах складає $1/273$ (або $4 \cdot 10^{-3}$) K^{-1} . Винятки становлять феромагнітні матеріали, для яких α_p досягає величини $\sim 6 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Для сплавів - провідникових і прецизійних матеріалів високого опору - α_p повинне бути якомога менше. Близькими до нуля значеннями α_p володіють деякі сплави високого опору, наприклад константан. Для електролітів $\alpha_p < 0$.

3. Коефіцієнт термо-ерс провідників для термопар підбирається великим по величині, постійним в широкому діапазоні температур і стабільним в часі. Навпаки, в пристроях з малими і надмалими струмами і напругою, в еталонних вимірювальних приладах наявність термо-ерс не бажано. Для її зменшення застосовують провідникові матеріали з мінімальним коефіцієнтом термо-ерс щодо мідних провідників (наприклад, срібло, золото, кадмій, цинк та інші).

4. Коефіцієнт теплопровідності γ прямо пропорційний їх питомій електропровідності (закон Відемана-Франца). Тому найвищими значеннями γ володіють метали з максимальною провідністю: срібло, мідь, алюміній. Значить, тепловідводи необхідно виготовляти з високопровідних матеріалів (наприклад міді і її сплавів).

5. Густина. Це - одна з найважливіших характеристик металів і сплавів. По густині метали діляться на наступні групи:

- **легкі** (щільність не більше 5 г/см^3) - магній, алюміній, титан та інші;
- **важкі** - (щільність від 5 до 10 г/см^3) - залізо, нікель, мідь, цинк, олово та інші (це найбільш обширна група);

- **дуже важкі** (щільність більше 10 г/см^3) - молібден, вольфрам, золото, свинець та інші.

6. Температура плавлення. Залежно від температури плавлення метал підрозділяють на наступні групи:

- **легкоплавкі** (температура плавлення не перевищує $600 \text{ }^\circ\text{C}$) - цинк, олово, свинець, вісмут і др.;
- **середньоплавкі** (від $600 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$) - до них відносяться майже половина металів, зокрема магній, алюміній, залізо, нікель, мідь, золото;
- **тугоплавкі** (більше $1600 \text{ }^\circ\text{C}$) - вольфрам, молібден, титан, хром та інші.

Ртуть відноситься до рідин.

7. Питома теплоємність. Це кількість енергії, що необхідна для підвищення температури одиниці маси на один градус. Питома теплоємність зменшується із збільшенням порядкового номера елемента в таблиці Менделєєва. Залежність питомої теплоємності елемента в твердому стані від атомної маси описується приблизно законом Дюлонга і Пті.

8. Коефіцієнт теплового розширення. Ця величина характеризує зміну розмірів зразка довжиною 1 м при нагріванні на $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Основні фізичні властивості деяких чистих елементарних металів, що найбільш широко використовуються в електронній техніці, наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Основні фізичні властивості деяких чистих елементарних металів										
Метал	Хімічний символ	Атомний номер	Густина, г/(см ³)	Температура плавлення, °C	Питома теплоємність, Дж/(кг·K)	Питома теплопровідність, Вт/(м·K)	Температурний коеф. лінійного розширення, (10 ⁶)/K	Число Брінеля	Питомий опір, мкОм·м	Магнітні властивості
Алюміній	Al	13	2,70	660	923	218,0	21,0	25	0,026	Парамагнетик
Вольфрам	W	74	19,30	3400	142	167,0	4,4	262	0,055	Парамагнетик
Залізо	Fe	26	7,87	1540	453	73,3	10,7	50	0,097	Феромагнетик
Золото	Au	79	19,30	1063	134	312,0	14,0	18	0,0225	Діамагнетик
Іридій	Ir	77	22,40	2410	130	146,0	6,5	170	0,054	Парамагнетик
Кадмій	Cd	48	8,65	320,9	231	92,8	29,0	21	0,074	Діамагнетик
Кобальт	Co	27	8,85	1500	445	69,5	13,5	102	0,064	Феромагнетик
Мідь	Cu	29	8,92	1083	386	406,0	16,6	35	0,017	Діамагнетик
Молібден	Mo	42	10,20	2620	272	150,0	5,3	153	0,05	Парамагнетик
Нікель	Ni	28	8,96	1453	440	75,5	13,2	68	0,068	Феромагнетик
Олово	Sn	50	7,29	231,9	226	63,1	23,0	5,2	0,113	Парамагнетик
Паладій	Pd	46	12,02	1552	243	70,7	9,5	46	0,108	Парамагнетик
Платина	Pt	78	21,45	1773	134	71,1	9,5	40	0,098	Парамагнетик
Родій	Rh	45	12,48	1970	247	88,0	8,5	102	0,043	Парамаг

										нетик
Ртуть	Hg	80	13,50	- 39	138	7,9	182,0	-	0,958	Діамаг нетик
Свинець	Pb	82	11,34	327	130	35,0	28,3	3,9	0,19	Діамаг нетик
Срібло	Ag	47	10,49	960,5	235	453,0	18,6	25	0,015	Діамаг нетик
Титан	Ti	22	4,52	1670	550	21,9	8,1	73	0,47	Парамаг нетик
Хром	Cr	24	7,19	1900	462	88,6	6,2	114	0,13	Антифе ромагн.
Цинк	Zn	30	7,14	419,5	336	113,0	30,0	42	0,059	Діамаг нетик

3.2.1.1. Скін-ефект

У змінному електромагнітному полі електропровідність залежить від частоти $\omega=2\pi f$ і довжини хвилі λ електричного поля (часова і просторова дисперсія). Характерна властивість хороших провідників полягає в тому, що навіть при $\omega \ll \tau^{-1}$ (τ - час вільного пробігу) струм сконцентрований поблизу поверхні провідника (скін-ефект або поверхневий ефект). **Скін-ефект** - загасання електромагнітного поля у міру проникнення від межі розділу між провідним і непровідним середовищами в глиб провідного середовища. В результаті скін-ефекту щільність змінного електричного струму в провіднику розподіляється по перетину нерівномірно, а переважно в поверхневому шарі. Скін-ефект обумовлений тим, що відповідно до правила Лінь в провідному середовищі виникають струми, що перешкоджають проникненню електромагнітного поля в глиб зразка.

У разі плоскої синусоїдальної хвилі, осі, що розповсюджується уподовж, направленої в глиб добре провідного середовища, амплітуди напруженостей електричних E і магнітного H полів затухають по експоненціальному закону: $E = E_0 \exp(-x\alpha)$, $H = H_0 \exp(-x)$, де $\alpha = (\pi f \mu_r \sigma)^{1/2}$ - коефіцієнт загасання, f - частота поля, μ_r - відносна магнітна проникність середовища, σ - електропровідність середовища. Видно, що коефіцієнт загасання пропорційний частоті електромагнітного поля f і питомій електричній провідності провідного матеріалу.

Відстань $x = 1/\alpha$, на якому амплітуда електромагнітної хвилі зменшується в e разів в порівнянні з її значенням на поверхні, називається *глибиною проникнення або товщиною скін-шару*. Із збільшенням частоти f поля глибина проникнення поля ($1/\alpha$) зменшується. Наприклад, для міді при $f = 50$ Гц величина $1/\alpha = 9,4$ мм, при $f = 5$ кГц величина $1/\alpha = 0,94$ мм, а при $f = 5$ ГГц величина $1/\alpha = 0,94$ мкм. На використанні скін-ефекту заснований високочастотний (ВЧ) поверхневий гарт сталевих виробів.

3.2.1.2. Тонкі плівки

Тонкі плівки - тверді шари завтовшки менше 3 мкм. Основною електричною характеристикою **тонких металевих плівок** є поверхневий опір (опір шаруючи) $R_{ш} = \rho/d$ (d - товщина плівки) і температурний коефіцієнт опору (ТКС). Величина $R_{ш}$ вимірюється в Ом/кв (Ом на квадрат). При зменшенні товщини d збільшується, а отже і $R_{ш}$, величина температурного коефіцієнта опору при цьому

падає. Така ситуація обумовлена збільшенням розсіювання електронів поверхнями і межами зерен (відношення площі поверхні до об'єму в тонких плівках велике). Із зростанням частоти зовнішнього поля опір полікристалічних і острівкових тонких плівок падає унаслідок зв'язку місткості між зернами і острівцями.

3.2.2. НАДПРОВІДНІСТЬ

Надпровідність - фізичне явище стрибкоподібного зникнення електричного опору (падає на 14 порядків і більш) у деяких матеріалів при охолодженні їх нижче визначеної, характерної для даної речовини температури T_k , званої **критичної**. Відкрито в 1911 р. голландським фізиком Х. Камерлінг-Оннесом в дослідях з ртуттю ($T_k = 4,2$ К). Вивчаючи температурний хід електроопору Hg , він виявив, що при температурі нижче $4,22$ К Hg практично втрачає опір. З тих пір надпровідність вдалося виявити у тисяч різних матеріалів: багатьох металів (Pb , Al , Nb і ін.), металевих сплавів, у деяких напівпровідників, полімерів, керамік. Був встановлений цікавий парадокс: чим вище опір матеріалу при кімнатній температурі, тим більше ймовірно, що він буде надпровідником, коли його охолодять. Інший простий висновок полягає в тому, що елементи з парним числом валентних електронів на один атом мають меншу вірогідність виявитися надпровідниками, чим елементи з непарним числом валентних електронів.

У 1914 році Камерлінг-Оннес встановив, що струм, збуджений одного разу в замкнутому надпровідному контурі, практично не слабшає з часом. Деяко пізніше він наочно продемонстрував це,

перевозячи надпровідне кільце з протікаючим по ньому струмом з голландського міста Лейдена до англійського Кембріджа.

Надалі здатність переходити в стан з нульовим опором була виявлена як в чистих металах (табл. 3.2), так і в металевих сполуках, напівпровідниках і оксидах. Найвищою критичною температурою серед чистих речовин володіє ніобій ($T_c = 9,5$ K), а найбільш низькою іридій ($T_c = 0,14$ K).

Таблиця 3.2

Значення критичної температури для деяких металів

Металл	<i>Nb</i>	<i>Tc</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>
T_c, K	9,5	8,0	5,3	0,4

Струми Фуко в надпровідниках зберігаються дуже довгий час і не затухають через відсутність джоульового тепла (струми до 300 A продовжують протікати багато годин підряд). Вивчення проходження струму через ряд різних провідників показало, що опір контактів між надпровідниками також рівний нулю. Відмітною властивістю надпровідності є відсутність явища Холла. В той час, як в звичайних провідниках під впливом магнітного поля струм в металі зміщується, в надпровідниках це явище відсутнє. Струм в надпровіднику як би закріплений на своєму місці.

Надпровідність зникає під дією наступних чинників:

- 1) підвищення температури;
- 2) дія достатньо сильного магнітного поля;
- 3) чималої густини струму в зразку.

З підвищенням температури до деякої T_k майже раптово з'являється помітний омичний опір. Перехід від надпровідності до провідності тим крутіше і помітніше, ніж однородніший зразок (найбільш крутий перехід спостерігається в монокристалах).

Перехід від надпровідного стану в нормальний можна здійснити шляхом підвищення магнітного поля при температурі нижче критичною T_k . Мінімальне поле B_k , в якому руйнується надпровідність називається критичним магнітним полем. Залежність критичного поля від температури описується емпіричною формулою

$$B_k = B_0 [1 - (T/T_k)^2],$$

де B_0 - критичне поле, екстрапольоване до абсолютного нуля температури.

Надпровідність спостерігається як у елементарних металах, так і у сплавах і металевих сполуках. Надпровідність є у *Hg*, *Sn*(біле), *Pb*, *Tl*, *Tn*, *Ga*, *Ta*, *Th*, *Ti*, *Nb* (іноді *Cd*).

Основна проблема в розробці нових надпровідних матеріалів - це максимальне збільшення значень критичної температури, оскільки саме по собі глибоке охолодження надпровідникових пристроїв є достатньо складним технічним завданням.

Ідея високотемпературної надпровідності (ВТНП) в органічних сполуках була висунута в 1950 р. Ф.Лондоном і лише 14 років опісля з'явився відгук на цю ідею в роботах американського фізика В.Літтла, що викликало критичні відгуки, що заперечували можливість ВТНП в неметалевих системах. Таким чином, хоча ідея ВТНП народилася в роботі Ф. Лондона в 1950 р., роком народження проблеми слід вважати час появи перших, поки, правда, нечисленних потоків інформації по ВТНП – 1964 р.

Якщо розглянути еволюцію температури надпровідного переходу, то стане ясно, що зростання температури надпровідного переходу приводило до можливості використання ох охолоджених рідин зі все більш високою температурою кипіння (рідкий гелій, водень, неон, азот). Хоча до азотних температур переходу, відкритих недавно в металокераміках, практично використовувався для охолодження рідкий гелій, проте скачки в зростанні температури переходу дають право покласти їх в основу періодизації ВТСП про гелієвий, водневий, неоновий і, нарешті, азотний періодах ВТСП.

До 1986 року найбільш високотемпературним надпровідником вважався Nb_3Ge з температурою переходу в надпровідний стан $T_c = 23,4K$, яка залишалася рекордною аж до надпровідності металокерамік.

У 1986 р. виявлена високотемпературна надпровідність у ряду металевооксидних сполук: лантанові (La) та іттрієві (Y) сплави (з включеннями Cu , Ba , Sr) (наприклад $La-Sr-Cu-O$, $Y-Ba-Cu-O$ та інші). Для них критична температура досягає 100 К ($Y-Ba-Cu-O$) і вище. Наприклад, для сплаву $Ca-Bi-Sr-O$ величина $T_k = 120 K$. В даний час встановлено, що найвищі температури, при яких має місце ефект надпровідності, спостерігаються саме в сплавах і сполуках, наприклад, в системі $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ при певному складі оксиду такий перехід спостерігається при 125 К.

В майбутньому передбачається отримання сполук з критичною температурою надпровідності поблизу кімнатної. Час спаду надпровідного струму в соленоїдах (магнітах) на основі багатьох надпровідників складає не меншого 100 тисяч років.

Ключовим для проблеми ВТСП є питання критичної температури залежно від характеристики речовини. З відкриттям в 1986 р. нового класу надпровідних матеріалів з вищими, ніж раніше критичними температурами, у всьому світі розвернулися роботи по вивченню властивостей ВТСП з метою визначення можливості їх застосування в різних областях науки і техніки.

Інтерес до ВТСП пояснюється в першу чергу тим, що підвищення робочої температури до азотної дозволить істотно спростити і здешевити системи криогенного забезпечення, підвищити їх надійність. Для успішного застосування ВТСП в потужно - струмових пристроях (соленоїдах, накопичувачах енергії, електромагнітах, транспорті з магнітним підвісом) необхідно вирішити ряд питань. Однією з найважливіших проблем при створенні потужно - струмових пристроїв з використанням ВТСП є проблема забезпечення стійкої роботи обмоток із струмом. Проблема стабілізації ВТСП включає декілька аспектів. Внутрішньою властивістю надпровідності є стрибкоподібний характер проникнення в них магнітного поля. Цей процес супроводжується виділенням частини запасеної енергії магнітного поля при його розподілі. Тому, найбільш важливий напрям стабілізації надпровідників - їх стабілізація проти сигналів магнітного потоку. Крім того, провідники, внутрішньо стабілізовані проти сигналів магнітного потоку, при роботі піддаються дії різного роду збурень як механічного, так і електромагнітного характеру, що теж супроводжуються виділенням енергії.

3.2.2.1. Основні характеристики композитних високотемпературних надпровідників

Традиційні надпровідники другого роду (сплави $Nb - Ti$, сполуки Nb_3Sn) застосовуються в надпровідних магнітних системах у вигляді композитів з матрицею з нормального металу з високими тепло- і електропровідністю. Наявність пластичної матриці (найчастіше мідної) значно полегшує виготовлення тонких довгомірних провідників волочінням або плющенням, тобто надпровідні матеріали відрізняються крихкістю. Стабільність надпровідності - стан щодо стрибків магнітного потоку - досягається шляхом виготовлення окремих надпровідних провідників з вельми малим діаметром або ж стрічок з малою товщиною надпровідного шару. З цих же причин ВТСП-провідники в більшості випадків виготовляються у формі композитів, що мають малу товщину або діаметр. Додаткова причина застосування нормального металу пов'язана з необхідністю захисту ВТСП-матеріалу від вологості і інших чинників навколишнього середовища, що викликають деградацію оксидного надпровідника. Якнайкращі результати отримані при використанні срібної матриці або обмотки надпровідника: крім того, що срібло лише в мінімальному ступені реагує з ВТСП або його початковою продукцією навіть при високій температурі синтезу, срібло відрізняється високою дифузійною проникливістю для кисню, що необхідно при синтезі і випалюванні ВТСП.

В даний час всі зусилля в області ВТСП разом з вдосконаленням їх властивостей і способів отримання направлені на створення виробів

на основі ВТСП, придатних для застосування в радіоелектронних системах для детектування, аналогової і цифрової обробки сигналів.

Основними достоїнствами ВТСП є відсутність втрат на постійному і порівняно невеликі втрати на змінному струмах, можливість екранування магнітних і електромагнітних полів, можливість передачі сигналів з украй малими спотвореннями.

Параметром, що безпосередньо визначає високочастотні властивості ВТСП матеріалів є їх поверхневий опір. У звичайних металах поверхневий опір збільшується пропорційно квадратному кореню з частоти в той час, як у ВТСП - пропорційно її квадрату. Проте, завдяки тому, що початкове значення поверхневого опору (на постійному струмі) у ВТСП на декілька порядків нижче, ніж у металів, високоякісні ВТСП зберігають переваги в порівнянні з металами при частоті до декількох сотень гігагерц.

Інтерес до питання практичного використання надпровідників з'явився в 50-х рр. 20 століття, коли були відкриті надпровідники другого роду з високими критичними параметрами як по значенню густини струму, так і по величині магнітної індукції. В даний час використання явища надпровідності набуває все більше практичного значення.

Застосування надпровідників зажадало вирішення ряду нових завдань, зокрема, інтенсивного розвитку матеріалознавства в області низьких температур. При цьому досліджувалися не тільки власне надпровідники, але й конструкції і ізоляційні матеріали.

Найбільше розповсюдження з надпровідних матеріалів в електротехніці отримали сплав ніобій-титан і інтерметалід ніобій-олово. Технологічні процеси виготовлення виключно тонких ніобій-титанових ниток і їх стабілізації досягли вельми високого рівня

розвитку. При створенні багатожильних провідників на основі ніобій-олова широке застосування знаходить так звана бронзова технологія.

Розвиток надпровідникової техніки також пов'язаний із створенням зріджувачів і рефрижераторів з усе більшою холодопродуктивністю на рівні температур рідкого гелію. У таблиці 3.3 наведені сфери застосування надпровідності.

Таблиця 3.3.

Сфера застосування надпровідності

Застосування	Примітки
<u>великомасштабне</u> <u>а) екранування</u>	<u>Надпровідник не пропускає магнітний потік, отже, він екранує електромагнітне випромінювання. Використовується в мікрохвильових пристроях, захист від випромінювання при ядерному вибуху.</u>
<u>потужноструміві пристрої (ПСП)</u> <u>а) магніти</u> <u>- науково-дослідне устаткування</u> <u>- магнітна левітація</u>	<u>НСП магніти використовуються в прискорювачах частинок і установках термоядерного синтезу.</u> <u>Інтенсивно проводяться роботи із створення потягів на магнітній подушці. Прототип в Японії використовує НСП.</u>
<u>інші статичні застосування</u> <u>а) передача енергії</u> <u>б) акумуляція</u> <u>в) електричні машини, що обертаються</u> <u>г) обчислювальні пристрої</u>	<u>Прототипні лінії НСП продемонстрували свою перспективність. Можливість акумулювати електроенергію у вигляді циркулюючого струму. Комбінація напівпровідникових і надпровідних приладів відкриває нові можливості в конструюванні апаратури.</u>

Відразу після відкриття надпровідності сам по собі факт зменшення опору при близьких до абсолютного нуля температурах не здавався вченим несподіваним. Не піддавалося поясненню стрибкоподібне зникнення опору. Не було ніякого теоретичного підходу, здатного дати тлумачення цього факту, тому явище надпровідності майже півстоліття залишалося загадкою. Тільки у 1957 році американськими ученими Дж. Бардіном, Л. Купером і Дж. Шріффером була створена мікроскопічна теорія надпровідності (БКШ), за що ці учені були удостоєні звання Нобелівських лауреатів.

Численні експериментальні дані отримали, нарешті, пояснення. В даний час продовжується інтенсивна робота по вивченню надпровідного стану речовини. Виникла нова область техніки - прикладна надпровідність. Ідеї теорії надпровідності знайшли додаток і в інших областях фізики, наприклад фізики атомного ядра і астрофізики. Подальший розвиток фізики показав, що явища, спостережувані поблизу абсолютного нуля температур, можуть бути пояснені тільки на основі квантово-механічних уявлень, більш того, надпровідність і надтекучість речовини є, мабуть, єдиними прикладами стану речовини, в яких найяскравіше в макроскопічному масштабі виявляються квантові закономірності.

Теорія надпровідність обумовлена надтекучістю електронів провідності, що виникає при низьких температурах завдяки утворенню зв'язаних пар електронів з протилежними спінами, - куперівських пар. Такі пари володіють нульовим значенням спину і підкоряються статистиці Бозе-Ейнштейна. При $T < T_K$ (T_K - температура переходу речовини в надпровідний стан) відбувається так звана бозе-конденсація куперівських пар. При абсолютному нулі енергія зв'язку куперівських електронів по порядку величина

дорівнює енергії теплового руху kT_K , відповідній температурі переходу в надпровідний стан. При низькій температурі цю порцію енергії електрони отримують від ґратки, тобто має місце взаємодія електрон-ґратка (фонон) -електрон. Тому електрони рухаються в металі без гальмування.

У надпровідному стані речовину є ідеальний діамagnetик, в об'ємі якого $B=0$. Якщо помістити зразок в магнітне поле і охолодити його нижче за температуру переходу в надпровідний стан, то магнітний потік, що спочатку пронизує зразок, виявиться таким, що виштовхується з нього. Надпровідник виштовхує з себе лінії магнітної індукції. Цей ефект називається *ефектом Мейснера*. Зовнішнє магнітне поле проникає в надпровідник на відстань, що називається *глибиною проникнення*. Ці унікальні магнітні властивості відіграють найважливішу роль в описі надпровідного стану. Магнітні властивості і рівності нулю опору надпровідника - незалежні явища.

Практичне використання надпровідності: 1) надпотужні магнітні системи, 2) надпровідні магніти, 3) ефект Джозефсона - для створення перемикачів, підсилювачів, перетворювачів; 4) пристрої, що запам'ятовують, і елементи обчислювальної техніки; 5) накопичувачі енергії; 6) хвилеводи з вельми малим загасанням 6) малошумлячі підсилювачі з рівнем власних шумів, що наближається до квантового порогу тощо.

3.2.3. МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ

До матеріалів високої провідності пред'являють наступні вимоги: мінімальний питомий електричний опір ρ ; високі механічні властивості (головним чином межа міцності при розтягуванні і відносне подовження при розриві); здатність легко оброблятися, що необхідне для виготовлення дротів малих і середніх перетинів; здатність давати контакти з малим перехідним опором при паянні, зварці та інших методах з'єднань, корозійна стійкість. Залежно від конкретного призначення матеріалу на перший план висувається те або інше з перерахованих вимог. Проте **вимога максимальної питомої провідності матеріалу залишається основною**. Причинами зниження електропровідності металу є забруднення домішками, деформаційні процеси, що приводять до руйнування окремих зерен. Вплив деформації металу на його електропровідність усувається при відпалі, під час якого відбувається рекристалізація металу, що зменшує число дефектів в ньому (вакансій, зруйнованих зерен тощо) і збільшує середні розміри кристалів металу. В цілому дефектність кристалічної решітки металу при відпалі зменшується, що призводить до зниження числа зіткнень електронів з атомами ґратки і виражається в збільшенні питомої електропровідності металу. У зв'язку з цим провідникові матеріали використовуються в основному у відпаленому стані.

Найбільш поширеними сучасними матеріалами високої провідності, вживаними в радіоелектроніці, є кольорові метали (мідь, алюміній, цинк, олово, магній, свинець) і чорні метали (залізо), які

застосовуються в чистому вигляді. Ще ширше використовують сплави цих металів, оскільки вони володіють кращими властивостями і дешевші в порівнянні з чистими металами. Проте кольорові метали і їх сплави економічно доцільно використовувати в тих випадках, коли необхідних властивостей виробів не можна набути, застосовуючи чорні метали, чавун і сталь.

Для поліпшення властивостей кольорові сплави піддаються термічній обробці - відпалу, гартуванню і старінню. Відпал впливає на м'якість матеріалу і зменшує напругу у відливаннях. Гартування і старіння підвищують механічні властивості.

3.2.3.1. Поняття про сплави

Характерною особливістю металів є їх здатність утворювати один з одним або з неметалами сплави. Щоб отримати сплав, суміш металів зазвичай піддають плавленню, а потім охолоджують з різною швидкістю, яка визначається природою компонентів і зміною характеру їх взаємодії залежно від температури. Іноді сплави отримують спіканням тонких порошків металів, не вдаючись до плавлення (порошкова металургія). Отже сплави - це продукти хімічної взаємодії металів.

Кристалічна структура сплавів багато в чому подібна до чистих металів, які, взаємодіючи один з одним при плавленні і подальшій кристалізації, утворюють:

- а) хімічні сполуки, так звані інтерметаліди;
- б) тверді розчини;
- в) механічну суміш кристалів компонентів.

Той або інший тип взаємодії визначається співвідношенням енергії взаємодії різнорідних і однорідних частинок системи, тобто співвідношенням енергій взаємодії атомів в чистих металах і сплавах.

Сучасна техніка використовує величезне число сплавів, причому в переважній більшості випадків вони складаються не з двох, а з трьох, чотирьох і більшого числа металів. Цікаво, що властивості сплавів часто різко відрізняються від властивостей індивідуальних металів, якими вони утворені.

Так, сплав, що містить 50% вісмуту, 25% свинцю, 12,5% олово і 12,5% кадмію, плавиться всього при 60,5 °С, тоді як окремі компоненти сплаву мають відповідно температури плавлення 271, 327, 232 і 321 градусів Цельсія. Твердість олов'яної бронзи (90% мідь і 10% олово) втричі більша, ніж у чистої міді, а коефіцієнт лінійного розширення сплавів заліза і нікелю в 10 разів менший, ніж у чистих компонентів.

Проте деякі домішки погіршують якість металів і сплавів. Відомо, наприклад, що чавун (сплав заліза і вуглецю) не володіє тією міцністю і твердістю, які характерні для сталі. Крім вуглецю, на властивості сталі впливають добавки сірки і фосфору, що збільшують її крихкість.

Серед властивостей сплавів найбільш важливими для практичного застосування є жароміцність, корозійна стійкість, механічна міцність тощо. Для авіації велике значення мають легкі сплави на основі магнію, титану або алюмінію, для металообробної промисловості – спеціальні сплави, що містять вольфрам, кобальт, нікель. У електронній техніці застосовують сплави, основним компонентом яких є мідь. Надпотужні магніти вдалося отримати, використовуючи продукти взаємодії кобальту, самарію і інших

рідкоземельних елементів, а надпровідні при низьких температурах сплави - на основі інтерметалідів, що утворюються ніобієм з оловом і іншими металами.

3.2.3.1.1. Мідь та її сплави

Мідь (Cu) - метал характерного червонувато-оранжевого кольору (у зламі рожевого, при просвічуванні в особливо тонких шарах зеленувато-блакитного). $T_{пл} = 1083 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Мідь є одним з найпоширеніших матеріалів високої провідності. Мідь отримують найчастіше в результаті переробки сульфідних руд. Домішки (включаючи срібло) знижують електропровідність міді. Найбільш шкідливими з них є фосфор, залізо, сіра, миш'як. Вміст фосфору приблизно 0,1% збільшує опір міді на 55%. Домішки срібло, цинку, кадмію дають збільшення опору на 1.5%. Тому мідь, призначена для електротехнічних цілей, обов'язково піддається електролітичному очищенню. Катодні пластини мідь, отримана в результаті електролізу, переплавляють у болванки масою 80-90 кг, які прокатують і протягують, створюючи вироби необхідного поперечного перетину. Широке застосування міді як провідникового матеріалу обумовлене рядом цінних властивостей цього металу:

- 1) малим питомим опором ($\rho = 0,0168 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$): зі всіх матеріалів тільки срібло має питомий опір на декілька відсотків менший, ніж мідь;
- 2) високою теплопровідністю;
- 3) високою механічною міцністю (ковка і м'якість);
- 4) задовільною корозійною стійкістю; навіть в умовах високої вологості повітря мідь окислюється значно повільніше, ніж,

наприклад, залізо і вольфрам, але швидше, ніж нікель і хром; інтенсивне окислення міді відбувається тільки при підвищених температурах;

5) хорошою спаяністю і зварюваністю.

Висока теплопровідність і електропровідність, пластичність і корозійна стійкість визначають область її застосування в техніці і прикладному мистецтві. Художні вироби з міді відрізняються красивим кольором (червонуваті і золотисті тони), а також властивістю знаходити приємний блиск при шліфовці. У ювелірній промисловості її використовують при виробництві чеканних і філігранних робіт, для легування сплавів благородних металів, для виробів під емаль і інших. Недолік міді - швидке окислення на повітрі (покривається якнайтоншою окисною плівкою CuO , що є хорошим захистом від подальшого окислення). Якщо в повітрі присутній вуглекислий газ, мідь покривається плівкою зеленого кольору [гідроксидний карбонат міді $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]. У вологому середовищі мідь покривається нальотом закису міді Cu_2O зеленуватого кольору. Мідь є основою таких сплавів, як латунь, бронза, мельхіор, нейзильбер.

У таблиці 3.4 наведені марки і склад міді.

Мідь добре обробляється, легко прокатується в стрічку, фольгу, протягується в дріт; мідь добре паяється і зварюється, хімічно мало активна. Для комутації напівпровідників в ІС мідь не використовується із-за дуже високого значення коефіцієнта дифузії в напівпровідниках (на чотири порядки вищий, ніж у алюмінію). Це сприяє проникненню атомів міді в напівпровідникову структуру, що

приводить до деградації параметрів і відмов дискретних приладів і ІС.

Для основних марок провідникової міді допускається зміст домішок не більше 0,1% для М1 і 0,05% для М0, причому зміст кисню, істотно погіршуючого механічні властивості міді, допускається не більше 0,05 % і 0,002% відповідно. Чистішим провідниковим матеріалом є *безкиснева мідь* марки М0 (зміст домішок не більше 0,03%) і найбільш чистим - *вакуумна мідь* мазкі МВ (не більше 0,01% домішок).

Таблиця 3.4

Марки і склад міді														
Марка	Cu, не менше	Склад домішок, частка не більше, %												
		Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O	Zn	P	Ag	Всього
М00	99,99	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	-	0,001	0,001	-	0,01
М0	99,95	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,003	0,05
М0б	99,97	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,001	0,003	0,002	0,003	0,03
М1	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	0,050	0,005	-	0,003	0,10
М1р	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	0,010	0,005	0,040	0,003	0,10
М2	99,70	0,002	0,005	0,010	0,050	0,200	0,010	0,050	0,010	0,070	-	-	-	0,30
М2р	99,70	0,002	0,005	0,010	0,050	0,200	0,010	0,050	0,010	0,010	-	0,040	-	0,30
М3	99,50	0,003	0,050	0,010	0,050	0,200	0,050	0,050	0,010	0,080	-	-	-	0,50
М3р	99,50	0,003	0,050	0,050	0,050	0,200	0,030	0,050	0,010	0,010	-	0,040	-	0,50
М4	99,00	0,005	0,200	0,100	0,100	-	0,300	-	0,020	0,150	-	-	-	1,00

Як провідниковий матеріал використовують тверду мідь (марки МТ, яка має підвищену твердість, пружність і високу межу міцності при розтягуванні) і м'яку мідь (марки ММ, яка має високу

пластичність, підвищену провідність, велике подовження при розриві). М'яка відпалена мідь служить **електротехнічним стандартом**, по відношенню до якого виражають при 20°C питому провідність інших металів і сплавів. Питомий опір такій міді $\rho = 0,017241 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ при значенні $\text{TK}_\rho = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Застосування твердої і м'якої (марок МТ і ММ) міді різне. Тверду мідь застосовують для виготовлення колекторних пластин електричних машин, для шин розподільних пристроїв, для контактних проводів і в інших випадках, де потрібна механічна міцність, твердість і опірність стиранню. М'яку мідь - для струмопровідних жил обмотувальних проводів і в інших випадках, де потрібна гнучкість і пластичність.

Із спеціальних вакуумних сортів мідь виготовляють аноди могутніх генераторних ламп, деталі СВЧ-пристроїв: клістронів, магнетронів, хвилеводів і інших пристроїв, що працюють при підвищених температурах (для міді $t_{\text{пл}} = 1083 \text{ }^\circ\text{C}$) і механічних навантаженнях.

Сплави міді - це в основному *латунь* (сплави міді з цинком; до 45% цинку), *бронза* [сплави *Cu*, леговані різними хімічними елементами *Sn*, *Al*, *Be*, *Pb*, *Ni*, окрім *Zn* (хоча разом з іншими елементами він і може бути присутнім)], і *мідно-нікільові* сплави (нейзільбер, константан, манганин, куніаль, копель). Мідні сплави володіють високими механічними і технічними властивостями, добре чинять опір зносу і корозії.

Латуні бувають двофазні (***Cu-Zn*** із змістом цинку до 45%) і багатокомпонентні (спеціальні) сплави, леговані іншими елементами, в яких *Zn* є обов'язковим елементом. У позначеннях марок складної

латуні букви, що стоять після *Л* (латунь) указують на наявність легуючих елементів, наприклад: *О* – олово, *Ц* – цинк, *С* – свинець, *Мн* – марганець, *Н* – нікель, *К* – кремній, *А* – алюміній, *Х* – хром і далі. Цифри після букв указують процентний зміст міді і легуючих добавок. Наприклад, ЛС59-1 розшифровується так: латунь свинцева, така, що містить в середньому 59% мідь і 1% свинцю, інше цинк. Марка Л80 – 80% міді і 20% цинку. В порівнянні з чистою міддю латуні міцніші, пластичніші, добре обробляються різанням, крім того, мають знижену вартість, оскільки цинк, що входить до їх складу, значно дешевший за мідь. Всі латуні за технологічною ознакою підрозділяються на дві групи: деформовані – з яких виготовляють листи, стрічки, труби, дріт, і літейні – для фасонного литва. Латунь широко застосовується для виготовлення різних струмопровідних деталей.

Бронза. Сплави міді з домішками олова (*Sn*), алюмінію (*Al*), кремнію (*Si*), берилія (*Be*) і інших елементів, серед яких цинк (*Zn*) не є основним легуючим елементом, називають *бронзою*. Залежно від типу домінуючої домішки бронзи підрозділяються на олов'яні, алюмінієві, свинцеві, кремнієві, берилієві. Бронза більш механічно міцна (значення межі міцності бронзи можуть доходити до 800-1200 МПа і більше), пружні, зносостійкі та корозійностійкі у порівнянні з міддю, але трохи поступаються їй по електропровідності. Бронза володіє малою об'ємною усадкою (0,6-0,8 %) в порівнянні з чавуном і сталлю, у яких усадка досягає 1,5-2,5%. Тому найбільш складні деталі відливають з бронзи. Вони краще обробляються різанням і тиском, ніж латунь, добре паяється.

Бронза маркірується буквами *Br* (бронза), після яких ставлять букви і за ними цифри (через риску), що позначають вид легуючих добавок і їх процентний вміст. Вміст міді в бронзі не указується. Наприклад, *BrOЦС6-6-3* розшифровується так: бронза оловяно-цинково-свинцева, така, що містить в середньому 6% олово, 6% цинку і 3% свинцю (інше 85% мідь); берилієва бронза *BrБ2* (2 % берилія *Be*, інше мідь *Cu*); фосфорна бронза *BrОФ 6,5-0,15* (6,5 % олово *Sn*, 0,15 % фосфору *P*, інше мідь *Cu*).

Найбільш високими механічними властивостями володіє *кадмієва і берилієва бронза*. Введення в мідь кадмію дає істотне підвищення механічної міцності і твердості при порівняно малому зниженні питомої електричної провідності.

Кадмієву бронзу BrК0,9 (0,9 % кадмію *Cd*, решта *Cu*) застосовують для контактних проводів і колекторних пластин особливо відповідального призначення, а також зварювальних електродів при контактних методах зварки.

Володіючи ще більшою, ніж кадмієва бронза, механічною міцністю, твердістю і стійкістю до механічного зносу (межа міцності при розтягуванні до 1350 МПа) *берилієва бронза* не змінює своїх властивостей до температури приблизно 250 °С. Вона знаходить застосування при виготовленні відповідальних струмопровідних пружин для електричних приладів, щіткоутримачів струмоштепсельних і ковзаючих контактів.

Фосфорна бронза BrОФ 6,5-0,15 (6,5% олово *Sn*, 0,15 % фосфору *P*, решта мідь *Cu*) відрізняється низькою електропровідністю. З неї виготовляють різні маловідповідальні струмопровідні пружини в електроприладах.

3.2.3.1.2. Алюміній і його сплави

Алюміній (*Al*) - сріблясто-білий пластичний метал з високою електропровідністю, хімічно активний, дешевий, пластичний. Щільність литого алюмінію приблизно 2,6, а прокатаного -2,7 г/см³. Він приблизно в 3,5 разів легше за мідь (8,9 г/см³). Проте, питомий електричний опір ρ алюмінію в 1,63 разу більше, ніж у міді, тому заміна міді алюмінієм не завжди можлива, особливо в радіoeлектроніці. Перевага алюмінію як провідникового матеріалу, полягає в тому, що він дешевший за мідь. Він другий після міді провідниковий матеріал. Алюміній легко обробляється тиском, але обробка різанням утруднена, зварюється всіма видами зварки. Навіть при однаковій вартості алюмінію і міді в злитках вартість алюмінієвого дроту майже удвічі нижча, проте використання алюмінію для ізольованих проводів в більшості випадків менш вигідно із-за витрат на ізоляцію. Завдяки високим значенням питомої теплоємності і теплоти плавлення алюмінію нагрівання алюмінієвого дроту до розплавлення вимагає великих витрат енергії, чим нагрівання і розплавлення такої ж кількості міді. Він менш дефіцитний, чим мідь. Домішки значно знижують провідність алюмінію.

