

Министерство высшего и среднего специального образования  
Р С Ф С Р

Воронежский политехнический институт

Ю.С.БАЛАНОВ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

учебное пособие

Воронеж 1984

УДК 621.382

Балашов Ю.С. Структура и электрофизические свойства материалов микроэлектронной аппаратуры: Учеб. пособие. - Воронеж: ВПИ, 1984. - 83 с.

В учебном пособии излагаются вопросы формирования структуры материалов микроэлектронной аппаратуры, рассматриваются электрофизические свойства различных классов материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов вечернего отделения специальности "Радиотехника".

Ил. 46, табл. 2, библиогр. 4 назв.

Рецензенты: кафедра физики твердого тела Воронежского  
ордена Ленина государственного университета  
имени Ленинского комсомола;  
кандидат технических наук А.Я. Винник

Печатается по решению редакционно-издательского со-  
Воронежского политехнического института



Воронежский политехнический институт, 1984

## ВВЕДЕНИЕ

Создание современной микроэлектронной аппаратуры основано на использовании элементной базы, имеющей высокую степень интеграции, а также устройств функциональной электроники. Физические процессы, протекающие в этих элементах и определяющие их функционирование, отличаются достаточной сложностью и зависят от электрофизических свойств используемых материалов. Эти обстоятельства обуславливают использование в микроэлектронной аппаратуре как традиционных материалов (металлы, диэлектрики, полупроводники), так и материалов со специфическими свойствами (полупроводниковые материалы различных типов, пьезо- и сегнетоэлектрики, материалы с нелинейными оптическими характеристиками, ферриты). Отличительной особенностью элементной базы микроэлектронной аппаратуры является использование групповых технологических методов получения элементов, причем структурные изменения происходят в очень малых объемах.

В данном учебном пособии изложены основные физические принципы формирования структуры материалов, физические явления, протекающие в объеме, на поверхности и на границе раздела двух сред, а также электрофизические свойства материалов различных классов, определяющие эксплуатационные характеристики элементов микроэлектронной аппаратуры. Это позволит радиоинженеру более свободно ориентироваться в материалах и элементах, используемых при создании современной микроэлектронной аппаратуры, номенклатура которых постоянно расширяется за счет разработки новых видов, и тем самым творчески подходить к разработке радиоэлектронной аппаратуры с высокими техническими характеристиками на основе использования новых видов материалов и протекания в них физических явлений.

# I. СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

## I.1. Атомно-молекулярные аспекты формирования структуры твердых тел

Согласно принципам квантовой механики электрон в атоме обладает рядом дискретных энергетических уровней. Вероятность нахождения электрона (или электронная плотность) в данной точке пространства определяется волновой функцией, являющейся решением уравнения Шредингера. Простейшей задачей такого вида является задача нахождения волновых функций электрона в атоме водорода. В этом случае потенциальная энергия электрона в поле протона выражается в виде функции

$$P(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

вследствие чего уравнение Шредингера, описывающее поведение электрона в таком силовом поле, имеет вид

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (I.1)$$

Уравнение (2) решают в сферических координатах методом разделения переменных  $r, \theta, \varphi$ . В соответствии с тремя направлениями в пространстве электрон имеет три степени свободы. Этому соответствуют при постоянных квантово-механических условиях три квантовых числа: главное ( $n$ ), азимутальное ( $l$ ) и магнитное ( $m_l$ ), между которыми существует следующая связь:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

Квантовые числа  $n, l$  и  $m_l$  характеризуют квантовое состояние и определяют поведение волновой функции в пространстве. Состояние с  $l = 0$  называют  $s$ -состоянием, с  $l = 1$  -  $p$ -состоянием, с  $l = 2$  -  $d$ -состоянием.

Кроме того, электрон имеет собственный магнитный момент, который может ориентироваться вдоль или противоположно избранному

направлению. Квантовое число, характеризующее направление собственного магнитного момента, получило название спинового числа и принимает одно из двух значений  $s = \pm \frac{1}{2}$ .

Решение уравнения (I.1) приводит к следующему выражению для энергии электрона (эВ):

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = - \frac{R}{n^2}, \quad (I.2)$$

где  $R$  — постоянная Ридберга, и для радиуса электронной орбиты  $r_n$  (м):

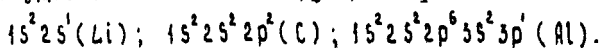
$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2 = 0.528 \cdot 10^{-8} n^2. \quad (I.3)$$

Энергия состояния электрона зависит только от главного квантового числа  $n$ , вследствие чего имеет место вырождение по  $l$ ,  $m_l$  и  $s$ , кратность которого равна

$$g = 2n^2.$$

Для многоэлектронных систем действует принцип запрета Паули, согласно которому в данный момент времени в определенном квантовом состоянии в атоме может находиться только один электрон. Согласно этому принципу электроны последовательно заполняют энергетические уровни начиная с наименьшего ( $n=1$ ). В свою очередь это приводит к тому, что структура энергетического спектра более сложных, чем водород, атомов обладает сходством со структурой спектра атома водорода. Физическая причина этого сходства заключается в том, что и в более сложных атомах каждый электрон находится под действием приблизительно центральных сил, образованных ядром и электронами, расположенными на орбитах с меньшими главными квантовыми числами. Как и в случае атома водорода, уравнение Шредингера в сферических координатах можно решить методом разделения переменных, и при его решении находятся те же наборы значений квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $s$ . Потенциальная энергия электрона также является функцией только расстояния электрона от ядра, в связи с чем соотношения между квантовыми числами остаются неизменными. В то же время энергия отдельного электрона становится функцией не только главного квантового числа  $n$ , но и азимутального  $l$ , что вызывает расщепление энергетических уровней. В связи с этим электронную структуру

ру атомов удобно записывать следующим образом:



Как было сказано выше, заполнение электронами энергетических уровней идет последовательно по мере увеличения значения  $n$ . Однако правильная последовательность заполнения подуровней нарушается начиная с  $n = 3$ , вследствие чего расщепление уровня с  $n = 3$  оказывается таким, что  $3d$ -подуровень сгруппирован не с  $3s$  и  $3p$ -подуровнями, а расположен среди более высоких подуровней с  $n = 4$

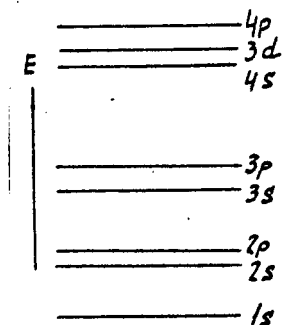


Рис. I.I

(рис. I.I). Указанное расщепление становится более существенным у состояний с  $n = 4$ , причем подуровень  $4f$  расположен выше подуровня  $5s$ . Распределение электронов по энергетическим уровням с учетом принципа Паули является квантово-механической основой периодической таблицы Менделеева.

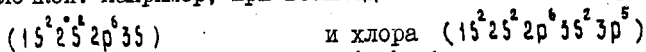
При сближении атомов на достаточно близкое расстояние между ними возникает взаимодействие, которое определяет энергию химических связей. Это взаимодействие носит электронный характер и осуществляется периферийными

электронами, о чем свидетельствует соответствие энергии химической связи средней энергии связи периферийных электронов в атоме.

Способность атомов отдавать или захватывать электроны в соединениях характеризует их электроотрицательность. Если расположить элементы по электроотрицательности в ряд, то он начинается с менее электроотрицательных (электроположительных) элементов — щелочных металлов, склонных к образованию положительных ионов (катионов), и закончится наиболее электроотрицательными — галоидами, легко образующими отрицательные ионы (анионы). Соединение электроотрицательного атома с электроположительным соответствует ионной (гетерополярной\*) связи; соединение двух электроотрицательных атомов приводит к ковалентной (гомополярной) связи; соединение двух электроположительных атомов приводит к металлической (гомополярной) связи. Указанные три типа связей

ляются основными. Различная степень электроотрицательности атомов конкретных соединений может приводить к структурам, имеющим в связях различные степени ионности и ковалентности.

**Ионные связи.** Электроположительный атом отдает, а электроотрицательный атом захватывает валентный (периферийный) электрон, вследствие чего между образовавшимися противоположно заряженными ионами возникает кулоновское взаимодействие. Ионизация атомов часто приводит к образованию электронной конфигурации с завершенной оболочкой. Например, при взаимодействии атомов натрия



образуются катион натрия  $(1s^2 2s^2 2p^6)$  и анион хлора  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ , электронная структура которых соответствует атомам инертных газов – неона и аргона соответственно. Так как электронные оболочки ионов заполнены, заряды в ионах распределены приблизительно сферически, вследствие чего ионы могут быть представлены в виде шаров, радиус которых равен радиусу последней заполненной электронной оболочки.

**Ковалентные связи.** Понимание природы ковалентных связей может быть достигнуто с помощью квантово-механических представлений, учитывающих волновые функции электронов. Рассмотреть природу этих связей удобно на примере молекулы водорода, являющейся одной из простейших молекул (рис. I.2).