Алюміній – основний матеріал для створення контактів, затворів в МОП-структурах, і міжсполук в кремнієвих ІС. Цей метал легко напилюється і володіє високою адгезією до напівпровідників і оксидів. Крім того, він добре труїться і забезпечує високий дозвіл при фотолітографії, легко відновлює оксидні плівки в контактних вікнах. До алюмінієвих плівок задовільно приєднуються інші метали. Проте алюміній володіє поряд недоліків. До них відносяться наступні.

1. Висока розчинність кремнію в алюмінії в твердій фазі (при 773К розчиняється до 1% кремнію) приводить до зворотного виділення кремнію при охолоджуванні по межах зерен алюмінію, унаслідок чого погіршується міцність контакту.

2. Можливість утворення локальних закорочувань шляхом відновлення кремнію на дефектах оксиду кремнію.

3. Схильність до електроміграції, яка спостерігається при щільності струму більше 5104 А/см^2 і температурах вище 423 К. Електроміграцію можна значно зменшити шляхом легування плівки алюмінію міддю або титаном. При цьому термін служби приладів збільшується в 70 разів.

4. Неможливість паяння і електролітичного осадження.

Розрізняють алюміній особливої чистоти: А999 (99,999% алюмінію); високої чистоти А995 (99,995% алюмінію), А99 (99,99% алюмінію); менш чистий алюміній мазкий А97 (99,97% алюмінію), А95 (99,95% алюмінію) і алюміній технічної чистоти А85 (99,85 % алюмінію) .А0 (99,0% алюмінію).

Для електро- і радіотехнічних цілей використовують алюміній марки АЕ. Вміст домішок в нім не перевищує 0,5%. Домішки інших металів значно знижують провідність алюмінію. Для виготовлення алюмінієвої фольги, електродів, корпусів електролітичних конденсаторів і ін. виробів використовують алюміній мазкі А97, що містить не більше 0,03% домішок. Алюміній найвищої чистоти А999, використовуваний в напівпровідниковому виробництві, містить не більше 0,001% домішок. Питомий опір особливо чистого алюмінію може досягати значення $0,0263 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Алюміній може бути прокатаний у фольгу завтовшки декілька мікрон. Ця фольга широко застосовується як обкладання конденсаторів.

Промисловість випускає алюмінієвий дріт наступних марок: АТП - тверда підвищеної міцності, АТ - тверда, АПТ - напівтверда, АМ - м'яка. Із-за низької механічної міцності правильна експлуатація алюмінієвих приводів зв'язана з виконанням наступних умов: їх не можна протягати по твердому ґрунту, скручувати мідним дротом, забруднювати поверхню.

На повітрі алюміній активно окислюється і покривається тонкою оксидною плівкою, що має великий електричний опір. Ця плівка захищає алюміній від подальшої корозії, але створює великий перехідний опір в місцях контакту алюмінієвих проводів і робить неможливим паяння алюмінію звичайними способами. Паяння алюмінію проводять руйнуючи цю плівку за допомогою ультразвуку (ультразвукові паяльники), або застосовують спеціальні пасти - припої. Із з'єднань алюмінію найширше застосовується Al_2O_3 (наприклад, сапфір і рубін для виготовлення ІС і приладів квантової електроніки).

Сплави алюмінію володіють високою технологічністю, малою щільністю, високою корозійною стійкістю при достатній міцності, пластичності і в'язкості. З них слід зазначити сплави, магній (до 0,5%) (**дюралюміні** – *Al-Cu-Mg*), що містять, і кремній (до 13%) (**силуміни**), а також **високоміцні** (межа міцності до 700 МПа, але при меншій пластичності, чим у дюралюмінів) і **жароміцні** (висока жароміцність досягається завдяки високому вмісту міді, марганцю і титану, що уповільнюють дифузійні процеси) сплави.

Дюралюміні задовільно обробляються різанням, добре зварюються точковою зваркою і не зварюються плавленням.

Дюраль належить до сплавів алюмінію, що деформуються, з міддю, магнієм і марганцем. Мідь і магній покращують механічні

властивості сплаву, а марганець збільшує твердість і корозійну стійкість, яка є недостатньою в порівнянні з іншими корозійними сплавами. Для захисту від корозії його покривають лаками, фарбами або шаром алюмінію.

У позначеннях дюралю після букви Д стоять цифри, що вказують на наявність легуючих добавок, наприклад Д1 (3,8% мідь *Cu*, 0,4...0,8% магнію *Mg*, марганцю *Mn*).

Силумін відноситься до групи ливарних сплавів з підвищеним вмістом кремнію, міді і марганцю. Він володіє хорошою рідинною текучістю, високими ливарними властивостями, малою усадкою, великою щільністю і підвищеною міцністю в порівнянні з алюмінієм і широко застосовується для корпусів повітряних конденсаторів. Проте володіють низькими механічними властивостями, порівняно легко обробляються різанням.

Сплав *альдрей* (0,3...0,5% мідь *Cu*, 0,4...0,7% кремнію *Si*, 0,2...0,3% залоза *Fe*, інше алюміній *Al*) володіє наступними властивостями:

підвищеною механічною міцністю (у 2 рази міцніше за алюміній, наближаючись до твердотягнутої міді межа міцності до 350 МПа);

сплав зберігає легкість чистого алюмінію і близький до нього по питомому електричному опору ($\rho = 0,0317$ мкОм•м);

вищою межею вібраційної міцності в порівнянні з чистим алюмінієм.

Застосовується для виготовлення проводів малонавантажених ліній електропередачі.

Магналій (сплав алюмінію з магнієм) відрізняється низькою щільністю. Застосовується для виготовлення стрілок різних електрорадіотехнічних приладів.

3.2.3.2. Срібло

Срібло (*Ag*) - гостродефіцитний матеріал білого кольору, м'який, пластичний, ковкий, дуже тягучий. Володіє найвищою тепло- і електропровідністю, а також найвищою відбивною здатністю. У нормальних умовах воно має найменший питомий опір ($\rho = 1,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; найбільший питомий опір з металів має марганець (*Mn*) - $\rho = 1,85 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), стійко проти окислення (розчиняється в HNO_3 і концентрований H_2SO_4), хоча хімічна стійкість його нижче, ніж у інших благородних металів.

Срібло відоме людству з якнайдавніших часів. Це пов'язано з тим, що свого часу срібло, так само як і золото часто зустрічалися в саморідному вигляді - його не доводилося виплавляти з руд. Це зумовило досить сильну присутність срібла в культурних традиціях різних народів. У Асирії і Вавілоні срібло вважалося священним металом і було символом Луни. У середні віка срібло і його з'єднання були дуже популярні серед алхіміків. З середини XIII століття срібло стає традиційним матеріалом для виготовлення посуду.

Відбивна здатність срібла 94- 99 %, температура плавлення 964,5°C. Густина 10,5 г/см³. Чисте срібло в техніці не застосовується оскільки метал має низьку твердість. Срібло чудово обробляється ріжучим інструментом, чудово пиляється, гравірується; пластичність чистого срібла до того велика, що з одного грама металу можна витягнути 2 кілометри проволікай. Брусок срібла розкочується (розвальцьовується) в лист завтовшки до 0,25 мкм.

Високі механічні властивості срібла дозволяють промислово виготовляти з нього провідники різного діаметру, аж до 10 мкм. Існують марки особливо чистого срібла із змістом домішок не більше

0,001%. Як провідник срібло використовують у вигляді гальванічних покриттів у відповідальних ВЧ- і НВЧ-пристроях.

Особливістю срібла є його здатність утворювати при впалюванні або напиленні міцні покриття на діелектриках. Цю властивість срібла широко використовують у виробництві слюдяних і керамічних конденсаторів. Воно входить до складу припоїв, контактолів і різних сплавів, є активатором люмінесценції. Проте необхідно знати, що срібло має високу міграційну здатність, особливо при підвищених температурах і вологості. Міграція його всередину діелектрика порушує роботу пристрою. До недоліків срібла слід віднести також його здатність легко утворювати плівки сірчистих з'єднань, що мають підвищений питомий електричний опір, що робить необхідним захист срібних покриттів лаками або дуже тонкими шарами стійкішого металу, наприклад паладію. У чистому вигляді срібло використовують як матеріал для слабкострумових контактів. З срібла виконують захисні шари на мідних жилах радіомонтажних проводів, використовуваних при температурах до 250 °С. Його також наносять на внутрішню поверхню хвильоводів для отримання шаруючи з високою електропровідністю.

Галогеніди срібла і нитрат срібла використовуються у фотографії, оскільки володіють високими світочувствительностью.

Із-за високої електропровідності і стійкості до окислення застосовується: у електротехніці і електроніці як покриття відповідальних контактів, у НВЧ техніці як покриття внутрішньої поверхні хвильоводів.

Використовується як покриття для дзеркал з високою здатністю, що відображає (у звичайних дзеркалах використовується алюміній). Часто використовується як катализатор у реакціях окислення,

наприклад, при виробництві формальдегіду з метанола. Використовується також як дезинфікуюча речовина, в основному для знезараження води. Якийсь час назад для лікування простуди використовували розчин протаргол і коллярголяром було колоїдне срібло.

Області застосування срібла постійно розширюються і його застосування це не тільки сплави, але і хімічні сполуки. Певна кількість срібла постійно витрачається для виробництва срібно-цинкових і срібно-кадмієвих акумуляторних батарей що володіють дуже високою енергощільністю і масовою енергоємністю і здатні при малому внутрішньому опорі видавати в навантаження дуже великі струми.

Срібло використовується як добавка (0,1-0,4 %) до свинцю для відливання токоотводів позитивних пластин спеціальних свинцевих акумуляторів (дуже великий термін служби (до 10-12 років), і малий внутрішній опір).

Хлорид срібла використовується в хлор-срібло-цинкових батареях, і для покриттів деяких радарних поверхонь. Крім того хлорид срібла прозорий в інфрачервоній області спектру використовується в інфрачервоній оптиці.

3.2.3.3. Цинк

Цинк (Zn) - голубувато-білого кольору, взаємодіючи з повітрям, покривається щільним захисним шаром сірого кольору з блакитним відливом. Цинк - крихкий, легкий на злам при кімнатній температурі, при температурі більш 100°C (до 150 град.) стає ковким, а при +200 град. - знов крихким, легко обробляється. При плавлі, перегріві і дії кисню може спалахнути, горить яскравим полум'ям з

утворенням оксиду цинку. Цинк використовується в сплавах латуні, бронзи і як покриття для захисту сталевих листів і конструкцій. Цинк входить до складу деяких ювелірних сплавів як легуюча складова і використовується для виготовлення припоїв. Мала добавка цинку робить сплав $AgCu$ - рідкотекучим.

3.2.3.4. Кадмій

Кадмій (Cd) - сріблясто-білого кольору, м'який, пластичний, з низькою температурою плавлення, на повітрі окислюється, покриваючись плівкою оксиду сірого кольору. Кадмій, як і цинк використовують як легуючу добавку, проте кадмій використовують рідше, оскільки пари кадмію отруйні. Кадмій знижує температуру плавлення сплаву, при цьому зберігаючи його пластичність. Сумісне використання кадмію і цинку, дуже сильно знижує температуру плавлення, чим кожен компонент окремо, ця особливість використовується в припоях.

3.2.4. МАТЕРІАЛИ ВИСОКОГО ОПОРУ

Матеріали високого опору діляться на наступні основні групи: І) резистивные (резистори) матеріали, ІІ) матеріали для термопар і ІІІ) нагревостойкие сплави.

3.2.4.1. Резистивні матеріали

Резистивні матеріали на відміну від матеріалів високої провідності (чистих металів) - це сплави, в основному, з електронним типом провідності або композиційні матеріали, до складу яких

входять метали, діелектрики, напівпровідники і ін. з'єднання. Ці матеріали повинні володіти:

- малими величинами $TK\rho$,
- високим питомим опором ($10^{-6} - 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$),
- високою термостійкістю,
- стабільністю всіх електрофізичних властивостей в процесі експлуатації,
- корозійною стійкістю,
- малою термо-ерс у контакті з іншими металами.

Резистивні матеріали можна розділити на 1) дротяні, 2) плівкові, 3) об'ємні і 4) фольгові.

1. Із сплавів для **дротяних резисторів** найбільшого поширення набули *сплави на основі міді і нікелю*, зокрема манганін ($\rho = (47-48)\cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) і константан ($\rho = (45-52)\cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), хромонікельові сплави типу «ніхром» ($\rho = (1,03-1,42) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) і хромоалюмінієві сплави ($\rho = (1,11-1,49) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) типу «фехраль» ($\rho = (1,1-1,3) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) і «хромаль».

Манганін (світло-оранжевого кольору) - сплав на основі міді з добавкою марганцю (11,5–13,5 %) і нікелю (2,5–3,5 %), що характеризується надзвичайно малою зміною електричного опору в області кімнатних температур, $T_{пл} = 960^\circ\text{C}$. Вперше запропонований в Німеччині у 1889 р.

До манганінів відносять також деякі сплави на основі срібла з добавками марганцю (до 17 %), олова (до 7 %) ті інших елементів (так звані срібні манганіни).

Як і всі інші сплави з великим питомим опором манганін має кристалічну неупорядковану структуру. Манганін – основний матеріал

для електровимірювальних приладів і зразкових опорів високого класу— еталонів магазинів, мостових схем, шунтів, додаткових опорів приладів високого класу точності. Максимальна робоча температура – 100°C.

Витягується в тонкий дріт діаметром 20 мкм і менш, наприклад, в мікродріт діаметром в декілька мікрон, який використовується зазвичай в скляній ізоляції. Перевагою манганінових виробів в порівнянні з константовими є невелика величина $TK\rho$ ($3\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) і дуже мала залежність питомого електричного опору від температури, а також вельми мала термо-ерс на контакті манганіна з міддю ($\sim 1 \text{ мкВ/К}$). У той же час манганін, на відміну від константана, нестійкий проти корозії в атмосфері, що містить пари кислот, аміаку, а також чутливий до значної зміни вологості повітря.

Константан (сріблястий-жовтого кольору) – сплав, що містить біля (39– 41%) нікелю і (1-2%) марганцю, інше *Сu*. Свою назву отримав із-за постійності опору в температурному інтервалі до 500°C ($TK\rho = (\text{мінус } 2 - +6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Витягується в тонкий дріт діаметром 10-20 мкм. Плівка оксиду, що утворюється при нагріві сплаву, володіє електроізоляційними властивостями. Це дозволяє використовувати його для виготовлення реостатів і нагрівальних елементів без спеціальної ізоляції.

Сплав має високе питоме електрическое сопротивление мінімальне значення термічного коефіцієнта електрического сопротивления високу термоелектродвижущую силу у парі з медью железом хромелем. Температурний коефіцієнт лінійного розширення $14,4\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Густина 8800–8900 кг/м³, температура плавлення близько 1260 °С. Добре піддається обробці. Йде на

виготовлення термопарреостатів і електронагрівальних елементів з робочою температурою до 400–500 °С, вимірювальних приладів високого класу точності. Висока термо-ерс з міддю дозволяє використовувати константан для виготовлення термопар медь-константан. Широкому застосуванню перешкоджає підвищена вартість (із-за великого змісту нікелю).

2. Плівкові резистивні матеріали широко застосовуються для виготовлення постійних і частково змінних резисторів різних типів. Це найбільш поширений спосіб конструктивного оформлення резисторів. Залежно від складу плівкові резистивні матеріали можна розділити на матеріали на основі металів і їх з'єднань (оксидів, силіцидів, карбідів) і неметалічні (вуглецеві) матеріали. Останні поступово втрачають своє значення.

Тонкі *металеві плівки* тугоплавких металів (танталу, ренію), а також хрому і ніхрому володіють дрібнозернистою структурою, малим $TK\rho$, підвищеним значенням питомого поверхневого опору. Для нанесення плівок (на сітал, скло і інші діелектрики) використовують методи вакуумної технології: термічне вакуумне випаровування або вакуумне розпилювання резистивного матеріалу (тантал, реній) під дією бомбардування його іонами інертного газу.

Резистивні сплави, що містять кремній, мазкий РС (резистивний сплав) і МЛТ (у його склад входять наступні основні компоненти: кремній –44%, хром 18%, залізо – 14% і вольфрам –24%) широко застосовуються для виготовлення металевоплівкових резисторів методом вакуумного випаровування. Сплави мазкі РС випускають у вигляді сипких порошків з розмірами частинок 40-70 мкм і застосовують для отримання резисторів, зокрема прецизійних.

Сплави марки МЛТ багатокомпонентні і містять, окрім перерахованих вище компонент, ще і Ni , Al , а деякі з них і лантаноїди. Випускають у вигляді дрібнозернистих порошків сірого кольору. Відрізняються високим значенням питомого поверхневого опору і великою стійкістю до дії різних хімічно активних середовищ.

Вуглецеві матеріали знайшли застосування для виготовлення порівняно дешевих плівкових резисторів широкого застосування. Як резистивного матеріал використовують провідні модифікації вуглецю (сажа, графіт, пролітичний вуглець) і бороуглеродні плівки. Характерною межею вуглецевих матеріалів є високі значення $TK\rho$ (до $2000 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

З *металевооксидних резистивних плівок* найбільшого поширення набули плівки двоокису олово, що отримується термічним розкладанням хлористого олова. Володіють високою адгезійною здатністю з керамікою і склом. По величині температурного коефіцієнта подовження вони близькі до скла і кераміки, що сприяє стійкості цих плівок при значних коливаннях температури. Стійкість таких плівок до стирання і до окислення в атмосфері дозволяє виготовляти з них змінні резистори.

Керметні резистивні плівки містять діелектрична і провідна фази. Ці плівки наносять методом випаровування у вакуумі (або методом трафаретного друку) суміші порошків металів (Cr , Ni , Fe) і оксидів (SiO , Nd_2O_3 , TiO_2) з тими матеріалами, що органічно пов'язують; широко використовуються для виготовлення резистивних опорів. Володіють низьким рівнем $TK\rho$, стабільні при підвищених температурах і електричних навантаженнях в перебігу тривалого часу експлуатації.

Керметний резистор (постійного і/або змінного номінала) складається з тонкої (10-40 мкм) резистивної плівки на керамічній основі (підкладці). Найбільш високими електричними параметрами володіють керметні резистори, в яких використовуються резистивні пасти на основі з'єднань *Ru*.

Композиційні резистивні матеріали – механічна суміш дрібнодисперсних порошків металів (*Ag, W*) або напівпровідників (*SIC*) з органічною або неорганічною зв'язкою (полімери, скло, емаль). Композиційні резистивні матеріали поєднують в собі цілий ряд цінних властивостей: великий питомий електричний опір, слабо залежний від температури; можливість управління електричними властивостями шляхом зміни складу, порівняно проста технологія виготовлення. Недоліки - високий рівень шумів, залежність опору від частоти, старіння при тривалому навантаженні. Матеріали цього типу застосовуються для виготовлення постійних і змінних резисторів, поглинаючих елементів в НВЧ-пристроях.

Останнім часом все більшого значення як резистивні матеріали набувають високоомні матеріали на основі сполук металів: *оксидів, боридів, силіцидів, карбідів*, багато з яких володіє близькими до нуля $TK\rho$.

Особливо перспективні у виробництві ІС силіциди, які привертають увагу із-за високої провідності металевого характеру ($\rho = (10 - 100) \cdot 10^{-8}$ Ом·м) і високої температурної стабільності. Поведінка всіх силіцидів подібно до металів: питомий опір зростає з підвищенням температури.

Більше половини періодичної таблиці реагує з кремнієм з освітою одного або більш за силіциди. З них особливий інтерес

представляють силіциди тугоплавких металів (наприклад, WSi_2 , $TiSi_2$, $MoSi_2$), а також силіциди групи заліза (наприклад, $FeSi_2$, $NiSi_2$) і платинової групи (наприклад, $PdSi_2$).

Застосовуються силіциди для виготовлення діодів Шотткі, невикористовуючих контактів до мілкозалягаючих активних областей НВІС, створення мілкозалягаючих *p-n-переходів* за рахунок відтиснення легуючої домішки в кремній силіцидною фазою, низькоомних високотемпературних міжелементних тонкоплівкових з'єднань, електродів до затворів МОН транзисторів, тривалого зберігання інформації (наприклад, за рахунок відмінності коефіцієнтів віддзеркалення паладію 81% і силіциду паладію – 28%).

3. Для виготовлення елементу резистора у формі **об'ємних тіл** різної конфігурації широко використовуються прийоми технології керамічних матеріалів. Готові резистори з електричними висновками поміщають в корпуси різних конструкцій і захищають ізолюючими компаундами.

4. **Фольгові резистивні матеріали** застосовуються для виготовлення прецизійних резисторів з низьким $TK\rho (\pm (5-20) 10^{-6} K^{-1})$.

3.2.4.2. Матеріали для термопар

Матеріалами для термопар служать копель, алюмель, хромель, платиновородій, платина, константан, мідь і деякі напівпровідникові матеріали, що володіють значними коефіцієнтами термо-ерс.

Термопара – термочувствительный елемент в пристроях для вимірювання температури, дія яких заснована на ефекті Зеебека. Складається з двох послідовно сполучених різнорідних металевих або напівпровідникових матеріалів, спаї яких знаходяться при різних

температурах (один з них термостатований, інший – поміщений в контрольований об'єм).

Термопари широко застосовують для вимірювання температури різних об'єктів, а також в автоматизованих системах управління і контролю. Вимірювання температур за допомогою термопар набуло широкого поширення із-за надійної конструкції датчика, можливості працювати в широкому діапазоні температур і дешевизни. Широкому застосуванню термопари зобов'язані в першу чергу своїй простоті, зручності монтажу, можливості вимірювання локальної температури. Вони набагато лінійніші, ніж багато інших датчиків, а їх нелінійність на сьогоднішній день добре вивчена і описана в спеціальній літературі. До достоїнств термопар відносяться також мала інерційність, можливість вимірювання малих різниць температур. Термопари незамінні при вимірюванні високих температур (аж до 2200 °С і декілька вище) в агресивних середовищах. Термопари можуть забезпечувати високу точність вимірювання температури на рівні $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Вони виробляють на виході термо-ерс в діапазоні від мікр вольт до мілівольт, проте вимагають стабільного посилення для подальшої обробки.

Під термоелектричним ефектом розуміється генерування термоелектрорушійної сили (термо-ерс), що виникає із-за різниці температур між двома з'єднаннями різних металів і сплавів.

Таким чином, термопара може утворювати пристрій (або його частина), що використовує термоелектричний ефект для вимірювання температури. У поєднанні з приладом електровимірювання термопара утворює термоелектричний термометр. Вимірювальний прилад або електронну вимірювальну систему підключають або до кінців термоелектродів (рис.3.28,а), або в розрив одного з них (рис.3.28,б).

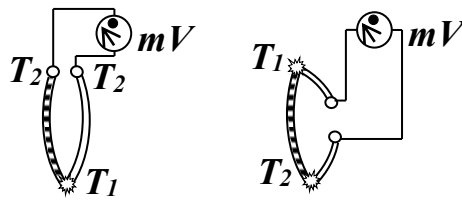


Рис. 3.28. Підключення термопар до вимірювального приладу

У місцях підключення провідників термопар до вимірювальної системи виникають додаткові термо-ерс. В результаті їх дії на вхід вимірювальної системи фактично поступає сума сигналів від робочої термопар і від «термопар», що виникли в місцях підключення.

Термо-ерс металевих термопар поміщена в межах до декількох милливольт, напівпровідникових, – досягає до декількох сотень *мВ*. Проте вони менш стабільні. По значеннях граничних температур при тривалій роботі термопар розподілені таким чином: 1) вольфрам – рений – до 2500 °С; 1) платина-платинородій – до 1600 °С; хромель– алюмель – до 1000 °С; хромель– копель, залізо– константан – до 600 °С; мідь – копель, медь- константан – до 350 °С, мідь -золото і мідь - хромель – до 0 °С.

3.2.4.3. Нагрівостійкі провідникові сплави

До нагрівостійких (жароміцних) провідникових сплавів відносять сплави на основі заліза (знижує нагрівостійкість), нікелю, хрому (додає сплавам високу тугоплавку) і алюмінію. Висока нагрівостійкість цих сплавів пояснюється введенням в їх склад достатньо великих кількостей металів, створюючих при нагріві суцільну оксидну плівку, що виключає доступ кисню до сплаву.

Основою жаростійких оксидних плівок є оксид хрому Cr_2O_3 і закис нікелю NiO, які не випаровуються з поверхні сплаву при високих температурах. Сплави системи нікель-хром називають *ніхромами*, а при підвищеному вмісті заліза – *фероніхромами*. Сплави залізо-хром-алюміній називають залежно від переважання металу *фехралями* або *хромалями*. Всі вони – тверді розчини металів з неупорядкованою структурою, що володіють великим питомим опором і малим значенням ТКР.

Властивості жароміцних нікелевих сплавів визначаються термічною стабільністю структури, розмірами, формою і кількістю зміцнюючої фази, міцністними характеристиками твердого розчину, оптимальним співвідношенням параметрів фаз кристалічних решіток, розподілом фази карбіду і іншими чинниками. Зазвичай жароміцні сплави зміцнюються шляхом цілеспрямованого багатокomпонентного легування. Суть багатокomпонентного легування полягає в забезпеченні жароміцності шляхом вдосконалення гетерофазної будови, що включає контрольоване виділення частинок зміцнюючої фази, забезпечення її термічної стабільності, цілеспрямовану зміну морфології, параметрів кристалічних решіток різних фаз, їх впливу на структуру дислокацій сплавів, а також на протікання дифузійних процесів.

Областями застосування жаростійких сплавів і виробів з них є дротяні резистори (у мікросхемах – це плівкові резистори) і нагрівальні елементи. У ІС з них виготовляють тонкоплівкові резистори.

Нагрівальні елементи, отримані з хромонікелевих сплавів, на повітрі покриваються міцними оксидними плівками, причому

температурний коефіцієнт подовження плівки і сплаву приблизно рівні. Цим пояснюється висока нагрівостійкість хромонікелевих сплавів на повітрі.

3.2.5. СПЛАВИ, ЩО ІМІТУЮТЬ ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ

- **алюмінієва бронза або ауфір, аурал, ауфор** – сплав золотисто-жовтого кольору, що складається з 90 частин міді, 10 частин алюмінію. Щоб зберегти рівномірний сплав, необхідні повторне переплавлення і засипка тигля товстим шаром порошку деревного вугілля. Сплав має красиве золотисто-жовте забарвлення, протистоїть повітрю і воді, піддається поліровці. З алюмінієвої бронзи прокатуються листи, витягується дріт. При розжарюванні до вишнево-червоного кольору сплав піддається куванню. З 1-5% змістом алюмінію можна добре паяти м'яким припоєм. При вищому вмісті алюмінію вживають припій з 20 частин олова і 15 - кадмію;
- **батбронза або bathbronze** - сплав 1 частини бронзи з 6 частинами олова, придатний для позолоти і використовуваний, як правило, для литва художньо-промислових виробів;
- **батметалл або bathmetall** - сплав, легований цинком, використовується в Англії для виробництва столового посуду; ·
- **бельгіка або belgica** - сплав “під платину” з 74,5 частин заліза, 16,6 – хрому і 8,9 – нікелю;·
- **вермей або vermeil** - французьке найменування позолоченого на вогні срібла; **гамельтонметалл або hamiltonmetell** – сплав,

що складається з 66,7 частин міді і 33,3 частин цинку; має золотисто-жовтий колір;

- **голдін (goldin)** – сплав міді і алюмінію, використовуваний в Германії для виготовлення дешевих ювелірних виробів;
- **дюраметал (durametall)** – в Германії сплав міді, цинку і алюмінію золотисто-бронзового кольору;
- **золото musiv** – пластини сульфідного олова із золотим блиском, які застосовуються для золочення; не роз'їдаються сіркою і сірководнем і не чорніють;
- **мангеймське золото**– сплав з 83,6 частин міді, 9,4 – цинку і 7– олово, забарвлений під золото; виготовлені з цього сплаву вироби до того ж зазвичай ще і позолочені;
- **нове золото** – сплав міді, цинку і олова. Золотистий сплав для виробки дрібних виробів (брошок, ланцюжків тощо) складається з 85 частин міді, 13 – цинку і 2 – олово;
- **Нюрнбергське золото** – сплав, що містить в собі 90 % міді, 2 % золото і 7 % алюмінію, по забарвленню абсолютно схожий на чисте золото;
- **мозаїчне золото**– сплав з 66 частин міді і 34 – цинку з відтінком самородного золота;
- **орайде, oreide, або “французьке золото”** – сплав золотого кольору з 80 % міді, 15 % цинку і 5 %олово (або 86,13 % мідь, 13 цинку%);
- **пінчбек, pinchbeek, або англійське золото** - сплав міді і цинку (з 83-93 % міді), створений лондонським годинникарем Христофором Пінчбеком; застосовується для виготовлення загальнодоступних прикрас, біжутерії, окладів;

- **симілор** – сплав, схожий по окрасу на золото, частіше позолочений, і складається, як правило, з 83,7 % міді, 9,3 % цинку і 7 % олово;
- **сплав алюмінію по Круппу** – складається з 87 % алюмінію, 8 % мідь і 5 % олово; вміст міді можна змінити від 7-8,5 %, а вміст олова від 4,5 - 5,5 %. Така лігатура легко піддається відливанню; відлиті частини абсолютно рівномірні і мають порівняно велику твердість. Сплав легко піддається обробці, і готові речі мають красивий, блискучий вигляд;
- **сусальне золото** – матеріал, використовуваний для виготовлення театральних прикрас і канителі (тонкі листи латуні);
- **томпак** – сплав міді і цинку різних складів (частіше 90 % мідь і 10 % цинку) з красивим золотим кольором; вміст міді робить його стійким до корозії.

3.2.6. ДОРОГОЦІННІ І БЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ

Дорогоцінні і благородні метали це: золото, срібло, платина, паладій, родій, іридій, рутеній і осмій. Дорогоцінними їх називають за високу вартість, а благородними - за корозійну стійкість в багатьох агресивних середовищах, а також до дії різних кислот, лугів і інших. У ювелірних виробках використовують, в основному, золото і срібло, рідше платину. Ці метали володіють дуже важливими технологічними якостями, що дозволяють робити з них складні формою ювелірні вироби: м'якістю, тягучою, пластичністю і хорошою здатністю сплавлятися і спаюватися з іншими металами.

Золото (*Au*) – жовтий метал з високою електропровідністю ($\rho = 2,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), хімічно не активний. Чисте золото – єдиний метал, який в чистому вигляді має красивий яскраво-жовтий колір. Воно має хороший блиск, який при поліровці посилюється. Метал цей м'який, пластичний, ковкий і тягучий. Золото – м'який метал чисто жовтого кольору. Червонуватий відтінок деяким виробам із золота, наприклад, монетам, додають домішки інших металів, зокрема мідь. У тонких плівках золото просвічує зеленим. Золото володіє виключно високою теплопровідністю і низьким опором. Золото – мабуть, перший метал, з яким познайомилося людство.

Золото володіє настільки високою пластичністю, що з нього можна отримувати фольгу товщиною 0,08 мкм і менш. Це приблизно в 250 разів тонше за людський волос. З 1г золота можна витягнути проволочку завдовжки 3,5км.

Золото – самий інертний метал, що стоїть в ряді напруг правіше за всі інші метали, за нормальних умов воно не реагує з більшістю кислот і не утворює оксидів, завдяки чому було віднесено до благородних металів на відміну від металів звичайних, таких, що легко руйнуються під дією навколишнього середовища. Потім була відкрита здатність царської горілки розчиняти золото, що поколивало упевненість в його інертності.

В електронній техніці золото використовують як контактний матеріал для корозійностійких покриттів, як матеріал для слабкострумівих комутованих контактів, а також для вакуумного напилення провідників інтегральних схем, нейтральних оптичних фільтрів, у виробництві електродів напівпровідникових фоторезисторів і фотоелементів.

По своїй хімічній стійкості і механічній міцності золото поступається більшості платиноїдів, але незамінно, як матеріал для електричних контактів. Тому в мікроелектроніці золоті провідники і гальванічні покриття золотом контактних поверхонь, роз'ємів, друкарських плат використовуються дуже широко.

Золото використовується як мішень в ядерних дослідженнях, як покриття дзеркал, що працюють в дальньому інфрачервоному діапазоні, як спеціальна оболонка в нейтронній бомбі.

Золоті припої дуже добре змочують різні металеві поверхні і застосовуються при паянні металів. Тонкі прокладки, виготовлені з м'яких сплавів золота, використовуються в техніці надвисокого вакууму.

Золочення металів (в давнину – виключно амальгамовий метод, в даний час - переважно гальванічне) широко використовується як метод захисту від корозії. Хоча таке покриття неблагородних металів має істотні недоліки (м'якість покриття, високий потенціал при точковій корозії), воно поширене також через те, що готовий виріб набуває дуже дорогого, "золотого" вигляду.

Платина (*Pt*) – сріблясто-білий благородний метал з високою пластичністю, дуже тягучий, достатньо ковкий, твердіший за золото і срібло, добре обробляється тиском, прокатується в якнайтонші листи (до 0,00025мм завтовшки). Вона практично не з'єднується з киснем і вельми стійка до дії самих різних хімічних речовин. Це один з найбільш стійких в хімічному відношенні металів. Тільки гаряча «царська горілка» розчиняє її. Із-за високої хімічної стійкості, високої температури плавлення, платину використовують в хімічному виробництві, у виробництві радіодеталей і спецтехніці. Платину також застосовують у складі каталізаторів для нафтопереробної

промисловості, установках для допалювання палива, плазмотронах, у складі елементів термоопорів і в термопарах. Температури плавлення і кипіння відповідно – 1769 °С і 3800 °С, питомий електроопір – $\rho = 9,8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Платина – один з найважчих (питома густина 21,5 г/см³; атомна густина $6.62 \cdot 10^{22}$ ат/см³) і найрідкісніших металів: середній вміст в земній корі $5 \cdot 10^{-7}$ % по масі.

Назва платині була дана іспанськими конкістадорами які в середині XVI століття вперше познайомилися в Південній Америці (на території сучасної Колумбії) з новим металом, зовні схожим на срібло (по-іспанські - *plata*). Слово *Platina* буквально означає «маленьке срібло», «срібришко». Пояснюється така зневажлива назва винятковою тугоплавкістю платини, яка не піддавалася переплавленню, довгий час не знаходила застосування і цінувалася удвічі нижче, ніж срібло.

Найкрупнішим існуючим на сьогодні платиновим самородком є «Уральський гігант» вагою 7 кг 860,5 г. Зберігається в Алмазному фонді Московського Кремля.

Застосовується Pt для виготовлення термопар, низькоомних змінних резисторів, термометрів опору, терморезисторів, для виготовлення слабкострумівих контактів, контактних майданчиків, електродів, чутливих елементів на керамічних деталях різного призначення, а також для створення вакуумнощільних спаїв з деякими сортами стекол.

- Платина застосовується як каталізатор (найчастіше в сплаві з родієм, а також у вигляді платинової черні – тонкого порошку платини, що отримується відновленням її сполук).

- Платина застосовується в ювелірній і зуболікарській справі, а так само в медицині.
- Виготовлення стійкого хімічно і до нагрівання лабораторного посуду.
- Виготовлення мініатюрних магнітів величезної сили (сплав платина-кобальт, ПЛК-78).
- Спеціальні дзеркала для лазерної техніки.
- Надзвичайно довговічні і стабільні електроконтакти і сплави для радіотехніки (ПЛІ-10, ПЛІ-20, ПЛІ-30 (платина-іридій)).
- Гальванічні покриття.
- Перегонні реторти для виробництва плавикової кислоти.
- Електроди для отримання перхлоратів, перборатів, перкарбонатів, пероксодвусірної кислоти (фактично на платині тримається все світове виробництво перекису водню: електроліз сірчаної кислоти – пероксодвусірна кислота – гідроліз – відгонка перекису водню).
- Нерозчинні аноди в гальванотехніці.
- Анодні штанги для захисту від корозії корпусів підводних човнів.
- Нагрівальні елементи пічей опору.

Паладій (Pd) – метал сріблясто-білого кольору, м'який і ковкий, легко прокатується у фольгу і протягується в тонкий дріт. Електропровідність паладію достатньо висока ($\rho = 9,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Окислюється на повітрі при нагріванні до 860 °С, при цьому утворюється синюватий окисел паладію. Паладій легко розчиняється в кислотах. У сплавах із золотом, служить як легуючий метал для підвищення міцності срібла, золота і платини. Особливими властивостями паладію є - велике поглинання водню і хороші каталітичні властивості. Окрім ювелірної промисловості паладій

використовують в електронній і електротехнічній промисловості у виробництві радіодеталей, каталізаторів в нафтохімічній промисловості і автомобілях. Паладій пластичний; мікродобавки нікелю, кобальта, родію або рутенію покращують механічні властивості *Pd*.

По багатьох властивостях він близький до платини, але завдяки своїй дешевизні витісняє останню з багатьох її технічних застосувань. Крім того, паладій використовується в електровакуумній техніці як хороший поглинач водню.

Паладій часто застосовується як каталізатор, в основному в процесі гідрогенізації жирів і крекінгу нафти.

Хлорид паладію використовується як каталізатор і для виявлення мікродоз чадного газу в повітрі або в газових сумішах.

Оскільки водень дуже добре дифундує через паладій, то паладій застосовують для глибокого очищення водню. Також, паладій здатний виключно ефективно оборотно акумулювати водень. Для економії дорогого паладію при виробництві мембран для очищення водню і розділенні ізотопів водню, розроблені сплави його з іншими металами (найбільш ефективний і економічний сплав паладію з ітрієм)

Паладій і сплави паладію використовується в електроніці для створення стійких електричних контактів — для покриттів, стійких до дії сульфідів (перевага перед сріблом). Зокрема, паладій постійно витрачається для виробництва реохордів прецизійних опорів високої точності (військова і аерокосмічна техніка), у тому числі, у вигляді сплаву з вольфрамом (наприклад ПДВ-20М). В таблиці 3.5 наведені фізичні властивості деяких ювелірних сплавів паладію.

Таблиця 3.5.

Склад і фізичні властивості ювелірних сплавів паладію								
Марка	Про-ба	Склад, частка %				Густина , г/(см ³)	Інтервал Т _{пл} , °С	Технологічні властивості
		Pd	Ag	Ni	Cu			
ПдСрН 500-450	500	50,0- 50,5	44.5- 45.5	ост.	-	11,16	1200-1210	Всі види холодної обробки тиском та різанням
ПдСрН 850-130	850	85,0- 85,5	12,5- 13,5	ост.	-	11,83	1420-1500	
ПдМ 850			-	-	ост.	11,54	1360-1415	

Родій – голубувато-білий метал, колір нагадує неокислений алюміній. Родій - твердий і крихкий, має високу відбивну здатність. Може оброблятися тиском. При нагріванні покривається чорною окисною плівкою. Родій стійкий до дії кисню, сірки, фосфору, хлора, фтору. Використовується для покриття виробів із золота, білого золота (сплаву золота з платиною), срібла і мельхіору.