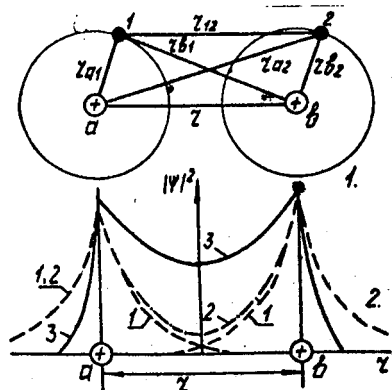


Рис. I.2

Уравнение Шредингера для системы, содержащей два электрона и два ядра, можно представить следующим образом:

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0, \quad (I.4)$$

где

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) -$$

— функция координат первого и второго электронов;  $U$  — потенциальная энергия системы, равная сумме взаимодействия: между про-

тонами  $\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)$ , электронами  $\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\right)$ , электронами и протонами  $\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}\right)$ , поэтому

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right).$$

Обозначим через  $\Psi_a(1)$  волновую функцию электрона 1 в поле ядра атома  $a$ , а через  $\Psi_b(2)$  — волновую функцию электрона 2 в поле ядра атома  $b$ . Тогда волновую функцию двух электронов можно представить в виде  $\Psi(1,2) = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2)$ , что основано на вероятностном характере волновых функций и на том, что вероятность осуществлений двух независимых событий равняется произведению вероятностей осуществления каждого из событий. В этом случае общее решение задачи можно представить в виде выражения

$$\Psi_0^{(1)} = \lambda [\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)], \quad (I.5)$$

которому соответствует энергия

$$E^{(1)} = 2E_0 + C + A,$$

и

$$\Psi_0^{(2)} = \lambda [\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)], \quad (I.6)$$

которому соответствует энергия

$$E^{(2)} = 2E_0 + C + A.$$

В выражениях (I.5) и (I.6)  $E_0$  — энергия каждого из <sup>42</sup>не — взаимодействующих атомов;

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) |\Psi_a(1)|^2 |\Psi_b(2)|^2 dq_2,$$

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \Psi_a^*(1) \Psi_b(1) \Psi_a(2) \Psi_b^*(2) dq_2,$$

$$dq_1 = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1; \quad dq_2 = dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2.$$

$\lambda$  — произвольное, в общем случае комплексное число.

Коэффициент  $C$  представляет собой среднюю электростатическую (кулоновскую) энергию взаимодействия двух атомов, ядра которых находятся на расстоянии  $r$ , а заряды электронов "размазаны" по всему пространству с плотностями  $e|\Psi_a(1)|^2$  и  $e|\Psi_b(2)|^2$ .

Коэффициент  $A$  не имеет классического аналога. Он обладает размерностью энергии, которая носит электростатический характер. Энергия  $A$  возникает благодаря тождественности частиц, позволившей произвести операцию обмена электронами между атомами. Поэтому  $A$  называют обменной энергией, или интегралом обменной энергии.

Возникновение обменной энергии может быть представлено как: перекрытие электронных облаков двух атомов. При этом в системе перераспределяется электронная плотность и изменяется энергия. При обобщении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между атомами — здесь плотность электронного облака будет больше, чем должна бы получиться при простом сложении двух электронных облаков изолированных атомов; в то же время на небольшом расстоянии от ядер вне этого пространства плотность электронного облака становится меньше. На рис. 1.2,6 кривые 1 изображают плотность электронного облака изолированных атомов, кривая 2 — плотность электронного газа двух атомов при простом сложении электронных плотностей атомов, кривая 3 — плотность электронного газа, обусловленную обменной энергией.

Появление состояний с повышенной плотностью электронного облака в междерном пространстве вызывает уменьшение энергии системы и приводит к возникновению сил притяжения между атомами. Таким образом, ковалентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая плотность электронного газа коллективизированных электронов. Это означает, что такая связь имеет направленный характер. Чисто ковалентные связи наблюдаются только в газах, а из твердых тел — только у алмаза. Во всех других соединениях химическая связь носит промежуточный характер, и можно говорить лишь о преобладании того или иного типа связи.

Металлические связи. При конденсации паров металла в жидкое или в твердое состояние его атомы настолько сближаются, что волновые функции существенно перекрываются. Вследствие этого валентные электроны получают возможность переходить от одного атома к другому и могут довольно свободно перемещаться по всему объему металла; такие электроны получили название обобществленных, или

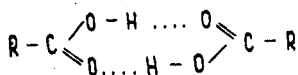
коллективизированных, и образуют общее для всего кристалла электронное облако (электронный газ). Такое электронное облако обладает цементирующим действием, связывая в прочную систему положительно заряженные ионы металла, т.к. без электронного газа одновременно заряженные ионы металла должны были бы удалиться друг от друга под действием кулоновских сил отталкивания.

Из характера металлической связи видно, что она должна быть более гибкой и эластичной, чем ионная или ковалентная. Большая пластичность (ковкость) металлов является иллюстрацией этого. Наличие коллективизированных электронов обуславливает хорошую электропроводность и теплопроводность металлов.

Молекулярные связи. Этот вид связи между нейтральными или слабополярными молекулами обусловлен наличием мгновенного дипольного момента. Такие взаимодействия получили названия ориентационного, поляризационного и дисперсионного; возникающие между атомами силы часто называют Ван-дер-Ваальсовыми.

Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением, вследствие чего молекулярные кристаллы плавятся при очень низких температурах (гелий, водород, азот) и легко испаряются (твердый углекислый газ).

Водородные связи. Эти связи являются разновидностью молекулярных связей, но из-за их большой роли при образовании структуры ряда материалов выделяются в самостоятельную группу. Они осуществляются атомом водорода, который, будучи химически связан с одной молекулой (например, через гидроксил), одновременно взаимодействует с атомом кислорода другой молекулы:



Водородная связь наблюдается как в газах, так и в твердых телах. Она является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать сопоставление различных видов связи, используя для этого величину энергии связи (табл. I.I).

Таблица I.I

| Тип кристалла            | Пример                 | Энергия связи,<br>ккал/моль |
|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Ионный                   | NaCl                   | 180                         |
|                          | LiF                    | 240                         |
| Ковалентный              | C (алмаз)              | 170                         |
|                          | SiC                    | 283                         |
| Металлический            | Na                     | 26                          |
|                          | Fe                     | 94                          |
| Молекулярный             | Ar                     | 1,8                         |
|                          | CH <sub>4</sub>        | 2,4                         |
| С водородными<br>связями | H <sub>2</sub> O (лед) | 12                          |
|                          | HF                     | 7                           |

Под действием рассмотренных сил атомы притягиваются друг к другу; однако на определенном расстоянии, при котором начинают перекрываться их заполненные электронные оболочки, возникают также силы отталкивания. С достаточной степенью точности силы притяжения ( $F_{пр}$ ) и отталкивания ( $F_{отт}$ ) можно представить в виде следующих выражений:

$$F_{пр} = -\frac{b}{r^{m+1}}; F_{отт} = \frac{a}{r^{n+1}}, \quad (I.7)$$

где  $r$  — расстояние между атомами;  $a, b, m, n$  — постоянные, определяемые характером сил притяжения и отталкивания.

Эксперименты показывают, что при уменьшении расстояния между атомами силы отталкивания возрастают значительно быстрее, поэтому  $n > m$ .

Результирующая этих сил определяется выражением

$$F = F_{пр} + F_{отт} = -\frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}. \quad (I.8)$$

Графически зависимость сил взаимодействия между атомами от расстояния между ними изображена на рис. I.3, а. На определенном расстоянии  $q$ , между атомами результирующая сила  $F$  равна нулю.

Силы, действующие между атомами, и потенциальная энергия ( $U$ ) взаимодействующих атомов связаны между собой следующим соотношением:

$$F = - \frac{dU}{dr},$$

откуда может быть определена суммарная потенциальная энергия взаимодействующих атомов:

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad \text{где } A = \frac{a}{n}; B = \frac{b}{m} \quad (I.9)$$

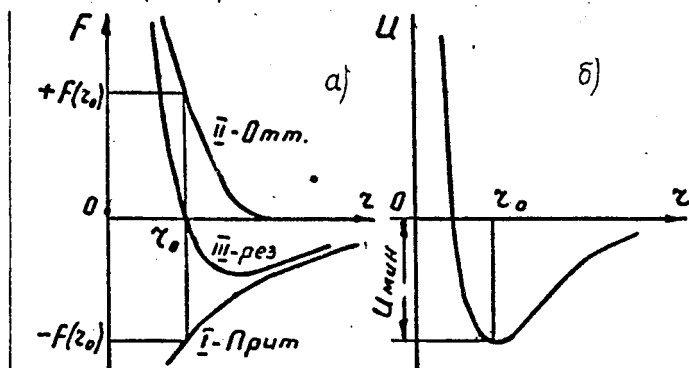


Рис. I.3

На рис. I.3, б графически показана зависимость  $U(r)$ . Энергия взаимодействия между атомами имеет минимум при  $r = q$ , когда  $F = 0$ , в связи с чем состояние атомов при  $r = q$  является состоянием устойчивого равновесия; атомы (ионы) выстраиваются в строгом порядке на расстоянии  $q$  друг от друга. Атомы (ионы) не могут покидать эти положения равновесия, но совершают около них беспорядочные тепловые колебания.

Различный характер зависимости сил притяжения и отталкивания от расстояния между атомами (I.7) обуславливает несимметричность потенциальной ямы (рис. I.3, б), приводящую к ангармоническим колебаниям ионов. При нагревании среднее положение иона в потенциальной яме смещается вправо, вызывая расширение материала.

Изображая атом (ион) в виде сферы и соединяя центры сфер прямой, получим узловой ряд (рис. I.4, а). Характеристикой такого

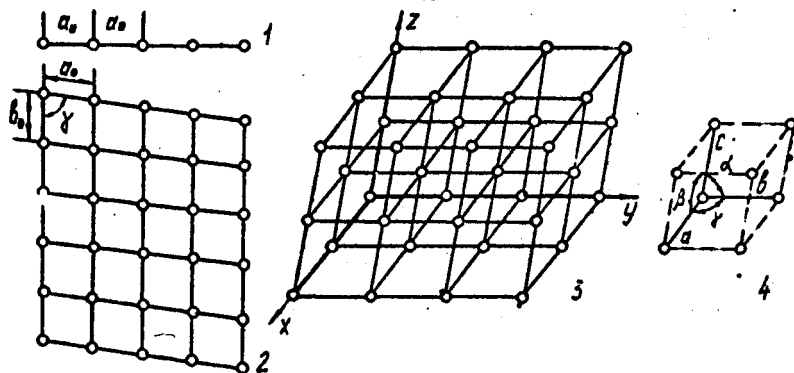


Рис. I.4

ряда является расстояние между атомами (ионами) – далее узлами –  $a$ .

Два непараллельных узловых ряда образуют плоскую сетку, характеризующуюся тремя величинами –  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$  (рис. I.4, б). Две пересекающиеся плоские сетки определяют пространственную решетку, характеризующуюся шестью параметрами – тремя межузловыми расстояниями ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и тремя углами между узловыми рядами ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) – рис. I.4, в. Положение любого атома (иона) в пространственной решетке определяется вектором

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c},$$

где  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  – наименьшие векторы трансляции;  $m, n, p$  – целые числа.

Из рис. I.4, в видно, что пространственную решетку можно представить в виде бесконечно повторяющихся в трех направлениях параллелепипедов. Если параллелепипед содержит атомы (ионы) только в вершинах, он называется элементарным; элементарный параллелепипед с наименьшей площадью граней называется примитивным.

В зависимости от соотношения величин и взаимной ориентации ребер элементарной ячейки существует 14 типов кристаллических решеток (они получили название решеток Браве), которые включают в себя 7 систем симметрии (триклинная, моноклинная, ромбическая,

тетрагональная, ромбоэдрическая, гексагональная, кубическая) и 4 вида (примитивная, базоцентрированная, объемно центрированная, гранецентрированная) элементарных ячеек. К этим 14 пространственным решеткам можно свести все мыслимые симметричные расположения точек в пространстве. На рис. 1.5 в качестве примера изображены ячейки кубической симметрии - примитивная, объемно центрированная (ОЦК) и гранецентрированная (ГЦК).

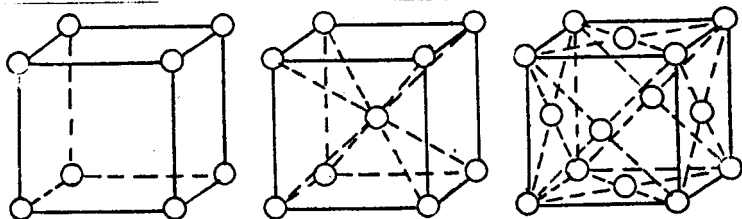


Рис. 1.5

В монокристаллах упорядоченное расположение атомов (ионов) в узлах кристаллической решетки сохраняется по всему объему, что характеризуется понятием дальнего порядка. В жидкостях и аморфных телах имеет место ближний порядок в расположении атомов (ионов) - по отношению к любой частице расположение ближайших соседей является упорядоченным, хотя и не таким четким, как в кристалле, но по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится все менее упорядоченным, и довольно быстро (на расстоянии 3 - 4 эффективных диаметров молекулы) первоначальный порядок в расположении частиц нарушается.

Исходя из представлений об ионах как о сферах определенных размеров, следовало бы ожидать плотнейшей упаковки их в кристаллических структурах. Однако это справедливо только для чистых металлов, пространственная решетка которых состоит из ионов, имеющих одинаковые заряд и размер. В этом случае число ближайших соседей рассматриваемого иона (координационное число) составляет 12 или 8. Получающиеся при этом структуры получили название плотнейших - кубическая

гранецентрированная и гексагональная плотноупакованная (координационное число 12), а также объемно центрированная кубическая (координационное число 8).

В кристаллах с ионной связью ионы различаются как по заряду, так и по размеру, что приводит к многообразию их структур. В то же время кристаллы должны быть электронейтральны, и это обязательное условие влечет за собой равенство координационных чисел у ионов обоих типов, которые при большой разнице в размерах ионов будут меньше максимального значения 12.

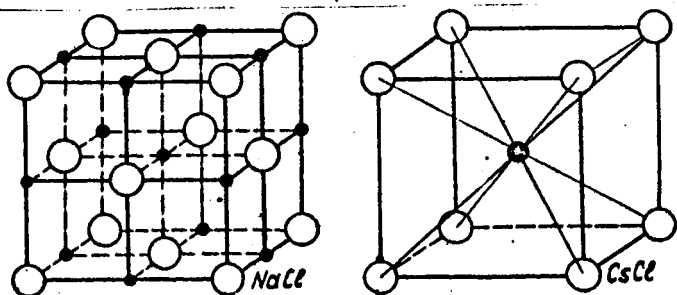


Рис. I.6

Так, для NaCl и CsCl согласно химической формуле каждая ячейка должна содержать по одному катиону и одному аниону. Однако отношение  $\frac{r_{Na}}{r_{Cl}} < \frac{r_{Cs}}{r_{Cl}}$ , вследствие чего координационные числа ионов в NaCl будут равны 6, а в CsCl — 8 (рис. I.6).

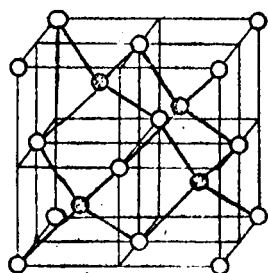


Рис. I.7

В случае кристаллов с ковалентными связями, имеющими направленный характер, важно пространственное распределение взаимодействующих электронов. Так, углерод (в виде алмаза), кремний, германий имеют по 4 валентных электрона, вступающих во взаимодействие с электронами других атомов. Эти 4 направления взаимодействия расположены относительно друг друга в пространстве под углом  $109^{\circ}30'$ , вследствие чего структура этих элементов (имеющая общее название "струк-

тура алмаза") принципиально отличается от структур металлов (рис. 1.7). Данная структура представляет собой сочетание двух гранецентрированных кубических ячеек, сдвинутых относительно друг друга на вектор  $\vec{a}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

Многообразие чистых элементов и химических соединений, используемых при создании микроэлектронной аппаратуры, обуславливает их достаточно сложную структуру. В зависимости от электронного строения атома может изменяться тип химической связи (возникает, например, ионно-ковалентная связь), что дополнительно усложняет структуру кристаллов.

Необходимым условием устойчивости структуры кристалла является взаимное касание сфер действия ионов противоположного знака. Если под действием внешних факторов это условие нарушается, структура будет неустойчива и будет наблюдаться перегруппировка ионов, приводящая к стабильной (или метастабильной) структуре.

## 1.2. Реальная структура твердых тел

Атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают тепловые колебания около положений равновесия, период которых  $\tau_0$  составляет примерно  $10^{-13}$  с. При определенных условиях энергия атома, а следовательно, и амплитуда его локальных колебаний могут быть столь велики, что атом покинет свое место в кристаллической решетке. Среднее время "оседлой жизни" атома ( $\tau$ ) в положении равновесия оценивается соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.10)$$

где  $U$  — энергия активации, определяемая величиной потенциального барьера, создаваемого для атома его окружением;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

В области низких температур  $kT < U$ , поэтому атомы покидают свои места крайне редко. При повышении температуры происходит перегруппировка атомов и установление нового равновесного состояния. Такой процесс получил название релаксации, а время установления равновесного состояния — времени релаксации, которое по порядку величины равно времени оседлой жизни атома.

В зависимости от соотношения между величинами энергии

активации и тепловой энергии ионов степень подвижности последних будет различной. Следует также учитывать, что под действием химических связей ионы могут даже при достаточно высокой температуре образовывать структурные группы, которые ведут себя как единое целое. Если отношение  $U/kT$  мало, то ионы или структурные группы ведут себя независимо друг от друга, образуя газообразное состояние. При увеличении отношения  $U/kT$  подвижность ионов уменьшается, вследствие чего система ионов переходит в жидкое состояние (раствор или расплав). В газах и жидкостях время "оседлой жизни" ионов мало, вследствие чего они не образуют в общем случае устойчивых пространственных конфигураций. Исключение составляют только специфические жидкости, атомы которых образуют полярные молекулы. Возникающее в этом случае взаимодействие между молекулами хотя и незначительно, но все же ограничивает подвижность молекул, которые в этом случае преобретают определенные пространственные конфигурации. В то же время малая энергия взаимодействия обуславливает текучесть жидкости, откуда и произошло название "жидкие кристаллы". В жидких кристаллах наблюдается анизотропия физических свойств (оптических, электрических, магнитных), что дает возможность использовать их, например, для отображения информации: при наложении достаточно слабого электрического поля происходит изменение ориентации молекул, вследствие чего рассеяние света может изменяться в  $10^6$  раз.

Если в расплаве имеются отдельные ионы, слабо взаимодействующие друг с другом (металлы, соли), то при охлаждении расплава время релаксации увеличивается незначительно, но, как только энергия химического взаимодействия превысит энергию тепловых колебаний, время релаксации резко возрастает и происходит образование пространственной упорядоченной структуры (кристаллической структуры). При этом скачкообразно изменяются характеристики материала (например, удельный объем - рис. 1.8, кривая I).

Если в расплаве возникает преимущественное взаимодействие между отдельными ионами или атомами, то уже при высоких температурах образуются структурные группы, что ведет к значительному увеличению времени релаксации. В этом случае при охлаждении

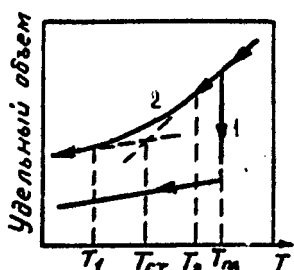


Рис. I.8

подвижность структурных групп снижается настолько быстро, что они не успевают образовать упорядоченную пространственную структуру; жидкость переходит в твердое состояние без кристаллизации, сохраняя неупорядоченную структуру жидкости. Характеристики таких веществ при переходе из жидкого состояния в твердое изменяются плавно (рис. I.8, кривая 2). Такой процесс, получивший название стеклования, происходит не при определенной температуре, а в интервале температур. Из рис. I.8 видно, что

удельный объем материала, находящегося в стеклообразном состоянии, превышает удельный объем материала в кристаллическом состоянии. Это обусловлено тем, что при стекловании образуется неупорядоченная пространственная структура, характеризующаяся повышенной долей свободного объема. К материалам с такой структурой относятся стекла, а также композиционные материалы, содержащие стеклообразный материал в качестве одной из фаз (силлы, керамика).

Неупорядоченная структура может быть получена и в твердых металлах, если скорость охлаждения расплава превысит скорость перемещения ионов при кристаллизации. В реальных случаях скорость охлаждения порядка  $10^7$  К/с может быть получена при падении расплава металла на поверхность быстро вращающегося медного барабана, охлаждаемого жидким азотом. С другой стороны, используются сплавы, компоненты которых в расплаве образуют структурные группы, вследствие чего скорость их перемещения будет значительно меньше, чем ионов в чистом металле. Металлические сплавы с неупорядоченной структурой получили название металлических стекол.