3.2.7. ТУГОПЛАВКІ МЕТАЛИ

Тугоплавкі метали (*Nb, Mo, Cr, Ta, Ti, W*) - це метали з температурою плавлення більше 1700°C. Характерно те, що ці метали, як правило, хімічно стійкі при низьких температурах, але при підвищених температурах активно взаємодіють з атмосферою. Всі тугоплавкі метали володіють низькою жароміцністю. Тому при температурі вище 400-600 °С їх потрібно захищати від окислення. Вироби з них експлуатуються у вакуумі або в інертному середовищі. Не дивлячись на високу вартість і дефіцитність – це основні

провідникові матеріали електровакуумного виробництва. Всі світло-сірого кольору.

Вольфрам (*W*) – хімічний елемент з атомним номером 74 в періодичній системі; позначається символом *W* (лат. *Wolframium*), твердий сірий перехідний метал. *Вольфрам* - світло-сірий метал. Володіє найбільш високою температурою плавлення (3420 °C) і дуже великою густиною (19,3 Г/см³, найбільша густина в іридію - 22,4 Г/см³), порівняно низькою електропровідністю ($\rho = 55 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Він порівняно дорогий і важко обробляється. Характерна особливість вольфраму - висока міцність окремо взятих кристалів і низька міжкристалітна (висока крихкість).

Головне застосування – як основа тугоплавких матеріалів в металургії. Украй тугоплавкий, за стандартних умов хімічно стійкий. Назва *Wolframium* перейшла на елемент з мінералу вольфраміт, відомого ще в XVI в. под назвою «вовча піна» – «*Sputa lupi*» на латині або «*Wolf Rahm*» німецькою. Назва була зв'язана з тим, що вольфрам, супроводжуючи олов'яні руди, заважав виплавці олова, переводячи його в піну шлаків («пожирає олово як вовк вівцю»).

Природний вольфрам складається з п'яти ізотопів (¹⁸⁰W, ¹⁸²W, ¹⁸³W, ¹⁸⁴W і ¹⁸⁶W). Штучно створені і ідентифіковані ще 27 радіонуклідів. У 2003 році відкрита надзвичайно слабка радіоактивність природного вольфраму (приблизно два розпади на грам елементу в рік), обумовлена β -активністю ¹⁸⁰W, що має період піврозпаду $1,8 \cdot 10^{18}$ років. Ціни на металевий вольфрам в штабиках чистотою 99% в 2006 році склали в середньому 45– 50 доларів США за кілограм.

Вольфрам – один з найважливіших матеріалів вакуумної техніки. Він має найбільш низький температурний коефіцієнт подовження серед всіх чистих металів, що використовуються у вакуумній техніці. Ця властивість знайшла застосування при виготовленні термічно узгоджених спаїв вольфраму з тугоплавкими стеклами. Тугоплавкість і пластичність робить *W* незамінним при виготовленні ниток розжарення освітлювальних ламп і катодів електровакуумних, генераторних ламп і рентгенівських трубок, кінескопів і інших вакуумних трубок, високотемпературних термопар. Застосовується також для виготовлення розривних контактів реле, пускачів, переривників, що розривається при великих значеннях потужності. У мікроелектроніці вольфрам застосовується для виготовлення випарників для нанесення у вакуумі тонких плівок різних матеріалів.

Завдяки високій густині вольфрам використовується для противаг, бронебійних сердечників підкаліберних і стрілковидних опірених снарядів артилерійських установок, сердечників бронебійних куль і надшвидкісних роторів гіроскопів для стабілізації польоту балістичних ракет (до 180 тис. об/хв).

Вольфрам використовують як електроди для аргано-дугової зварки.

Молібден – хімічний елемент з атомним номером 42 у Періодичній системі Менделєєва. Позначається символом Мо (лат. *Molybdenum*), ковкий сріблясто-білого кольору. Головні застосування знаходять у металургії та вакуумній техніці.

Молібден близький по властивостях до вольфраму, але майже в 2 рази легший останнього (питомий електричний опір $\rho = 5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м).

Молібден – метал з кубічною об'ємноцентрованою граткою, постійна гратки $a=0,314$ нм. Механічні властивості, як і у більшості металів, визначаються чистотою металу і попередньою механічною і термічною обробкою (чим чистіше метал, тим він м'якший). Володіє украй низьким коефіцієнтом теплового розширення. При кімнатній температурі на повітрі Мо стійкий. Починає окислюватися при 400 °С. Вище 600 °С швидко окислюється до триоксиду молібдену MoO_3 .

Молібден використовується для легування сталей як компонент жароміцних і корозійностійких сплавів. Молібдєновий дріт (стрічка) служить для виготовлення високотемпературних пічєй, ввєдів електричного струму в лампочках. Сполуки молібдену – сульфїди, оксиди, молібдати – є каталїзаторами хїмїчних реакцій, пїгментами фарбників, компонентами глазурї. Гексафторїд молібдену застосовується при нанесеннї металєвого Mo на рїзнї матерїали, MoSi_2 використовується як тверде високотемпературне мастило. Мо входить до складу мїкрєдобрив. Радїоактивнї їзотопи ^{93}Mo ($T_{1/2} \sim 6,95$ рокїв) і ^{99}Mo ($T_{1/2} \sim 66$ рокїв) – їзотопнї їндикатори.

У 2005 р. свїтовї постачання молібдену (у перерахунку на чистий молібден) склали, за даними «Sojitz Alloy Division», 172,2 тис. тонн (у 2003 – 144,2 тис. тонн). Чистий монокристалїчний молібден використовується для виробництвa дзеркал для потужних газодинамїчних лазерїв. Телурид молібдену є дуже хорошим термоелектричним матерїалом для виробництвa термоелектрогенераторїв (термо-ерс 780 мкВ/К). Трїохокис молібдену (молібдєновий ангїдрид) широко застосовується як позитивний електрод в лїтїєвих джерелах струму.

Широко застосовується у вакуумній техніці при нижчих температурах, ніж вольфрам. Висока міцність і твердість у поєднанні з хорошою пластичністю робить молибден незамінним для виготовлення деталей складної конфігурації, що працюють у вакуумі при високих температурах (наприклад, сітки електронних ламп). У багатьох застосуваннях молибден замінює вольфрам (вакуумна техніка, розривні контакти).

Тантал (Ta) – застосовується в електровакуумній техніці при менших температурах, ніж вольфрам ($\rho = 12,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м).

Елемент названий по імені героя древньогрецької міфології Тантала із-за труднощів його отримання в чистому вигляді. Володіє високою температурою плавлення ($3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) колір в чистому вигляді сіро-стальний, густина $16,6\text{ Г/см}^3$, не дивлячись на твердість пластичний, як золото. За нормальних умов тантал малоактивний, на повітрі окислюється лише при температурі понад $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, покриваючись захисною плівкою Ta_2O_5 .

Порівняно дорогий матеріал. Завдяки високій пластичності тантал прокатується в тонку фольгу (завтовшки декілька мікрон), що використовується в електролітичних конденсаторах. Зважаючи на високу вартість тантал використовується для виготовлення відповідальних виробів складної форми, що працюють у вакуумі в напружених теплових режимах. Крім того, використовується його властивість поглинати залишкові гази в електровакуумному приладі. Тантал широко застосовується у виробництві плівкових резисторів, різних нагрівачів, випарників і жароміцних тиглів.

Спочатку тантал використовувався для виготовлення дротів для ламп розжарювання. Сьогодні з танталу і його сплавів виготовляють:

- жароміцні і корозійностійкі сплави;
- корозійностійку апаратуру для хімічної промисловості; філь'єри, лабораторний посуд і тиглі для отримання, плавки, і литва рідкоземельних елементів, а так само іттрію і скандію;
- теплообмінники для ядерно-енергетичних систем (тантал найбільш зі всіх металів стійкий в перегрітих розплавах і парах цезію-133);
- у хірургії листи, фольгу і дріт з танталу використовують для того, що скріпляти тканини, нерви, накладати шви, виготовляти протези, замінюючи пошкоджені частини кісток (зважаючи на біологічну сумісність);
- карбід танталу (температура плавлення 3880 °C) застосовується у виробництві твердих сплавів (суміші карбідів вольфрама и тантала – марки с індексом ТТ, для дуже тяжких умов металевообробки та ударно поворотного буріння твердих матеріалів (каменів, композитів);
- у виробництві боєприпасів тантал застосовується для виготовлення металевого облицьовування перспективних кумулятивних зарядів, поліпшуючих бронепробійність;
- тантал і ніобій використовують для виробництва електrolітичних конденсаторів високої питомої місткості (але тантал дозволяє виробляти якісніші конденсатори);
- тантал використовується останніми роками як ювелірний метал, у зв'язку з його здатністю утворювати на поверхні міцні плівки оксиду будь-якого кольору;
- тантал-182 використовується в ядерно-фізичних лабораторіях.

Ядерний ізомер тантал-180m2, що накопичується в конструкційних матеріалах атомних реакторів, може разом з гафнієм-178m2 служити

джерелом гамма-променів і енергії при розробці зброї і спеціальних транспортних засобів.

Берілід танталу, що надзвичайно твердий і стійкий до окислення на повітрі до 1650°C, застосовується в авіакосмічній техніці.

П'ятиокись танталу використовується в атомній техніці для варки такогo скла, що поглинає гамма-випромінювання. Один з найширше вживаних складів такого скла (кремнію двоокис – 2 %, монооксид свинцю (глет) – 82 %, оксид бору – 14 %, п'ятиокись танталу – 2 %).

Ніобій (*Nb*), $\rho = 13,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, був відкритий в 1801 р. англійським ученим Ч. Хатчетом в мінералі (колумбіті), знайденому в басейні р. Колумбії, і тому отримав назву «колумбій».

У 1844 р. німецький хімік Генріх Розе перейменував його в «ніобій» на честь дочки Тантала Ніоби чим підкреслив схожість між ніобієм і танталом. Проте в деяких країнах (США, Англії) довго зберігалася первинна назва елемента – колумбій, і лише в 1950 р. рішенням Міжнародного союзу чистої і прикладної хімії елемента остаточно було привласнено назву ніобій.

Ніобій – срібисто-сірий метал з кубічною об'ємноцентрованою кристалічною решіткою, $a = 0,3294$ нм. Хімічно ніобій досить стійкий. При прожаренні на повітрі окислюється до Nb_2O_5 . Для цього оксида описано близько 10 кристалічних поліморфних модифікацій. При звичайному тиску стабільна β -форма Nb_2O_5 .

Застосування і виробництво ніобію швидко зростають, що обумовлене поєднанням таких його властивостей, як тугоплавкість, малий перетин захоплення теплових нейтронів, здатність утворювати жароміцні, надпровідні і інші сплави, корозійна стійкість, геттерні властивості, низька робота виходу електронів, хороша оброблюваність

тиском на холоді і висока зваріємість. Основні області застосування ніобію: ракетобудування, авіаційна і космічна техніка, радіотехніка, електроніка, хімічне апаратобудування, атомна енергетика.

З чистого ніобію або його сплавів виготовляють деталі літальних апаратів; оболонки для уранових і плутонієвих тепловиділяючих елементів; контейнери і труби для рідких металів; деталі електричних конденсаторів; «гарячу» арматуру електронних (для радарних установок) і потужних генераторних ламп (аноди катоди, сітки тощо); корозійностійку апаратуру в хімічній промисловості. Ніобієм легують інші кольорові метали, зокрема уран. Ніобій застосовують в кріотронах – надпровідних елементах обчислювальних машин.

Станід Nb_3Sn і сплави ніобію з титаном і цирконієм застосовуються для виготовлення надпровідних соленоїдов.

Ніобій і сплави з танталом у багатьох випадках замінюють тантал, що дає великий економічний ефект (ніобій дешевший і майже удвічі легший, ніж тантал).

Титан, Ti – сріблясто-білий метал. Застосовується в електровакуумній техніці як конструкційний матеріал, газопоглинач або геттер (сорбційні та іонно-сорбційні насоси). На повітрі стійкий до температур 550 °С, активно поглинає H_2 , N_2 , O_2 , реагує з соляною і концентрованою H_2SO_4 , пасивується розбавленою HNO_3 . Володіє порівняно низькою електропровідністю ($\rho = 55 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Азот, вуглець, кисень і водень збільшують твердість і міцність титану, але знижують пластичність, погіршують зваріємість і знижують опір корозії. Особливо шкідливий водень, який робить титан дуже крихким, із-за виділення гідридів. Титан добре обробляється тиском,

зварюється дуговою зваркою в атмосфері захисних газів і контактною зваркою, але погано обробляється різанням.

Хром (*Cr*) - блакитно-білий метал с кубічною об'ємно-центрованою граткою, $a = 0,28845$ нм, який дуже повільно окисляється на повітрі ($\rho = 19 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Назву елемент отримав із-за різного кольору окраски своїх сполук (від грецького слова колір). При температурі 39°C (точка Нееля) перепадає із парамагнітного стану в антиферомагнітний.

Стійкий на повітрі. При 300°C згорає з утворенням зеленого оксиду хрому(III) Cr_2O_3 , що володіє амфотерними властивостями.

Хром – важливий компонент в багатьох легированих сталях (зокрема нержавіючих), а також і у ряді інших сплавів. Використовується як зносостійкі і красиві гальванічні покриття (хромування). Хром застосовується для виробництва сплавів: хром-30 і хром-90, незамінних для виробництва сопел могутніх плазмотронів і в авіакосмічній промисловості.

Завдяки високій адгезії до стекол, сіталів і кераміки хром застосовується в тонкоплівковій мікроелектроніці як адгезійний підшар. На підшар хрому наносять метали з великою електропровідністю, але такі, що не володіють хорошою адгезією до діелектричних підкладок. Крім того, хром широко використовується для отримання тонкоплівкових резисторів.

3.3. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Визначення та основні властивості напівпровідників.
2. Дефекти та домішки. Донори та акцептори, електрони та дірки.
Вироджений напівпровідник.
3. Контакт метал-напівпровідник.
4. Омічний контакт та р-n-перехід.
5. Вольт-амперна характеристика р-n-переходу.
6. Гомо- та гетероперехід, гетероструктури.
7. Кінетичні явища в напівпровідниках.
8. Густина електричного струму. Рухливість електронів.
9. Електро- та теплопровідність напівпровідників. Термоелектричні явища.
10. Тензорезистивний ефект.
11. Застосування термоелектричних явищ в сенсорній техніці.
12. Гальваномагнітні явища.
13. Ефект Холла та його застосування в техніці.
14. Магніторезистивний ефект.
15. Оптичні та фотоелектричні явища в напівпровідниках, їх застосування в оптоелектроніці.
16. Фотопровідність. Фотоефект.
17. Кінетика релаксації фотопровідності.
18. Оптоелектронні прилади.
19. Теорія фотодіоду.
20. Сонячні елементи.
21. Світлодіоди та лазери.

22. Основні властивості та параметри промислових напівпровідникових матеріалів електроніки: германію, кремнію та арсеніду галію.
23. Застосування германію, кремнію та арсеніду галію в електроніці.
24. Історія розвитку промислового виробництва напівпровідникових матеріалів в Україні.
25. Сучасні тенденції в напівпровідниковому матеріалознавстві.
26. Загальна характеристика провідників. Їх основні електрофізичні параметри.
27. Розповсюдження електромагнітної енергії в провідниковому середовищі. Скін-ефект.
28. Опір провідників при підвищених частотах.
29. Провідність тонких металевих плівок. Надпровідність.
30. Матеріали високої провідності та сплави на їх основі. Застосування матеріалів високої провідності в електроніці.
31. Сплави високого опору, їх властивості та галузі застосувань.
32. Сплави для термопар.
33. Сплави для нагрівальних елементів, їх властивості та галузі застосувань.
34. Застосування в електронній техніці благородних (золото, платина, паладій) та тугоплавких (вольфрам, тантал, молібден та ін.) металів.

МОДУЛЬ 4. НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОПРИСТРОЇ

4.1. НАНОМАТЕРІАЛИ

Нанoeлектроніка – це галузь електронної техніки, що займається вивченням електронні процеси і явища у матеріалах і приладових структурах нанометрових розмірів, а також розробкою технологій та конструкцій елементів і пристроїв на їхній основі.

Характеристики наноматеріалів і нанопристроїв витікають з властивостей наноструктур і способів їх отримання. При цьому у таких матеріалах і пристроях розмір хоча б в одному із напрямків лежить у межах від 1 до 100 нм. Тут ми перерахуємо деякі наноматеріали та приведемо докладніші їх характеристики.

Конструкційні наноматеріали на основі металів, що володіють підвищеною твердістю, підвищеною міцністю на розтягування або підвищеною пластичністю із застосуванням в машинобудуванні, літакобудуванні, космічних апаратах.

Конструкційні наноматеріали на основі кераміки і полімерних матеріалів для використання в автомобілебудуванні, житловому будівництві, протезуванні. Наноматеріали з можливістю змінювати розмір нанокластерів в процесі функціонування із зміною міцності, реакційної здатності, температури плавлення тощо (**інтелектуальні наноматеріали**).

Як наноматеріали, що набувають нових властивостей, приведемо пористий кремній і фотонні нанокристали.

Пористий (поруватий) кремній проявляє нові оптичні властивості, пов'язані з квантовим обмеженням. Він представляє собою матеріал, що складається із зігнутих кремнієвих ниток

нанометрового діаметру або неструктурований матеріал, що включає нанопори. Для кристалічного кремнію випромінювальні переходи між валентною зоною і зоною провідності формально заборонені за умовами симетрії. Переходи проте відбуваються, але тільки за участю фононів, і тому швидкість випромінювальних переходів дуже мала. Це є причиною того, що кремній не використовується для генерації оптичного випромінювання. У пористому кремнії спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція, що спочатку зв'язувалося з можливим порушенням правил відбору в наносистемі, яка не задовольняє трансляційній симетрії. Квантові обмеження дійсно грають основну роль в появі фотолюмінесценції шляхом зміни співвідношення інтенсивності випромінювальних і безвипромінювальних переходів. Інтенсивність випромінювальних переходів дещо зростає, але, головним чином, зменшується інтенсивність безвипромінювальних переходів, зокрема, різко убиває вірогідність трьохчастинкових оже-процесів, пов'язаних з випусканням електронів після поглинання світлового випромінювання в порівнянні з кристалічним кремнієм. Окрім застосувань в оптроніці, пористий кремній знаходить застосування в сенсорних пристроях для ідентифікації і виявлення малого вмісту різних хімічних компонент в газовій фазі. Це виявляється можливим завдяки зміні відбивної здатності або інтерференційних властивостей (за допомогою застосування порошкових зразків на відстані до 20м), а також шляхом зміни або гасіння фотолюмінесценції пористого кремнію. Пористий кремній почав активно застосовуватися як біологічно активний матеріалу, тоді як масивний кремній не володіє біологічною сумісністю. Його застосування відносяться до біопротезування з кістковою тканиною (гідроксоапатітом, фосфатом кальцію) і до збереження і розвитку

живих клітинних систем, наприклад, нейронів. Представляє інтерес можливе використання пористого кремнію для концентрованих вибухових процесів у порах, наприклад, після реакції модифікованої воднем поверхні з киснем. Виділення енергії дозволяє досліджувати компоненти, наприклад, електронних наночіпів в атомно-емісійному варіанті, створювати ініціатори для наноактиваторів або мікроелектромеханічних систем (МЕМС), локальні джерела енергії для електронних систем або створювати схеми саморуйнування комп'ютерних мереж з метою збереження секретності і державної безпеки.

Фотонні кристали утворюються з нанокластерів з розмірами, які порівняні з довжиною хвилі фотонів, наприклад, для видимого діапазону світла це сотні нанометрів. Завдяки цьому, для таких наноструктур спостерігаються дифракційні процеси і виконуються умови Брегга, що подібні до розсіяння рентгенівських променів на атомній кристалічній решітці. Це у свою чергу приводить до виникнення когерентних ефектів при розсіянні і поглинанні світла вельми чутливих до енергії фотонів і напряму їх розповсюдження. Так, фотонні кристали мають періодично змінний коефіцієнт віддзеркалення, що дозволяє змінювати оптичні властивості матеріалів. Одновимірні наноструктури використовуються як інтерференційні фільтри, проте великий інтерес представляють тривимірні нанокристали. Для таких наносистем було отримано існування щілин фотонних станів в енергетичному і дисперсійних спектрах подібно до заборонених зон в енергетичних і дисперсійних спектрах електронів в атомних кристалах. Це передбачає існування фотонної щілини з частотами, при яких фотон не може розповсюджуватися всередину кристала і відбувається його пружне

віддзеркалення від нанокрісталічного шару. Такі можливості дозволяють створювати наноматеріали з оптичними властивостями, що регулюються.

Було розраховано, що якщо фотонний кристал володіє достатньо високим коефіцієнтом віддзеркалення $> 2,85$, то така структура матиме фотонну щілину, що експериментально було виявлене для фотонного кристала, виготовленого з кремнію.

У цій області великий інтерес викликає створення фотонних кристалів, які здатні до інтенсивної генерації світла (наприклад, *GaAs*, *InAs* тощо), або створенню впорядкованих порожнин на основі алмазної структури, яка за розрахунками може мати ще більшу фотонну щілину і менше залежати від дефектів і разупорядкування структури.

Фуллерени, графени та вуглецеві нанотрубки

Фуллерени. До 1985 р вважалося, що вуглець може існувати у двох алотропних модифікаціях: 3D-структури (розміри об'єкту у всіх трьох напрямках необмежені - структура типу алмазу) та шаруватій 2D-структурі (розміри об'єкту обмежені в одному напрямку).

У 1985 р. Крото і Смолі і Керл відкрили фулерен - 0D-структуру (рух електронів обмежений в усіх трьох напрямках), що складається із 60 атомів вуглецю (Нобелівська премія з хімії за 1996 рік).

У молекулах фулеренів атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складена поверхня сфери або еліпсоїда. Самий симетричний і найбільш повно вивчений представник сімейства фулеренов – [60] фулерен (C_{60}), в якому

вуглецеві атоми утворюють усічений ікосаедр, що складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч, рис. 4.1.



Рис. 4.1. Молекула фулерену C_{60}

Оскільки кожен атом вуглецю фуллерена C_{60} належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику, то всі атоми в C_{60} еквівалентні, що підтверджується спектром ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ізотопу ^{13}C - він містить всього одну лінію. Проте не всі зв'язки $C-C$ мають однакову довжину. Зв'язок $C=C$, що є загальною стороною для двох шестикутників, складає $1.39 \text{ \AA}$, а зв'язок $C-C$, загальний для шести- і п'ятикутника, довше і рівна $1.44 \text{ \AA}$. Крім того, зв'язок першого типу подвійний, а другого - одинарний, що істотно для хімії фуллерена C_{60} .

Нелінійні оптичні властивості фуллеренів. Аналіз електронної структури фуллеренів показує наявність π -електронних систем, для яких є великі величини нелінійної сприйнятливості. Фуллерени дійсно володіють нелінійними оптичними властивостями. Проте із-за високої симетрії молекули C_{60} генерація другої гармоніки можлива тільки при

внесенні асиметрії до системи (наприклад, зовнішнім електричним полем). З практичної точки зору приваблива висока швидкодія (~250 пс), що визначає гасіння генерації другої гармоніки. Крім того фуллерени C_{60} здатні генерувати і третю гармоніку.

Іншою вірогідною областю використання фуллеренів і, в першу чергу, C_{60} є оптичні затвори. Експериментально показана можливість застосування цього матеріалу для довжини хвилі 532 нм. Малий час відгуку дає шанс використовувати фуллерени як обмежувачі лазерного випромінювання і модулятори добротності. Проте, з ряду причин фуллеренам важко конкурувати тут з традиційними матеріалами. Висока вартість, складнощі з диспергуванням фуллеренів в стеклах, здатність швидко окислюватися на повітрі, далеко не рекордні коефіцієнти нелінійної сприйнятливості, високий поріг обмеження оптичного випромінювання (не придатне для захисту око) створюють серйозні труднощі в боротьбі з конкуруючими матеріалами.

Фуллерен як матеріал для напівпровідникової техніки

Молекулярний кристал фуллерена є напівпровідником з шириною забороненої зони ~1.5 еВ і його властивості багато в чому аналогічні властивостям інших напівпровідників. Тому ряд досліджень були пов'язані з питаннями використання фуллеренів як нового матеріалу для традиційних додатків в електроніці: діод, транзистор, фотоелемент і т.п. Тут їх перевагою в порівнянні з традиційним кремнієм є малий час фотовідгуку (одиниці нс). Проте істотним недоліком виявився вплив кисню на провідність плівок фуллеренів і, отже, виникла необхідність в захисних покриттях. У цьому сенсі перспективніше використовувати молекулу фуллерена як

самостійний нанорозмірний пристрій і, зокрема, підсилювальний елемент.

Фуллерен як фоторезист

Під дією видимого ($>2\text{eV}$), ультрафіолетового і більш короткохвильового випромінювання фуллерени полімеризуються і у такому вигляді не розчиняються органічними розчинниками. Як ілюстрація застосування фуллеренового фоторезиста можна привести приклад отримання субмікронного дозволу ($\sim 20\text{ нм}$) при травленні кремнію електронним пучком з використанням маски з полімеризованої плівки C_{60} .

Надпровідні сполуки з C_{60}

Молекулярні кристали фуллеренів - напівпровідники, проте на початку 1991 р. було встановлено, що легування твердого C_{60} невеликою кількістю лужного металу приводить до утворення матеріалу з металевою провідністю, який при низьких температурах переходить в надпровідник. Легування C_{60} проводять шляхом обробки кристалів парами металу при температурах в декілька сотень градусів Цельсія. При цьому утворюється структура типу X_3C_{60} (X - атом лужного металу). Першим інтеркалірованим металом виявився калій. Перехід сполуки K_3C_{60} в надпровідний стан відбувається при температурі 19 К. Це рекордне значення температури для молекулярних надпровідників. Незабаром встановили, що надпровідністю володіють багато фуллеренів, що леговані атомами лужних металів в співвідношенні або X_3C_{60} , чи XY_2C_{60} (X, Y - атоми лужних металів). Рекордсменом серед високотемпературних

надпровідників (ВТСП) вказаних типів виявився $RbCs_2C_{60}$ - його $T_{кр}=33K$.

Інші області застосування фуллеренів

Серед інших цікавих застосувань слід зазначити акумулятори і електричні батареї, в яких так чи інакше використовуються добавки фуллеренів. Основою цих акумуляторів є літієві катоди, що містять інтеркаліровані фуллерени. Фуллерени також можуть бути використані як добавки для отримання штучних алмазів методом високого тиску. При цьому вихід алмазів збільшується на ~30 %. Фуллерени можуть бути також використані у фармакології для створення нових ліків. Крім того, фуллерени знайшли застосування як добавки в інтумесцентні (що спучуються) вогнезахисні фарби. За рахунок введення фуллеренів фарба під впливом температури при пожежі спучується, утворюється достатньо щільний пінококсовий шар, який у декілька разів збільшує час нагрівання до критичної температури конструкцій, що захищаються. Так само фуллерени і їх різні хімічні похідні використовуються у поєднанні з поліспряжними напівпровідними полімерами для виготовлення сонячних елементів.

Фуллерити. Конденсовані системи, що складаються з молекул фуллеренів, називаються фуллеритами. Найбільш вивчена система такого роду - кристал C_{60} , менш - система кристалічного C_{70} . Дослідження кристалів вищих фуллеренів утруднені складністю їх отримання. Атоми вуглецю в молекулі фуллерена зв'язані σ - і π - зв'язками, тоді як хімічного зв'язку (у звичайному сенсі цього слова) між окремими молекулами фуллеренів в кристалі немає. Тому в конденсованій системі окремі молекули зберігають свою

індивідуальність (що важливо при розгляді електронної структури кристала). Молекули утримуються в кристалі силами Ван-дер-ваальса, визначаючи значною мірою макроскопічні властивості твердого C₆₀.

Фуллерити. Із збільшенням тиску при синтезі фуллеритів до 13 ГПа отримано швидке зростання густини фуллеритів аж до 3,5 г/см³, що супроводжується зростанням твердості до рекордного значення 300 ГПа, що в два рази перевершує твердість алмазу.

Наноматеріали з підвищеною теплоємністю (наприклад, для збереження постійних температурних умов), термозахист. Нанокластерні підшипники на основі фторуючих фуллеренів.

Графен. Графен є двовимірним кристалом, що складається з одиночного шару атомів вуглецю, зібраних в гексагональну ґратку. Його теоретичне дослідження почалося задовго до отримання реальних зразків матеріалу, оскільки з графена можна зібрати тривимірний кристал графіту. Графен є базою для побудови теорії цього кристала, рис.4.2.

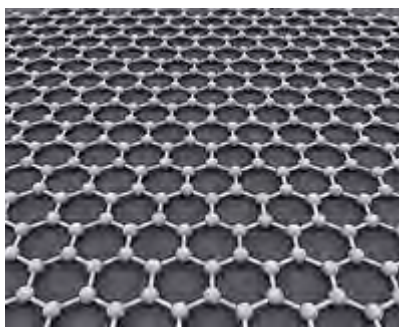


Рис. 4.2. Ідеальна кристалічна структура графена - гексагональна кристалічна ґратка.

Графіт є напівметалом, і як було показано у 1947 році П. Воллесом, в зонній структурі графена також відсутня заборонена зона, причому в точках зіткнення валентної зони і зони провідності енергетичний спектр електронів і дірок лінійний як функція

хвильового вектора. Такого роду спектром володіють безмасові фотони і ультрарелятивистські частинки, а також нейтрино. Завдяки лінійному закону дисперсії ефективна маса електронів і дірок в графені дорівнює нулю. Тому говорять, що ефективна маса електронів і дірок в графені поблизу точки зіткнення зон рівна нулю. Але тут варто відмітити, що, не дивлячись на схожість фотонів і безмасових носіїв, в графені існує декілька істотних відмінностей, що роблять носії в графені унікальними по своїй фізичній природі, а саме: електрони і дірки є ферміонами, і вони заряджені. В даний час аналогів для цих безмасових заряджених ферміонів серед відомих елементарних частинок немає.

Висока рухливість носіїв заряду робить його перспективним матеріалом для використання в самих різних застосуваннях, зокрема, як майбутню основу наноелектроніки і можливу заміну кремнію у інтегральних мікросхемах.

Не дивлячись на такі специфічні особливості, експериментального підтвердження ці висновки не отримали до 2005 року, оскільки не вдавалося створити графен. Крім того, ще раніше було доведено теоретично, що вільну ідеальну двовимірну плівку отримати неможливо із-за нестабільності щодо згортання або скручування. Теплові флуктуації приводять до плавлення двовимірного кристала при будь-якій кінцевій температурі.

Основний з існуючих в даний час способів отримання графену в умовах наукових лабораторій заснований на механічному відщеплюванні або відшершавлення шарів графіту. Він дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв. Цей метод не припускає використання масштабного виробництва, оскільки це ручна процедура. Інший відомий спосіб - метод термічного

розкладання підкладки карбіду кремнію набагато ближче до промислового виробництва. Оскільки графен вперше був отриманий тільки в 2004 році, він ще недостатньо добре вивчений і привертає до себе підвищений інтерес.

За «передові дослідження з двовимірним матеріалом - графеном» Нобелівська премія 2010 року по фізиці присуджена Андрію Гейму і Костянтину Новоселову.

Інтерес до графену з'явився знову після відкриття вуглецевих нанотрубок, оскільки вся первинна теорія будувалася на простій моделі нанотрубки як розгортки циліндра. Тому теорія для графену в застосуваннях до нанотрубок добре пропрацювала.

Можливі області застосування

Вважається, що на основі графену можна сконструювати балістичний транзистор. У березні 2006 роки група дослідників з технологічного інституту штату Джорджія заявила, що ними був отриманий польовий транзистор на графені, а також квантово-інтерференційний прилад. Дослідники вважають, що завдяки їх досягненням незабаром з'явиться новий клас графенової наноелектроніки з базовою товщиною транзисторів до 10 нм. Даний транзистор володіє великим струмом витоку, тобто не можна розділити два стани із закритим і відкритим каналом.

Використовувати безпосередньо графен при створенні польового транзистора без струмів витік не представляється можливим завдяки відсутності забороненої зони в цьому матеріалі, оскільки не можна добитися істотної різниці в опорі при будь-якій прикладеній напрузі до затвора, тобто не виходить задати два стани придатних для двійкової логіки: провідне і непровідне. Спочатку

потрібно створити яким-небудь чином заборонену зону достатньої ширини при робочій температурі (щоб термічно збуджені носії давали малий внесок в провідність). Один з можливих способів - це створення тонкої смужки графену з такою шириною, щоб завдяки квантово-розмірному ефекту ширина забороненої зони була достатньою для переходу в діелектричний стан (закритий стан) приладу при кімнатній температурі (28 меВ відповідає ширині смужки 20 нм). Завдяки високій рухливості (мається на увазі, що рухливість вище чим в кремнії, використовуваному в мікроелектроніці $10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ швидкодія такого транзистора буде помітна вище. Не дивлячись на те, що цей пристрій вже здатний працювати як транзистор, затвор до нього ще не створений.

Інша область застосування полягає у використанні графену як дуже чутливого сенсору для виявлення окремих молекул хімічних речовин, приєднаних до поверхні плівки, наприклад, NH_3 , CO , H_2O , NO_2 . Сенсор розміром 1 мкм $\times$ 1 мкм використовувався для детектування приєднання окремих молекул NO_2 до графену. Принцип дії цього сенсора полягає в тому, що різні молекули можуть виступати як донори, що у свою чергу веде до зміни опору графену. У роботі теоретично досліджується вплив різних домішок (використаних у відміченому вище експерименті) на провідність графена.

Ще одна перспективна область застосування графену – його використання для виготовлення електродів в іоністорах (суперконденсаторах) для використання їх як джерела струму, що перезаряджаються. Дослідні зразки іоністорів на графені мають питому енергоємність 32 Вт·ч/кг, порівнянну з такою для свинцево-кислотних акумуляторів < (30-40 Вт·ч/кг).

Нещодавно був створений новий тип світлодіодів на основі графену.

Процес утилізації нових матеріалів екологічний при достатньо низькій ціні.

Вуглецеві нанотрубки - це протяжні циліндрові структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох сантиметрів, що складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин і що закінчуються зазвичай півсферичною головкою, яка може розглядатися як половина молекули фулерена .

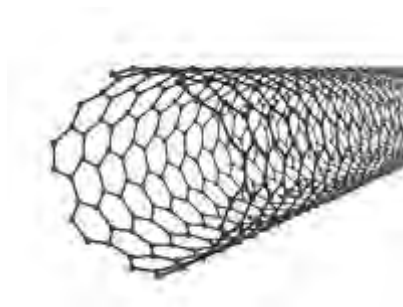


Рис.4.3. Схематичне зображення нанотрубки

У 1991 р. Інжима виявив 1D-структуру вуглецю – продовгасті вуглецеві трубки або нанотрубки (рух електронів обмежений в двох напрямках).

Одношарові або багатшарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) утворюють наноматеріали, їх діаметр може мінятися від 1 до десятка нм, хоча довжина зазвичай складає мікрони. Ці наноматеріали володіють унікальними механічними, сорбційними, оптичними, електричними та іншими фізичними властивостями. Серед механічних властивостей слід зазначити міцність на розтягування при модулі Юнга 1ТПа, хоча ця величина знижується при об'єднанні ВНТ в джгути і збільшенні діаметру нанотрубок. Унікальна можливість

регулювати провідність нанотрубки шляхом зміни її структури, так ВНТ типу крісло або типу зигзаг володіють металевими або напівпровідниковими властивостями відповідно. Одношарові вуглецеві нанотрубки можуть проводити струм з густиною до 10^9 А/см², тоді як максимальна густина електричного струму для металів складає 10^5 А/см². Величезні відмінності провідності і щільності струму в провідному і напівпровідниковому стані дозволяє використовувати ВНТ як електромеханічні активатори, які генерують зусилля вище за м'язи тварин або напругу в сегнетоелектриках (фероелектриках).

Висока напруженість електронного поля, що породжується малим нанометровим діаметром нанотрубки по відношенню до середньої прикладеної напруги, приводить до аномально високого струму емісії при відносно малій напрузі і лежить в основі створення холодних катодів і емітерів на основі ВНТ. Оскільки ВНТ - це порожнини, вони можуть використовуватися не тільки як адсорбенти, але й як сховища газоподібних або рідких речовин, зокрема, для зберігання водню.

Можливі застосування нанотрубок

- Механічні застосування: надміцні нитки, композитні матеріали нановаги.
- Застосування в мікроелектроніці: транзистори, нанодроти, прозорі провідні поверхні, паливні елементи.
- Для створення з'єднань між біологічними нейронами і електронними пристроями в новітніх нейрокомп'ютерних розробках.
- Капілярні застосування: капсули для активних молекул, зберігання металів і газів, нанопіпетки.
- Оптичні застосування: дисплеї, світлодіоди.
- Медицина (у стадії активної розробки).
- Одностінні нанотрубки (індивідуальні, в невеликих складках або в мережах) є мініатюрними датчиками для виявлення молекул в газовому середовищі або в розчинах з ультрависокою чутливістю – при адсорбції на поверхні нанотрубки молекул її електроопір, а також характеристики нанотранзистора можуть змінюватися. Такі нанодатчики можуть використовуватися для моніторингу навколишнього середовища, у військових, медичних і біотехнологічних застосуваннях.
- Трос для космічного ліфта, оскільки нанотрубки теоретично, можуть тримати і більше тонни. але тільки в теорії. Тому як отримати достатньо довгі вуглецеві трубки з товщиною стінок в один атом не вдавалося до цих пір.
- Листи з вуглецевих нанотрубок можна використовувати як плоскі прозорі гучномовці, до такого висновку прийшли китайські вчені.

Електропровідні наноматеріали

Для застосування нанокластерних структур як провідних матеріалів перспективні підходи, що дозволяють організовувати наноструктури різної розмірності з контролем провідності на молекулярному рівні. Ефективна концепція направленої зміни провідності в кластерному молекулярному кристалі за рахунок варіювання спеціальних молекул-вставок (спейсерів). Таким шляхом створюються тривимірні і двовимірні матеріали з регульованою електропровідністю. Наноматеріали з одновимірною провідністю (нанодроти) формуються або на основі нанотрубок різних елементів, зокрема вуглецю, або на основі одновимірних каналів мембран, наприклад, оксиду алюмінію, заповнених металевими нанокластерами. Ці електропровідні матеріали використовуються в різних електронних і оптоелектронних пристроях, комутуючих комп'ютерних ланцюгах тощо.