К материалам с неупорядоченной структурой относятся также полимеры (высокомолекулярные соединения). Молекулы этих материалов образуются путем последовательного присоеди-

нения звеньев определенного состава и пространственной конфигурации (мономеров), в результате чего длина молекулы оказывается значительно (иногда в  $10^6$  раз) больше ее диаметра. Соединение звеньев мономера осуществляется за счет ковалентных связей, а между молекулами действуют слабые молекулярные связи. Взаимная ориентация звеньев мономера не является однозначной, вследствие чего пространственная структура всей макромолекулы не является упорядоченной.

Рассмотрим более подробно формирование структуры материала при охлаждении расплава металла или ионного соединения. Протекающий при этом процесс кристаллизации может быть разбит на 4 этапа (рис. I.9). На первом этапе возникают центры кристаллизации (рис. I.9,а), которые затем начинают расти, и одно-

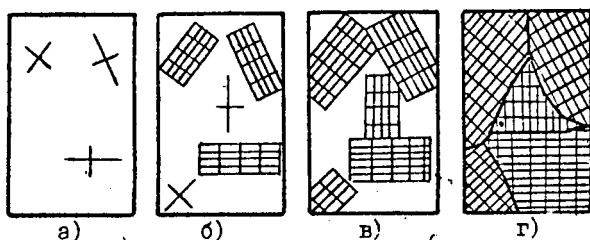


Рис. I.9

временно возникают новые центры (рис. I.9,б). На третьем этапе рост кристаллов продолжается, некоторые из них контактируют друг с другом, что создает искажения структуры в приграничных областях (рис. I.9,в). На четвертом этапе кристаллизация заканчивается, образуется конгломерат зерен неправильной формы - поликристалл (рис. I.9,г).

При специально созданных условиях процесс кристаллизации может протекать на одном центре. В этом случае удастся получить монокристаллический образец. Монокристаллы имеют определенную внешнюю поверхность (огранку), которая определяется типом и симметрией решетки. К аналогичному результату можно

придти путем специальной термообработки металла (отжига), в процессе которой наблюдается преимущественное увеличение размеров крупных кристаллов вплоть до достижения монокристаллического состояния. Достаточно большие монокристаллы минералов (кварц, полевой шпат, алмаз и др.), а иногда металлов (самородки золота) встречаются в природе.

При кристаллизации, однако, возникают нарушения упорядоченного расположения ионов, которые получили название дефектов. Дефекты в кристалле подразделяются на нульмерные (точечные), одномерные (линейные) и двумерные (поверхностные).

Наиболее распространены энергетические дефекты — фононы, представляющие собой искажения регулярности решетки кристалла, вызванные тепловыми колебаниями ионов. К этому типу дефектов относятся также несовершенства решетки, вызванные воздействием различных радиаций, света, рентгеновского или  $\gamma$ -излучения,  $\alpha$ -излучения, потока нейтронов.

К электронным дефектам относятся избыточные электроны, недостаток электронов (незаполненные валентные связи в кристалле — дырки) и экситоны, представляющие собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами.

К атомным точечным дефектам относятся вакансии, междузельные атомы и атомы примеси. Вакансии образуются при выходе ионов из узла кристаллической решетки либо на поверхность кристалла (дефект по Шоттки) — рис. I.10, а, либо в междузелье (дефект по Френкелю) — рис. I.10, в. Концентрация указанных дефектов зависит от температуры:

$$N_s = N_s \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right); \quad N_i = N_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (I.11)$$

где  $N_s$  — концентрация ионов в решетке ( $N_s \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$ );

$N_s N_i$  — концентрация дефектов по Шоттки и по Френкелю;

$E_s, E_i$  — энергия активации, необходимая для соответствующего перехода иона.

Обычно  $E_i > E_s$ , вследствие чего  $N_s > N_i$ .

В ионных кристаллах концентрация вакансий положительных ионов (катионная вакансия) равна концентрации вакансий отрицательных ионов (анионная вакансия), что обусловлено необходимостью сохранения электронейтральности кристалла в локальном масштабе.

Искажения структуры, вызванные междуузельными атомами и атомами примеси, показаны на рис. I.10, в и I.10, г.

К линейным дефектам кристаллической решетки относятся дислокации (смещения). Простейшими видами дислокаций являются краевая (рис. I.11) и винтовая (рис. I.12). Если одна из атомных плоскостей обрывается внутри кристалла (экстраплоскость), то место обрыва образует краевую дислокацию. При незавершенном сдвиге атомных плоскостей образуется винтовая дислокация.

Любая конкретная дислокация может быть представлена как сочетание краевой и винтовой дислокаций. Дислокации могут возникать в процессе роста кристалла, в результате накопления в решетке вакансий, при протекании в кристалле пластической деформации.

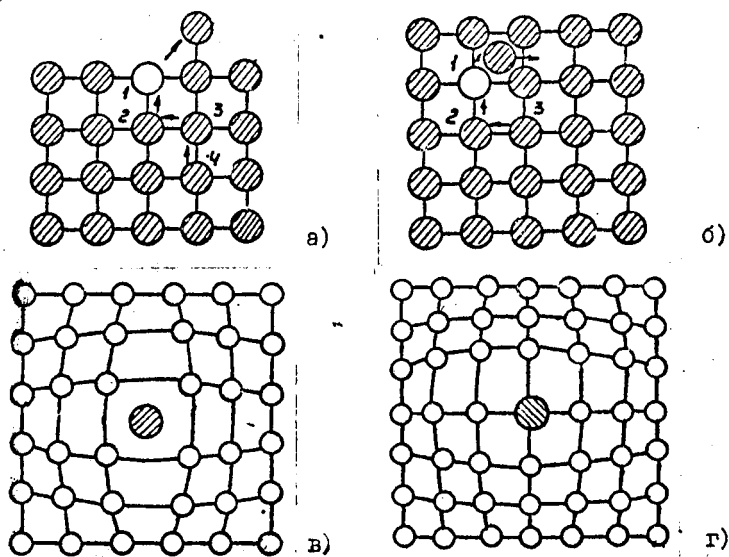


Рис. I.10

К двумерным (плоскостным) дефектам относятся границы между зернами, ряды линейных дислокаций; сама поверхность кристалла тоже может рассматриваться как двумерный дефект.

Понятие дефектов кристаллической решетки оказывается весьма существенным для интерпретации физических свойств кристаллов.

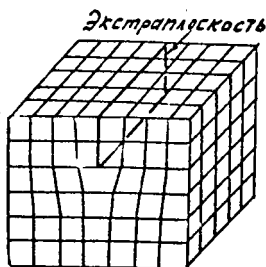


Рис. I.II

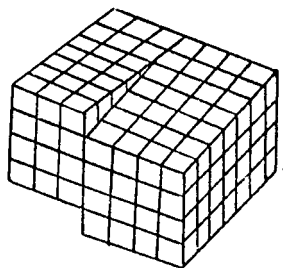


Рис. I.I2

Так, атомные дефекты изменяют механические, электрические, оптические, магнитные и другие свойства.

### I.3. Фазовые состояния и фазовые превращения

Подавляющее большинство химических элементов используется в промышленности не в чистом виде, а в сочетании с другими элементами, добавляемыми для улучшения тех. или иных свойств материалов. Например, сталь представляет собой в основном сплав железа с углеродом, хотя в состав стали обычно входят и многие другие металлы — марганец, никель, хром, вольфрам и другие. Главной составной частью дюралюминиевых сплавов является алюминий; различные типы этих сплавов широко используются в качестве конструкционных сплавов в радиоаппаратостроении благодаря малой плотности и высокой прочности, которая достигается за счет введения в алюминий таких металлов, как медь, кремний или магний. Из сплавов кремния с крайне малыми добавками таких элементов, как мышьяк или индий, изготавливаются полупроводниковые приборы.

Свойства материала, полученного при взаимодействии двух или более элементов, зависят от нескольких переменных величин температуры, давления, относительной концентрации исходных элементов. Для характеристики материала, образующегося при таком комбинировании элементов, используется понятие фазы.

Фаза определяется как часть системы, имеющая ограничивающую ее поверхность, а также обладающая специфическим расположением

атомов и одинаковыми интенсивными свойствами. фазовая диаграмма — это графический способ описания фаз, находящихся в равновесии, при различных сочетаниях переменных величин (состав, температура, давление).

Простейший тип равновесной фазовой диаграммы характеризует структуру чистого однородного материала в зависимости от давления и температуры. При анализе фазовых диаграмм двойных систем рассматриваются три переменные — состав, температура и давление. Поэтому бинарная диаграмма изображается поверхностью в трехмерном пространстве. Чтобы представить диаграмму в более удобном виде (на плоскости), одна из указанных переменных полагается постоянной. При рассмотрении фазовых диаграмм жидкостей и твердых тел учитывают крайне слабую зависимость их свойств от давления, поэтому полагают давление постоянным.

Фаза, устойчивая в определенной области температур и давлений, может превратиться в другую фазу, если изменяется одна или обе переменные, указанные выше. Например, все элементы при соответствующих условиях можно расплавить или испарить. Эти изменения агрегатного состояния являются фазовыми превращениями. Кроме того, у многих элементов при соответствующих изменениях давления и температуры происходит изменение типа кристаллической решетки, что также является фазовым превращением. Например, объемно центрированная кубическая структура железа ( $\alpha - Fe$ ) представляет собой наиболее устойчивую структуру в температурном интервале от абсолютного нуля до 1183 К. При 1183 К структура изменяется на гранецентрированную кубическую ( $\gamma - Fe$ ), которая, в свою очередь, при 1675 К снова превращается в объемно центрированную кубическую ( $\delta - Fe$ ). Наконец, при 1812 К  $\delta - Fe$  плавится. Такие изменения кристаллической решетки (аллотропные превращения) наблюдаются у многих элементов.

Фазовые превращения в чистых элементах происходят при строго определенных температурах. В сплавах же при любом составе системы вместо точки плавления появляется интервал температур плавления.

В зависимости от типов кристаллической решетки и размеров ионов элементов, образующих сплав, фазовые диаграммы могут иметь различный вид. Если элементы имеют один и тот же тип кристалли-

ческой решетки, а размеры ионов отличаются не более чем на 10 - 15 %, то ионы одного элемента могут замещать ионы другого элемента в любых соотношениях, образуя твердый раствор. Диаграмма состояния такого сплава получила название диаграммы состояния полностью растворимых компонентов (рис. 1.13). По горизонтальной оси откладывается состав сплава в атомных или в массовых процентах,

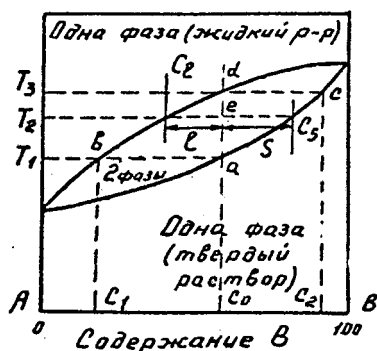


Рис. 1.13

по вертикали температура. Если концентрация компонента B в данном сплаве составляет  $C_0$ , то при температуре ниже  $T_1$  этот сплав представляет собой гомогенный (однородный) твердый раствор. При температуре  $T_1$  часть образца расплавится, часть будет оставаться в твердом состоянии и расплавится только при достижении температуры  $T_3$ . Таким образом, в интервале температур  $T_1 - T_3$  сплав представляет собой двухфазную систему, состоящую из жидкой и твердой фаз. При температуре  $T_3$  последняя часть твердой фазы распла-

вится и материал будет представлять гомогенную жидкость (одна фаза). Соединяя точки начала плавления для всех составов, получают линию солидуса; линия, соединяющая температуры конца плавления, получила название линии ликвидуса. Область, ограниченная линиями солидуса и ликвидуса, представляет собой область существования двухфазной системы; она тем шире, чем больше различие в размерах ионов исходных элементов.

Фазовая диаграмма позволяет определять состав и относительное содержание сосуществующих фаз при определенной температуре. Из рис. 1.13 следует, что при температуре  $T_1$  первая порция жидкости будет иметь концентрацию компонента B, равную  $C_1$ , т.е. жидкость будет обогащена компонентом A по сравнению с исходным сплавом. Чем выше температура, тем больше образуется жидкости, состав которой характеризуется точкой на линии  $bd$ , а состав твердой фазы - точкой на линии  $ac$ . Когда температура повысится

до  $T_2$ , последняя крупинка твердого тела будет иметь состав  $C_1$ . Таким образом, составы фаз определяются непосредственно по абсциссам точек пересечения линий ликвидуса и солидуса с горизонтальной линией, соответствующей определенной температуре  $T_2$ . Количество каждой фазы, сосуществующей в этих условиях, можно определить, пользуясь правилом рычага. Если  $L$  — общая масса жидкой фазы,  $S$  — общая масса твердой фазы, то количество компонента  $B$  в жидкой фазе равно  $C_1 L$ , а в твердой фазе —  $C_2 S$ . Поскольку общее количество компонента  $B$  в сплаве равно  $C_0(L+S)$ , то получаем

$$C_0(L+S) = C_1 L + C_2 S,$$

откуда

$$\frac{L}{S} = \frac{C_2 - C_0}{C_0 - C_1} = \frac{l}{l'},$$

где через  $S$  и  $l$  обозначены "плечи" рычага (с опорой в точке  $C$ ). Правило рычага определяет относительные количества каждой сосуществующей фазы в зависимости от ее состава и среднего состава сплава.

Фазовую диаграмму, изображенную на рис. I.13, имеют лишь немногие системы. Наиболее характерной системой такого типа является система "золото — серебро", компоненты которой в твердом состоянии образуют непрерывный ряд твердых растворов, получивших название растворов замещения.

Металлы, полностью смешивающиеся в жидком состоянии, но почти нерастворимые в твердом состоянии, характеризуются фазовыми диаграммами эвтектического типа. Характерный пример — диаграмма сплавов  $Cd - Bi$  (рис. I.14). Добавление  $Cd$  к  $Bi$  (правая часть диаграммы) или  $Bi$  к  $Cd$  (левая часть диаграммы) приводит к тому, что около примесного атома, существенно отличающегося по размерам от атома основной решетки, возникают значительные механические напряжения, под действием которых однородные атомы образуют самостоятельные конгломераты. Это означает, что в твердом состоянии существует двухфазная система, причем относительное содержание этих фаз определяется составом сплава. При достижении температуры, соответствующей линии  $BC$ , в зависимости от состава сплава одна из фаз плавится, другая остается в твердом состоянии, а при достижении температур, соответствующих линии  $ABC$ , происходит полное расплавление. Отсюда следует, что линия  $BC$  является

линией солидуса,  $ABC$  – ликвидуса. При определенном составе сплава, получившем название эвтектического, переход из твердого состояния в жидкое происходит при строго определенной температуре, которая получила название эвтектической. Для системы  $Cd-Bi$  эвтектический состав содержит 45 %  $Cd$  и 55 %  $Bi$  и имеет эвтектическую температуру 417 К.

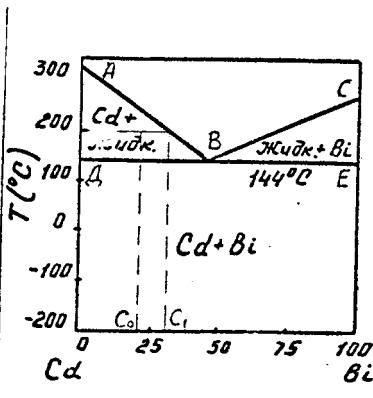


Рис. I.14

Как и для системы с полностью растворимыми друг в друге компонентами, составы равновесных фаз соответствуют конечным точкам горизонтальной линии, проведенной в двухфазной области. Так, для состава с концентрацией  $Bi$ , равной  $C_0$ , при температуре 200 °C твердая фаза состоит из чистого  $Cd$ , а жидкость является двухкомпонентной с концентрацией  $Bi$ , равной  $C_1$ . Количество каждой фазы определяется по-прежнему по правилу рычага.

Часто металлы ограниченно растворимы, т.е. образование твердых растворов наблюдается только для ограниченной концентрации второго компонента. В этом случае (рис. I.15) на обоих краях диаграммы имеются области твердых растворов, которые получили общее название –  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов. Если концентрация компонента превысит критическую, то происходит выделение в твердом состоянии двух фаз, составы которых соответствуют составам  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов. При повышении температуры такая система претерпевает фазовые превращения – либо переходит к однофазовому твердому раствору при незначительных концентрациях второго компонента, либо происходит плавление одной из фаз (при температурах, соответствующих линии  $AB$ ). При достижении температур, соответствующих линии  $CE$ , сплав полностью переходит в жидкое состояние.

Для диаграмм сплавов частично растворимых компонент состав равновесных сплавов и количество каждой фазы оп-

ределяются аналогично тому, как это делается для других типов диаграмм.

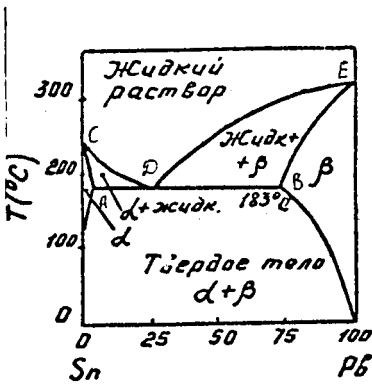


Рис. I.15

уменьшается величина свободной энергии, образование химического соединения предпочтительно по сравнению с другими видами фазовых превращений. Это приводит к существенным изменениям диаграммы состояний, которая разделяется на ряд отдельных фазовых диаграмм (рис. I.16).

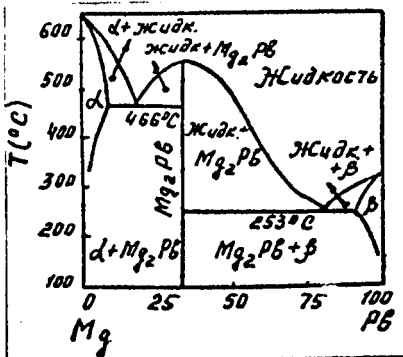


Рис. I.16

Диаграммы рассмотренного типа имеют, например, системы медь-серебро, свинец-олово.

Сплав используется как мягкий припой, и для затвердевания припой не при строго фиксированной температуре, а в диапазоне температур (с целью получения качественной пайки) состав припоя делают несколько отличным от эвтектического.

При химическом сродстве элементов в сплаве образуется химическое соединение. Вследствие того, что при этом значительно

Примером диаграммы такого типа может служить диаграмма магний-свинец, которая разделяется на две диаграммы -  $Mg - Mg_2Pb$  и  $Mg_2Pb - Pb$ . Каждая из них является диаграммой эвтектического типа с ограниченной растворимостью на одной стороне и почти полной нерастворимостью на другой стороне.

Для микроэлектроники первостепенное значение имеют сплавы полупроводников. Германий и кремний имеют структуру типа алмаза (рис. I.7), которая при-

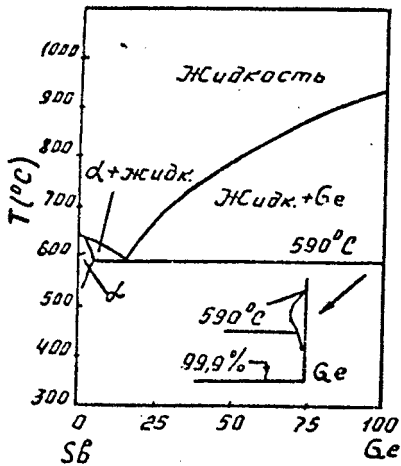


Рис. I.17

из трех элементов, которых не было в двойных системах. Такая тройная система при постоянном давлении изображается в трехмерном пространстве в виде призмы с треугольным основанием. Вдоль сторон тре-

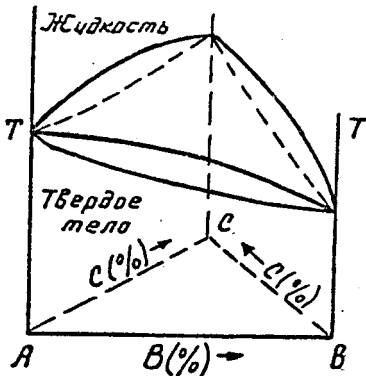


Рис. I.18

ципально отличается от структуры всех металлов. Поэтому неограниченные твердые растворы кремний и германий могут образовывать только друг с другом. Сплавы кремния и германия с другими элементами без исключения относятся к эвтектическим системам. Например, система Ge - Sb (рис. I.17) имеет простую эвтектику; растворимость сурьмы в германии не превышает нескольких сотых долей процента.