Магнітні наноматеріали

Магнітні наноматеріали створюються на основі нанокластерів металів оксидів, халькогенідів металів і кераміки. Можливе створення як магнітом'яких, так і магнітотвердих матеріалів з великою величиною коерцитивної сили і залишкової намагніченості. Із зменшенням розміру магнітного нанокластера зростає місткість магнітного запису для обчислювальних пристроїв до величини терабітов. Матеріали для магнітного запису використовують також ефект гігантського магнетоопору (ГМО), коли опір металевих або керамічних матеріалів залежить від прикладеного магнітного поля. Перенесення поляризованих по спину електронів дозволяє таким

наноструктурам реагувати на нікчемно малу зміну магнітного поля, яке відповідає біту інформації, що зберігається на пристроях магнітного запису на жорсткі диски.

Магнітні рідини, що включають стабілізовані колоїди магнітних металів або оксидів металів, використовуються як герметики в приводних пристроях дисководів, вакуумних ущільнювачів для високошвидкісних високовакуумних шпінделів, вязкісних глушників коливань в повітряних зазорах крокових двигунів, що використовуються в літаках і інших апаратах, покращених методів охолодження і електроізоляції силових трансформаторів, зокрема силового устаткування на космічних станціях, методів збагачення руди і сортуванню металобрухту. В майбутньому намічається розробка нанорозмірних підшипників, в яких здійснюватиметься одночасне утримання і змазка валу, що обертається всередині втулки, розробка методів магнітного регулювання теплопровідності для точного контролю температури малих пристроїв, наприклад, електронних компонентів.

Нанорозмірні каталізatori і сорбенти

Нанорозмірний каталіз приводить як до зростання активності каталізатора і його селективності, так і до регулювання процесів хімічної реакції і властивостей кінцевого продукту. Така можливість з'являється не тільки шляхом зміни розмірів нанокластерів, що входять в каталізатор, і питомої поверхні, але й за рахунок появи нових розмірних властивостей і хімічного складу поверхні. Як приклад можна розглянути виникнення каталітичної активності кластерів золота з розмірами 3-5 нм, тоді як масивне золото не активне. Так, нанокластери золота, нанесеного на підкладку з оксиду

алюмінію, ефективно каталізують окислення CO при низьких температурах до $-70\text{ }^{\circ}C$, а також володіють високою вибірковістю в реакціях відновлення оксидів азоту при кімнатній температурі. Подібні каталізатори ефективні для усунення запахів в закритих приміщеннях.

У США в найближчому майбутньому очікується комерційне виробництво нанокластерів оксидів металів для знезараження бойових отруйливих речовин, для захисту армії і населення при нападі терористів, а також високопористих нанокомпозитів у вигляді пігулок або гранул для очищення і дезинфекції повітря, наприклад, в літаках, казармах тощо. Широке розповсюдження отримує виготовлення полімерних нановолокон діаметром менше 100 нм. Ці волокна використовують для виготовлення так званого активного одягу, який сприяє самозагоюванню ран і забезпечує діагностику станів із сприйняттям команд ззовні, тобто працює також в режимі сенсора. На основі нановолокон створюються біоактивні фільтри. Так, американські фірми Argonide і NanoCeram налагодили випуск волокон діаметром 2 нм і довжиною 10-100 нм з мінералу беміту ($Al(OH)_3$). Завдяки великій кількості гідроксильних груп ці волокна, об'єднані в крупніші агрегати, активно сорбували негативно заряджені бактерії, віруси, різного роду неорганічні і органічні фрагменти і забезпечували тим самим ефективне очищення води, а також стерилізацію медичних сироваток і біологічних середовищ.

4.2. ЕЛЕКТРОННІ НАНОПРИСТРОЇ. НАНОПРИСТРОЇ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Унікальні властивості вуглецевих нанотрубок дозволяють використовувати їх як основні елементи нанопристроїв в електронних пристроях і пристроях відображення інформації, таких як діоди, польові транзистори, холодні катоди і дисплеї.

Діоди. ВНТ утворюються з вуглецевих шестичленних кілець, як в графіті. Якщо вуглецевий шестикутник замінити далі на п'ятикутник або семикутник, то нанотрубка зігнеться. При цьому змінюється орієнтація шестичленних кілець по відношенню до осі нанотрубки, а отож, міняється положення рівня Фермі, ширина забороненої зони і провідні властивості. Зліва щодо вигину нанотрубка буде металевою, а справа – напівпровідниковою. Таким чином, зігнута нанотрубка є гетероперехід метал - напівпровідник. Тепер якщо розглянути лівий і правий відрізок нанотрубки ізольовано з різних боків щодо її вигину, то електрони на рівні Фермі володіють різною енергією. При об'єднанні відрізків виграш в енергії приведе до перетікання заряду і утворення потенційного бар'єру. Електричний струм тектиме тільки в тому випадку, якщо електрони переходять з області нанотрубки з більшою енергією Фермі в область з меншою енергією. В результаті струм потече тільки в одному напрямі. Ця одностороння провідність використовується для створення випрямляючого діода. Наприклад, нанотрубка знаходиться у контакті з двома провідниками із золота, нанесеними на кварцову підкладку. Залежно від полярності напруги електричний струм через пристрій або відсутній, або лінійно наростає при збільшенні напруги вище замочного.

Польовий транзистор. На основі напівпровідникової або металевої нанотрубок можливе створення польового транзистора, що працює при кімнатній або наднизькій температурі відповідно. Польові транзистори - пристрої, що дозволяють регулювати перенесення заряду за допомогою електричного управляючого поля, що використовується для посилення сигналу, в перемикачах тощо. У транзисторі на напівпровідниковій ВНТ електричне поле управляє концентрацією носіїв в зонах делокалізованих станів. У нанопристрої нанотрубка поміщається на два тонкі платинові електроди, на які подається основна напруга для проходження струму. Як третій електрод (затвор), що управляє, використовується шар кремнію. У напівпровідниковій нанотрубці стани валентної зони відокремлені від зони провідності енергетичною щілиною, тому у відсутності зовнішнього поля концентрація носіїв заряду в зоні провідності мала і нанотрубка має високий опір. При подачі на третій електрод електричного поля U в області нанотрубки виникає електричне поле, що змінює енергетичний розподіл в зонах, і краї зон зміщуються щодо поверхні Фермі. При цьому концентрація дірок у валентній зоні і, відповідно, електропровідність зростають. При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовуються ефекти тунельного перенесення електронів через нанотрубку по окремих молекулярних орбіталям. Унаслідок того, що довжина нанотрубки кінцева, її електронний спектр втрачає безперервність, і дискретність енергетичних рівнів складає 1MeV для довжини нанотрубки 1мкм. Такий характер розщеплювання рівнів не позначається на електроопорі нанотрубки при кімнатній температурі, коли всі рівні нанотрубки заселені, але визначає її властивості при температурах нижче 1К. Провідність такої металевої трубки визначається

тунельним переходом з верхнього заповненого рівня катода на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім з нанотрубки на нижній незаповнений рівень анода. В межах нанотрубки тунелювання електрона відбувається без втрат по всій її довжині за рахунок делокалізованих π -станів. Перенесення електрона без втрат між нанотрубною і контактами двох електродів досягається поєднанням рівнів енергій Фермі, електродів і рівня нанотрубки. Включення зовнішнього електричного потенціалу на третій електрод зміщує електронний рівень нанотрубки, і її опір зростає.

Холодні катоди на основі ВНТ. Емісійні властивості ВНТ послужили основою для створення нанопристроїв, які включають електронні дисплеї, люмінесцентні джерела світла, джерела рентгенівського випромінювання та інші, які відрізняються зниженою напругою живлення, потужності, малою масою і розмірами. Ці пристрої повинні володіти високою стабільністю емісійного струму, високою яскравістю, високою однорідністю емісійних характеристик. Дисплей може включати два електроди – катод і анод, причому катод містить нанотрубки, з яких здійснюється емісія електронів. При зміні напруги емісії не відбувається, так що дисплей має діодну структуру. Для отримання кольорових дисплеїв застосовуються люмінофори $Y_2O_3: Eu$, $ZnS: Cu$ и $ZnS: Ag, Cl$ товщиною 6-10 мкм для відтворення червоного, зеленого, і блакитного кольору відповідно. Панель монітора відкачувалася до 10^{-7} тор і запаювалася.

Іншим прикладом використання електронної емісії нанотрубок служить можливе виробництво катодолюмінесцентних освітлювальних ламп. Традиційно джерелом електронів для отримання люмінесценції служить гарячий катод, який здійснює

термоелектронну емісію, що неминуче веде до збільшення енергоспоживання і ускладнює конструкцію. Цих недоліків можна уникнути з вживанням холодного катода, що включає нанотрубки. Джерело світла на ВНТ не містить екологічно шкідливої ртуті, швидко розгорається і легко гаситься. Ще одне застосування катодів на ВНТ знайшло для генерації рентгенівського випромінювання. Тут немає традиційного підігріву катода, що полегшує створення компактних пристроїв. Пристрій дозволяв отримувати енергії рентгенівського випромінювання 10кеВ і давати дуже якісне зображення. Так, наприклад, були ясно помітні дроти із золота діаметром 30мкм, що було неможливе для термокатода. Також були отримані зображення живого листа дерева з якістю, недосяжною для традиційних пристроїв.

Термоелектрики. Основною частиною термоелектрика є матеріал з унікальною комбінацією властивостей: високою термоелектричною потужністю, високою електричною провідністю і низькою теплопровідністю. Ці властивості визначаються термоелектричним показником $ZT = (S^2\sigma/k)T$, де S – термоедс (коефіцієнт Зеєбека), σ – електропровідність, k – теплопровідність, T – температура. Таку комбінацію електропровідних і теплопровідних властивостей з високою ефективністю пристрою вельми важко досягти для масивного матеріалу, як в області створення термоелектричних генераторів, так і в області теплових ефектів, наприклад, охолодження. Пара n - і p -типу модулів, поміщена паралельно температурному градієнту, але на половину розгорнена щодо потоку електронів, генеруватиме струм з урахуванням складання від внесків від обох модулів. Подібно до цього принципу

діють термоелектронні пристрої, розраховані на нагрів або охолодження. Термоелектронні матеріали повинні не тільки володіти високими величинами ZT в широкому температурному інтервалі, але і бути узгодженими по ступеню n - і p -допування. Крім того, матеріали n - і p -модулів повинні бути узгоджені по температурному розширенню, зміні тепло- і електропровідності з температурою тощо. Необхідно відзначити переваги термоелектронних пристроїв в порівнянні з традиційними джерелами охолодження або термо-е.р.с. Ці джерела мобільні, високонадійні, наприклад, вони працювали на космічних апаратах Вояджер, запущених в 1977 р. Розмір і вага таких пристроїв може бути вельми малий, робота їх не залежить від орієнтації, що робить їх привабливими для космічних досліджень і літакобудування. Охолодження за допомогою таких пристроїв локально і може підтримуватися з точністю до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Крім того, таке охолодження не вимагає шкідливих для навколишнього середовища хлору і фторвмістких вуглеводнів. В області генерації струму термоелектронні модулі можуть перетворювати тепло, що витрачається даремно, наприклад, при вибухах, в автомобільних моторах внутрішнього згорання, що може вирішити енергетичні проблеми при браку енергії. Не дивлячись на великі переваги термоелектричних модулів, ефективність їх недостатня, і для масивних матеріалів величина ZT не перевищує 1. На відміну від інших матеріалів для електроніки, що вимагають простоти структури, а іноді і монокристалічності, в термоелектриках використовується ефект з'єднання матеріалів і структур, наприклад, в халькогенідах, інтерметалідах, оксидах тощо. В цьому відношенні вельми

перспективні наноматеріали. Теоретичні розгляди дозволяють припустити, що у зв'язку з квантовими обмеженнями в нанокластерах може виникати ситуація, коли зростає щільність електронних перебувань на Фермі рівні, що веде до збільшення ZT . Інший шлях лежить в зменшенні теплопровідності також за рахунок квантового обмеження, але вже довгохвильових фононів. З цією метою на поверхні синтезуються надгратки нанометрових розмірів. Як приклад приведемо матеріали Bi_2Te_3 , $PbTe$, $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, Zn_4Sb_3 . Такі надгратки на основі гетеропереходів Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 дали істотне зростання величини $ZT = 2,4$ при кімнатній температурі, що підтверджує перспективність використання наноструктур для термоелектричних модулів.

Акумуляторні батареї. Акумуляторні батареї безпосередньо перетворюють хімічну енергію в електричну. Можливість мати невеликі розміри і вагу таких батарей дозволяє використовувати їх в багатьох переносних і компактних пристроях, наприклад, таких як мобільний телефон або переносний комп'ютер – ноутбук. Серед заряджаючих акумуляторів, наприклад, свинцево-кислотних, нікель-кадмієвих, нікель-металогідридних, найбільш ефективні літієві батареї, що володіють високою енергетичною щільністю. Вища місткість в них досягається завдяки використанню вищої напруги на комірку - 4 В, характерного для не водяних розчинників, тоді як у водних розчинниках досягається всього 1-2 В на комірку. Практично використовуються літієві комірки, що містять багатошарові катоди з літію і оксиду кобальту і вуглецеві аноди. Недоліком такої системи є той факт, що тільки 50% теоретичної місткості оксиду кобальту може бути практично використана, крім того, кобальт дорогий і токсичний. З іншого боку, вуглецевий анод володіє невідновлювальною

місткістю. Основним обмеженням щільності енергії в літєвих акумуляторах і недоліком в конструкції літєвих катодів є їх хімічна і структурна нестабільність, що виникає в процесах розрядки-зарядки акумулятора. Хімічна нестабільність пов'язана з взаємодією між поверхнею електроду і електролітом і виникненням великого числа дірок в кисневому шарі. Структурна нестабільність виникає в результаті тенденції катіонів перехідних металів дифундувати по кристалічній решітці з утворенням стабільніших термодинамічних фаз.

Аморфні і наноструктурні матеріали надали нові можливості в підвищенні місткості акумуляторів. Перша причина, безумовно, наявність високорозвинутої поверхні, яка підвищує ефективність взаємодії електроду і електроліту в процесі циклу зарядки-розрядки. Далі - наявність великої щільності дефектів, яка, як доказано дослідженнями, максимальна для розмірів кластерів 10-50 нм, тобто в діапазоні наноструктурованих електродів. Нарешті, властиве наноструктурам розупорядкування і порушення стехіометрії також сприяє підвищенню ефективності циклу і місткості.

Ультраконденсатори. Електричні конденсатори використовуються в електронному ланцюзі для пікового витрачання енергії. У діелектричних конденсаторах одна заряджена пластина з позитивним зарядом відокремлена діелектриком від негативно зарядженої пластини. Електрохімічні конденсатори є аналогом діелектричних, в яких заряджені електроди занурені в електроліт, в якому іони рухаються відповідно до надлишку зарядів на поверхні. Кожен електрод в електрохімічній комірці включає дві площини або подвійний електричний шар. Сума заряду, яка може бути накопичена на подвійному електричному шарі, змінюється від 10 до 40 мФ/см².

Для отримання достатньої місткості площа міжфазної межі повинна бути більше 10^2 м^2 . Електрохімічні конденсатори, які зберігають електростатичну енергію при такій розвиненій поверхні електродів, носять назву суперконденсаторів.

Хоча метали і оксиди металів використовуються як суперконденсатори, все ж таки комерційне значення мають конденсатори на основі пористого вуглецю, що має нанопори з питомою поверхнею більше $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ і що відрізняються великою стабільністю. Такі конденсатори досягають місткості до 100 Ф/г . Проте використання тонких плівок, що мають високорозвинуту поверхню з провідних оксидів, приводить до значень місткості на порядок більше. Додатковий заряд на одиницю поверхні виникає із-за дифузії електронів і іонів всередину структури матеріалу пластин, що приводить до виникнення додаткової псевдомісткості. Матеріали з псевдомісткістю дозволяють збільшити місткість суперконденсаторів більш ніж вдесятеро і носять назву ультраконденсаторів. Дуже велику величину псевдомісткості має матеріал на основі оксигідроксиду рутенію, який зберігає 720 Ф/г RuO_2 і володіє металевою провідністю. Якщо порівнювати кристалічні форми з нанокристалічними, то рекордні величини псевдомісткості виникають для наноконпозицій $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де нанообласті оксиду чергуються з нанообластями структурованої води. Іншою можливістю є створення поверхні конденсаторів з нанотрубками, які можуть мати велику питому поверхню і металеву провідність. Основна вимога тут зводиться до створення наноструктури, що включає пори від 2 до 50 нм (мезапори і макропори), оскільки менші по діаметру пори (мікропори) не пропускають електроліт.

4.3. ІНТЕГРАЦІЇ НАНОСТРУКТУР У ЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ

Вище наводилися приклади конструювання одновимірних, двовимірних і тривимірних наноструктур і матеріалів. Зокрема, наводилися наступні приклади: нанопристрої, зібрані з світлових діодів на основі напівпровідникових кластерів, які, будучи введені у відповідну матрицю, проявляють властивості електролюмінесценції, нанопристрою на підставі вертикальних впорядкованих напівпровідникових кластерів узкозонних напівпровідників, які генерують те, що стимулює електричним полем лазерне випромінювання в інфрачервоній області спектру або нанодроту широкозонних напівпровідників, які можуть генерувати фотосимульоване лазерне випромінювання в ультрафіолетовій області спектру. Відомі наноустройства на основі вуглецевих нанотрубок у вигляді діода, польового транзистора і люмінесцентного холодного катода (емітера). Всі ці або інші нанопристрої вимагають розробки стратегії синтезу і дизайну наноматеріалів і нанопристроїв. При цьому необхідно враховувати ієрархію побудови складних схем, які можуть включати окремі нанокластери, матричне середовище, окремі наноустройства, що складаються з декількох кластерів одного або різного сорту і, нарешті, складну наноструктуру–схему, що включає перераховані окремі елементи.

Найбільш розроблений літографічний процес, при якому точна позиція даного елементу або нанопристрою є частиною процесу. Тим часом, точна фіксація наноблоку в потрібне місце з правильною конфігурацією і необхідною щільністю не тільки дозволить створювати плановані нанопристрої, але і створювати наноматеріали з новими властивостями. Можливість маніпулювання будівельними

наноблоками є невід'ємним завданням нанотехнології. Такі маніпулятори вже доступні з використанням тунельних, силових мікроскопів, і зокрема, були продемонстровані при маніпулюванні з нанотрубками.

Іншим аспектом нанотехнології є поверхня нанокластерів. Структура електронних перебувань на поверхні визначає багато властивостей і, зокрема, такі як електропровідність, оптичні, каталітичні властивості. Це вимагає, у свою чергу, подальшого розвитку і вдосконалення просторового дозволу електронній мікроскопії і фотонній спектроскопії.

У наносистемах і нанопристроях великого значення набуває процес проходження електрона через прикордонні між кластером і матрицею або між кластерами інтерфейсні шари. Це вже важливо для сучасних польових транзисторів на кремнії. Тут електрон тунелірує між електродом, що управляє, і кремнієвим каналом через нанометровий шар діелектрика, що лімітує ефективність пристрою. У майбутніх подібних пристроях канал провідності і шар діелектрика можна буде замінити на еквівалентні шари, що складені з окремих молекул і забезпечують тунельний струм, що приведе до створення мініатюрних і добре відтворних нанопристроїв. Регулювання тунельного струму між електродами і активними елементами дає можливість набутти оптимального значення сигналу при мінімальному часі перемикання і енергоспоживання. Такі нанопристрої, дія яких заснована на провідності окремих молекул, служать для створення випромінюючих діодів, біосенсорів і інших електронних пристроїв. Однією з необхідних умов для забезпечення роботи таких пристроїв є створення технології синтезу нанопроводів, з'єднань і наноелектродів. Така схема припускає наявність два нанопроволок, іммобілізованих

на діелектричній матриці, до якої підводиться третій електрод, що забезпечує, наприклад, надходження рідкої фази в точці перетину, так що те, що електрохімічне труїть і електрофорез дозволяють створити міцний і відтворний нанопристрій.

Квантові комп'ютери. Прямим наслідком зменшення розмірів існуючих магнітних, а також згадуваних раніше електронних і оптичних пристроїв до нанорозмірів, є значна **мініатюризація** різних схем, пристроїв і розвиток нанотехнологій для їх отримання. Для ЕОМ це веде до різкого зростання щільності запису інформації, місткості і швидкодії. Це стимулює у свою чергу розвиток нових методів ЕОМ для зберігання і обробки інформації.

Перспективним напрямом тут є квантові обчислювальні пристрої. У таких комп'ютерах квантові ефекти, наприклад, магнітного квантового тунелювання або гігантського магнітного резонансу не обмежують, а розширюють можливості обчислень і збільшують швидкодію. Слід пояснити, що в звичайних, цифрових ЕОМ, інформація зберігається у вигляді послідовності символів «0» і «1» (біт інформації відповідає набору цих цифр). Інформація в квантових бітах записується суперпозицією станів «0» і «1», точне значення яких одночасно визначається у момент вимірювання. Послідовність з N цифрових бітів може представляти будь-яке число в інтервалі від 0 до $2^N - 1$, тоді як у разі квантових бітів може представити всі ці 2^N чисел одночасно. Наприклад, квантовий комп'ютер з 300 такими бітами може описувати систему з числом елементів $2^{300} \sim 10^{100}$, що перевищує число атомів Всесвіту. При пошуку даних в масиві з N елементів швидкість квантових

комп'ютерів $N^{1/2}$ разів перевершує швидкість цифрових ЕОМ. Таким чином, саме нанотехнологія може вирішити проблему виготовлення великого числа квантових бітів і вивести обчислювальну техніку до меж дії закону Мура.

4.4. ОПТОЕЛЕКТРОННІ НАНОПРИСТРОЇ

Світлодіоди зі змінною довжиною хвилі випромінювання

Зміна розміру кластера приводить до зсуву енергії поглинання і люмінесценції оптичного випромінювання напівпровідникових нанокластерів. Ця властивість використовується в таких оптичних нанопристроях, як діоди з перебудовою довжини хвилі. Як приклад приведемо такі діоди на основі *CdSe*. Світловипромінююча комірка організована таким чином: нанокластери *CdSe* знаходилися в тонкому шарі на поверхні полімеру (полі-*n*-феніленвінілену), що люмінесцує, сам полімер був вирощений на шарі оксиду індія і олово, здатному пропускати носії у вигляді дірок, з іншого боку нанокластери *CdSe* покривалися плівкою магнію і алюмінію для інжекції в нанокластери *CdSe* електронів. Прикладання напруги до такої системи викликає електролюмінесценцію, довжина хвилі якої змінюється шляхом зміни розміру кластера.

Нанолазери

Нанокластери (або як називають їх фізики, квантові крапки) дозволяють створювати лазерні пристрої з регульованою довжиною хвилі за рахунок розміру нанокластера. Як відомо, в масивному твердому тілі з властивостями напівпровідника електрони можуть

знаходиться на енергетичних рівнях, що створюють зони дозволених енергій. Збудження електрона за рахунок накладення електричної напруги або світлової дії може перенести електрон з нижньої по енергії валентної зони через заборонену зону в зону провідності. Таке перенесення повинне супроводжуватися виникненням дірки у валентній зоні. Через деякий час, що визначається часом люмінесценції, збуджений електрон може прорекомбінувати з відповідною діркою, виділяючи енергію, рівну різниці енергії між зоною провідності і валентною зоною. Ця енергія може виділитися у вигляді фотона або безвипромінювальним чином, наприклад, за рахунок взаємодії з фононами в твердому тілі. Для масивного твердого тіла ця енергія незмінна, у разі ж нанокластера ця енергія може змінюватися, що дає можливість створення лазера з різною колірною гаммою випромінювання. Крім того, в нанокластері із-за квантового обмеження енергія концентрується на малому числі рівнів i , відповідно, на малому числі переходів i , таким чином, за рахунок рекомбінації дірки і електрона вивільняється велика енергія. Перехід нанокластерів в нижчий енергетичний стан повинен приводити до генерації фотонів з однаковою довжиною хвилі, які фокусуються в когерентний лазерний пучок світла. Напівпровідникові вертикально-випромінюючі лазери на основі InGaAs в матриці GaAs знаходять широке застосування в швидкодіючих оптоволоконних системах для передачі інформації. Подібні лазери працюють в діапазонах довжин хвиль 850 і 980 нм і вже розроблені нанопристрої для генерації довжин хвиль 1,2-1,5 мкм. Для створення лазерів, що генерують випромінювання в оптичному або ультрафіолетовому діапазоні на основі нанокластерів напівпровідників необхідне використання широкозонних матеріалів. Як приклад приведемо результати по

синтезу і властивостям лазера на основі ZnO . Окисел цинку є широкозонний (3,37 eV) напівпровідник, оптичні переходи якого лежать в ультрафіолетовій області. Лазерне екситонне випромінювання було отримано для нанодротів ZnO на підкладці під дією оптичного збудження. Нанодроти ZnO були синтезовані з газової фази за допомогою епітаксійного вирощування на сапфіровій підкладці з кристалічними орієнтацією (110). Як каталізатор використовувалися нанокластери Au , які входили в тонку плівку на поверхні сапфіра. Процес отримання таких нанодротів подібний до каталітичного синтезу вуглецевих нанотрубок.

Нанодроти ростуть перпендикулярно підкладці в місцях, що каталізують нанокластерами золота. Діаметр дротів змінюється від 20 до 150 нм (95% розмірів знаходиться в проміжку від 70 до 100 нм і пов'язаний з дисперсністю нанокластерів золота). Довжина нанодротів може мінятися від 2 до 10 мкм за допомогою збільшення часу епітаксії. Це дозволяє змінювати частотний спектр випромінювання, що випромінюється лазером. Вертикальне вирощування дроту ZnO забезпечується епітаксійною взаємодією між площиною (0001) гексагональних за формою дротів ZnO і площиною (110) підкладки. Дані скануючої мікроскопії підтверджують, що кінці проволікав мають форму правильного шестикутника, що підтверджує рост таких дротів по напрямку $\langle 0001 \rangle$. Правильна форма поверхонь таких дротів необхідна для створення концентрованого лазерного випромінювання. Під впливом оптичного збудження достатньої потужності в нанодротах генеруються лазерні моди з довжинами хвиль між 370 і 400 нм при ширині лінії 0,3 нм. Відзначимо, що спостереження

лазерної генерації здійснюється без використання будь-якої системи дзеркал, що дозволяє розглядати нанодроти ZnO у вигляді монокристалічних резонансних порожнин, а торцеві поверхні у вигляді дзеркал, що концентрують випромінювання, яке генерується. Можливість управляти процесом синтезу і варіюванням розмірів нанодротів робить ці нанопристрої вельми перспективними для застосування короткохвильових лазерів в обчислювальній техніці, зберіганні інформації, мікроаналізі тощо.

Наносенсори та нанодатчики

До такого типу нанопристроїв відносяться численні датчики і перетворювачі, засновані на зміні оптичних або електропровідних властивостей. Це перш за все напівпровідникові нанокластери, провідність яких змінюється під впливом адсорбованих молекул, що дозволяє знайти широке застосування для виявлення різних шкідливих домішок, наприклад, отруйливих речовин, в повітрі або воді.

Просторова структура біополімерів і кліток їх взаємодії з нанокластерами металів грають велику роль в таких найважливіших процесах як ферментативний каталіз, біосорбції, біомінералізації тощо. На цій основі розробляються датчики детектування бойових отруйливих речовин за допомогою нуклеатидів ДНК. Нуклеатид прикріплюється до нанокластера і цією наносистемою обробляється аналізований об'єкт. У разі вмісту в об'єкті збудника хвороби, наприклад, сибірської виразки або туберкульозу, відбувається компліментарна взаємодія фрагментів ДНК, злипання нанокластерів в агрегат і зміна кольору суспензії. Як приклад приведемо використання

специфічної організації олігомерних нуклеотидів для утворення агрегатів з нанокластерів золота, що має велике медичне значення для розпізнавання різного роду патогенних і генетичних хвороб. Метод заснований на використанні як мітка нанокластерів золота з розміром 13 нм, стабілізованих алкантіол (24 - чи 28-) олігонуклеотидами. На дефектній ділянці ДНК-мишені, тобто гена, що викликає захворювання, відбувається скріплення комплементарної мітки, результатом якого є агрегація нанокластерів, що приводить до зміни кольору колоїдної наносистеми від червоного кольору до синього. Зміна кольору викликана утворенням крупних ДНК-зв'язаних агрегатів з колоїдних нанокластерів. Велике майбутнє мають різного роду кольорові мітки на основі напівпровідникових нанокластерів для маркування і ідентифікації як різного роду матеріалів, так і живих об'єктів. Оскільки розмір нанокластера відповідає певній довжині хвилі флуоресценції, з'являється можливість, наприклад, біологічної маркування, що перевершує маркування за допомогою біологічних фарбників. Активно удосконалюються пристрої, що включають супрамолекулярні ансамблі, що володіють фотохімічними властивостями, тобто зміною довжини хвилі і інтенсивності світла під дією прикладеного електричного поля. Перспективні фотокаталітичні перетворювачі на основі двоокису титану, вуглецевих нанотрубок. Застосовується фотокаталітичне очищення рідких відходів на основі фуллереноподібного сульфиду молібдену.

Наноперемикачі

Наноперемикачі є молекулярні пристрої, що забезпечують зростання швидкодії електронних ланцюгів і комп'ютерної пам'яті у багато разів. Один тип таких пристроїв заснований, наприклад, на

можливості молекул приймати той або інший структурний дискретний стан. Так, окремий фрагмент молекули ротоксана може шляхом обертання щодо осі молекули займати те або інше положення в просторі. Фірма Хьюлетт-Паккард розробила на цій основі логічний вентиль із змінною конфігурацією молекул, який є моношаром електрохімічно активних молекул ротоксана, розташованих між металевими електродами. У хімічно відновленому стані (перемикач замкнутий) система володіє провідністю завдяки резонансному тунелюванню між незайнятими орбіталями. У окисленому стані (перемикач розімкнений) тунелювання стає неможливим із-за виникнення бар'єру. Такий перемикач в твердотільній схемі замикається при подачі відповідної напруги в напрямі уперек молекули.

Іншим прикладом ефективного перемикача є зчитуюча головка дисководів магнітних дисків комп'ютерної пам'яті на основі ефекту ГМС, що випускається фірмою IBM. За допомогою застосування магнітних і немагнітних плівок нанометрового розміру створюється спіновий затвор, який ефективно реагує на слабе магнітне поле.

4.5. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дайте визначення наноелектроніки.
2. Що таке інтелектуальні наноматеріали?
3. Що таке пористий (поровий) кремній?
4. Перерахуйте основні відмінності порового кремнію від монокристалічного.
5. Що таке фотонний кристал?
6. Що таке фуллерен?
7. Фуллерен як матеріал для напівпровідникової техніки.
8. Области застосування фуллеренів.
9. Що таке фуллерит?
10. Що таке графен?
11. Области застосування графенів.
12. Що таке вуглецеві нанотрубки та області їх застосування?
13. Електропровідні наноматеріали.
14. Магнітні наноматеріали.
15. Нанорозмірні каталізатори і сорбенти.
16. Принцип дії діодів на основі вуглецевих нанотрубок.
17. Принцип дії польових транзисторів на основі вуглецевих нанотрубок.
18. Холодні катоди на основі на основі вуглецевих нанотрубок.
19. Акумуляторні батареї та ультраконденсатори.
20. Інтеграції наноструктур у електронні пристрої.
21. Що таке квантовий комп'ютер?
22. Світлодіоди зі змінною довжиною хвилі та наноласери.
23. Наносенсори, нанодатчики та наноперемикачі.

5.1. БУДОВА ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ

Нанорозмірний стан речовині характеризується суттєвою зміною та появою нових властивостей, які не притаманні у компактному стані. Особливість властивостей нанооб'єктів пов'язано з електронною будовою поверхні та об'єму, яке відрізняється від електронної будови макрооб'єктів. Електронна структура наночастинок починає суттєво впливати на асоційовані з нею властивості, коли розмір зони локалізації вільних носіїв заряду співставне з довжиною де Бройлевської хвилі (λ_B):

$$\lambda_B \approx \hbar / \sqrt{2mE} \quad (5.1)$$

де: λ_B – довжина хвилі де Бройля;

$\hbar$ – постійна Планка;

m – ефективна маса електронів;

E – енергія носіїв.

При переході речовини з атомарного стану у нанорозмірний (рис.5.1) та взаємодії атомів їх електронна структура перетворюється таким чином, що дискретні атомні рівні зближуються, розщеплюються і групуються, а частина зовнішніх електронів усупільнюється і делокалізується по всьому об'єму системи. Розщеплення енергетичних рівнів пов'язано з тим, що згідно принципу Паулі, на одному енергетичному рівні не може перебувати більше двох електронів.

Так, перехід від масиву до кластеру супроводжується зміною характеру енергетичних рівнів від суцільної зони провідності

(валентної зони) до повністю дискретного енергетичного спектру. При зменшенні розміру нанооб'єктів енергія між енергетичними переходами збільшується, і енергія квантів випромінювання зростає. Збільшення кількості атомів у нанооб'єктах призводить до усупільнення все більшої кількості валентних електронів і формування зони провідності при переході від нанооб'єктів до масивного матеріалу.

Один із способів уявлення зв'язку між окремими атомами є застосування концепції (теорії) молекулярних орбіталей (МО). Теорія молекулярних орбіталей розглядає взаємодію електронних хвильових функцій окремих атомів при їх об'єднанні. Делокалізовані орбіталі здатні перекриватись у просторі при збільшенні кількості атомів та утворення між ними зв'язків (рис.5.2). З теорії електронної будови твердого тіла відомо, що більшість електронів є локалізованими і можуть залишатись зв'язаними з конкретним атомом. Одночасно, деякі зовнішні електрони будуть утворювати зв'язок з сусідніми атомами. Утворення таких зв'язків супроводжується зміною енергетичних рівнів та розширенням енергетичних зон сусідніх атомів. При збільшенні числа атомів відбувається перекриття атомних орбіталей (АО) з утворенням молекулярних орбіталей, які розглядаються, як лінійна комбінація складових атомних орбіталей. Такі орбіталі, що володіють збільшеною енергією називають "розрихлюючими" молекулярними орбіталями. Поступове збільшення довжини молекулярного ланцюга підвищує загальне їх число та внаслідок перекриття відбувається формування смуги дозволених енергетичних рівнів, які розділені забороненими зонами. Утворені заборонені зони можна розглядати як наслідок первинної

енергетичної щільності між окремими атомними орбіталями ізольованих атомів. Найбільший енергетичний рівень, що досягається при утворенні МО відомий як рівень Фермі (енергія Фермі E_F):

$$E_F = \frac{\hbar \left(3\pi^2 n_e \right)^{2/3}}{2mE} \quad (5.2)$$

де: n_e – кількість електронів.

Сума енергії всіх окремих електронів в утвореній молекулі дає повну енергію системи, яка є мірою стабільності розташування атомів у молекулі з урахуванням вільної енергії системи ($G_{\text{Гибса}}$).

Особливість електронної будови нанорозмірних об'єктів та їх специфічні властивості відображаються і на хімічних властивостях речовини. Так, при температурах, значно нижчих за характерну температуру Фермі (E_F/k – яка для металів має порядок 10^5K), енергія Фермі та хімічний потенціал (μ) стають фактично еквівалентними величинами [1]:

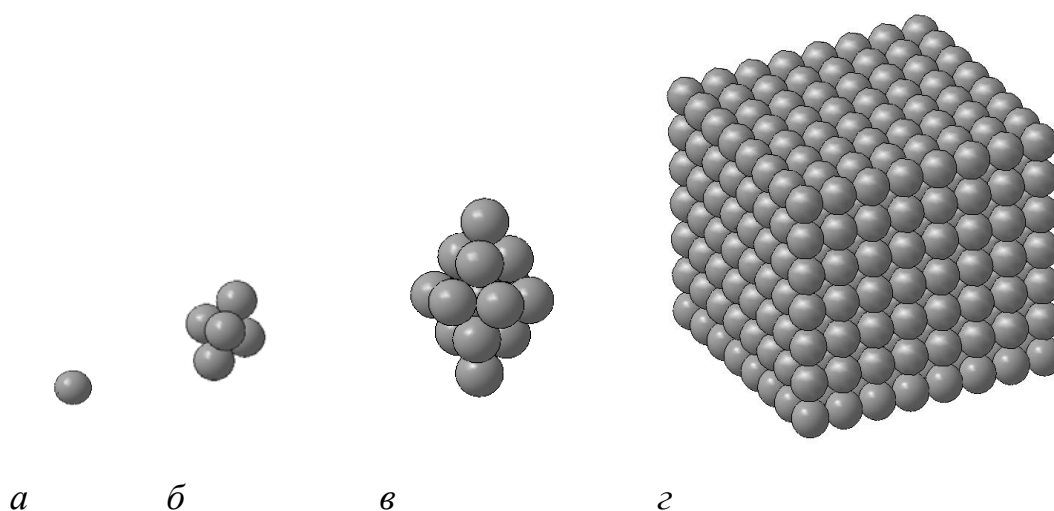


Рис. 5.1. Зміна будови нанооб'єкту при переході від атому до частинки: а – атом; б – квантова точка; в – кластер; г – наночастинка

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^4 + \dots \right] \quad (5.3)$$



Рис. 5.2. Зміна (розщеплення) енергетичних рівнів при зміні будови нанооб'єкту: а – атому; б – квантової точки; в – кластеру; г – наночастинки

Енергетичні рівнів, які утворені електронами із близькими за значеннями енергіями створюють у нанооб'єктах відповідні енергетичні зони – дозволені й заборонені зони. Дозволені зони складаються з енергетичних рівнів, на яких знаходяться електрони. Оскільки у заборонених зонах енергетичних рівнів немає, електрони там перебувати не можуть. Зона, що утворена валентними електронами – валентна зоною та зона, що лежить вище валентної –

зона провідності (у масивних металах заповнення електронами частково) при переході від нанорозмірного до масивного стану перекваються, що забезпечує, характерну для усіх металів властивість, електропровідність. Можна зробити припущення, що до моменту зникнення забороненої зони, наночастинки металів (провідників) проявляють властивості напівпровідників.

Дійсно, у наноб'єктів валентні електрони перебувають у потенційній ямі, що призводить до утворення нової системи дискретних енергетичних рівнів та локалізації цих електронів вздовж меншої відстані (рис. 5.3,б).