Если система состоит из трех компонентов (A, B и C), то в ней могут образовываться сочетания из двух элементов (AB, BC, AC), а также комбинации из трех элементов (ABC). Фазовые диаграммы двойных систем AB, BC, AC строят на боковых гранях призмы; как и раньше, они характеризуют состояние двойных систем в зависимости от температуры. В пространстве, ограниченном тремя боковыми гранями, находятся точки, характеризующие состояние трехкомпонентных сплавов. Совокупность характерных точек образует поверхности солидуса и ликвидуса.

Наиболее простой вид диаграмма состояний трехкомпонентного сплава имеет в том случае, когда все компоненты неограниченно растворимы не только в жидкой фазе, но и в твердой (рис. 1.18). Тройные диаграммы обладают всеми характерными особенностями, которые были отмечены у двойных систем — в них существуют и твердые растворы, и химические соединения, и эвтектики, а также более сложные особенности. В случае эвтектических диаграмм введение третьего компонента приводит к образованию сплава, температура плавления которого ниже температуры плавления двухкомпонентного эвтектического сплава. В системе Pb-Sn понижение температуры плавления до 343 К достигается образованием четверной эвтектики при добавлении висмута и кадмия (сплав Вуда).

Системы, в состав которых входит более трех компонентов, нельзя полностью представить с помощью геометрической модели. Для упрощения анализа полагают, что содержащий несколько компонентов постоянно, переходя, таким образом, к диаграммам двух- или трехкомпонентных сплавов. В состав многих промышленных сплавов (стали, дюралюминий, латуни, бронзы и т.д.) входит более двух элементов; часть из них вводится специально, другая часть приходится на долю случайных примесей.

Другими типами твердых растворов являются растворы внедрения, в которых атомы растворенного элемента размещают в промежутках между атомами металла-растворителя (в междузельных структуры). Растворителями обычно служат такие металлы, как Fe, Ni, W.

Ti, а растворяются, как правило, элементы с небольшими размерами атомов — H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Образующийся твердый раствор имеет такую же структуру, как и основной металл. Однако решетка твердого раствора всегда увеличена в размерах по сравнению с чистым металлом, поскольку диаметр внедренных атомов растворенного элемента больше, чем начальный размер занятой им междузельной полости (кроме атома водорода). Локальные напряжения, возникающие в решетке возле атома внедрения, обычно достаточно велики, поэтому предельная растворимость мала.

Многие распространенные конструкционные материалы являются твердыми растворами внедрения. Прочность этих материалов в значительной степени обусловлена атомами внедрения растворенного элемента и устойчивыми соединениями, образующимися в этом сплаве.

#### 1.4. Образование и структура тонких пленок

Технология получения тонких пленок основана на переводе исходного материала в газообразное или жидкое состояние и последующей конденсации его на подложке. При этом для формирования структуры пленки важное значение имеет состояние поверхности подложки и соответствие параметров кристаллических решеток подложки и напыляемого вещества. Для получения высококачественных пленок поверхность подложек подвергается механической, химической и тепловой обработке, приводящим к выравниванию поверхности до величины неровности порядка  $10^{-8}$  м, удалению с поверхности механически и физически нарушенных слоев, а также удалению с поверхности загрязнений. Если подложкой является монокристалл, то в случае совпадения типов кристаллических решеток подложки и напыляемого вещества, а также близости параметров этих решеток (с точностью до 10 %) происходит ориентированная кристаллизация монокристаллических слоев, или эпитаксиальное наращивание, при этом решетка пленки определенным образом ориентирована относительно исходного кристалла - подложки. Частным случаем является процесс автоэпитаксии - ориентированное наращивание пленки на монокристалле того же вещества. В случае использования неориентируемых подложек (стекло, ситалл) образуются поликристаллические и аморфные пленки.

Рассмотрим кратко сущность эпитаксиального наращивания пленок. В производстве полупроводниковых приборов наиболее часто используются методы газовой и жидкостной эпитаксии, при которых эпитаксиальный рост происходит за счет химического переноса наращиваемого вещества конвекцией или диффузией химических соединений. Типовой - хлоридный процесс эпитаксиального наращивания полупроводниковых слоев заключается в следующем (рис. 1.19). Монокристаллические кремниевые пластины (1) загружают с тигель "лодочку" (2) и помещают в кварцевую трубу (3). Через трубу пропускают поток водорода, содержащий небольшую примесь тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$ . При высокой температуре (около  $1200^\circ\text{C}$ ), которая обеспечивается высокочастотным нагревателем (4), на поверхности пластин происходит реакция



в результате чего на подложке осаждается слой кремния, а пары  $\text{HCl}$  уносятся потоком водорода. Данный процесс, протекающий в потоке газа, получил название газотранспортной реакции, а основной газ, переносящий вещество в зону реакции, — газа-носителя.

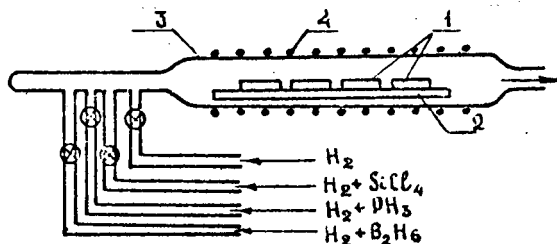


Рис. 1.19

Если к парам  $\text{SiCl}_4$  добавить пары соединений бора ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) или фосфора ( $\text{PH}_3$ ), то эпитаксиальный слой будет иметь не собственную, а соответственно, дырочную или электронную проводимость, поскольку в ходе реакции в осаждающийся кремний будут внедряться акцепторные атомы бора или донорные атомы фосфора.

В случае жидкостной эпитаксии наращивание монокристаллического слоя осуществляется из жидкой фазы, т.е. из раствора, содержащего необходимые компоненты.

Процесс переноса вещества от источника к подложке может и не сопровождаться протеканием химической реакции. К таким методам получения тонких пленок относятся термовакuumное испарение, катодное и ионно-плазменное распыление вещества.

При термовакuumном испарении (рис. 1.20) переход исходного вещества в газообразное состояние происходит путем нагрева образца (1) с помощью испарителя (2), изготовленного из тугоплавкого металла (вольфрама или молибдена). Поток атомов (3) за счет их высокой кинетической энергии попадает на подложку (4). Для предотвращения взаимодействия исходного вещества и испарителя используют электронно-лучевое испарение, при котором нагрев образца производят путем воздействия на него электронного луча; за счет фокусировки последнего нагреву подвергается только поверхность образца.

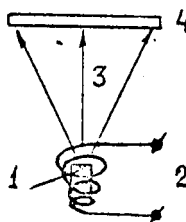


Рис. 1.20

При нагреве вещество плавится, а затем переходит в парообразное состояние. Некоторые вещества (магний, кадмий, цинк и др.) переходят в парообразное состояние, минуя жидкую фазу. Температурой испарения вещества условно называют температуру, при которой давление его паров достигает 1,33 Па. В табл. 1.2 приведены температуры плавления, кипения и испарения, а также скорость испарения некоторых веществ. Из таблицы видно, что скорости испарения различных материалов существенно отличаются друг от друга, поэтому при

испарении сплавов происходит разделение их на отдельные компоненты, испаряющиеся с различными скоростями, что приводит к несоответствию структуры и состава образующейся пленки и исходного сплава.

Характер движения атомов (3) от испарителя до подложки (4) определяется степенью вакуума и характеризуется длиной свободного пробега атомов. Последняя определяется из кинетической теории газов и зависит от давления остаточных газов в вакуумной камере.

Таблица 1.2

| Наименование<br>вещества | Температура<br>плавления,<br>К | Температура<br>кипения,<br>К | Температура<br>испарения (при<br>1,33 Па)<br>К | Скорость<br>испарения<br>$10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \text{с}}$ |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Алюминий                 | 933                            | 2333                         | 1269                                           | 0,85                                                                     |
| Золото                   | 1336                           | 3233                         | 1738                                           | 1,95                                                                     |
| Медь                     | 1356                           | 2863                         | 1546                                           | 1,18                                                                     |
| Серебро                  | 1236                           | 2483                         | 1320                                           | 1,67                                                                     |
| Кремний                  | 1697                           | 2633                         | 1615                                           | 0,77                                                                     |
| Цинк                     | 692                            | 1173                         | 616                                            | 1,9                                                                      |

(сублимация)

Значение средней длины свободного пробега, рассчитанное для остаточного давления  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па, составляет примерно 5,5 нм, что значительно больше размеров реальных вакуумных камер. Отсюда следует, что в реальных установках испаряемые частицы распространяются в виде атомных пучков практически без столкновений.

При осаждении эпитаксиальных пленок большое значение имеет состояние поверхности подложки, причем наиболее сильно это влияние проявляется на том этапе, когда средняя толщина пленки не превышает нескольких атомных слоев. Характер последующей конденсации определяется состоянием самого осадка.

Поверхность протравленной кристаллической подложки представляет собой определенным образом упорядоченное потенциальное поле, имеющее периодически чередующиеся максимумы и минимумы, причем в различных кристаллографических направлениях относительная высота потенциальных барьеров будет различной. Кроме того, поверхность подложки (рис. 1.21) имеет поверхностные дефекты (поверхностные вакансии (1); адсорбированные атомы (2); ступени (3) и изломы на ступенях (4), образующих трехгранные углы, выходы винтовых дислокаций (5)), потенциальные барьеры которых значительно превышает потенциальные барьеры кристаллической решетки.

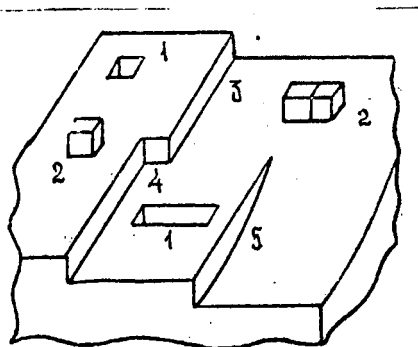


Рис. 1.21

Атомы, попадающие на подложку, имеют определенную энергию. Если последняя превышает высоту потенциальных барьеров, образованных поверхностными дефектами и решеткой, то атомы диффундируют по поверхности подложки, отдавая ей свою энергию. Когда энергия атомов станет меньше высоты потенциальных барьеров, атом будет захвачен дефектом, при этом устанавливается связь адсорбированного атома с атомами под-

ложки. При этом одни поверхностные дефекты (вакансии, ступеньки, изломы на ступеньках) будут исчезать ("залечиваться"), другие (винтовые дислокации) будут оставаться, играя роль постоянно дей-

ствующих центров кристаллизации. Именно винтовые дислокации, выходящие на растущую поверхность, обеспечивают высокие скорости роста пленок. При этом в результате постоянной достройки мономолекулярной ступени дислокации она совершает вращательное движение, образуя винтовую спираль роста. Возникшая серия ступенек является самосохраняющейся, т.к. дислокация практически закреплена в точке выхода на поверхность.

Находясь в тепловом равновесии с подложкой, адсорбированный атом попадает в какую-нибудь потенциальную яму, в которой совершает тепловые колебания, определяемые температурой и электрическим взаимодействием с подложкой. При низких температурах подложки адсорбированные атомы задерживаются, как правило, в метастабильных состояниях, а не в глубоких потенциальных ямах, поскольку энергия колебаний атома невелика для преодоления потенциального барьера этих состояний. Миграция атомов по поверхности крайне мала, вследствие чего осаждение при низких температурах подложки приводит к беспорядочному распределению адсорбированных атомов и, как следствие, — к мелкозернистой структуре пленки.

При повышенной температуре подложки энергия колебаний адсорбированных атомов может вырасти настолько, что атом будет способен перейти в соседнюю потенциальную яму, совершая, таким образом, миграцию по поверхности подложки; задерживаться при таких условиях атом будет только в глубоких потенциальных ямах, что приводит к упорядоченному расположению атомов на поверхности и образованию крупнозернистой структуры пленки.

В том случае, если подложка представляет собой аморфный материал (стекло, ситалл), пленка будет иметь мелкозернистую структуру за счет статистического образования центров кристаллизации.

При катодном и ионно-плазменном методе распыления используется явление разрушения катода под действием бомбардировки его ионизированными атомами газа. В качестве рабочей среды применяют обычно инертные газы, например, аргон.

Сущность ионно-плазменного метода заключается в том (рис. I.22), что ионы, участвующие в разряде между анодом (1) и катодом (2), увлекаются за счет сильного ускоряющего поля  $E_k$  к мишени (3) и бомбардируют ее. Ионы инертного газа (4) выбивают из мишени атомы, которые в виде атомного пучка (5) высокой энергии направляются

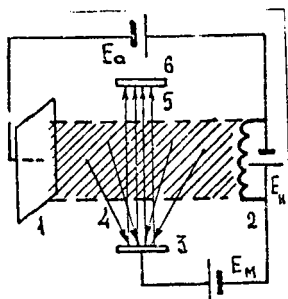


Рис. 1.22

на подложку (6). Таким образом, в качестве распыляемого материала выбирается третий электрод-мишень, вследствие чего этот метод получил название трехэлектродного. Это позволяет широко варьировать режимы бомбардировки мишени изменением ускоряющего напряжения и других параметров. Процесс распыления характеризуется коэффициентом распыления, равным числу атомов, выбитых из мишени, отношению к одному падающему иону. Этот коэффициент зависит от многих факторов и в рабочих

режимах обычно достигает нескольких единиц. Выбором параметров процесса распыления добиваются такого режима, при котором коэффициент распыления слабо зависит от энергии падающих ионов, вследствие чего такой режим является наиболее удобным для практических целей.

Важным преимуществом катодного и ионно-плазменного распыления является возможность получения пленок, соответствующих по составу исходному материалу, содержащему различные компоненты. Это справедливо даже тогда, когда скорости распыления отдельных компонент сильно отличаются друг от друга. Лишь в первоначальный момент распыляется преимущественно компонента с большой скоростью распыления. При этом приповерхностный слой обедняется этой компонентой, что приводит к выравниванию скоростей распыления компонент, в результате чего дальнейшее распыление позволяет получить пленку того же состава, что и состав мишени.

Большим достоинством ионно-плазменного распыления является его универсальность. С одинаковым успехом могут быть распылены металлы с различными свойствами, например, вольфрам и золото. Такие сплавы, как нихром, пермаллой, нержавеющая сталь, распыляются без изменения состава распыленного вещества. Сложные (сплавные) пленки, состоящие из двух или нескольких металлов, могут изготавливаться также однократным распылением нескольких независимых мишеней. При этом скорость распыления каждой из мишеней может управляться и регулироваться независимо от других мишеней. Распыляться могут как чистые полупроводниковые материалы (кремний и

др.), так и полупроводниковые соединения (сульфид кремния, окись цинка).

Для распыления непроводящих материалов (ферритов и диэлектриков) требуется применение высокочастотных электрических полей. Высокочастотное напряжение в этом случае прикладывается к металлической пластине, расположенной непосредственно за непроводящей мишенью. Диэлектрик бомбардируется поочередно ионами и электронами тлеющего разряда, возникающего в газе при воздействии на него высокочастотного поля. Ионы выбивают из диэлектрика молекулы, которые затем осаждаются на подложке; электроны предотвращают образование на подложке положительных зарядов.

Пленки, полученные указанным методом, обладают большой прочностью и однородностью и не выкрашиваются при разрезании подложки на пластинки, что позволяет одновременно напылять большое число элементов. При высокочастотном распылении нет необходимости нагревать подложки, т.к. наибольшая скорость осаждения при высокочастотном распылении достигается при температуре, равной 313 К.

Большим преимуществом ионно-плазменного метода перед другими является его безынерционность. Распыление материала происходит лишь тогда, когда на мишень подается напряжение, и оно сразу же прекращается после выключения напряжения. При получении же пленок путем термического испарения в вакууме при выключении нагрева испарителя процесс конденсации пленки на подложке не прекращается; для его прекращения применяют специальные заслонки, препятствующие прохождению атомов от испарителя к подложке.

## 2. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

### 2.1. Статистические закономерности поведения носителей заряда

Из курса физики известно, что если в изолированном атоме энергетический уровень электрона  $\{-E(n,l)\}$  является единственным, то в кристалле, состоящем из  $N$  атомов, энергетические уровни расщепляются на  $N$  подуровней, образуя энергетическую зону. Так,  $s$ -уровень образует зо-

ну, состоящую из  $N$  подуровней и вмещающую  $2N$  электронов;  $p$ -уровень образует  $3N$  подуровней и имеет  $6N$  электронов.

По характеру заполнения энергетических зон электронами все материалы могут быть разбиты на две группы.

К первой группе относятся материалы с частично заполненной внешней (валентной) зоной. Например, у натрия ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) на  $3s$ -уровне находится один электрон (из двух возможных), поэтому в кристалле натрия  $3s$ -зона заполнена лишь наполовину. При наложении внешнего поля в такой системе возможно увеличение энергии электронов за счет их перехода на незанятые подуровни в зоне, что обуславливает возникновение преимущественного движения электронного газа, т.е. электропроводность материала.

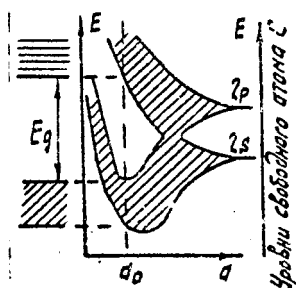
Дополнительные электронные подуровни возникают при перекрывании энергетических зон. В этом случае электропроводность наблюдается в материалах, внешняя электронная оболочка атомов которых полностью заполнена. Именно перекрыванием  $s$ - и  $p$ -зон обусловлена электропроводность щелочно-земельных металлов. Переходные металлы ( $Fe, Ni, Co$ ) характеризуются значительным перекрыванием  $s$ - и  $d$ -зон. Ряд специфических свойств металлов этой группы является следствием высокой плотности электронов в  $d$ -зоне и возможности перехода электронов из  $s$ -зоны в  $d$ -зону при наложении внешнего электрического поля. Металлы первой группы ( $Cu, Ag, Au$ ) имеют полностью заполненные  $d$ -зоны и незаполненную  $s$ -зону. Кроме того, для этих металлов характерно перекрывание  $4s$ - и  $4p$ -зон, что и обуславливает их высокую электропроводность.

Ко второй группе относятся материалы, в атомах которых над целиком заполненными зонами располагаются запрещенные зоны. При наложении внешнего поля в такой зоне возможны лишь перестановки электронов местами без нарушения симметрии распределения их по скоростям. Поэтому в этом случае невозможно появление направленного движения электронов, т.е. появление электрического тока.

В диэлектриках ширина запрещенной зоны настолько велика (например, в  $NaCl$  — 7 эВ), что электронная проводимость практически отсутствует; в полупроводниках запрещенная зона узкая (порядка 1 эВ), что дает возможность получить электронную проводимость при определенных условиях (повышение температуры, введение примесей).

Рассмотрим формирование зонной структуры в чистых и примесных полупроводниках. Чистые многоатомные ковалентные кристаллы (упло-

род в виде алмаза, кремний, германий) имеют частично незаполненные  $p$ -уровни. Однако в кристалле  $s$ -и  $p$ -уровни расщепляются таким образом (рис. 2.1), что образуются две зоны, каждая из которых содержит 4N подуровней. Поскольку ковалентные атомы во внешней оболочке имеют всего 4 электрона, находящихся на  $s$ -и  $p$ -уровнях,



то в кристалле эти электроны полностью заполняют нижнюю (валентную) зону, а верхняя зона, называемая зоной проводимости, остается свободной.