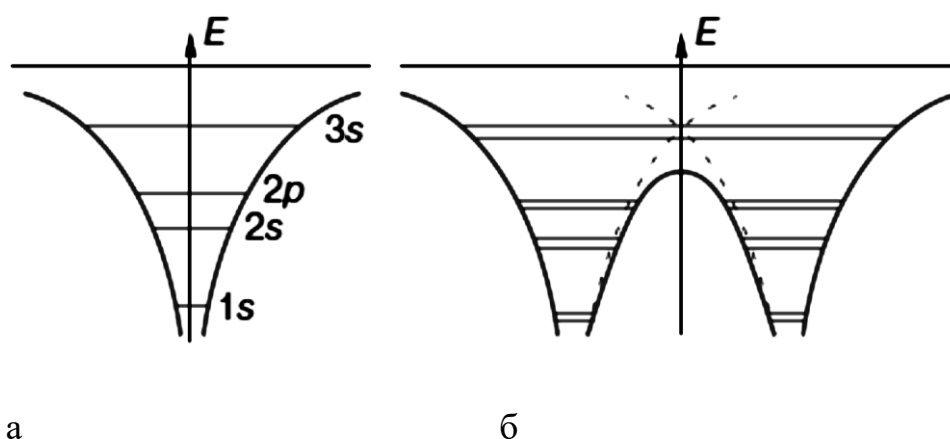


Рис. 5.3. Схема енергетичних рівнів окремого атому (а) та двоатомного об'єкту (б)

Енергетичний спектр наноб'єктів істотно залежить від конфігурації потенційної ями, яку всередині об'єктів створюють позитивно заряджені ядра. Геометрія просторового розташування атомів у наноб'єктів визначає специфіку енергетичного спектра.

У даний час опис наноб'єктів ґрунтується на тому, що наноб'єкт, який має N атомів, розглядається як дві квазінезалежні

підсистеми: система валентних електронів і система позитивно заряджених іонів. У рамках цієї моделі наноб'єкти характеризуються наявністю дискретних рівнів, які описуються радіальним, орбітальним і магнітним квантовими числами.

Приєднання до наноб'єктів додаткових атомів, супроводжується збільшенням у системі кількості валентних електронів, які заповнюють енергетичні рівні наноб'єктів. При остаточному заповненні зовнішнього рівня енергія зв'язку між атомами збільшується, структура наноб'єктів стабілізується, а число атомів у такому наноб'єкті називається магічним числом.

Певний внесок в електронну структуру наноб'єктів вносить теплова енергія ($k_B T$). Якщо теплової енергії достатньо для переходу електронів на вищі рівні, то наноб'єкт матиме велику електричну провідність. У випадку більш широкої забороненої зони – електропровідність знижується.

Істотний вплив на електронну будову наноб'єктів має їх форма, яка визначає не еквівалентність положення атомів і розмірність локалізації електронів. Не еквівалентність енергетичного стану атомів вершин, ребер і граней наноб'єктів змінює енергію і розташування атомів у внутрішніх шарах порівняно з характерними для даної речовини в масивному стані значеннями.

При зменшенні розміру наноб'єктів верхній енергетичний рівень валентної зони знижується та підвищується нижній рівень зони провідності, що призводить до збільшення енергії збудження, зменшення кількості енергетичних рівнів та збільшення відстані між ними.

У нанорозмірних металічних об'єктах забезпечується ефективний перенос заряду з об'єму на поверхню, що проявляється у збільшенні висоти піків в спектрах оптичного поглинання.

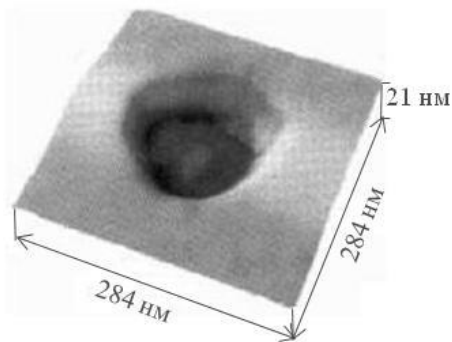
5.1.2. Класифікація та кристалічна будова наноматеріалів

У відповідність до загально прийнятої у світі системи маркування нанооб'єктів, цифрою вказують кількість просторових векторів, в напрямку яких у нанодіапазоні змінюється відповідний лінійний параметр; літера «*D*» – від слова *dimension* (розмірність, вимірювання). Так, у нуль мірних (0D) наноматеріалів розміри близькі до нуля. Для одно (1D), двомірних (2D) наноматеріалів характерно існування одного та двох наномасштабних розмірів, відповідно. Тримірні (3D) об'ємні наноматеріали існують у вигляді окремих нанооб'єктів, які мають суттєві наномасштабні розміри одного порядку одночасно у трьох вимірах або у вигляді сукупності нанооб'єктів в масивному матеріалі.

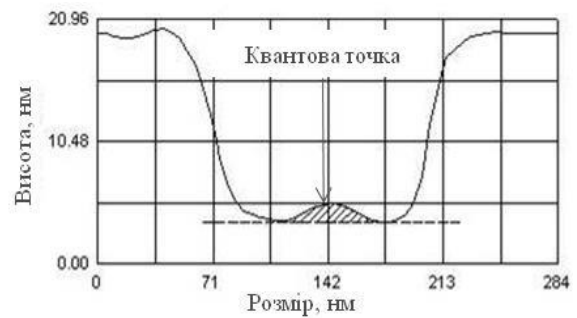
Нульмірні (0D) наноматеріали

Нульмірними (0D) наноматеріалами є квантові точки та кластери.

Квантовою точкою прийнято називати частинку матеріалу з розміром близьким до довжині вільного пробігу електрону в цьому матеріалі (зазвичай 1 – 10 нм), в якій потенційна енергія електронів нижча ніж за її межами та їх рух обмежено (рис. 5.4). Квантова точка це штучно створена область речовини, яка містить невелику кількості електронів.



a



б

Рис. 5.4. Квантова точка (тонкий шар атомів Ge на дні ямки):

a – частина поверхні Si (100) з ямкою діаметром ≈ 100 нм і глибиною 16 нм, на дні якої знаходиться квантова точка; б – профіль поперечного перерізу ямки з квантовою точкою шириною ≈ 30 нм і висотою 1.5 нм

Електронний спектр ідеальної квантової точки – це набір дискретних рівнів, розділених областями заборонених зон, і формально відповідає електронному спектру одиночного атому. Проте, реальні квантові точки можуть складатися з численних атомів, наприклад, квантові точки оксиду цинку (рис.5.5,а) і арсеніду індію (рис.5.5,б-г).

Квантовими точками можуть бути ізольовані металеві або напівпровідникові (наприклад, селенід кадмію) частки, молекули і молекулярні кластери, колоїдні або нанесені на підкладку дисперсні частинки з просторовим обмеженням носіїв заряду в трьох вимірах.

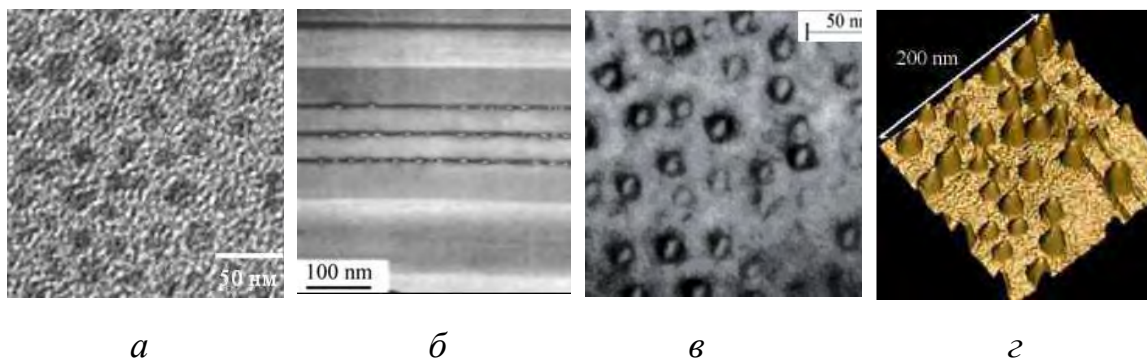


Рис. 5.5. Квантові точки оксиду цинку (а) і арсеніду індію (б-г) в шарах *InAs*, розташованих між шарами (б) і на поверхні (в-г) *GaAs*

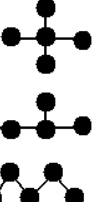
Мінімальний і максимальний розміри квантових точок залежать від матеріалу: наприклад, для системи *InAs* – *AlGaAs* мінімальний розмір квантових точок становить 4 нм, а максимальний – 30 нм. Квантові точки *CdS*, *PbS*, *CuS*, *Ag₂S*, *ZnS* та *ZnO* мають переважно сферичну форму і розмір в межах 3-10 нм.

Кластером (від англ. "кластер" – рой, гроно,) називається скупчення нанооб'єктів. Металомістким кластером називається група пов'язаних один з одним атомів, іонів або молекул, що містять атоми або іони металів, які утворюють між собою хімічний зв'язок. У кластерах, що містять невелику кількість металевих атомів, хімічні зв'язки метал–метал є локалізованими ковалентними зв'язками, які по мірі збільшення розмірів кластерів де локалізуються набуваючи вигляду характерного для масивного металу.

Металевий кластер містить безперервний замкнутий контур (ядро) з атомів або іонів одного (гомоядерний кластер) або різних (гетероядерний кластер) металів або металів і неметалів. Розмір кластера, як правило, не перевищує 30 нм. Будова кластерів у

загальному випадку визначається природою, розміром, числом атомів, характером взаємодії між атомами із навколишнім середовищем. Рушійною силою об'єднання атомів у кластери є зниження енергії взаємодії електронів і ядер, мінімум якої (або максимум стабільності), досягається при певному просторовому розташуванні атомів. Атоми в кластерах прагнуть прийняти таку форму, яка відповідає максимально можливій щільній упаковці, і можуть існувати у вигляді лінійної ланцюгової, плоскою циклічної та об'ємної багатогранної конфігурації (таблиця 5.1)

Таблиця 5.1. Конфігурація атомів у кластерах

Конфігурація атомів	Кількість атомів у кластері, n		
	3	4	5
Лінійна ланцюгова		 	  
Плоска циклічна		  	   
Об'ємна багатогранна	-	 	   

При числі атомів у кластері $n = 3$ для Sn , а при n від 3 до 10 для Ag , Au , Cu , Cd , Pd , Sm , La лінійна конфігурація атомів є найбільш стабільною. Трикутна конфігурація кластерів Ti , Cr і Fe при $n = 3$ стабільніша за лінійну. Кластери Sn , Ti , Cr і Fe , що містять 4 атома, найбільш стабільні при циклічній конфігурації. Стабільність кластерів Ni зростає при переході від лінійної до плоскої циклічної та об'ємної конфігурацій атомів. Кластери золота, що містять 13 і 14 атомів, мають плоску будову, а в разі 16 атомів і більше тривимірну структуру. Для Sb , Nd , Zr , Ti , Li , Be , Al характерне утворення кластерів переважно з циклічною конфігурацією атомів, наведеною в табл. 5.1.

Формування найбільш щільних структур кластерів у процесі приєднання атомів відбувається в такій послідовності: правильний трикутник, тетраедр, правильна біпіраміда, біпіраміди з тетраедром на одній і двох гранях. Утворення монокристалічних часток, що містять до 13 атомів, з ГЦП або ГЦК ґратками мало ймовірно, оскільки при цьому необхідна реалізація таких етапів процесу, на яких один з атомів має лише два зв'язку, тобто утворюються конфігурації з не стабільною симетрією при даному числі атомів.

Можливі конфігурації щільно упакованих атомів, що представляють поєднання кластерів з трьох атомів, які розташовані на рівних відстанях один від одного і утворюють рівносторонній трикутник, показані на рис. 5.6.

Найпростішим з таких конфігурацій, що відповідає найменшому нанокластеру, що складається з чотирьох атомів, є тетраедр (рис. 5.6, а), з якого складаються більш складні конфігурації. При цьому, в залежності від числа атомів у кластері (n), найбільш щільними є наступні фігури: при $n = 5$ - тригональна біпіраміда як поєднання двох

тетраедрів і квадратна піраміда (рис. 5.6, б і в, відповідно), при $n = 6$ – трипіраміда, утворена трьома тетраедрами і октаедр (рис. 5.6 г і д, відповідно), при $n = 7$ – пентагональна біпіраміда (рис. 5.6, е), при $n = 8$ – зіркоподібний тетраедр (рис. 5.6, ж) при $n = 13$ – ікосаедр, який містить центральний атом, оточений 12 атомами, об'єднаними в 20 рівносторонніх трикутників (рис. 5.6 з).

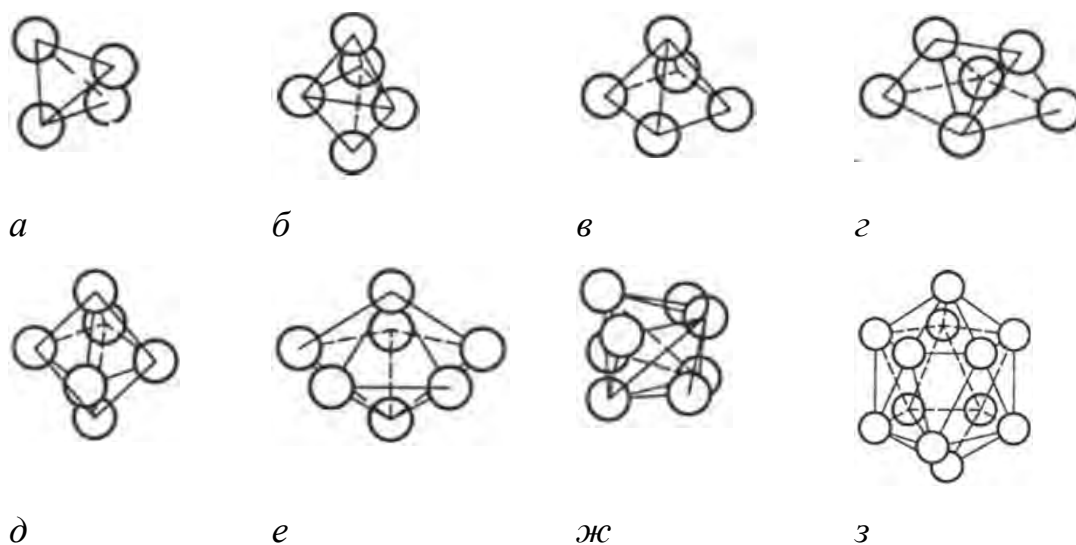


Рис. 5.6. Об'ємні щільноупаковані конфігурації нанокластерів:

а-тетраедр ($n=4$); б– тригональна біпіраміда як поєднання двох тетраедрів ($n=5$), в– квадратна піраміда ($n=5$); г– трипіраміда, утворена трьома тетраедрами ($n=6$); д–октаедр ($n=6$); е– пентагональна біпіраміда ($n=7$); ж – зіркоподібний тетраедр ($n=8$), з – ікосаедр ($n=13$)

Найменшою стійкістю, з наведених конфігурацій, володіє нанокластер, який містить сім атомів і має форму пентагональної біпіраміди (рис. 5.6, е). Більш стійку конфігурацію мають

нанокластери у формі ікосаедра з 13 атомів (рис. 5.6, з), щільність упаковки якого становить 89%.

Кластери, що мають форму ікосаедра, можна представити у вигляді набору багаторазово подвоювання, незначно деформованих ГЦК кристалів, що мають форму тетраедра. Оскільки всі зовнішні межі таких тетраедрів з'єднані з щільноупакованими площинами (111), що володіють найменшою поверхневою енергією, то складені з них частки ікосаедричної форми також мають аналогічну поверхню.

Розрахунки показують, що кластери, які складаються з 150-300 атомів, повинні мати будову ікосаедра і при розмірах до 10-13 нм зберігати пентагональну симетрію, що підтверджується на наноматеріалах *Al-Cu*, *Au-Cu*, *Al-Mn*, *Mg*, *Zn*, *Pd-U-Si* та інших подвійних і потрійних сплавів. Частинки золоту розмірами від 3 до 5 нм мають ікосаедричну структуру, хоча в масивному матеріалі золото кристалізується з утворенням ГЦК решітки. Для кластерів розміром менше 8 нм спостерігалися відхилення від ГЦК структури.

Зі збільшенням розміру кластера відбувається зменшення вільної енергії, в результаті збільшення поверхні і, як наслідок, зростання пружною деформації, що призводить до дестабілізації частинок ікосаедричної форми. При певному розмірі кластери пентагональної симетрії стають менш стабільними, ніж монокристалічні. При вмісті в кластері більше 150-300 атомів мінімальна поверхнева енергія нанокристалів досягається при гранецентрованій кубічній (ГЦК) або гексагональній щільноупакованій (ГЦУ) структурах (рис. 5.7).

Електронографічні дослідження показують, що кластери *Nb*, *Ta*, *Mo*, *W* розміром від 5 до 10 нм мають ГЦК або ГЦУ грати, в той час як в звичайному стані ці метали мають об'ємно-центровану (ОЦК)

гратку. Кількість атомів, при яких реалізується щільна упаковка, для кубічної граньцентованої решітки визначається за формулою:

$$N = 0,333[10n^3 + 15n^2 + 11n + 3] \quad (5.4)$$

де: N - магічне число (кількість атомів в кластері, при якому питома поверхня мінімальна), n - кількість атомних шарів.

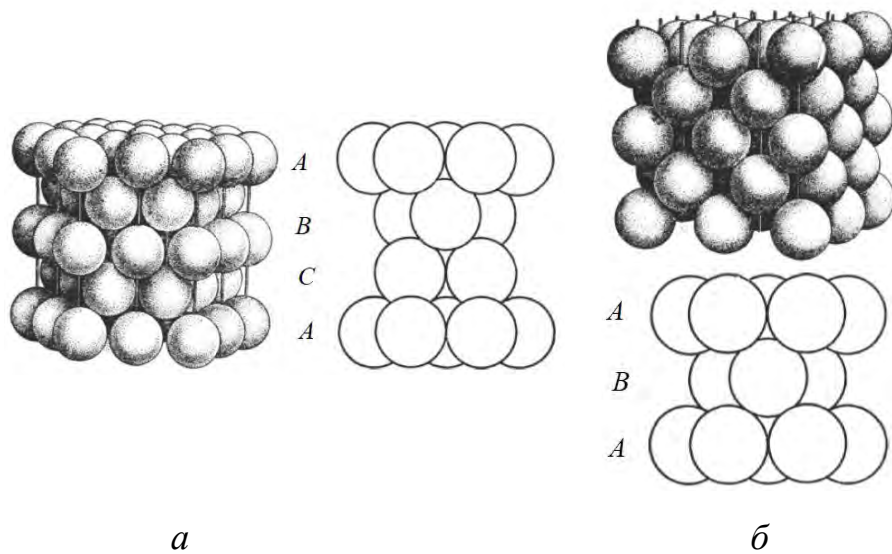


Рис. 5.7. Граньцентована кубічна (а) і гексагональна щільноупакована (б) структури кластерів :

а - тришарова кубічна упаковка, ... ABCABCABC ...
 б - двошарова гексагональна упаковка, ... ABABAB ...

Число поверхневих атомів $N_{нов}$ для кубічної граньцентованої решітки визначається наступною залежністю:

$$N_{нов} = 10n^2 - 20n + 12 \quad (5.5)$$

Діаметр кластера (D), що містить n атомних шарів, визначається за наступною формулою:

$$D = (2n-1)d \quad (5.6)$$

де: d – відстань між центрами найближчих атомів, $d = 0,707a$

a – постійна решітки.

У кластерах з гексагональною щільною упаковкою магічними числами є 13, 57, 153, 321, ... Для ікосаедричних упаковок, характерних для кластерів з числом атомів не перевищує 300, кожен k атомний шар містить N_i атомів:

$$N_i = 10k^2 + 2 \quad (5.7)$$

де: i – номер шару.

Число атомів у такому кластері в залежності від кількості атомних шарів L , може бути визначено:

$$N = 10 \sum_{i=1}^L k_i^2 + (2L + 1), \quad (5.8)$$

На рис. 5.8 показані кластери, у яких на поверхні знаходиться більше 75% атомів.

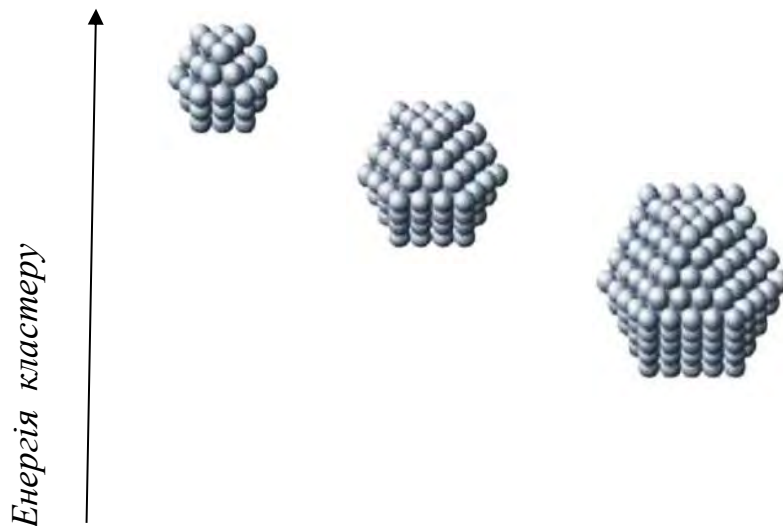
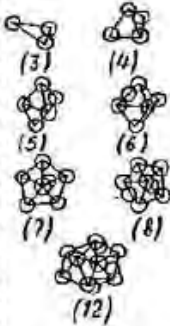
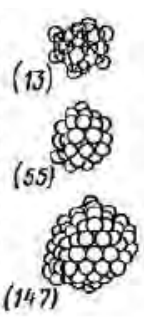
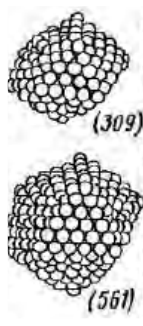


Рис. 5.8. Залежність енергії металевих кластерів від їх розмірів

Очевидно, що збільшення розмірів і кількості атомів у кластерах призводить до зменшення його надлишкової енергії.

Кластери розрізняють за кількістю атомів і розмірами, складом і способом отримання (табл. 5.2). Структура, форма і розміри малих, середніх, великих і гігантських кластерів показана на рис. 5.9.

Таблиця 5.2. Параметри структури малих, середніх, великих і гігантських кластерів

Характеристики структури	Тип кластера			
	Малий	Середній	Великий	Гігантський
Середній розмір, нм	0,5 - 0,8	0,8 - 2	2 - 10	10 - 30
Загальна кількість атомів	3-12	13-150	151-21100	$2,2 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^5$
Кількість атомів на поверхні, %	100	63-92	15-63	2-15
Кількість внутрішніх шарів	0	1-3	4-18	більш 18
Вид (цифри означають число атомів у кластері)				

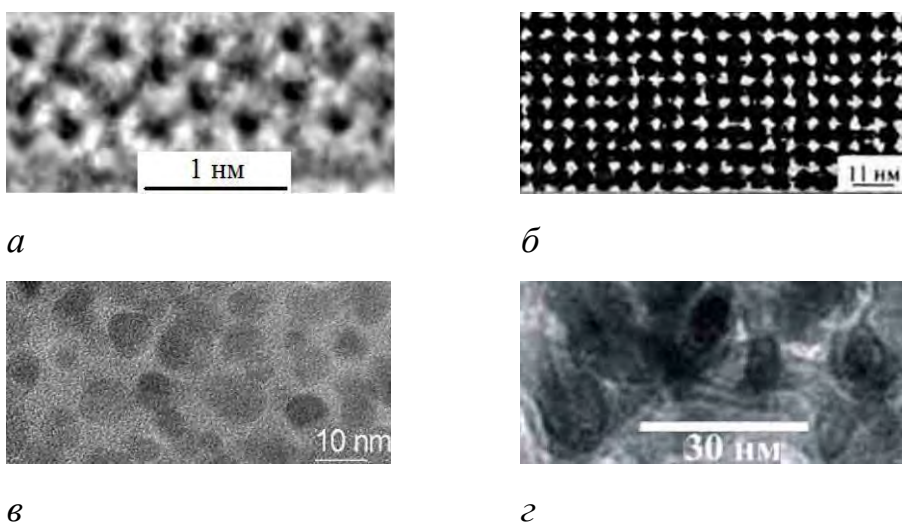
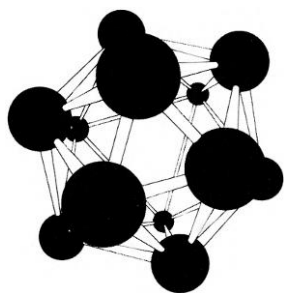
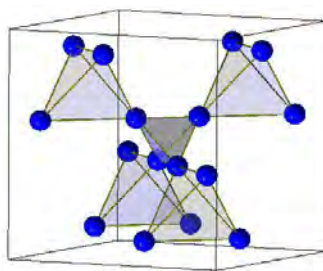


Рис. 5.9. Структура і розміри малих (а), середніх (б), великих (в) і гігантських (г) кластерів: а – CuI; б - Ag₂S; в, г – Fe₂O₃

За складом кластери розрізняються на атомні, іонні та молекулярні, приклади, будови яких наведені на рис. 5.10 та 5.11.



a

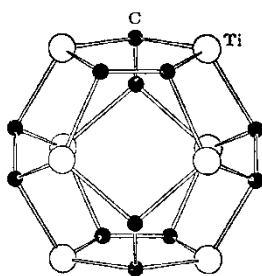


б

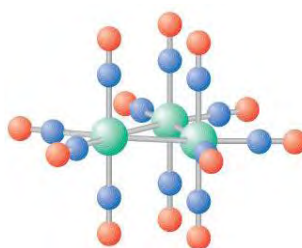
Рис. 5.10. Атомний кластер бору, що складається з 12 атомів (а) і чотири кластери ренію, що складаються з 4 атомів, (б)



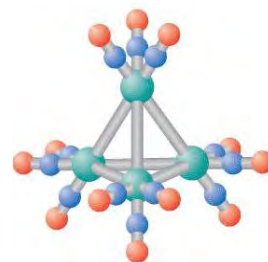
a



б



в



г

Рис. 5.11. Іонний (а) і молекулярний (б-г) кластери: а - аніон $[Re_2Cl_8]^{2-}$, б – Ti_8C_{12} [10]; в - $Os_3(CO)_{12}$; г - $Ir_4(CO)_{12}$

Видно, що атомні кластери металів можуть існувати як у вигляді однієї структурної одиниці (рис. 5.10 а), так і агломерату, що складається з 4 кластерів (рис. 5.11 б).

Приклади структури кластерів алюмінію, молібдену і золота наведені на рис. 5.12 - 5.16. Видно, кластери алюмінію, що містять 13 атомів,

можуть існувати у вигляді ГЦК (рис. 5.12 б), ГЦУ (рис. 5.12 в) і ікосаедричної (рис. 5.12 г).

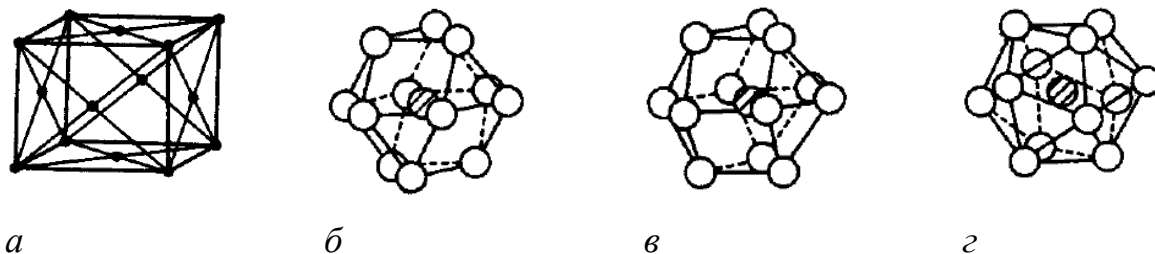


Рис. 5.12. Елементарна ґратка масивного алюмінію (а) і можливі структури кластерів алюмінію, що містить 13 атомів: ГЦК (б), ГЦУ (в) і ікосаедрична (г)

Аналіз структур кластерів молібдену з різним числом атомів показує, що найбільш щільну упаковку має кластер, який містить 13 атомів (рис. 5.13 а).

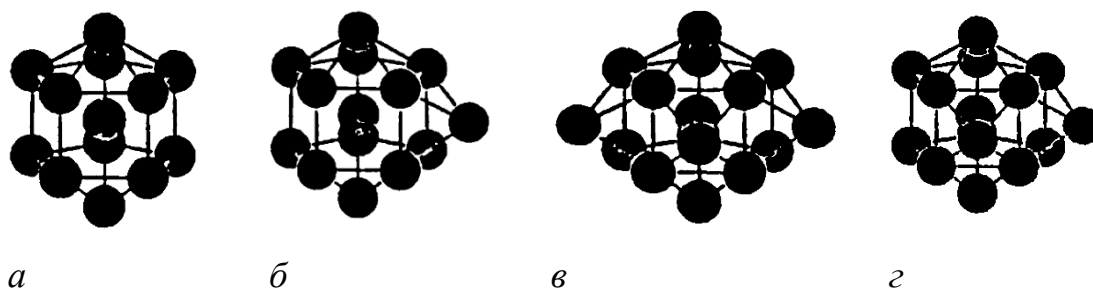


Рис. 5.13. Вплив числа атомів (n) на структуру кластерів молібден: а - 13; б - 14; в - 15; г - 16

Збільшення числа атомів приводить до зміни структури кластерів молібдену. При 14 атомах кластери стають менш симетричними і потрійна вісь симетрії змінюється на четверну (рис. 5.13 б). При 16 атомах кластер молібдену володіє максимальним числом позицій четвертого порядку (рис. 5.13 г). Подальше

збільшення числа атомів у кластерах призводить до закриття граней четвертого порядку.

Кластери золота, що містять 20 атомів, утворюють гранецентровану кубічну гратку, а в разі 24 атомів, мають форму, показану на рис. 5.14.

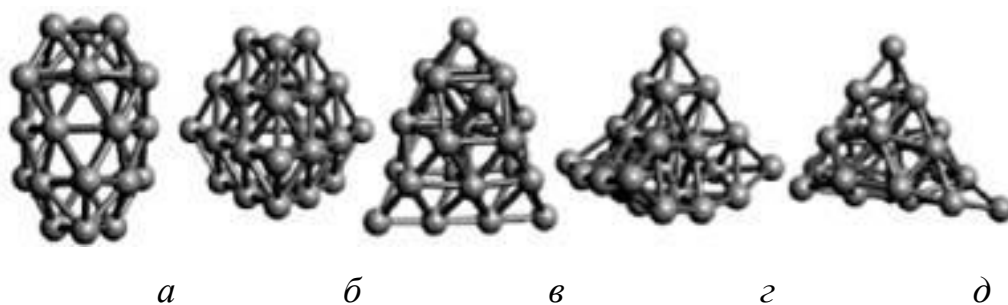


Рис. 5.14. Структури кластерів Au , що складаються з 24 атомів:

де (а) - найбільш стійка структура

Характерною ознакою кластерів є більш короткі відстані між ядрами атомів метал–метал ($l_{яа}$) і більш низькі енергії зв'язків, що припадають на один атом ($E_{са}$), ніж в масивному матеріалі.

Наприклад, у кластері алюмінію, що містить 13 атомів (Al_{13}), мінімальна відстань між ядрами атомів і енергія зв'язку на один атом становлять, відповідно, 0,281 нм і 2,77 еВ, що на 1,75% і 22,38% менше, ніж аналогічні значення масивного матеріалу, які дорівнюють 0,286 нм і 3,39 еВ. У разі кластеру іонів алюмінію $Al_{13}-l_{яа} = 0,275$ нм, $E_{са} = 3,10$ еВ. Збільшення енергії зв'язку в іонному кластері Al_{13} пов'язано з тим, що додавання електрона на зовнішню оболонку кластера призводить до її заповнення, оскільки в кластері Al_{13} один електрон на зовнішній оболонці є не спареним.

Вплив кількості та конфігурації атомів на енергію зв'язку, що припадає на один атом, і мінімальна відстань між ядрами атомів у кластері показано в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Вплив кількості та конфігурації атомів на енергію зв'язку, що припадає на один атом (E_{ca}), і мінімальна відстань між ядрами атомів (l_{ja}) в кластері

Метал	Число атомів в кластері	Конфігурація атомів		l_{ja} , нм	E_{ca} , эВ
Ag	Масив	ГЦК		0,289	-
	2	Лінія		0,250	0,84
	3	Рівнобедрений трикутник, кут 50,8°		0,295	0,76
	4	Трикутна піраміда	l_1	0,250	1,14
			l_2	0,292	
	5	Трикутна біпіраміда	l_1	0,334	1,18
			l_2	0,268	
	6	Чотирикутна біпіраміда		0,276	1,37
Al	Масив	ГЦК		0,286	3,39
	2	Лінія		0,270	0,06
Au	Масив	ГЦК		0,287	-
	2	Лінія		0,247	1,17
	3	Рівнобедрений трикутник, угол 69,3°		0,253	1,15
	4	Трикутна піраміда	l_1	0,247	1,72
			l_2	0,269	
	5	Трикутна біпіраміда	l_1	0,288	1,86
			l_2	0,255	
	6	Чотирикутна біпіраміда		0,259	2,23
Ag-	2	Лінія		0,265	0,45

Au					
Mg	Масив	ГЩУ		0,320	-
	4	Тетраедр		0,323	0,128
	5	Трикутна біпіраміда		-	0,004
Cu	Масив	ГЦК		0,256	-
	2	Лінійна		0,222	0,990
	3	Рівносторонній трикутник		0,256	0,273
		Рівнобедрений трикутник	Кут при основі 65,6°	0,228	1,090
			Кут при основі 55,4°	0,239	1,090
			4	Квадрат	
	Трикутна біпіраміда	l ₁		0,222	1,630
		l ₂		0,238	
	5	Квадратна піраміда		0,256	0,450
		Трикутна біпіраміда	l ₁	0,247	1,780
			l ₂	0,229	
	6	Квадратна Біпіраміда		0,256	0,508
		Чотирикутна біпіраміда		0,232	2,170
	8	Куб		0,240	0,848
		Квадратна антипризма		0,240	0,885
	13	Ікосаедр		0,240	1,130

Дані, наведені в табл. 5.3 показують, що зі збільшенням кількості атомів в кластері спостерігається тенденція до посилення енергії зв'язку і росту відстані між ядрами атомів. Проте залежно від конфігурації кластера можлива і зворотна залежність.

Особливістю кластерного стану є його нестабільність, оскільки такий стан речовини характеризується високою щільністю електронних рівнів і значною вільною енергією. Це означає, що кластери, після утворення, прагнуть до мимовільної агрегації і активної взаємодії з навколишнім середовищем. Кластери можуть існувати як самостійно, так і входити до складу складних структур, утворюючи 1D-, 2D і 3D-наноматеріали.

5.2. СИНТЕЗ НАНООБ'ЄКТІВ

На сьогоднішній день накопичено значний науковий потенціал по різноманітним методам і способам отримання наноматеріалів відповідних металів та сплавів, цілеспрямованого створення композитів та комплексів, проведено дослідження їх фізичних та хімічних властивостей, з'являються перші позитивні результати застосування наноматеріалів та препаратів на їх основі у медицині та біотехнологіях. Ефективність впливу наночасток металів істотно залежить від їх розмірів, оскільки при зменшенні розмірів наночасток збільшується поверхнева енергія, що зумовлює інтенсифікацію процесу взаємодії наночасток з навколишнім середовищем.

Для отримання максимального ефекту застосування наноматеріалів у біотехнологіях, крім суто фізичних властивостей

(розміри, структура, гранулометричний склад, значення електричного заряду на поверхні частинки), вони повинні мати зручну препаративну форму, бути біологічно доступними та не мати домішок. Крім того, природа та походження наноматеріалів впливатиме на токсикологічні характеристики, що значно обмежує їх використання на біологічних об'єктах.

Аналіз існуючих способів отримання наноматеріалів дозволяє поділити їх на дві основні групи – хімічні та фізичні, що за технологічним принципом отримання означає консолідацію атомарних та молекулярних форм у більш крупніші системи – кластери і наночастинки, або диспергування масиву до нанорозмірного діапазону. Маючи свої переваги та недоліки, на сьогоднішній день ні один із способів не може бути виділений як універсальний, особливо з огляду на майбутню галузь застосування, зокрема біотехнології. Виходячи з того, що основні властивості наноматеріалів формуються на стадії їх отримання, при аналізі способів отримання наноматеріалів необхідно враховувати природу основного процесу, в наслідок якого відбувається синтез наноматеріалів.

Крім того, враховуються параметри визначальних процесів (температура та швидкість нагрівання і охолодження, частота та тривалість впливу фізичних факторів) у тих чи інших способах, оскільки ступень рівноважності процесу формування наночастинок суттєво впливатиме на властивості отриманих матеріалів.

Так, отримання нанодисперсних матеріалів механічним помолом, не супроводжується структурно - фазовими змінами вихідних матеріалів та їх послідовними перетвореннями. Будь яка

модифікація механічного методу може бути розглянута як «просте подрібнення», коли властивості кінцевого продукту визначаються виключно його розмірами та формою, а не структурно-рівноважним станом, якій може суттєво змінюватись під впливом фізичних чинників та розроблених на їх основі технологічних процесів. Не дивлячись на те, що реалізація механічного диспергування не вимагає складного обладнання та є доступною, отримані таким методом порошки не знаходять широкого використання, зокрема у біотехнологіях, в силу великої кількості сторонніх домішок у продуктах розмелу.

Більш високі показники хімічної чистоти забезпечують конденсаційні методи. Метод випаровування - конденсації тривалий час розглядався як одним з основних способів отримання наночастинок металів. Руйнування поверхні металу відбувається під дією лазерного променя високої інтенсивності, який викликає випаровування атомів та їх винос потоком інертного газу з наступним охолодженням (рис. 3.1), в наслідок чого утворюються кластери металу. Даний метод дозволяє отримувати найбільш чисті від домішок частинки металів, але широкий розподіл за розмірами отриманих частинок та схильність до утворення конгломератів, суттєво обмежує їх використання.

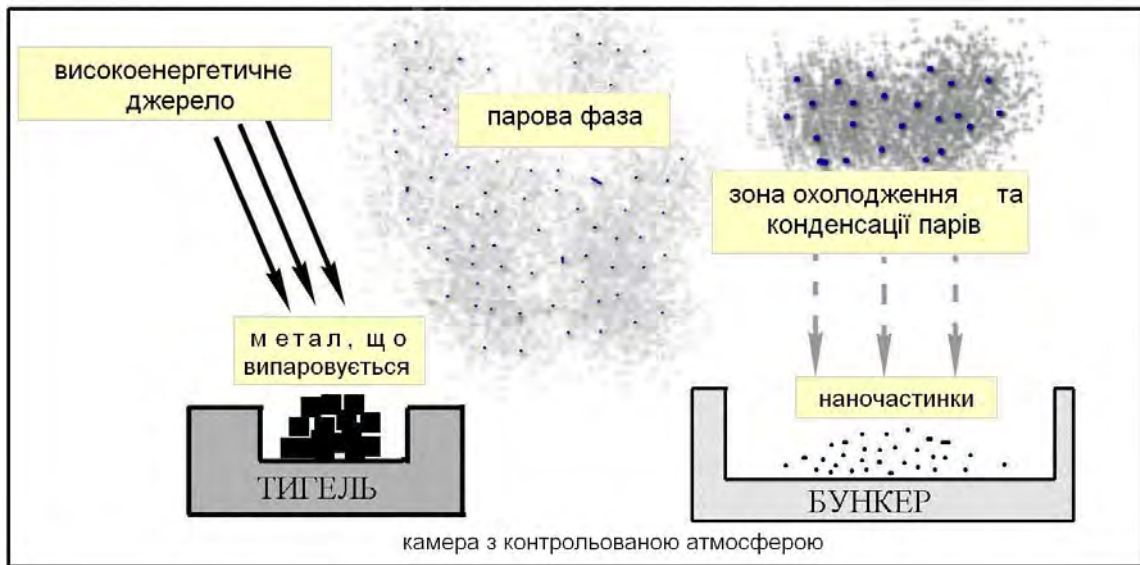


Рис.5.1.Схема методу отримання частинок за принципом випаровування-конденсація

Основними закономірностями утворення наночастинок є:

1. Наночастинки утворюються при охолодженні пару в зоні конденсації, з визначеним ступенем переохолодження, який тим більше, чим менше тиск газу;
2. Середній розмір частинок з початку збільшується із збільшенням тиску газу до кількох сотен Па, після чого поступово наближається до мінімального значення при тиску більше 2500 Па;
3. При однаковому значенні тиску газу, перехід від менш щільного до більш щільного газу призводить до росту розміру частинок у кілька разів.

В залежності від умов випаровування металу, його конденсація може відбуватись як в об'ємі реакційної камери, так і на її поверхні. Це суттєво впливатиме на морфологію частинок. Так, у першому випадку утворюються сферичні частинки, у другому – такі, що мають огранку. Крім того, при однакових умовах випаровування и

конденсації метали, що мають більш високу температуру плавлення, утворюють частинки меншого розміру.

Метод молекулярних пучків малої інтенсивності дозволяє забезпечувати практично монодисперсний склад частинок що утворюються. Можливість регулювання температурою процесу та підбір діафрагми дозволяє отримувати частинки в діапазоні від 5 до 100 нм. Тим не менш даний спосіб не знайшов широкого використання у силу низької продуктивності та складності обладнання.

Для випаровування металеві мішені використовують потоки іонів високої енергії (десятки кеВ). Прискорені іони бомбардують мішень у вакуумі. В наслідок вторинної іонної емісії з металеві поверхні витикають кластерні іони, які осаджуються на підліжку. Даний метод застосовується для отримання функціональних покриттів.

Аналогічний спосіб газодинамічного генерування кластерів (кластерних пучків високої інтенсивності) – полягає у проходженні молекулярного пучку випарюваного металу наскрізь камери з різними температурами та тиском з наступним охолодженням, що призводить до зародження кластерів в об'ємі насиченого пару (рис. 5.2). Це дозволяє отримувати кластери, які побудовані з двох та більше сотні атомів металу. Даний спосіб не дозволяє отримувати ізольованих частинок та використовується для утворення плівок на поверхні зразку.

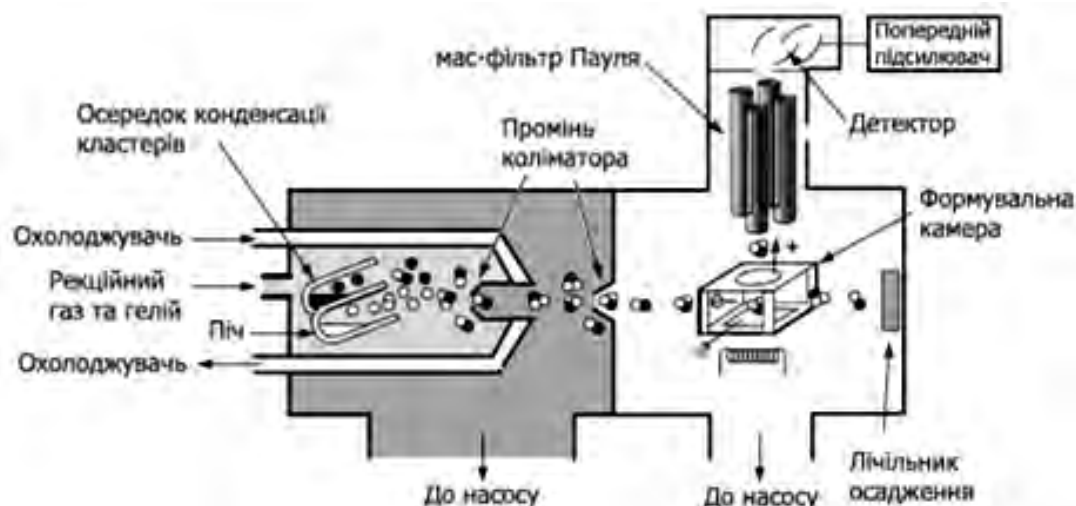


Рис. 5.2. Схема газодинамічного генерування кластерних пучків

Метод конденсації парів металу у контрольованій атмосфері інертного газу низького тиску з наступним охолодженням може мати різноманітні модифікації, в залежності від способу підводу енергії, робочого середовища, забезпечення процесу конденсації та системи збирання отриманих порошків металу (рис 5.3). Однак, низька продуктивність методу та широкий розподіл за розмірами поки що не дозволяють його використати для промислового отримання наночастинок.

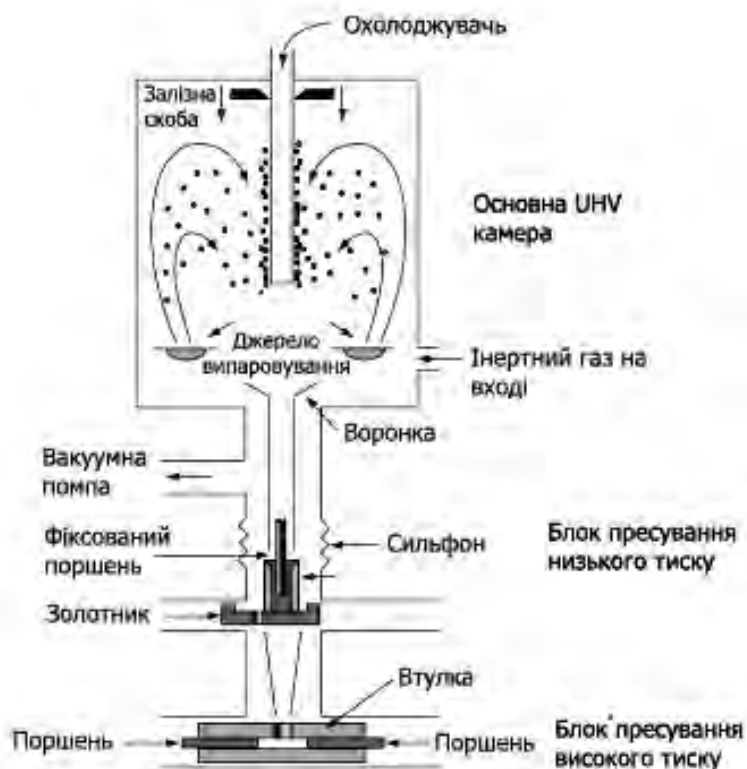


Рис. 5.3 Схema конденсації парів металу у контрольованій атмосфері

Використання різних за апаратним забезпеченням способів вакуумного випаровування та конденсацію отриманих частинок на поверхні органічних та неорганічних рідин, дозволяє створювати суспензії які перешкоджають процесу агломерації отриманих порошків. Застосування при цьому рідкого азоту забезпечує стабілізацію наночастинок. Реалізація даного методу дозволяє наблизити коефіцієнт конденсації металу до одиниці, при цьому отримувати наночастинки тугоплавких металів без використання джерел нагрівання. Однак, складність обладнання та процесу збирання отриманих порошків суттєво обмежує широке застосування даного методу.

У центрі електронно-променевої технології Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України створена та використовується технологія синтезу наночастинок металів та їх оксидів, які утворюються під дією потужного випромінювання з наступною конденсацією. Висока продуктивність та селективність способу, можливість отримання композитних частинок із заданою структурою та властивостями, надають переваги даній технології. На сьогоднішній день активно проводяться дослідження що до можливого використання отриманих матеріалів у біотехнологіях.

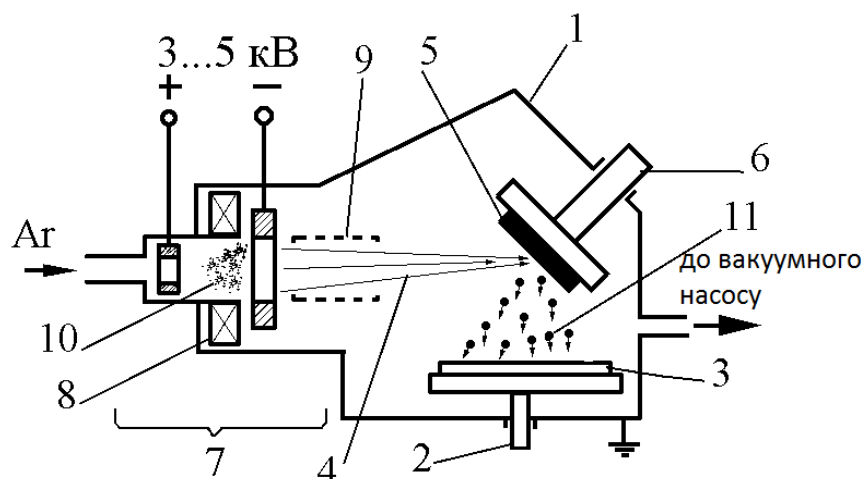


Рис. 5.4. Схема іоно-променевого розпилення: 1- вакуумна камера, 2- тримач, 3- підложка, 4- концентрований потік іонів, 5- матеріал, що розпилюють, 6- тримач мішені, 7- джерело іонів, 8- магнітна система концентрації плазми тліючого розряду, 9- фокусування проміння, 10- зона концентрації іонізованих частинок, 11- потік частинок

Одним із найпродуктивніших способів отримання наноматеріалів є плазмохімічний синтез, в основу якого покладено процес плазмоутворення за допомогою електродугових плазмотронів. Температура струї пару у стовпу електричної дузі досягає 7000 °К,

що забезпечує випаровування пароутворюючого металу. Інтенсивне охолодження (гартування) продуктів перетворення відбувається у теплообмінниках обдуванням холодними газами. Частинки, що отримуються складаються з кристалічного ядра і аморфізованої оболонки та мають середній діаметр 5 – 100 нм.

Високим коефіцієнтом корисної дії характеризуються PECVD-метод (плазмено-активоване хімічне газофазне осадження). Хімічна взаємодія вихідних речовин – плазموутворюючого газу та реагентів забезпечує утворення карбідів, оксидів та інтерметалідів. Метод плазмохімічного синтезу є на сьогоднішній день основним для отримання наноматеріалів промислового застосування (цирконієва кераміка, високотемпературні тверди електроліти). Однак, відсутні дані по застосуванню продуктів плазмохімічного методу у медицині та біотехнологіях.

В розробках нового методу синтезу нанодисперсій на основі органічних водорозчинних рідин в ІНМ НАН України об'єднали в безперервному одностадійному технологічному циклі фізичний метод диспергування металу катода плазмовим струменем локалізованого тліючого розряду у вакуумі зі внесенням (імплантуванням) цим же струменем утворених наночастинок у вибрану рідку основу, розташовану певним чином у вакуумній камері (рис.3.5). Це дає можливість поєднати в одній технологічній стадії “сухі” і “мокрі” методи синтезу наночастинок і уникнути додаткового технологічного циклу приготування нанодисперсій у рідині зі складними способами розмішування в ній сухих наночастинок.

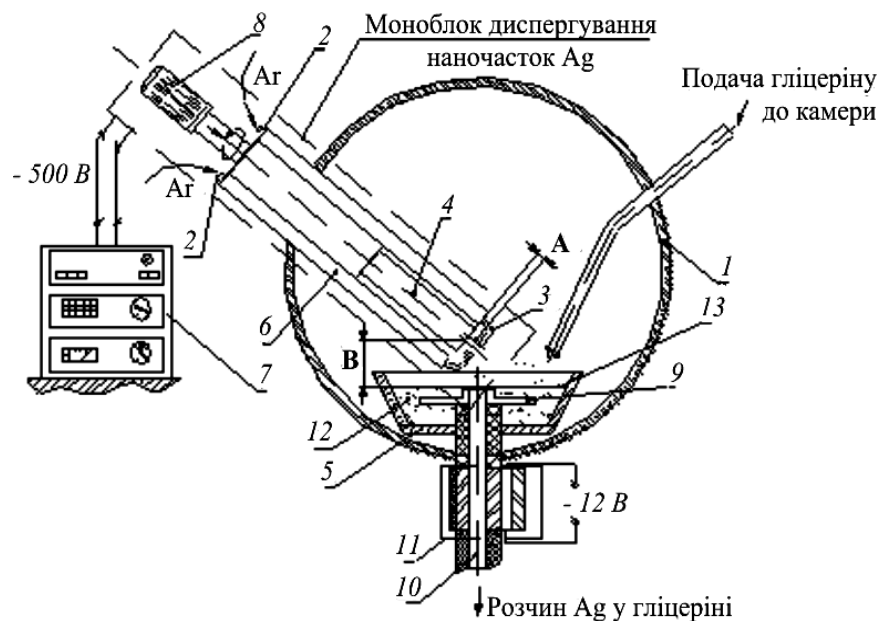


Рис. 5.5 Схеми пристрою для іонно-плазмового синтезу нанорозмірних матеріалів: 1 - вакуумна камера, 2 - газопідвод, 3 - сопло-анод, 4 - катод, 5 - ємність, 6 - ізолятор, 7 - високовольтне джерело постійного струму, 8 - привод, 9 - теплообмінник, 10 - охолоджувана трубка, 11 - блок-генератор холоду, 12 - оброблювана рідина, 13 - дзеркало поверхні.

Технологічний цикл приготування суспензії наноструктурних частинок електропровідних матеріалів у водорозчинних рідинах, поміщених у ємність 5, починається з досягнення необхідного тиску (розрядження) у вакуумній камері. Причому цикл відкачки збільшується на додатковий час, необхідний для дегазації рідини-носія 12, що підлягає обробці. По закінченні виходу розчинених у рідині газів (закінченні “кипіння” рідини) на катод 4 подається висока напруга (0,3–2 кВ), що сприяє підпалюванню локалізованого плазмового розряду. Одночасно до газопідводу 2 постачається плазмоутворюючий газ, що витікає з сопла-аноду 3. Локалізований

плазмовий розряд, який розпилює поверхню катода 4, вибиваючи нанорозмірні частинки, утворює плазмовий струмінь, котрий захоплює вибиті наноструктурні частинки матеріалу катода з робочого проміжку 4 та транспортує їх на поверхню оброблюваної рідини 12 з подальшим зануренням (імплантуванням). Шляхом обертання катода 4 за допомогою приводу 8 та висування його вздовж осі обертання досягається рівномірність розпилення матеріалу катода та зберігається постійним регульований робочий проміжок 4. У такий спосіб відбувається стабілізація струму плазмового розряду.

Спосіб отримання наночастинок з колоїдного розчину (золь-гель технологія) пов'язано з хімічною реакцією між компонентами розчину та припиненні даної реакції у визначений момент. Синтез неорганічних матеріалів золь-гель методом є достатньо поширеним, суть якого полягає у переході від колоїдного розчину до колоїдного гелю. Вихідною речовиною є колоїдний розчин металу, який на відміну від істинних розчинів, по-перше – дозволяє отримувати концентрацію дисперсної фази значно вищу, а по-друге – створювати будь які композиції елементів, що не можуть існувати разом у істинних розчинах. Видалення води з колоїдних розчинів забезпечує отримання високодисперсних порошків, які характеризуються підвищеною реакційною здатністю та використовуються як різноманітні каталізatori. Для стабілізації частинок використовують органічні сполуки в якості лігандів. Усі модифікації даного методу отримання наночастинок пов'язані з багатостадійністю та тривалістю технологічних процесів. Крім того, отримані порошки, як правило, засмічені залишками прекурсору, що робить їх непридатними для біомедичного застосування. Найвищу чистоту забезпечують методи

хімічного осадження частинок металів із рідкої фази, як правило колоїдного розчину відповідного металу, у вигляді не розчинних солей або гідроксидів. Найбільш поширеними типами хімічного осадження є гідроксидний, оксалатний та карбонатний методи.

Усі хімічні методи отримання наноматеріалів, що засновані на розчинних технологіях є тристадійними - приготування прекурсорів (1), видалення води (2), відпал (3). При забезпеченні високої селективності, стабілізації отриманих кластерів та вузького розподілу частинок за розмірами, даний метод характеризується як багатостадійний, що суттєво ускладнює технологічний процес отримання наночастинок.

Метод термічного розкладення, за допомогою якого отримують нанопорошки простих оксидів термічною обробкою нестійких солей (нітратів, сульфатів, ацетатів, оксалатів) та гідроксидів. При розкладенні цих речовин виділяються газоподібні продукти, що призводить до диспергування твердого реагенту. При чому, чим нижча температура процесу, тим менші частинки оксиду що утворюється. Тому, для отримання дрібнодисперсних матеріалів використовують гідроксиди, оскільки температура їх дисоціації як правило нижча за солей металів. Способи утворення наноматеріалів технологічно не складні, але не дозволяють отримувати металеву фазу в середині частинки. Крім того, отримані матеріали являють собою агрегати частинок, що значно ускладнює їх використання у біотехнологіях, або робить взагалі неможливим.

Обґрунтування фізико-хімічні умови синтезу нанокомпозитних феромагнітних порошків для біомедичного застосування на сьогоднішній день залишається найбільш складною задачею. Ідеологія

оригінального способу отримання нанодисперсного непірофорного порошку заліза, базується на запропонованому фізико-хімічному принципі синтезу композиційних порошків металів методом хімічного осадження солей з наступним відновленням. Для осаду солі у нанодисперсному стані та стабілізації хімічно інертного стану результуючого метало композитного порошку, запропоновано попередньо введення у розчин солі металу речовини, що знижують розчинність осаду в середовищі та забезпечують на стадії відновлюваного відпалу утворення на поверхні частинок протекторних сполук. Це перешкоджає агрегуванню нанодисперсних частинок та створює вигідні умови для біомедичного застосування.

Окрему групу фізичних методів отримання наноматеріалів складають детонаційний (вибуховий) синтез та електричний вибух провідників. Останні роки енергія вибуху широко використовується для фазових перетворень у речовинах та детонаційного синтезу. Враховуючи швидкість перебігу процесу, дані технології дозволяють отримувати тонко дисперсні порошки у динамічних умовах, коли визначальними є кінетичні процеси.

Використовують детонацію вуглецевмісних вибухових речовин для промислового отримання синтетичних алмазів. Алмазний порошок утворюється в зоні хімічного розкладення за час не більше 0,4 мксек, який побудовано з компактних кубічних кристалів близько 4 нм. Завдяки малому часу існування високої температури та тиску у вибуховій камері, важлива роль відводиться кінетиці утворення і росту зародишів алмазної фази. Спосіб виділення продуктів вибуху та утримання їх від агломерації і досі залишається складною технічною проблемою.

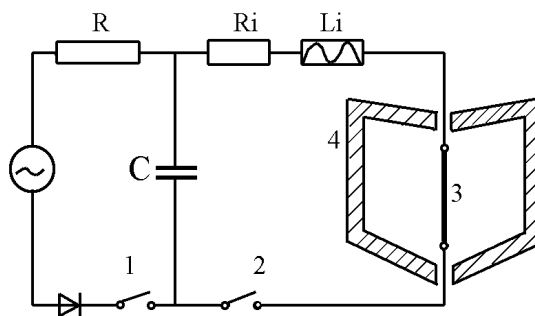


Рис. 5.6. Схема отримання порошку з проволочки вибуховим випаровуванням: 1- зарядний контур, 2- розрядний контур, 3- проволочка, 4- камера с інертним газом

Аналогічним образом отримують нанопорошки оксидів металів. У вибуховій хвилі відбувається прогрів та стискання високо пористого металу, або розкладення сполук до оксиду с наступною стабілізацією оксидних фаз. Після виходу вибухової хвилі на вільну поверхню речовини, матеріал розлітається у газову атмосферу вибухової камери. Таким способом було синтезовано нанокристалічний порошок кубічної модифікації ZrO_2 стабілізований оксидом ітрію із середнім розміром частинок 30 нм. Крім широкого розподілу отриманих матеріалів за розміром частинок, залишається складною задачею збирання порошку, що робить цей метод мало конкурентним у технологічному відношенні.

За простотою реалізації звертає на себе увагу метод електричного вибуху провідника. При проходженні потужного імпульсу електричного струму тривалістю 10^{-5} – 10^{-7} с та щільністю 10^4 – 10^6 А×мм⁻² відбувається вибух проволочки діаметром до 1 мм. Вибух провідника являє собою різку зміну фізичного стану металу в наслідок інтенсивного виділення енергії при проходженні імпульсного струму

великої щільності. Такі умови підводу енергії забезпечують швидкість нагрівання до $10^7 \text{ }^\circ\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ та температуру близько $10^4 \text{ }^\circ\text{K}$. Розширення провідника відбувається із швидкістю $5\cdot 10^3 \text{ м}\cdot\text{s}^{-1}$, та перегрітий метал (вище температури плавлення) вибухово диспергує. В наслідок конденсації в потоці пару, що швидко розширюється, утворюються дисперсні частинки з металу–провіднику. Регулюючи умови вибуху досягають розміри частинок порошку від 50 нм до 100 мкм. Однак, не дивлячись на потенційно широкі можливості даного методу, у тому числі при застосуванні контрольованої атмосфери, відсутність зручних способів збирання продуктів вибуху, поки що не дозволяє отримувати нанопорошки у промислових обсягах. Тим не менш, в існують дані по застосуванню наночастинок срібла та міді, отриманих вибуховою технологією, у косметології та медицині.

З точки зору зручності апаратного забезпечення, можливості керування параметрами технологічного процесу та високої продуктивності потрібно виділити спосіб об'ємного електроіскрового диспергування струмопровідних матеріалів. Електроіскрові технології отримання наноструктурних і ультрадисперсних порошоків металів і сплавів на сьогоднішній день є одними з найефективніших. Не дивлячись на це, важливою науковою і технічною задачею залишається підвищення частки ультрадисперсних і наноструктурних частинок в загальній кількості іскроерозійних порошоків, що дає величезний стимул розвитку розрядно-імпульсних систем.

При високій напруженості електричного поля між електродами, провідність води значно зростає, та на передпробівній стадії можуть протікати струми від десятка ампер до кілоампер. У даному випадку існує можливість утворення в розрядному проміжку парогазової фази

на стадії, що передує формуванню розряду, а також перед головкою розрядного каналу, що розвивається. Дослідження показують, що для води з питомою провідністю більш $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при тривалості впливу напруги $t > 10^{-6} \text{ с}$ має місце електротепловий («кульковий») механізм розряду. В перехідній області від іонізаційного до електротеплового механізму пробою істотну роль має газоутворення, внаслідок електролізу (електрохімічний розряд). При електротепловому і електрохімічному механізмі у воді в умовах однорідного поля, розряд запалюється на тому електроді, на якому газоутворення йде більш інтенсивно. В областях мікросекундних тривалостей імпульсів напруги розряд відбувається у формі лідерного процесу, що має дві стадії розвитку. Перша стадія – безперервний розвиток від електроду в глиб проміжку з утворенням каналів діаметром $1\text{--}5 \times 10^{-6} \text{ м}$, які отримали назву первинних каналів. Розрядні процеси являють собою розвиток від голки багаточисельних лідерних каналів, що утворюються з інтервалом $0,2\text{--}0,4 \text{ мкс}$, сам лідер структурований із каналу та яркої сферичної головки, який рухається в глиб розрядного проміжку із швидкістю $(0,8 - 2) \times 10^7 \text{ см/с}$.

При потенціалі електрода 10^5 В напруженість поля поблизу головки первинного каналу досягає 10^{10} В/м . Первинний канал з позитивного електроду розвивається внаслідок автоіонізації рідини, а з негативного – внаслідок ударної іонізації. Первинні канали складаються з слабоіонізованої плазми і мають великий опір. У момент, коли температура біля основи первинного каналу досягає критичної, починається друга стадія – рух хвилі іонізації з первинного каналу і його перетворення в високопровідний стовп розряду. Тиск у каналі зростає до кількох тисяч атмосфер, канал зі швидкістю $1 -$

5×10^3 м/с розширюється до $5 - 10 \times 10^{-6}$ м з одночасним збільшенням струму на три порядки. У подальшому первинний канал розвивається з головки лідерного каналу і перетворюється в лідерний аналогічно описаному. Швидкість розвитку первинного каналу, паузи між стрибками лідера і, отже, ефективна швидкість просування лідерного каналу залежать від властивостей рідини та параметрів імпульсу напруги.

Застосовувались системи площинної електроіскрової ерозії, в яких гранули початкового матеріалу лежать в одній площині, забезпечуючи декілька паралельних гілок протікання електричного струму при напрузі 40 – 1000 В. У таких системах уперше з'явилася можливість міграції іскрових каналів від однієї пари гранул до іншої, що дозволило істотно скоротити час існування одиничного іскрового каналу. Такі системи володіють високою продуктивністю, реалізують негативні зворотні зв'язки як по напрузі, так і по струму.

У даних системах гранули початкового матеріалу лежать в декількох площинах, утворюючи об'єм, в якому одночасно виникають десятки – сотні іскрових каналів при напрузі на шарі 100–1000 В. Завдяки великому числу паралельних ланцюжків протікання струму спостерігається найвищі швидкість міграції іскрових каналів, стабільність і продуктивність процесу. Крім того, спрощується процедура стабілізації параметрів шару гранул. Як показали дослідження, збільшенню частки наноструктурних і ультрадисперсних порошків сприяє зниження загальної тривалості фронтів розрядних імпульсів, а також підвищення швидкості міграції іскрових каналів.

5.3. Електроіскровий синтез нанооб'єктів

Особливістю електроіскрового диспергування струмопровідних матеріалів у рідині, є безпосереднє отримання колоїдного стану речовини, дисперсність якої знаходиться у бажаному нанорозмірному діапазоні. При необхідності виділення дисперсної фази (наночастинок) із дисперсійного середовища, (наприклад, для проведення фізичних методів досліджень самих частинок), можуть бути застосовані різноманітні способи, такі як випаровування, фільтрування, центрифугування, осадження в магнітному або електричному полі, тощо. Але речовина у дисперсному стані, в силу фізичних причин, схильна до консолідації, що не дозволяє перебувати дисперсним порошкам в строго ізольованому стані. Принаймні, цього недоліку позбавлені колоїдні розчини, які при умові власної стабільності, забезпечують дисперсно-ізольований стан твердої фази.

Реалізація режиму електроіскрового диспергування здійснюється на технологічній установці (рис.5.7), до складу якої входять генератор імпульсів, блок керування, розрядна камера, вимірювальні і допоміжні пристрої. Генератори розрядних імпульсів з ємнісним накопичувачем енергії показали свою високу ефективність протягом більше 30 років в іскроерозійних системах виробництва методом об'ємного електроіскрового диспергування порошків з розмірами частинок від 30 нм до 100 *мкм*.

Як свідчать практичні результати, генератор розрядних імпульсів повинен відповідати ряду вимог. Крім забезпечення необхідної енергії розрядних імпульсів та швидкості наростання розрядного струму, повинні виконуватись умови динамічного балансу підведеної та дисипованої енергії на утворених іскрових контактах,

коли змінюється значення еквівалентного електричного опору на протязі одного імпульсу. Це може бути найголовнішою вимогою, оскільки електричні параметри гранульованих струмопровідних середовищ багато у чому визначають умови роботи генератору. Регулювання параметрів розрядних імпульсів може здійснюватись регулюванням напруги на конденсаторі або зміною структури розрядного контуру, для чого традиційно використовуються тиристорні пристрої з ємнісним накопичувачем енергії. Таке регулювання виконується за рахунок постійної напруги на вході зарядного ключа. Тривалість розрядних імпульсів, в залежності від технічних характеристик використаної елементної бази та забезпечених технологічних умов процесу, змінюється від кількох одиниць мікросекунд (для транзисторної схеми генератору) до мілісекунд.

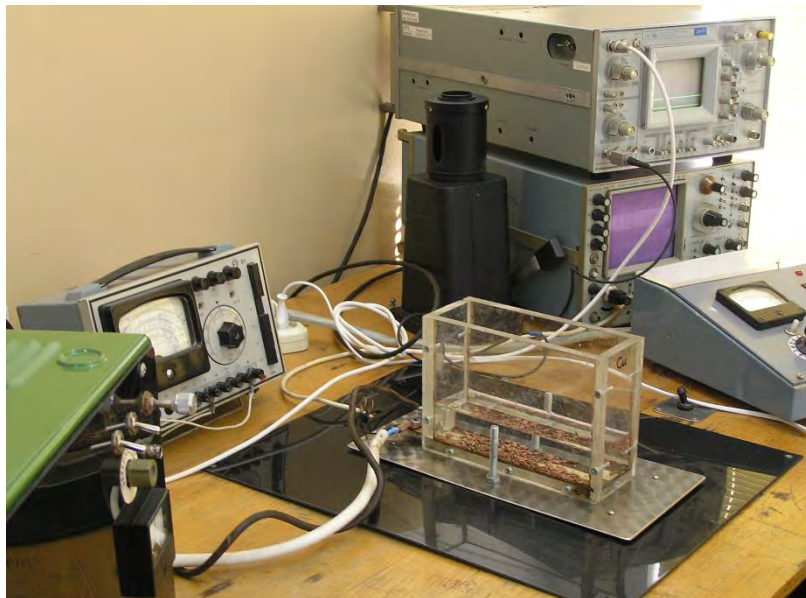


Рис.5.7. Загальний вигляд експериментальної установки

Відмінністю методу об'ємного електроіскрового диспергування, є наявність струмопровідного шару гранул, що розташований між основними електродами. Головним елементом розрядного ланцюга є реакційна камера, де відбувається процес диспергування, яка заповнена слабопровідною рідиною (вода, етанол, гліцерин, тощо).

Подача напруги на основні електроди викликає проходження струму по ланцюгу вільно покладених гранул, в режимі стохастичною комутації. Використання низьких напруг і малих міжелектродних проміжків, дозволяє забезпечувати режими, коли до 85% всієї накопиченої енергії на конденсаторі йде на локальний розігрів поверхні електродів.

Спрощена схема силової частини генератора розрядних імпульсів потужністю 2 кВт представлена на рис. 5.9. Генератор живиться від однофазної мережі змінного напруги 220 В частотою 50 Гц . Напруга мережі випрямляється, фільтрується, регулюється і стабілізується керованим випрямлячем ($VS1$, $VS2$, $VD1$, $VD2$, C_ϕ). За командою блока управління заряджання робочої батареї конденсаторів C (ємність регулюється дискретно від 25 до 500 мкФ) періодично здійснюється через зарядний тиристор $VS3$ та дросель $L1$. Добротність зарядного контуру становить близько 20 , тому тиристор $VS3$ замикається природним способом у кінці процесу заряджання робочих конденсаторів. Вони, у свою чергу, через встановлений час розряджаються за командою блока управління через тиристор $VS4$ та з'єднувальний кабель, індуктивність якого представлена на рис.5.9 дроселем L на електроіскрове навантаження з еквівалентним електричним опором R_E .

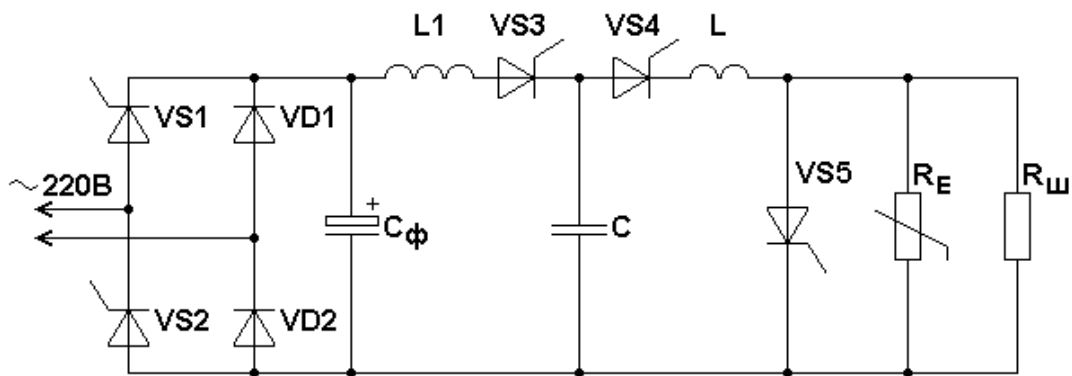


Рис. 5.9. Силова схема тиристорного генератора із розрядним контуром

Для виключення позитивних зворотних зв'язків за струмом, що виникають внаслідок не лінійності еквівалентного електричного опору гранульованої струмопровідної середовища та зменшення впливу нестабільності еквівалентного електричного опору шару гранул на параметри розрядних імпульсів, розрядна камера зашунтовується резистивним навантаженням $R_{ш}$ опором 3 Ом, зібраної з резисторів типу «ТВО». Це забезпечує нульові початкові умови зарядки робочого конденсатора C при зміні еквівалентного опору шару в широких межах. З метою зменшення омичного опору й індуктивності всі з'єднання в розрядному контурі виконані багатожильним високочастотним кабелем – літцендратом з діаметром однієї жили 0,4 мм.

Період, послідовність і часи затримки комутації тиристорів регулюються за допомогою блока управління. Істотним недоліком формувачів розрядних імпульсів, що містять тільки зарядний і розрядний тиристири, є відсутність можливості точного регулювання або обмеження тривалості імпульсів.

Режим аперіодичного розряду конденсатора C на об'ємне електроіскрове навантаження характеризується високими швидкостями наростання напруги на навантаженні (до 500 В/мкс) і середніми значеннями наростання струму в ній (до 100 А/мкс). Крутий передній фронт імпульсу сприяє збільшенню частки дрібних іскроерозійних частинок. Однак задні фронти, як напруги, так і струму при даному характері розряду пологі, що не сприяє підвищенню дисперсності частинок. У даному режимі струм тиристора $VS4$ плавно спадає до значення його струму утримання за час, який визначається ємністю конденсатора C , еквівалентним опором розрядної камери і резистивного шунта. Миттєве значення еквівалентного опору розрядної камери на кінець імпульсу стрімко зростає і становить десятки – сотні Ом , у той час, коли в середині імпульсу його значення не перевищує частки Ом . Крім того, еквівалентний опір розрядної камери схильний до стохастичних змін у значному діапазоні. У зв'язку з чим, вплив опору шунта і ємності конденсатора C на тривалість розрядного імпульсу в цьому режимі буде вирішальним. Тривалість імпульсу струму при аперіодичному характері розряду знаходиться, як правило, у межах $50\text{--}150 \text{ мкс}$ та із її збільшенням, буде знижуватись частка високодисперсних частинок у загальній масі продуктів ерозії.

Примусове обмеження тривалості імпульсів можна реалізували, замкнувши розрядний ключ через певний час після початку протікання струму. Тиристор $VS5$, що підключається паралельно навантаженню через певний час затримки після початку імпульсу. Застосування тиристора як ключа, що з'єднаний паралельно з навантаженням, дозволяє комутувати великі значення струмів, не

побоюючись аварійних режимів навіть при значній стохастичній зміні опору розрядної камери. Однак, інерційні властивості тиристора ускладнюють досягнення малих значень (до 20 мкс) тривалостей розрядних імпульсів на сучасному етапі розвитку елементної бази силової електроніки.

Слід зазначити, що зниження енергії одиночного іскрового розряду не може відбуватися до безмежно малої величини. Енергії розряду має бути достатньо для випаровування або хоча б розплавлення мінімальної порції металу гранул, достатньої для утворення однієї іскроерозійної частинки з урахуванням розігрівання приконтатної області гранул.

Збільшення швидкостей наростання напруги та струму, як правило, призводить до зростання їх амплітудних значень, а, отже, і енергії розряду. Це, у свою чергу, сприяє збільшенню обсягу розплавляємої порції металу і, як наслідок, розміру іскроерозійних частинок.

З метою виключення впливу гідродинамічних чинників на електричний опір шару гранул протока води відсутня. Вимірювання параметрів електричних імпульсів у кожному випадку виконується після кількох хвилин роботи (не менш п'яти), що необхідне для виходу на режим стійкої роботи. У ручному режимі запам'ятовуються кілька десятків осцилограм напруги і струму розрядних імпульсів в кожному режимі процесу.

Електричні параметри шару гранул якнайповніше описуються еквівалентним активним опором шару протягом одного імпульсу, яке обчислюється:

$$R_E = \left(\sum_{j=1}^m i_j \cdot u_j \right) / \sum_{j=1}^m i_j^2 \quad (5.4)$$

де: i_j – значення струму в дискретний момент часу t_j , A ;

u_j – значення напруги в дискретний момент часу t_j , B .

Проте такий спосіб визначення еквівалентного опору шару трудомісткий і технічно непридатний при аналізі великих масивів значень напруг і струмів розрядних імпульсів. Тому в цих випадках користуються методом відношення амплітуд напруги і струму для визначення еквівалентного опору шару:

$$R_{EM} = \frac{U_m}{I_m} \quad (5.5)$$

де: U_m – амплітудне значення напруги поточного імпульсу, B ;

I_m – амплітудне значення струму поточного імпульсу, A .

З метою забезпечення відповідності значень, знайдених по (1) і (2) для осцилограми середніх значень напруги і струму обчислюється поправочний коефіцієнт:

$$k_R = \frac{\overline{R_E} \cdot \overline{I_m}}{\overline{U_m}} \quad (5.6)$$

де: $\overline{R_E}$ – еквівалентне активне значення опору середньостатистичного імпульсу, $Ом$;

$\overline{U_m}$ – амплітудне значення напруги середньостатистичного імпульсу, B ;

$\overline{I_m}$ – амплітудне значення струму середньостатистичного імпульсу, A ;

З урахуванням (1) – (3) значення еквівалентного активного опору шару для близьких режимів визначається:

$$R_E = \frac{U_m}{I_m} \cdot k_R \quad (5.7)$$

Середнє значення амплітуд струму і напруги розрядних імпульсів в часі в одному режимі обробки, приймаючи як гіпотезу рівномірний закон розподілу, визначається:

$$\bar{A} = \frac{A_{\max} + A_{\min}}{2} \quad (5.8)$$

де: $A_{\max}$ – максимальне значення амплітуди напруги або струму одиничного імпульсу в поточному режимі;

$A_{\min}$ – мінімальне значення амплітуди напруги або струму одиничного імпульсу в поточному режимі.

Нестабільність параметрів розрядних імпульсів в кожному режимі може бути оцінена відносним розкидом амплітуд напруги і струму:

$$\delta A = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{\bar{A}} \cdot 100\% \quad (5.9)$$

Щоб уникнути впливу продуктів ерозії гранул і електродів на характер протікання іскроерозійних процесів в шарі, після кожного досліді проводиться промивання розрядної камери.

Середня імпульсна потужність визначається за усередненими осцилограмами розрядного струму та напруги на навантаженні згідно з формулою:

$$P_P = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n u_j \cdot i_j \quad (5.10)$$

5.4. Вплив електрофізичних параметрів процесу на дисперсність та морфологію продуктів ерозії металевих гранул

Дослідження впливу параметрів процесу на дисперсність та морфологію продуктів ерозії металевих гранул при утворенні локальних електроіскрових розрядів, проводилось для різних електричних параметрів розрядного контуру – напруги зарядки конденсатору (U_0), ємності конденсатору (C), та параметрів реакційної камери – опору шару гранул (R) і електропровідності робочого середовища (σ), табл.5.4.

Таблиця 5.4. Параметри розрядного контуру

Індуктивність розрядного контуру L , мкГн	Напруга зарядки конденсатору U_0 , В	Ємність конденсатору C , мкФ	Електро- провідність середовища σ , мС/см	Опір шару камери R_{pk} , Ом	Частота імпульсів f , кГц
~ 1	40- 270	25 - 1000	0,001 - 0,02	0,15 - 1,5	0,2 – 2,0

Вивчення впливу електричних параметрів розрядного ланцюга на механізм руйнування електродів і шару контактуючих гранул та утворення нанорозмірної фракції у продуктах ерозії дозволяє виділити як головні чинники процесу – напругу зарядки конденсатора U_0 та його ємність C [104-106]. Разом з тим, враховуючи специфіку струмопровідного шару, набуває не менш значимого впливу – характер розміщення металевих гранул, які впливатимуть на інтегральний опір реакційної камери R_{pk} . Забезпечення мінімального значення опору камери та виконання умови $R_{pk \min} > 2\sqrt{L/C}$, дозволяє

уникнути критичного режиму енерговведення. Одночасно, $R_{pk \max}$ повинно забезпечувати уникнення режиму холостого ходу джерела живлення.

Очевидно, що зі збільшенням U_0 збільшується запас енергії, що накопичується у конденсаторі:

$$W_c = 0,5 U_0^2 C \quad (5.11)$$

де: U_0 – напруга зарядки конденсатору, В;

C – ємність конденсатору, Ф.

Трансформація накопиченої електричної енергії у теплову є характерним для електроіскрових процесів з малими міжелектродними проміжками (l), коли $l \leq 1$ мм. Енергія W_k , що введена у розрядний (плазмовий) канал, результуюча якої дорівнює:

$$W_k = \int i(t) u(t) dt \quad (5.12)$$

де: $i(t)$ – потокове значення струму, А;

$u(t)$ – потокове значення напруги, В,

є більшою частиною запасеної енергії на конденсаторі, яка збільшується пропорційно W_c , та частина якої перетворюється на теплову енергію (W_E). Отже, із збільшенням напруги зарядки конденсатору (U_0), збільшується тепловий вплив на поверхні контактуючих гранул та відповідно буде посилюватись їх руйнування, принаймні, внаслідок плавлення розігрітих об'ємів.

Як вже відмічалось, на якісні зміни процесу буде впливати тривалість каналної стадії розряду. Залежність тривалості розряду від індуктивності ланцюга та ємності конденсатору має наступний характер: $\tau \sim \pi\sqrt{LC}$. Це означає, що із збільшенням ємності

конденсатору тривалість розряду, а разом з ним тепловий вплив, будуть посилюватись.

Кожен метал має специфічні відмінності, які пов'язані у першу чергу з природою самого металу, його теплофізичними характеристиками, особливостями плавлення та випаровування, величиною тиску насиченого пару, питомим опором, наявністю оксидної плівки та її величини, характером утворюваного мікропрофілю при електричній ерозії поверхні, тощо.

Так, для усіх вказаних металів у дослідженому діапазоні параметрів іскроерозійного процесу, спостерігається утворення нанорозмірної фракції разом із мікрофракцією частинок металів. Масове співвідношення між цими фракціями буде визначатись (при інших рівних умовах) параметрами розрядного контуру, тобто напругою зарядки конденсатору та його ємністю.

Отримані дані для інших металів (мідь, залізо, цинк) вказують на загальний характер руйнування металів, навидь при суттєвій різниці їх температур плавлення та випаровування. Для цинку та міді, температура плавлення яких є нижчою за залізо, діапазон напруг, коли масова доля обох фракцій приблизно однакова, становить 30 – 40 В. Підвищення діючих значень напруги до 60 – 80 В не призводить до помітної зміни співвідношення масової частки продуктів ерозії при електроіскровому диспергуванні металів із більшою температурою плавлення (залізо, марганець, молібден, кобальт та інших тугоплавких металів). Однак, суттєве зменшення частки колоїдної фракції вже спостерігається при підвищенні напруги зарядки конденсатору від 120 до 240 В і вище та ємності конденсатору більше 500 мкФ. Відповідно, одним із каналів регулювання масової частки дисперсних

частинок металів, які складають колоїдну фракцію слід розглядати параметри розрядного контуру.

Практично відразу мікрофракція, яка складається з частинок металу мікрометрового діапазону, утворює осад та при значній кількості може помітно змінювати опір розрядної камери, що буде відображатися на характері розрядів і в цілому на кінетиці процесу. Оскільки, у даному випадку, головною метою реалізації електроіскрового процесу є отримання колоїду з максимально досяжною концентрацією колоїдної фракції, окремим чинником необхідно виділити час обробки. У зв'язку з чим, тривалість процесу набуває не менш вагомому чинника впливу на результуючі показники продуктів ерозії, ніж основні електрофізичні параметри.



Рис. 5.10. Зміна характеру іскроутворення на протязі електроіскрового процесу

Отримання колоїдного розчину відбувається на протязі певного часу, що для кожного металу визначається індивідуально

(експериментально), тим не менш, має загальні закономірності та умовно може бути розділено на три характерні стадії процесу (рис.5.10). Перша стадія складає кілька відсотків (до 5 %) від загальної тривалості процесу і пов'язана з насиченням води першими іскроерозійними частинками металу, коли інтенсивність іскроутворення між окремими гранулами має нелінійний характер та помітні зростає. Друга стадія характеризується встановленням відповідної стабільності, коли іскроутворення відбувається інтенсивно, що супроводжується активним насиченням дисперсійного середовища частинками і фактично є стадією утворення колоїду. Однак, в силу організації об'ємного електроіскрового диспергування, із збільшенням тривалості процесу, міжелектродна зона поступово насичується мікрочастинками, які здатні суттєво зменшити кількість місць потенційних локальних розрядів, перетворюючи дискретний струмопровідний шар у умовно суцільний шар. Це викликає зменшення опору розрядної камери до критичних значень, коли R_{pk} може досягати менше 0,1 Ом та призводить до помітного зменшення інтенсивності іскроутворення (третя стадія), а з часом і припинення розрядів.

Не менш помітний вплив на кінетику розряду, а разом з тим і на дисперсність продуктів ерозії вказує початкова електропровідність дисперсійного середовища.

Найкращі умови для отримання колоїдної фракції забезпечує деіонізована вода, яка має початкову електропровідність на рівні 0,001 – 0,003 мС/см. В результаті проходження розрядів, змінюється не тільки фізичний стан дисперсійного середовища (утворення колоїду), але одночасно відбувається насичення продуктами термічної

дисоціації парів води та іонізованих атомів самих металів. Збільшення електропровідності середовища в наслідок вказаних процесів, має додатковий вплив на механізм електричного пробоя міжелектродного проміжку та в цілому на характер процесу ерозії металу, що призводить до помітного збільшення розміру колоїдних частинок.

Розподіл колоїдної фракції металів за розмірами, відповідатиме параметрам обробки та кожного з досліджуваних металів знаходиться у відповідному діапазоні (рис. 5.12). Присутність частинок (або їх агрегатів), які виходять за діапазон 1 – 100 нм при збільшенні енерговведення в канал розряду характерно для усіх металів. Оптимальні, з точки зору розмірів частинок, параметри розрядного контуру для кожного металу змінюються з урахуванням його фізичних та теплофізичних характеристик. Проте, пояснити характер розподілу, спираючись виключно на теплофізичні властивості металів не можливо.

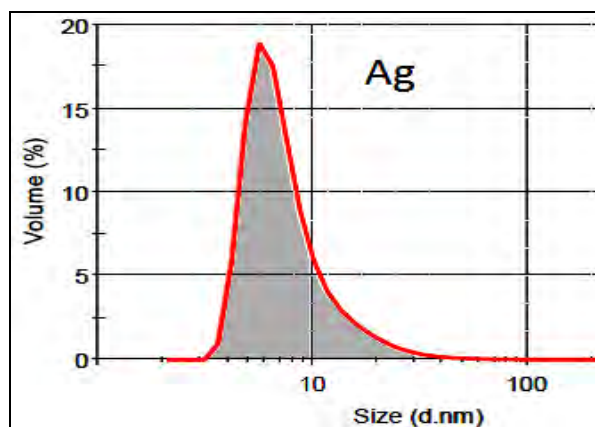


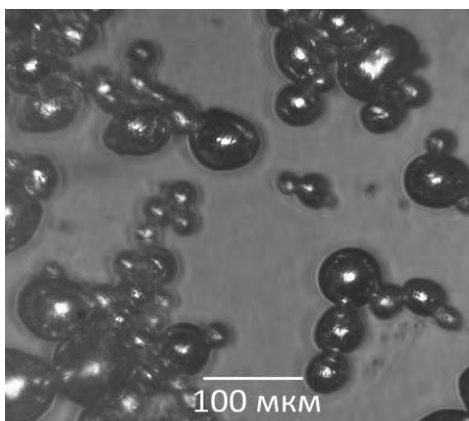
Рис. 5.12. Розподіл колоїдної фракції металів за розмірами

Так, мідь і срібло, які мають близькі значення по температурам агрегатних перетворень, теплоємності, теплопровідності, електропровідності, не мають відповідної кореляції за розмірами

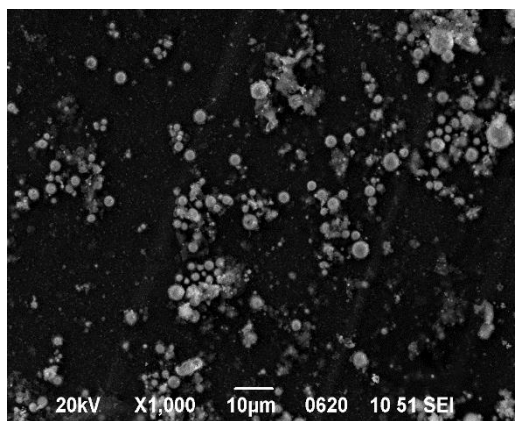
колоїдної фракції, що утворюється. Характери кривих розподілу для режимів, що забезпечують мінімально досяжні розміри частинок цих металів, суттєво різняться. Тільки для срібла характерно утворення високодисперсної фракції у діапазоні до 10 нм, яка не схильна до агрегування на протязі тривалого часу.

Схожий характер розподілу частинок мають метали залізної групи (залізо, марганець, кобальт) із близькими за значеннями температурами агрегатних перетворень, теплотами плавлення та випаровування. Алюміній, який має порівняно з металами даної групи, невисоку температуру плавлення ($T_{\text{пл}} = 660^{\circ}\text{C}$), та маючи тугоплавку оксидну плівку, також може бути віднесений до даного переліку за характером розподілу середнього розміру утворюваних частинок для залізної групи. Натомість, легкоплавкий цинк, електроіскрове диспергування якого може здійснюватись на гранично низьких напругах зарядки конденсатору (до 20–30 В), не забезпечує отримання фракції у діапазоні 10–100 нм, а збільшення напруги до 60 – 80 В (не враховуючи процеси коагуляції та агрегації утворених частинок) призводить до різкого підвищення середнього розміру частинок до мікрометрового діапазону.

Результати оптичної та електронної мікроскопії продуктів ерозії металевих гранул вказують, що збільшення ємності C конденсатора вище 1000 мкФ не тільки підвищує загальну енергію процесу руйнування, але й суттєво подовжує тривалість розряду (до мілісекундного діапазону), що разом із збільшенням напруги зарядки U_0 викликає переважно плавлення поверхонь гранул та утворення мікрофракції з розмірами частинок до 10 мкм і вище (рис.5.13 а,б).

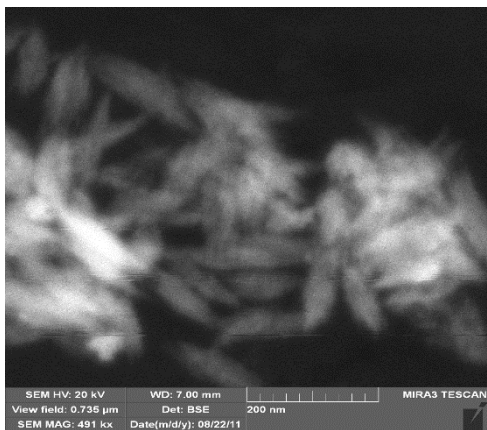


а

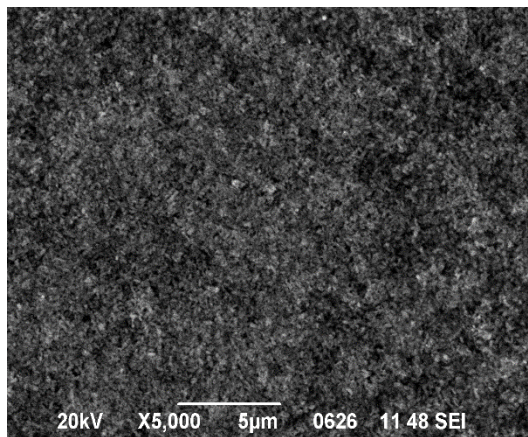


б

Рис.5.13. Мікрофракція міді

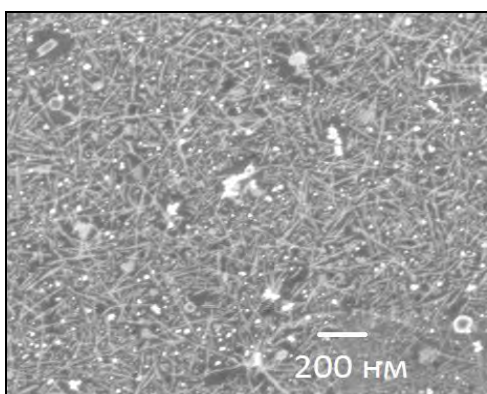


а

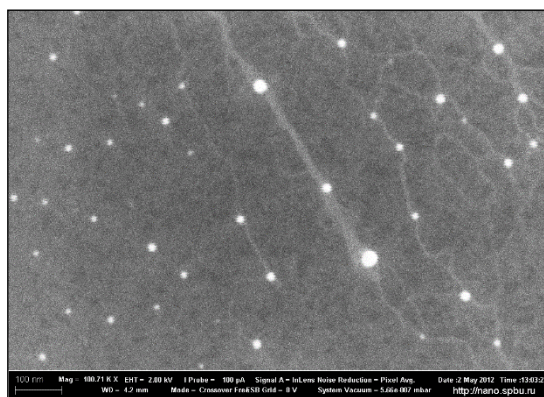


б

Рис.5.14. Колоїдна фракція міді



а



б

Рис.5.15. Колоїдна фракція алюмінію

Морфологічні особливості мікрофракції більшості металів однозначно свідчать про існування металургійної стадії в процесі утворення таких частинок. Так, є очевидним, що механізм утворення мікрочастинок буде передбачати процеси плавлення з наступною кристалізацією з рідкої фази. Разом з тим, для колоїдної фракції така закономірність не має абсолютного характеру (рис.5.16, 5.17).

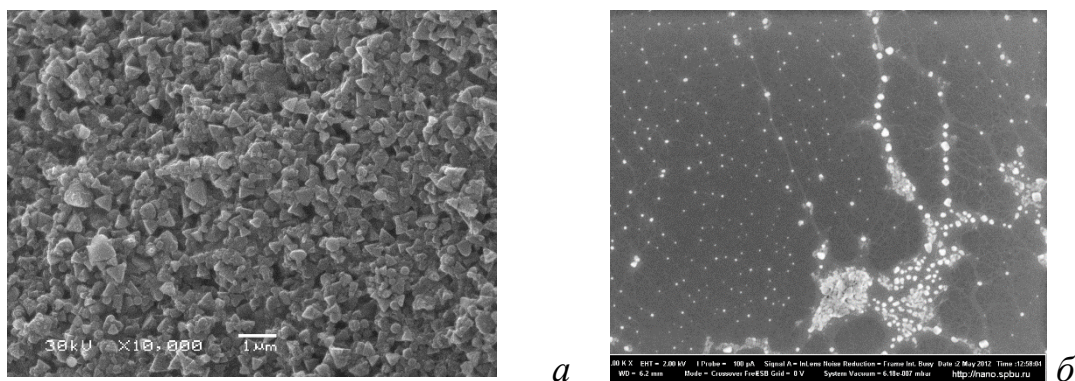


Рис.5.16. Колоїдна фракція алюмінію

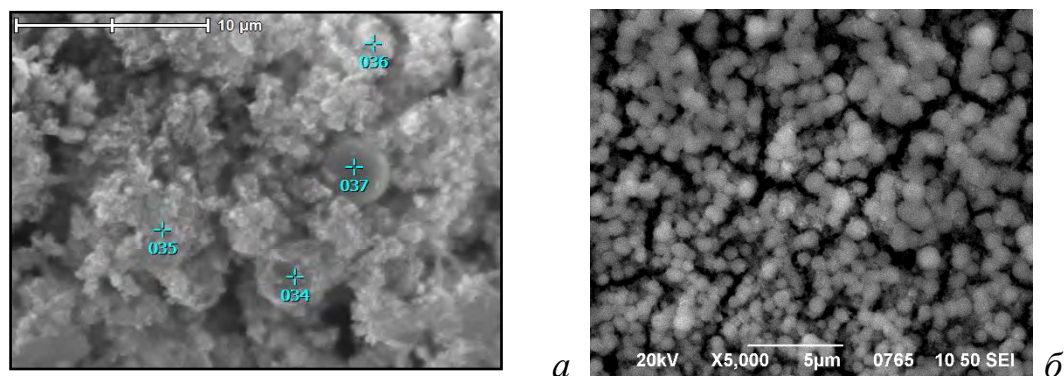


Рис.3.17. Мікрофракція фракція залізу

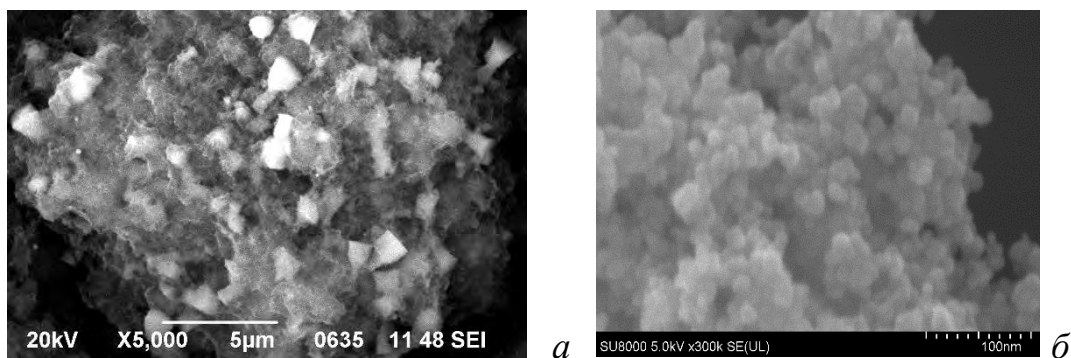


Рис.3.18. Колоїдна фракція залізу

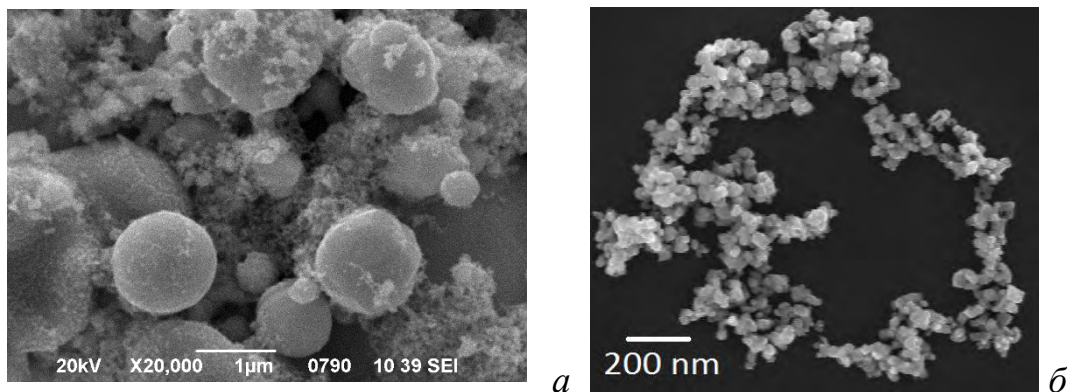


Рис.5.19. Мікро- та колоїдна фракція срібла

Проте, утворення частинок колоїдної фракції з сферичною формою спостерігається не тільки при реалізації таких фізичних методів синтезу, як іонно-плазмовий або електричний вибух провідників. В результаті електроіскрового процесу, частина розплавленого металу може утворювати частинки, які знаходяться у нанометровому діапазоні, при цьому мати характерну, для кристалізації рідкої фази, сферичну форму (рис.5.19,а).

Особливості кожного металу наочно демонструються морфологією дисперсної фази. Наприклад, дисперсні частинки алюмінію крім сферичної форми, можуть мати кристали правильної форми (рис.5.16,а) або формуватись у вигляді стрижніподібних кристалів товщиною до 10 нм. Нанорозмірна мідь, у восьму досліджуваному діапазоні, має принципово відмінну будову (у вигляді витягнутих зерен з гострими кінцівками), що підтверджує особливий характер утворення частинок нанорозмірного діапазону (рис.5.14,а). Тим не менш, не зважаючи на лінійні параметри частинок та їх різноманіття слід відмітити, що частинки колоїдної фракції металів переважно мають огранку, характерну для кристалічних утворень. Це може свідчити про іншу кінетику їх

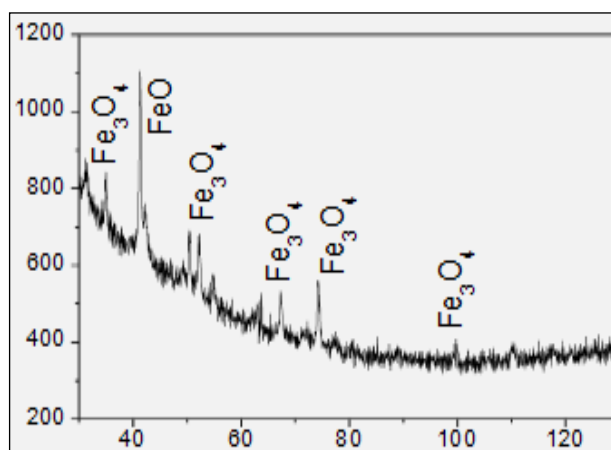
утворення, зокрема про кристалізацію з парової фази. Достатньо вузький розподіл утворених частинок за розмірами, говорить про однорідні умови розрядів від імпульсу до імпульсу та фактично, можливість керованого отримання частинок в заданому діапазоні. Оскільки розмірний параметр частинок розглядається як одна з головних умов їх можливої взаємодії з біологічними об'єктами, це дає підстави прогнозувати імовірну біологічну функціональність отриманих наночастинок металів.

Параметри розрядного контуру, які є головними чинниками електроіскрового процесу, впливають не тільки на гранулометричний склад продуктів ерозії. Суттєві зміни зазнає фазовий склад отриманих матеріалів. Треба відмітити, що зменшення ємності конденсатора до 25 мкФ і нижче, не тільки зменшує енергію розряду, при цьому випаровування практично не відбувається. При коротких імпульсах мікросекундного (1–5 мкс) та субмікросекундного діапазону, феноменологія процесу набуває якісно іншого характеру, про що свідчать і морфологічні показники продуктів ерозії, і їх рентгеноструктурний аналіз (рис.5.20). Утворення нанорозмірної фракції не спостерігається, при цьому відбувається практично повне окислення металевої фази. При одночасному зменшенні енерговкладу в канал розряду, не забезпечуються умови випаровування розігрітої порції металу, та можна зробити припущення, що руйнування поверхні гранул, а точніше – оксидних плівок, товщиною у кілька нанометрів, здійснюється виключно за рахунок явища кавітації наприкінці розряду.

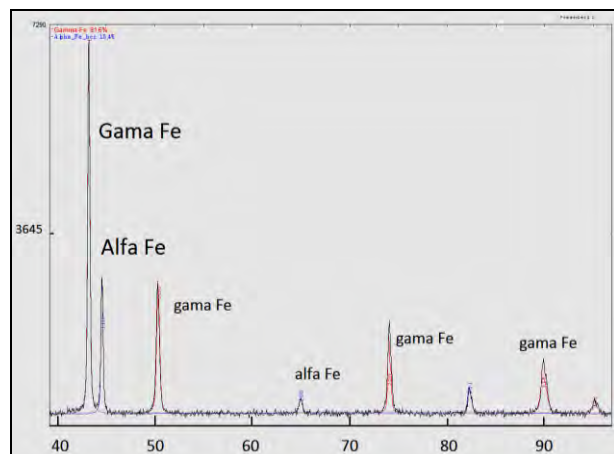
Враховуючи специфіку ведення самого процесу (водне середовище) та неминуче видалення води для проведення усіх

фізичних методів дослідження, у тому числі, рентгеноструктурного аналізу, інтерпретація отриманих результатів завжди матиме певні методичні труднощі. Так, оцінити ступень окислення частинки, що перебуває в реакційній зоні і окремо виділити додаткове окислення при видаленні води, не представляється можливим і аналіз може бути проведено виключно по кінцевому стану матеріалу.

Однак, реєстрація більшої кількості оксидів на дисперсних частинках заліза, міді, марганцю та цинку по відношенню до макро- та мікро- фаз цих металів, може свідчити про імовірно більшу швидкість окислення поверхні наночастинок із зменшенням їх розмірів. Параметри енерговведення в канал розряду суттєво впливають на перерозподіл оксидних фаз. Так, при значеннях напруги зарядки конденсатору від 150 В і вище може відбуватись практично повне окислення металевої фази заліза, марганцю, міді, цинку, алюмінію, молібдену, кобальту.

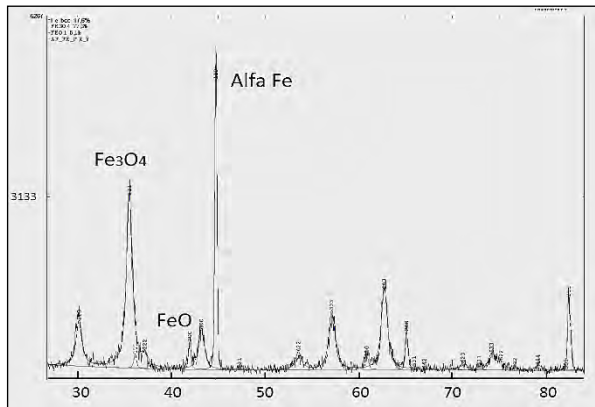


a

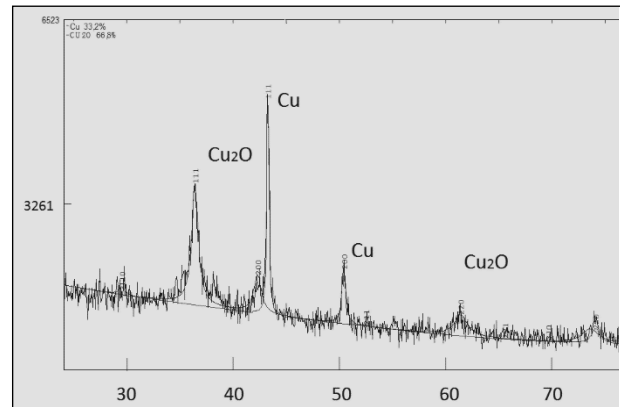


б

Кут відбиття 2θ , град



б



г

Кут відбиття 2Θ , град

Рис.5.20. Дифрактограми порошків заліза (а,б,в) та міді (г)

Мала тривалість одного імпульсу (50 – 100 мкс) у поєднанні з високою швидкістю охолодження ($8 \times 10^3 - 10 \times 10^3$ °C/c), призводить до не рівноважного стану і складного структурно-фазового складу синтезованих частинок металів. На прикладі заліза (рис.5.20 а,б,в) добре видно, що фазовий склад корелює з умовами і визначальними параметрами отримання та змінюється у широкому діапазоні. Принаймні дві поліморфні модифікації заліза реєструються при фазовому аналізі (рис.5.20,б). При чому обидві модифікації, скоріше за все, існують одночасно в металевій фазі частинок, оскільки не сепаруються по фракціям у магнітному полі. Факт існування високотемпературної модифікації заліза (γ -заліза) при кімнатних температурах може бути пояснено при умові відповідної стабілізації аустеніту, такими аустеніто-утворюючими елементами, як нікель, марганець або вуглець, коли точка (температура) алотропічного перетворення переходить в область кімнатних температур. Але для вихідного хімічного складу заліза подібні процеси нереальні. Навидь, як що припустити певні флуктуації по вуглецю або марганцю

(постійним домішкам армкозаліза), їх мала кількість не узгоджується з великим ваговим вмістом високотемпературної модифікації (табл.5.5). У зв'язку з чим, утворення та існування метастабільної фази γ -заліза може бути пояснено тільки надкритичними умовами синтезу таким частинок. Дані обставини додатково підтверджують термодинамічно нерівноважний стан частинок, які є результатом надвисоких швидкостей охолодження (10^4 град/с) при власних малих розмірах.

Таблиця 5.5 Фазовий склад та розміри ОКР залізних частинок

Режим	Параметри обробки			Фазовий склад колоїдних частинок							
	U, В	C, мкФ	τ , мкс	α -Fe		γ -Fe		Fe ₃ O ₄		FeO	
				D _{ОКР} , нм	Мас., %	D _{ОКР} , нм	Мас., %	D _{ОКР} , нм	Мас., %	D _{ОКР} , нм	Мас., %
1	280	220	0.5	33	22	—	—	48	74	—	4
2	270	220	1	54	40	—	—	59	60	—	—
3*	270	220	1	—	3	—	—	—	—	—	97
4	60	50	25	25	18,42	12	81,58	—	—	—	—
5	60	100	35	39	25,3	15	63,46	1	11,24	—	—
6	80	50	25	27	31,17	13	56,13	3	8,7	5	4
7	80	100	35	42	47,5	21	44,5	7	8	—	—
8	100	150	35	57	41,8	—	—	12	42,46	6	15,74
9	100	200	50	67	34,3	—	—	27	49,14	8	16,56
10	150	300	55	72	28,5	—	—	29	61,4	7	10,1
11	150	500	70	74	17,56	—	—	28	77,34	7	5,1

Оцінк параметрів кристалічних ґраток, отриманих металевих частинок та їх оксидів (табл.5.6), вказує на певну закономірність при їх утворенні. Як що для металевої фази, при збільшенні енергії

імпульсу, характерно збільшення параметру (а), то для оксидів, навпаки, параметр ґратки має тенденцію на зменшення.

Таблиця 5.6 Значення параметру (а) ґраток дисперсних фаз металів та їх оксидів в залежності від енергії імпульсу

n/n	Металева фаза та оксид металу	Параметр (а) ґраток утворених фаз іскроерозійних частинок, нм		
		Значення параметру (а) для масивного стану відповідної фази	Режим обробки (Енергія імпульсу)	
			до 1 Дж	7 – 10 Дж
1	Cu	0,3615	0,3617	0,3619
2	Cu ₂ O	0,4270	0,4275	0,4260
3	CuO	0,4683	0,4669	0,4688
4	Ag	0,4077	0,4086	0,4092
5	α-Fe	0,2866	0,2869	0,2874
6	γ-Fe	0,3656	0,3617	–
7	Fe ₃ O ₄	0,8390	0,8388	0,8383
8	FeO	0,4357	0,4294	0,4320
9	Mn	0,8912	0,8935	0,8971
10	MnO	0,4448	0,4446	–
11	Mn ₃ O ₄	0,5754	0,5773	0,5837
12	MnO ₂	0,4385	–	0,5574
13	Zn	0,2664	0,2668	–
14	ZnO	0,3315	0,3318	0,3369

Як що припустити, що утворення оксидної фази відбувається тільки по закінченню формування металевої фази, у цьому випадку їх кристалічні ґратки будутьмати взаємну орієнтацію, що є характерним при окислені металевої поверхні. Згідно принципу орієнтаційної та

розмірної відповідності, сформульованому П. Данковим, ґратка фази що утворюється, формується відносно вихідної фази таким чином, щоб між розміщенням атомів в обох фазах була максимальна спорідненість та атоми нової ґратки зазнавали мінімальні зміщення. Подібна епітаксія, теоретично, повинна мати місце і при хемосорбції кисню на утвореній поверхні частинки. Однак, наявна зворотна залежність зміни параметрів кристалічних ґраток утворених фаз, може свідчити про відсутність їх послідовного формування, яке логічно було б припустити, враховуючи наявність оксидних фаз, які реєструються рентгеноструктурним та мікрорентгеноспектральним аналізами.

Зменшення параметрів ґраток оксидів, що спостерігається при іскроерозійному процесі, є характерним для плазмохімічних процесів, коли в області високих енергій (від одиниць до кількох еВ) іоно–атомні та електрон–іонні зіткнення супроводжуються хімічними реакціями. Наявність аналогічних процесів не виключається і при електроіскрових розрядах між електродами у воді, що може супроводжувати формування оксидних та металевих фаз ще безпосередньо у каналі розряду. Подібні умови синтезу дозволяють зробити припущення про одночасне і фактично незалежне формування оксидних фаз.

Аналіз проведених дослідження дисперсних фаз, методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії поверхні та рентгеноструктурного аналізу, свідчить про можливість утворення оксидів безпосередньо на початковій стадії синтезу частинок, та високу імовірність їх існування як центрів зародження кристалічної фази.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу мікрочастинок та частинок колоїдної фракції частково підтверджують припущення здебільше фізичної природи утворених кисеньвмістних поверхонь. Співвідношення металу (залізо, мідь) та кисню, у перерахунку на атомарний вміст, не відповідає стехіометричному змісту цих елементів у визначених оксидних фазах. Крім того, поверхня срібла, містить від 5 % до майже 20 % кисню, якій взагалі не утворює оксидної фази за даними рентгеноструктурного аналізу, що дає підстави вважати кисень на поверхні срібла виключно як адсорбат. Таким чином, наявний кисень тільки частково відноситься до оксидної фази. Подальше збільшення концентрації кисню на поверхні, не залежно від його походження, відбувається внаслідок незкомпенсованості сил міжмолекулярної взаємодії, що є характерною властивістю поверхні нанорозмірних об'єктів.

Для вивчення температури, яка створюється у зоні розрядів між окремими гранулами проводилась діагностика плазми за допомогою оптичної емісійної спектроскопії електроіскрового розряду. При спектроскопічних дослідженнях плазма розглядається як система частинок, взаємодія між якими визначає основні характеристики плазми, у тому числі, її випромінювання. Так, зміна енергетичного стану електронів у полі атому або іону є причиною випромінювання плазми. Перехід зв'язаного електрону з одного енергетичного рівня на інший, створює лінійчатий спектр плазми, який може бути зареєстрований за допомогою спектрометра. Оптична спектроскопія плазми широко використовується як, практично, єдиний метод діагностики іскрових розрядів враховуючи їх короткотривалість та високу просторову локальність (0,1 – 2 мм).

Однією із переваг оптичної емісійної спектроскопії, як методу діагностики плазми, є безконтактний характер вимірювання параметрів джерела випромінювання, а саме: температури, електронної концентрації, концентрації важких компонент плазми, тощо. Зокрема, для визначення температури в діагностиці плазми широко застосовується метод діаграм Больцмана. У випадку реалізації в плазмі локальної термодинамічної рівноваги цей метод дозволяє визначити температуру заселення електронних рівнів в атомах. Саме для такої рівноважної системи, концентрація атомів N_i , в яких електрон перебуває на зовнішньому i -му рівні, відповідно до розподілу Больцмана, становить:

$$N_i = N_a \frac{g_i}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (5.13)$$

де: N_a – загальна концентрація атомів в певній просторовій точці вимірювання;

$$U(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) - \text{сума статистичній ваги } i\text{-го}$$

рівня;

E_i – енергія збудження i -го рівня.

Для діагностики електроіскрових розрядів між гранулами використовували метод діаграм Больцмана, який базується на вимірюванні лінійчатих спектрів випромінювання. Відомо, що інтенсивність випромінювання атомів при переході електрона з верхнього енергетичного рівня i на нижній рівень j визначається як [111]:

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} N_i A_{ij} h \nu, \quad (5.14)$$

де: N_i – заселеність верхнього рівня,

A_{ij} – ймовірність спонтанного переходу,

h – стала Планка,

ν – частота випромінювання.

Використовуючи залежність (1.2), співвідношення (1.1) можна записати у вигляді:

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} g_i A_{ij} h \nu_{ij} \frac{N_a}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (5.15)$$

Та, після підстановок та логарифмування лівої і правої частини:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij} h \nu_{ij}}\right) = \ln\left(\frac{1}{4\pi} \frac{N_a}{U(T)}\right) - \frac{E_i}{kT}. \quad (5.16)$$

Таким чином, логарифм інтенсивності випромінювання для спектральних ліній з різними значеннями E_i , дозволяє побудувати діаграму Больцмана, в якій набір експериментальних точок утворює нахил, тангенс кута якого відповідає температурі T .

Згідно використаної методики для визначення температури заселення атомів (тобто концентрації атомів на i -му енергетичному рівні) в розрядній плазмі методом діаграм Больцмана необхідно виконати вимірювання інтенсивності спектральних ліній в широкому спектральному діапазоні. Реєстрацію інтенсивності ліній, що випромінюються окремим елементом, виконували з урахуванням специфіки проведення експерименту організації підводного розряду, а саме: його імпульсного характеру та короткої тривалості, одночасної множини точкових мікророзрядів у просторі.

Дослідження спектрів випромінювання електроіскрової плазми, що горить між металевими гранулами, зануреними в рідину (рис.5.21), проводилися з використанням оптичної схеми зображеної на рис. 5.22.

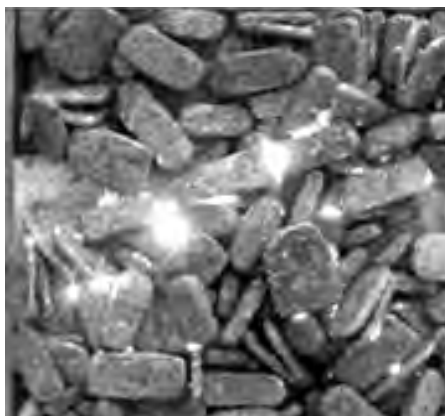


Рис.5.21. Утворення локальних іскрових розрядів між гранулами

Випромінювання плазми з розрядної камери (1) фокусувалося за допомогою лінзи (2) на вхідну щілину дифракційного спектрометра (3). Реєстрацію спектрів випромінювання на виході спектрометра здійснювали за допомогою ПЗЗ камери (6) із 2000×3008 пікселів, розмір пікселя якої складає 8×8 мкм². Подальший аналіз та обробку отриманих спектрів здійснюється за допомогою спеціального графічного інтерфейсу.

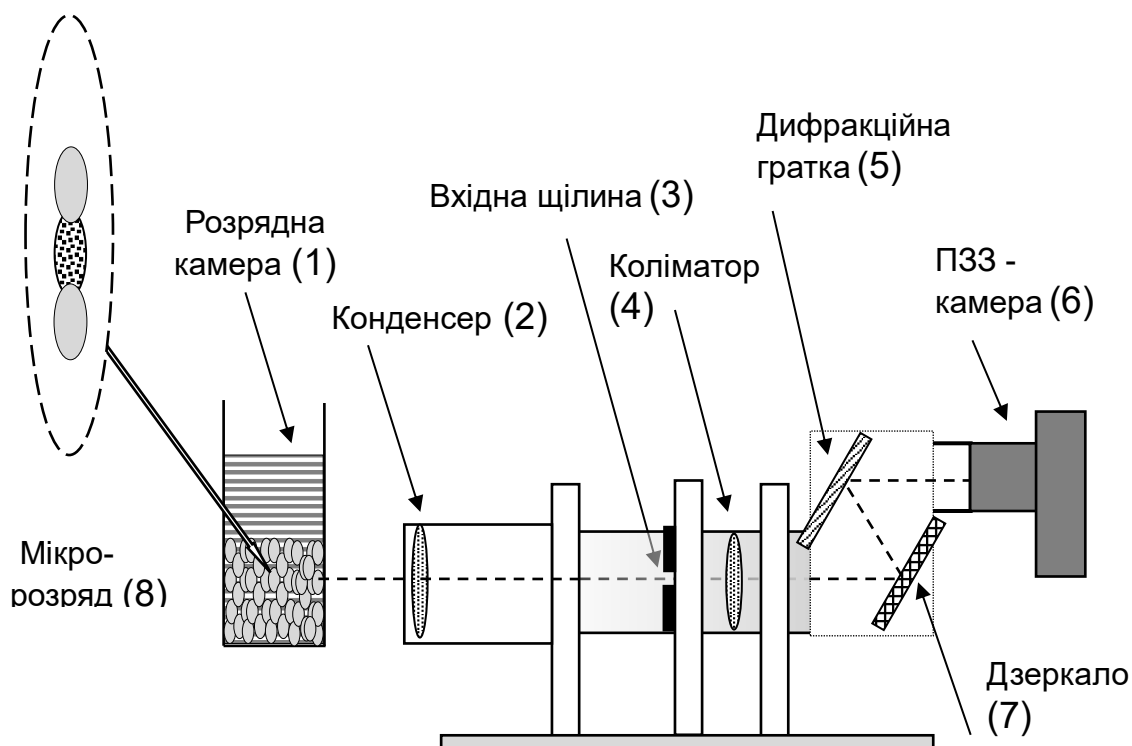
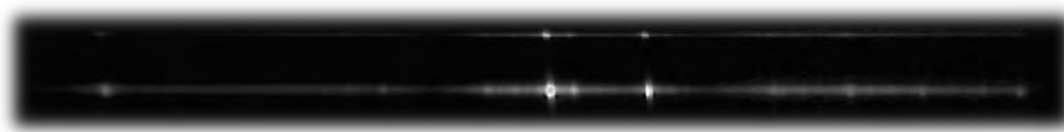


Рис.5.22. Оптична схема установки

Використана експериментальна установка дозволяє реєструвати випромінювання у видимому діапазоні від 450 до 700 нм одночасно, з достатньою для використання методу діаграм Больцмана спектральною роздільною здатністю. Виконання спектральних вимірювань за наведеною методикою та установки дозволяє враховувати неоднорідність спектральної чутливості (шляхом порівняння з випромінюванням еталонного джерела) та відносно невеликий динамічний діапазон вимірюваних інтенсивностей.

Описана методика використана для діагностики електроіскрової плазми між гранулами різних металів у воді. Приклад реєстрації спектру випромінювання розрядної плазми між гранулами срібла, марганцю та міді, наведено на рис. 5.23. Аналіз спектрів випромінювання по розподілу інтенсивностей ліній для

електроіскрових розрядів між мідними гранулами показано на рис. 5.24.



a



б



в

Рис.5.23. Спектри випромінювання срібла (а), марганцю (б), міді (в)

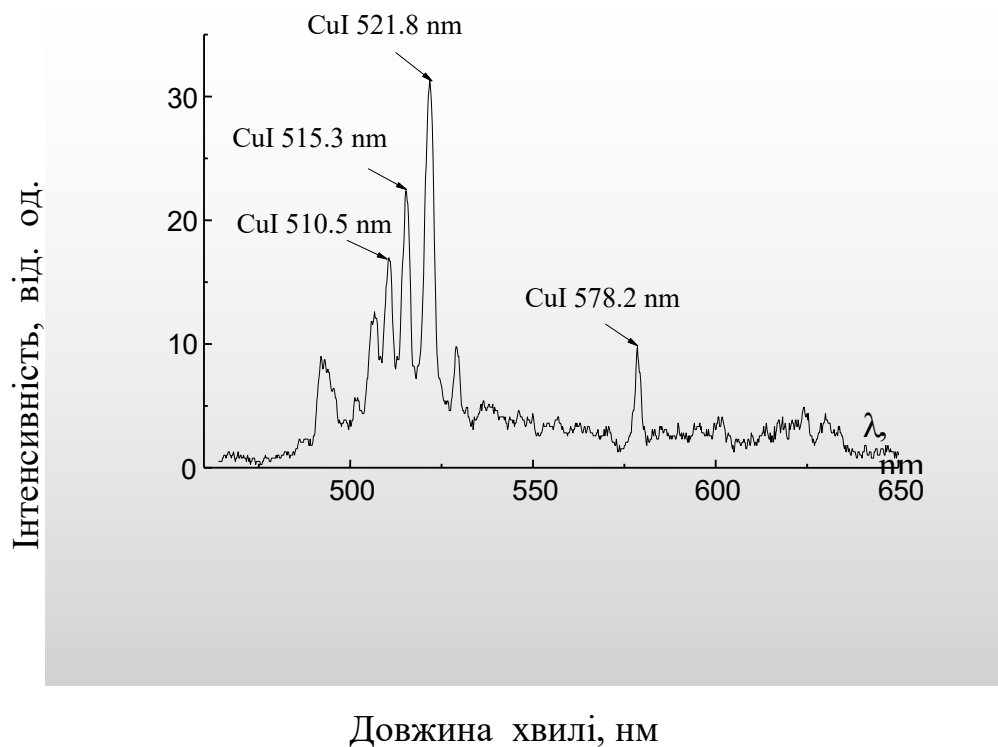


Рис. 5 24. Аналіз спектру випромінювання електроіскрової плазми між мідними гранулами у воді.

Зокрема, в дослідженнях температури заселення в плазмі електроіскрового розряду між мідними гранулами залучені, відповідно, спектральні лінії атома міді. На рис. 5.25 наведено діаграму Больцмана, яку побудовано з урахуванням спектральної чутливості установки та на основі спектру випромінювання плазми між мідними гранулами у воді (рис. 5. 21).

Відповідно до методики визначення температури, нахил на приведеній діаграмі відповідає температурі заселення електронних рівнів в атомі. Зазначимо, що можлива зміна оптичної прозорості колоїдного розчину та стінок розрядної камери, не впливає на одержані значення температури оскільки усі спектральні лінії реєструються одночасно та зміна абсолютних значень їх інтенсивності

не призводить до зміни куту нахилу прямої на діаграмі Больцмана. Крім того, оскільки у процесі реєстрації на вхідній щілині спектрометра може одночасно фокусуватись де кілька просторово рознесених мікророзрядів, залучена методика дозволяє визначати температуру в кожному з них окремо. За час експозиції спектру за допомогою ПЗЗ-камери може реєструватися випромінювання кількох імпульсів для кожного мікророзряду, які перебувають в різних фазах свого розвитку. Отже, в просторових межах кожного із мікророзрядів може спостерігатись різна температура, яка в умовах експерименту для мідних гранул відображена діаграмою Больцмана (рис.5.24) і становить 7500 – 8500 °K.

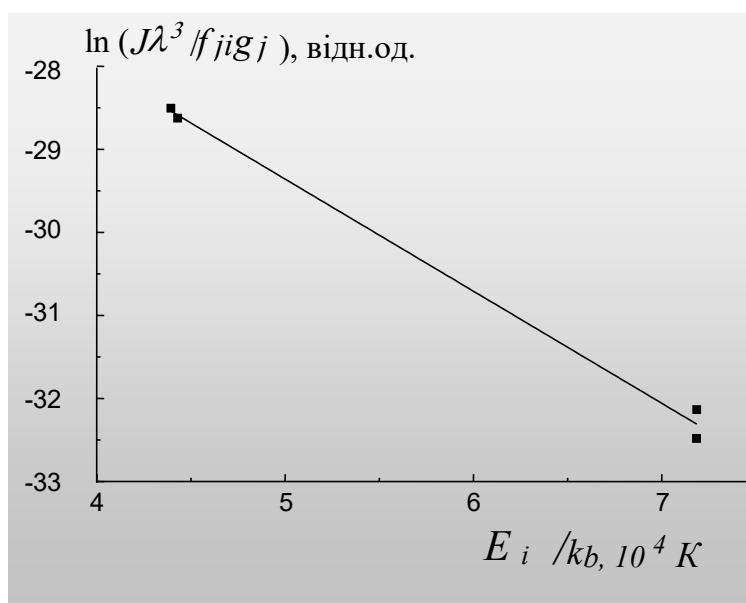


Рис. 5.24. Діаграма Больцмана для електроіскрової плазми між мідними гранулами у воді

Спектроскопія плазмового каналу дозволила встановити, що процес електричної ерозії поверхонь металевих гранул супроводжується достатньо високими температурами (до 9000 К), які

для усіх досліджуваних металів, перевищують як температуру плавлення, так і температуру випаровування. Під дією високоентальпійного джерела енергії, ерозія гранул відбувається шляхом утворення на її поверхні кратерів, із формою, наближеної до сферичного сегменту (рис.5.25)

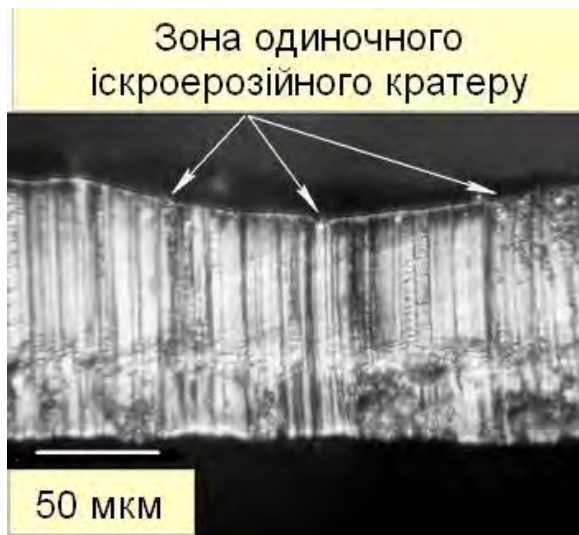


Рис.5.25. Одиночний кратер у поперечному перетині (мідь)

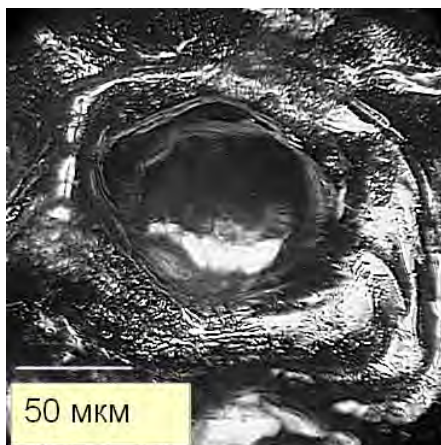
В якості головної закономірності, слід відмітити, що в залежності від температури плавлення металу (крім інших теплофізичних характеристик), глибина таких кратерів буде зменшуватись при її збільшенні.

В залежності від параметрів розрядного контуру для усіх металів спостерігається утворення певної кількості мікрофракції, яка є результатом плавлення металу з наступної кристалізацією, про що свідчить характерна форма таких частинок. Це дає підстави зробити висновок, що однією із складових процесу руйнування поверхні (її електрична ерозія) є оплавлення локальних ділянок контактуючих гранул. Але, в результаті іскроерозійного процесу відбувається утворення ще однієї фракції, морфологія якої помітно відрізняється і є

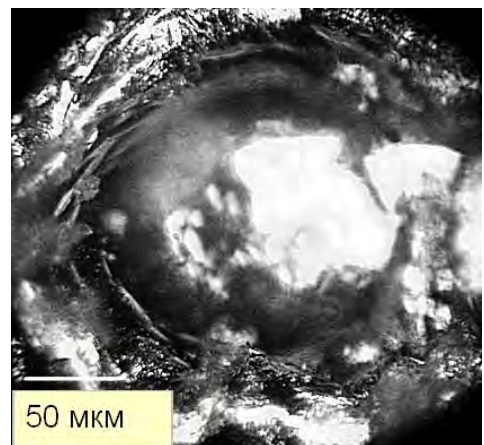
характерною при формуванні твердої фази в результаті випаровування із наступною конденсацією. Подібні перетворення мають місце при високотемпературній обробці речовин, у тому числі в металургійних процесах з низьким тиском, коли створюються для цього відповідні умови у процесі охолодження.

Під впливом теплової енергії утвореного плазмового каналу відбувається локальний розігрів та плавлення частини металу. Із збільшенням енергії, що вводиться у канал, відповідно збільшується і частина розплавленого металу, про що свідчить підвищення кількості мікрофракції, з якої вона складається.

При достатній тепловій потужності джерела нагріву починається випаровування розплавленої частини. Але, при незмінному тиску і температурі, цей процес переходить у стадію, коли досить швидко настає термодинамічна рівновага між рідкою і паровою фазами та відбувається конденсація насиченого пару, тобто має місце зворотній процес. Такий механізм відбувається в стаціонарних дугових розрядах, коли масова частка випаровуваної речовини вкрай мала і не перевищує 5 – 10 %.



a



б

Рис. 5.26. Закристалізована частина розплавленого металу (мідь) у кратері

Металографічний аналіз гранул після іскроерозійної обробки показує, що частина металу, яка може бути переведена у рідкий стан, не завжди покидає поверхню. Причому, із збільшенням накопиченої енергії на конденсаторі, ця закономірність стає більш очевидною (рис. 5.26 а, б). Тобто, для евакуації розплавленої частини металу повинні виконуватись додаткові вимоги.

Експериментально встановлено, що між значеннями параметрів розрядного контуру, для отримання максимальної кількості ультрадисперсної фракції, існує взаємоузгоджений зв'язок. Тим не менш, адекватної математичної моделі, яка б пов'язувала усі наявні чинники даного складного фізичного явища, та забезпечувала надійний кількісний аналіз процесу, на сьогоднішній день не існує. Але фізичне моделювання самого явища із змінними умовами процесу та оцінка його якісних показників дозволяє зробити певні припущення. Так, для випаровування металу необхідно падіння тиску в каналі розряду, яке відбувається на стадії його розширення. Враховуючи, що падіння тиску в каналі, який розширюється, може бути нижче за атмосферне, це буде сприяти об'ємному закипанню розплавленої частини металу та випаровуванню в утворений канал. Іскроерозійний кратер при цьому, практично повністю звільняється від перегрітого металу (рис. 5.27).



Рис.5.27. Вигляд «очищеного» іскроерозійного кратеру

Особливістю даного процесу є те, що закон розширення каналу визначається не початковими умовами (передпробивна стадія розряду), а режимом виділення енергії в каналі. Незважаючи на те, що існування плазмового каналу (канальної стадії розряду), як і в цілому розрядного імпульсу (50 – 100 мкс), досить короткочасне, відбувається зміна геометрії розрядного каналу в процесі його еволюції, яка супроводжується нелінійною зміною тиску, експериментальне визначення якого, на жаль, не є можливим.

З теорії низьковольтних іскрових розрядів відомо, що між електричними і фізичними параметри процесу існують безпосередні зв'язки. Так, зв'язок між радіусом каналу та значенням сили струму або еквівалентним електричним опірм плазмового каналу іскрового розряду може бути представлено у вигляді:

$$R_k(t) = \frac{Al}{\sqrt{\int_0^t i^2(t)dt}} \quad (5.17)$$

та

$$R_k = \frac{l}{2\pi \int_0^r \sigma r_k dr} \quad (5.18)$$

де: A – іскрова стала, $\text{В}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ ($0,25 \times 10^5$ – для розрядів, що ініціюються мікропровідником, [119]);

l – довжина плазмового каналу, м;

i – діюче значення сили струму, А;

σ – електропровідність плазми, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($\sigma_{\max} \approx 1,3 \times 10^{-3} T^{3/2}$);

r_k – радіус каналу розряду, м.

Радіус каналу розряду (r_k) може бути оцінено виходячи з діючого значення сили струму та відповідно, опору каналу розряду (R_k). Так, маючи експериментально отриману функцію $R_k(t)$ може бути знайдено вид функції $r_k(t)$. В практиці розрахунків часто використовується емпіричне рівняння Брагинського, яке дозволяє отримати якісну оцінку радіусу каналу:

$$r_{\max} = 0,093 (I_{\max})^{1/3} (\tau)^{1/2} \quad (5.19)$$

$r_{\max}$ – максимально досяжний радіус каналу розряду, м;

$I_{\max}$ – максимальне значення сили струму в каналі розряду, А;

τ – тривалість розряду, с.

Для значень опору каналу $R_k \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ Ом, його радіус не перевищує 0,8–1,1 мм, що в цілому може бути зіставне із даними слідографічного аналізу, за допомогою якого фіксується як раз найбільше значення діаметру каналу при його розширенні. Методика оцінки радіусу каналу, коли між електродами встановлюється металева фольга різної товщини, інколи використовується для

практичного аналізу. І хоча отримані результати не завжди мають однозначне трактування, тим не менш, це єдиний метод візуалізації характерного розміру каналу. З фотографічних знімків (рис. 5.28) видно, що канал пропалює отвори практично правильної форми та утворює характерні напливи по оплавленому краю фольги.

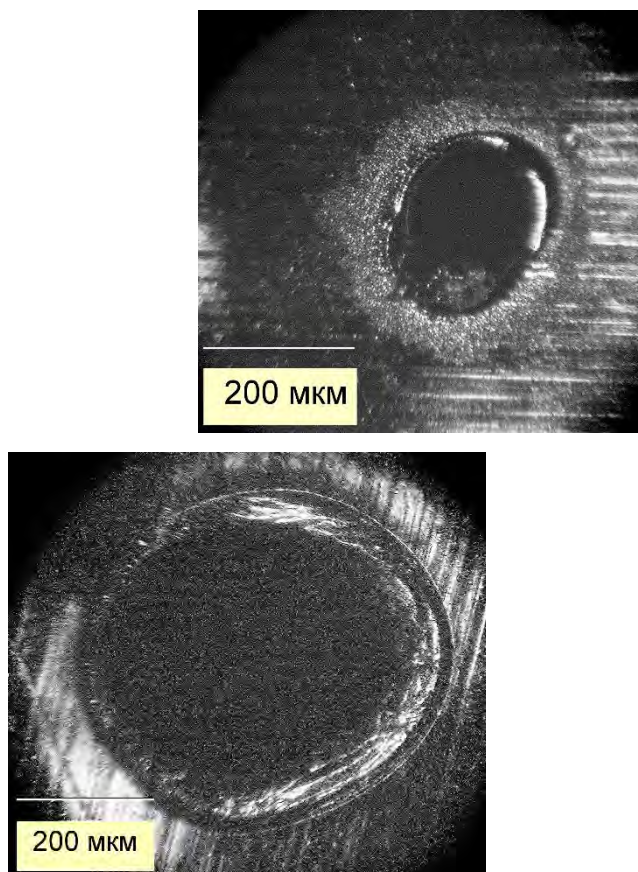


Рис.5.28. Характер прожогів у фользі під дією плазмового каналу іскроерозійного розряду

Підвищення енергії, накопиченої на конденсаторі, призводить до помітного збільшення діаметру прожогу, що певною мірою характеризує розподіл введеної у канал енергії при конкретних умовах іскрового навантаження. У зв'язку з чим, слід відмітити наявну закономірність утворення та розвитк іскрових розрядів. Не

дивлячись на потенційно значну кількість місць виникнення розрядів (при об'ємному шарі струмопровідних гранул, теоретично, на кожній контактній парі може утворюватись розряд), реальна їх кількість визначається іншими умовами і у першу чергу, параметрами навантаження. Ця закономірність прослідковується практично для усіх металів. Крім того, монотонне підвищення ємності і напруги зарядки конденсатору, не тільки не призводить до збільшення кількості розрядів, а навпаки, їх кількість помітно зменшується. В результаті чого, уся накопичена енергія реалізується на обмеженому числі розрядних каналів, що значно збільшує зону термічного впливу та фактично, змінює феноменологію процесу.

Отриманий експериментальний матеріал дозволяє побудувати феноменологічну модель імпульсного підводного електричного розряду, яка включає кілька стадій: ініціювання розряду, утворення плазмового каналу, введення енергії в плазмовий канал розряду та його розширення, генерацію гідродинамічних процесів (ударних хвиль) стінкою каналу, що розширюється. Багатоспрямована та узгоджена послідовність перетворення енергії ємкісного накопичувача у теплову енергію, енергію випромінювання та механічну енергію розширення плазмового каналу може бути проілюстрована наступною схемою (рис. 5.29):

W_w – енергія, що витрачається на генерацію ударної хвилі.

Наведена схема дає узагальнений характер фізичних процесів, що відбуваються або можуть відбуватися в реакційній камері внаслідок підведення енергії від генератора розрядних імпульсів.

Проведені дослідження впливу електрофізичних параметрів на кінетику утворення дисперсних і ультра дисперсних фракцій металу показують, що крім основних параметрів розрядного ланцюга, безпосередньо впливають на ймовірний маршрут перерозподілу енергії параметри струмопровідного шару, а саме – геометрія і стан поверхні, метал гранул (теплофізичні характеристики) та опір шару гранул.

Небажаним режимом є випадок, коли на всій ділянці проходження струму, виникає активний опір та енергія конденсатора (W_C) за допомогою Джоуль-Ленцьова нагріву трансформується у теплоту нагрівання робочого середовища (Q_t). Регулярними складовими процесу, але не визначальними у загальному тепловому балансі, є омічні втрати контуру (W_r) та енергія іонізації міжелектродного проміжку (W_i). Безпосередній внесок в утворення дисперсної фази дає тепла енергія каналу (W_E), яка витрачається на плавлення металу локальних ділянок поверхні гранул та його випаровування. Одночасно, частина введеної в канал енергії йде на його випромінювання (W_j), розширення (W_e) і генерацію ударної хвилі (W_w).

Якщо знехтувати омічними втратами розрядного контуру (W_r), омічним нагріванням контактів (W_R) та прийняти, що енергія іонізації

міжелектродного проміжку W_i не вимагає суттєвих втрат, із збільшенням енергії, що накопичена ємкісним елементом (W_C), збільшуються частка енергії, що вводиться у розрядний канал (W_k).

Сума складових енергії введеної у канал (W_k) для розрядів із малими між електродними проміжками може бути представлено наступним її балансом:

$$W_k = W_e + W_j + W_E + W_{el} \quad (5.20)$$

Величина результуючої енергії розряду введеної у канал оцінюється за діючим значенням струму:

$$W_k(t) = \int_0^t i^2(t) \cdot R_k(t) dt \quad (5.21)$$

Утворений плазмовий канал характеризується внутрішньої енергією, яка частково витрачається на його розширення, що відбувається у адіабатичному припущенні [78]:

$$W_e(t) = \frac{d(p_k V_k)_t}{dt} \cdot \frac{1}{(\gamma - 1)} \quad (5.22)$$

де: p_k – тиск у каналі, Па

V_k – об'єм каналу, м³

γ – ефективний показник адіабати, який для іскрових розрядів у конденсованих середовищах складає $\gamma = 1,26$,

та частково на генерацію ударної хвилі, яке супроводжується активними гідродинамічними процесами. Враховуючи, що даний клас розрядів відноситься до низьковольтних (до 300 В), енерговведення у канал при малих міжелектродних проміжках, як правило, не викликає вибухового розширення каналу та генерацію ударних хвиль [124]:

$$W_w = 2\pi l \int_{r_0}^{r_k} p_k r_k dr \quad (5.23)$$

Крім того, енергія, що виділена у каналі, частково перетворюється у випромінювання, інтенсивність якого пропорційна температурі у

$$\text{четвертій ступені: } W_j(t) = \sigma_c \varepsilon \int_0^t T^4(t) S_k(t) dt \quad (5.24)$$

де: $\sigma_c = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)^{-1}$ – стала Стефана-Больцмана;

$\varepsilon = 0,1 - 0,3$ – коефіцієнт випромінювання;

T – температура у каналі, $^{\circ}\text{K}$;

S_k – площа поверхні каналу, м^2 .

Дослідження процесів, що є супутніми електричній ерозії, вказують на присутність ще однієї складової у загальному енергетичному балансі, а саме електрохімічних процесів, які відбуваються розрядному каналі. Вагомість даної складової може бути оцінена, виходячи з першого закону Фарадея, згідно якому маса, що виділяється на електроді при протіканні постійного струму буде прямо пропорційна кількості електричеств:

$$m(t) = k_e \int_0^t i dt \quad (5.25)$$

$$k_e = \frac{M}{N_A \cdot z \cdot e} \quad (5.26)$$

де: k_e – хімічний еквівалент речовини;

M – молярна маса речовини;

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, число Авогадро;

z – величина заряду іону;

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, заряд електрону.

Головна складова, що відповідає за теплове руйнування поверхонь електродів (гранул) визначається як сума теплот агрегатних перетворень, тобто плавлення та випаровування металу:

$$W_E = Q_v + Q_L \quad (5.27)$$

Встановлені закономірності електроіскрового процесу дають підстави розглядати уточнену фізичну модель утворення частинок дисперсної фази, яка найбільш повно відображає механізм утворення дисперсного стану речовини під дією високих температур та в малі проміжки часу, а саме:

- у момент утворення наскрізного каналу провідності, енергія, що запасена у конденсаторі (не враховуючи попередню іонізацію міжелектродного проміжку, розігрів анода і часткові омічні втрати), вводиться у плазмовий канал. Лавиноподібне підвищення струму до максимального значення I_{max} , досягається при мінімальному значенні опору плазмового каналу r_{min} . Максимальна температура газу в каналі підвищується до $T = 7 \times 10^3 - 8 \times 10^3$ °С, викликаючи інтенсивний локальний розігрів і плавлення поверхонь гранул з утворенням рідкої ванни (рис.5.30);

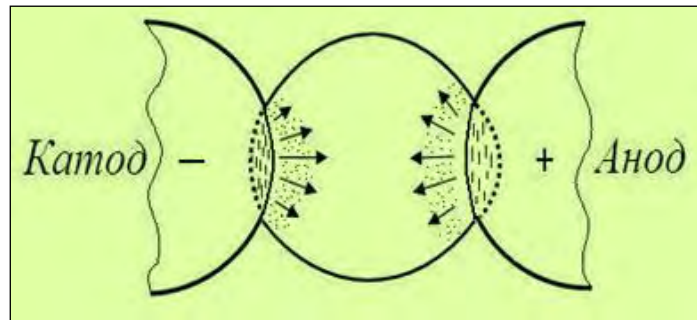


Рис.5.30. Фаза плавлення поверхні електродів

- інтенсивне розширення каналу призводить до падіння в ньому тиску, до значень, менших за атмосферного. У цей момент, частина розплавленого металу у вигляді дрібних крапель евакуюється з лунки, частина – переходить у пароподібний стан, заповнюючи утворений об'єм каналу та іонізується (рис.5.31). Подальше падіння напруги викликає припинення розряду, термолізацію плазми і поступове охолодження всього реакційного об'єму;

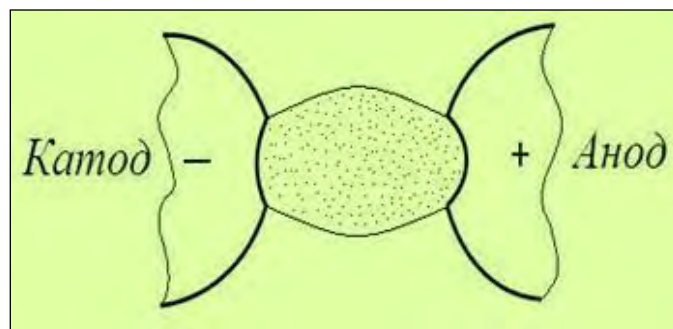


Рис.5.31. Фаза випаровування рідкої ванни

- створюються умови для гетерогенної конденсації парів металу на внутрішній поверхні стінки каналу, де найбільш вірогідні процеси кристалізації твердої фази (рис.5.32) за рахунок активного тепловідведення, з утворенням зародків відповідної форми і розмірів.

Закінчується процес руйнуванням газового проміжку і миттєвим заповненням його водою, що призводить до гартування утворених наночастинок металу.

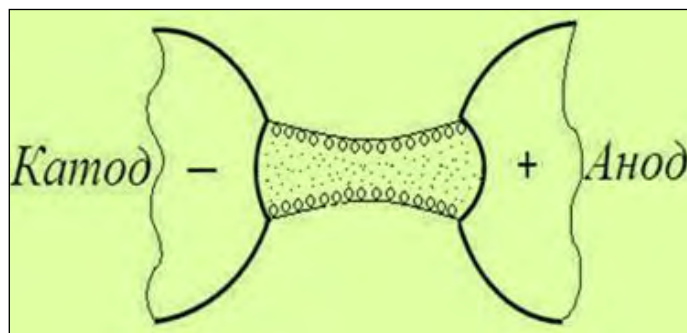


Рис.5.32. Фаза конденсації парів металу

Наслідками електричної ерозії гранул, є утворення крапельної мікрофракції металу $D = 1\text{--}100$ мкм, яка була сформована в результаті плавлення обмеженої зони поверхні, і нанорозмірної фракції $D = 10\text{--}100$ нм, яка є результатом перетворення рідини в пару з подальшою конденсацією.

Статистичний аналіз гранулометричного складу та морфологічних характеристик отриманих частинок показує, що кожен метал має специфічні особливості утворення дисперсної фази, з урахуванням теплофізичних властивостей, і в першу чергу температури і теплоти агрегатних перетворень.

Таким чином, методами оптичної емісійної спектроскопії, електронної та оптичної мікроскопії досліджено закономірності утворення дисперсної фази металів у процесі підводного електричного розряду. Запропонована фізична модель утворення дисперсної фази у підводному розряді ґрунтується на аналізі ймовірних каналів дисипації енергії, введеної в розрядний контур. Отримані дані

свідчать, що оптимальним напрямком дисипації енергії для утворення нанорозмірної фракції є трансформація переважної частини енергії розрядного каналу у теплову з подальшими послідовними агрегатними перетвореннями: тверда-рідка-парова-тверда фази.

Розглянуті закономірності процесу іскроерозійного диспергування металів у воді можуть бути в повній мірі реалізовані при розробці нових технологічних принципів отримання седиментаційно і коагуляційно стійких водних дисперсій металів, вивченні стану, фізичних властивостей отриманих колоїдних розчинів та їхньої біологічної ефективності при використанні у біотехнологіях

5.5. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дайте визначення наноелектроніки.
2. Що таке інтелектуальні наноматеріали?
3. Що таке пористий (пороватий) кремній?
4. Перерахуйте основні відмінності пороватого кремнію від монокристалічного.
5. Що таке фотонний кристал?
6. Що таке фуллерен?
7. Фуллерен як матеріал для напівпровідникової техніки.
8. Области застосування фуллеренів.
9. Що таке фуллерит?
10. Що таке графен?
11. Области застосування графенів.
12. Що таке вуглецеві нанотрубки та області їх застосування?
13. Електропровідні наноматеріали.
14. Магнітні наноматеріали.
15. Нанорозмірні каталізатори і сорбенти.
16. Принцип дії діодів на основі вуглецевих нанотрубок.
17. Принцип дії польових транзисторів на основі вуглецевих нанотрубок.
18. Холодні катоди на основі на основі вуглецевих нанотрубок.
19. Акумуляторні батареї та ультраконденсатори.
20. Інтеграції наноструктур у електронні пристрої.
21. Що таке квантовий комп'ютер?
22. Світлодіоди зі змінною довжиною хвилі та нанолазери.
23. Наносенсори, нанодатчики та наноперемикачі

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аваев Н. А., Наумов Ю. Е. Элементы сверхбольших интегральных схем. - М.: Радио и связь, 1986. - 168 с.
2. Алексеенко А. Г., Шагурин И. И. Микросхемотехника. - М.: Радио и связь, 1982. - 414 с.
3. Аморфные полупроводники/ под ред. Бродски.- М.: ИЛ, 1982.- 521 с.
4. Антипов Б.Л., В.С.Сорокин, В.А.Терехов. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы (учебное пособие).- М.,Высшая школа,1990.
5. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы (учебник) - Л. Энергоатомиздат, 1995.-456 с.
6. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. - М.: Мир, 1985. -496 с.
7. Волков В. А. Сборка и герметизация микроэлектронных устройств. - М.: Радио и связь, 1982. -144 с.
8. Горелик С.С. Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков.- М.: Металлургия, 1988. -574 с.
9. Готра З. Ю. Справочник по технологии микроэлектронных устройств. - Львов: Каменяр, 1986. -287 с.
- 10.Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС. -Мн.: Выш. шк., 2000. -238 с.

11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М.: Физматлит, 2005.- 414 с.
12. Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность.- М.: Радио и связь, 1986.-346 с.
13. Журовлева Л.В., Электроматериаловедение: Учебник для начального профессионального образования. М.: Изд. Центр «Академия»; ИРПО, 2000. –312 с.
14. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов: пер. с англ./Под ред. А. Ф. Трутко. - М.: Энергия, 1973. - 655 с.
15. Калинин Н.Н., Скибинский Г.Л., Новиков П.П. Электрорадиоматериалы.- М.: Высшая школа, 1981.-325 с.
16. Корецкий Ю.В. Электротехнические материалы.- М.: Высшая школа, 1978.-318 с.
17. Курносов А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. - М.: Высшая школа, 1979. -272 с.
18. Мазур А.И., Алехин В.П., Шоршоров М.Х. Процессы сварки и пайки в полупроводниковом производстве.- М.: Радио и связь, 1981.- 225 с.
19. Маллер Р., Кейминс Т. Элементы интегральных схем. - М.: ИЛ, 1989. - 630 с.
20. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз и направления исследований.- М.: мир, 2002.- 296 с.
21. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина.- М.: Техносфера, 2005.- 448 с.
22. Наумов Ю. Е. Интегральные логические схемы. - М.: Сов. радио, 1970. - 432 с.

23. Нікулін М.В. Електроматеріалознавство.- К.: Вища школа, 1990.-236 с.
24. Петрунин И. Е. "Физико-химические процессы при пайке. М., «Высшая школа», 1972.-276 с.
25. Проектирование СБИС: Пер. с япон./Ватанабэ М., Асада К., Кани К., Оцуки Т. - М.: Мир, 1988. -304 с.
26. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике.- М.: Радио и связь, 1989.-487 с.
27. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. Учебное пособие.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.- 365 с.
28. Сиротин Ю.И. Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики.- М.: Наука, 1979.-436 с.
29. Справочник по электротехническим материалам (под редакцией Корицкого Ю.Д., Пасынкова В.В., Тареева Б.М.), Л. Энергоатомиздат, 1989.-632 с.
30. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов /М.: КомКнига, 2006.- 592 с.
31. Таблица физических величин. Справочник / Под ред. И.К.Кикоина.- М.: Атомиздат, 1976.-1008 с.
32. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. - М.: Высшая школа, 1990.-423 с.
33. Тилл У., Лаксон Дж. Интегральные схемы: материалы, приборы, изготовление - М.: Мир, 1985. - 504 с.
34. Таури Я. Основы технологии СБИС. - М.: Радио и связь, 1985.- 480 с.
35. Фізичні основи електронної техніки / за ред. З.Ю.Готри.-Львів: Вид. НУ «Львівська політехніка», 2002.-643 с.

- 36.Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров.-М.: Радио и связь, 2007.- 464 с.
- 37.Чжоветт Ч.Е. Технология тонких и толстых пленок для микроэлектроники.- М.: Металлургия, 1980.-238 с.
- 38.Шагурин И. И., Петросянц К. О. Проектирование цифровых микросхем на элементах инжекционной логики. - М.: Радио и связь, 1984. - 232 с.
- 39.Шарма Б.Л., Пурохит Р.К.Полупроводниковые гетеропереходы.- М.: Сов. Радио, 1979.-252 с.