При повышении температуры тепловая энергия электрона может превысить ширину запрещенной зоны, что обуславливает переход электрона в зону проводимости и появление в полупроводнике электронной проводимости при приложении внешнего напряжения. В то же время появление вакансии электрона в валентной зоне обуславливает перераспределение энергии электронов в этой зоне и появление дополнитель-

ной проводимости при наложении внешнего поля. Этот тип проводимости получил название дырочной, т.к. математически его удобнее описывать движением вакансии электрона (дырки). Действительно, в полностью заполненной зоне ток, обусловленный движением всех электронов, равен

$$i = -e \sum_n v_n = 0, \quad (2.1)$$

где  $v_n$  — скорость  $n$ -го электрона.

Если один из электронов в результате термического возбуждения покинет валентную зону, то исчезнет его вклад в общий ток. Тогда суммарный ток в зоне, в которой отсутствует  $m$ -й электрон, будет равен

$$i = -e \sum_{n \neq m} v_n \neq 0, \quad (2.2)$$

что математически эквивалентно следующему выражению:

$$i = -e \sum_n v_n - (-e v_m), \quad (2.3)$$

которое с учетом (2.1) будет равно

$$i = e v_m, \quad (2.4)$$

т.е. суммарный ток всех электронов в зоне, имеющей одно вакантное

состояние, эквивалентен току, обусловленному одной частицей, помещенной в это состояние и имеющей положительный заряд.

При замещении атома германия атомом мышьяка последний расходует только 4 валентных электрона, а пятый электрон в образовании связи не участвует. Сила связи этого электрона с ионом мышьяка ослабляется в  $\epsilon$  раз, где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная германия, равная 16, в связи с чем энергия его связи становится равной  $-0,065$  эВ. При сообщении такой энергии электрону он приобретает способность свободно перемещаться в кристалле, превращаясь, таким образом, в электрон проводимости. Его энергетический уровень  $E_D$  располагается между валентной зоной и зоной проводимости германия вблизи дна последней на расстоянии  $E_D$  от нее (рис. 2.2.). При сообщении электронам примесных (донорных) уровней энергии  $E_D$  (например, при термическом возбуждении) они переходят в зону проводимости, в то время как электроны валентной зоны германия связаны

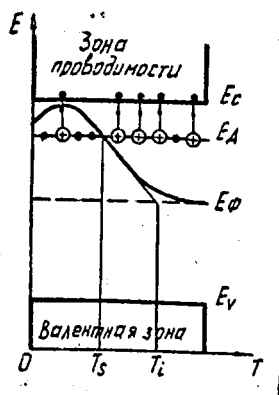


Рис. 2.2

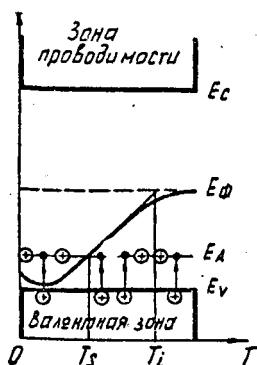


Рис. 2.3

энергией, более чем на 2 порядка превосходящей  $E_D$ . В этих условиях германий обладает примесной электронной проводимостью.

При замещении атома германия атомами трехвалентных элементов (бор, алюминий, галлий, индий) для образования связей с атомами германия не хватает одного электрона, который может быть заимствован из электронов соседних ковалентных связей между атомами германия, для чего такой электрон должен получить добавочную энергию  $E_A$ , которая по порядку величины близка к  $E_D$ .

С точки зрения зонной теории это означает, что примесь трехвалентного элемента вносит в энергетическую диаграмму германия локальный уровень, располагающийся в запрещенной зоне в непосредственной близости от потолка валентной зоны (рис. 2.3). При термическом возбуждении электроны из валентной зоны переходят на примесный (акцепторный) уровень, в результате чего в валентной зоне возникают дырки, обуславливающие дырочную проводимость полупроводника.

Следует иметь в виду, что примесные уровни не сливаются в зоны, поскольку концентрация примесей обычно мала, а значит, расстояние между примесными атомами настолько велико, что их взаимодействие, необходимое для образования зон, практически отсутствует.

В системе большого числа частиц наблюдаются определенные закономерности в отношении распределения этих частиц по энергиям, которые получили название статистических. Эти закономерности описываются статистической функцией распределения  $f(E, T)$ , зависящей от вида частиц и представляющей собой среднее число частиц, находящихся в данном энергетическом состоянии  $E$  при температуре  $T$ . В этом случае концентрация частиц  $n(E)dE$ , энергия которых лежит в интервале  $dE$ , равна

$$n(E)dE = g(E) \cdot f(E, T) dE, \quad (2.5)$$

где  $g(E)$  — плотность энергетических состояний, приходящаяся на единицу объема системы частиц, определяется выражением

$$g(E) = (2S+1)(2m)^{3/2} E^{1/2} \frac{2\pi}{h^3}, \quad (2.6)$$

где  $S$  — спин частицы,  $m$  — масса частицы.

В том случае, когда распределение частиц по энергиям не зависит от вида частиц, коллектив таких частиц называется невырожденным и функция распределения, получившая название функции Максвелла-Больцмана, имеет вид

$$f_m(E, T) = \exp\left(\frac{\mu_m - E}{kT}\right), \quad (2.7)$$

где  $\mu_m$  — термодинамический параметр, равный величине свободной энергии, приходящейся на одну частицу системы в состоянии равновесия.

Подставляя (2.6) и (2.7) в (2.5) и интегрируя по всем значениям энергии в диапазоне от 0 до  $\infty$ , получаем общее число частиц в системе

$$n = 2 \left( \frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \frac{\mu_m}{kT}, \quad (2.8)$$

откуда

$$\mu_m = kT \ln \left[ \frac{n}{2} \left( \frac{h^2}{2m\pi kT} \right)^{3/2} \right] \quad (2.9)$$

С учетом (2.9) функция распределения Максвелла-Больцмана преобразуется к виду

$$f_m(E, T) = \frac{n}{2} \left( \frac{h^2}{2m\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right). \quad (2.10)$$

Распределение микрочастиц по энергиям зависит от вида частиц. Такие коллективы получили название вырожденных, а статистическая физика, изучающая свойства вырожденных коллективов, называется квантовой статистикой.

Фермионы (электроны, протоны, нейтроны и др.) описываются функцией Ферми-Дирака

$$f_F(E, T) = \left[ \exp \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (2.11)$$

где  $E_F$  — энергия уровня Ферми — последнего заполненного уровня при 0 К.

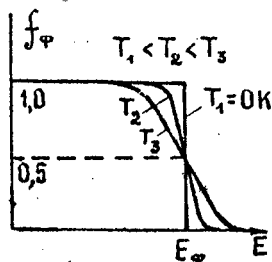


Рис. 2.4

Графическая зависимость  $f_F(E, T)$  приведена на рис. 2.4. При температуре  $T = 0$  К все энергетические уровни, лежащие выше уровня Ферми, свободны и для них функция распределения равна нулю ( $f_F(E > E_F) = 0$ ). При повышении температуры часть электронов переходит на более высокие энергетические уровни ( $E > E_F$ ), в результате чего вероятность заполнения этих уровней увеличивается,

а вероятность заполнения энергетических уровней, лежащих ниже уровня Ферми ( $E < E_F$ ), уменьшается.

Учитывая, что спин электронов равен  $1/2$ , получаем концентрацию электронов, энергия которых лежит в пределах от  $E$  до  $E + dE$ :

$$n(E)dE = 4\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[ \exp \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} dE. \quad (2.12)$$

Бозоны (фотоны, фононы, ионы и ряд других частиц) описываются функцией распределения Бозе-Эйнштейна

$$f_B(E, T) = \left[ \exp\left(\frac{E - \mu_B}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.13)$$

причем для бозонов, могущих неограниченно заселять одно и то же энергетическое состояние, термодинамический потенциал равен нулю, вследствие чего функция  $f_B$  имеет вид

$$f_B(E, T) = \left[ \exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.14)$$

Сравнивая выражения (2.7), (2.10) и (2.14), получаем, что при условии

$$\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) \gg 1 \quad (2.15)$$

функции распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака переходят в функцию Максвелла-Больцмана, которую можно рассматривать как предельный случай квантовых статистик, используя ее для упрощения расчетов.

Условие (2.15) эквивалентно условию

$$f(E, T) \ll 1 \quad (2.16)$$

и оба условия определяют критерий вырождения системы частиц.

С учетом (2.10) из (2.16) получаем

$$\frac{n}{2} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \ll 1. \quad (2.17)$$

Так как максимальное значение экспоненциального члена равно 1 при  $E \rightarrow 0$ , то (2.17) переписывается в виде

$$\frac{n}{2} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \ll 1, \quad (2.18)$$

откуда получаем соотношение между концентрацией электронов и температурой системы

$$n \ll 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.19)$$

При комнатной температуре правая часть выражения (2.17) составляет величину  $2,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ , поэтому при концентрации электронов, меньшей указанной величины, система электронов является невырожденной.

В полупроводниковых кристаллах концентрация свободных электронов в зависимости от концентрации примесей и температуры изменяется в пределах от  $10^{16}$  до  $10^{27} \text{ м}^{-3}$ , поэтому система элект-

ронов в полупроводнике может быть как вырожденной, так и невырожденной.

В металлах концентрация свободных электронов практически постоянна и составляет величину порядка  $10^{26} \text{ м}^{-3}$ , т.е. при комнатной температуре система электронов в металле всегда вырождена и поведение электронов описывается только квантовой статистикой Ферми-Дирака.

Интегрируя выражение (2.12) по всем значениям энергии (от 0 до  $E_{\text{max}}$ , которую для упрощения расчетов можно заменить на  $\infty$ ), получаем значение энергии Ферми

$$E_F = E_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_0} \right)^2 \right], \quad (2.20)$$

где

$$E_0 = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (2.21)$$

Так как  $kT \ll E_F$ , то из выражения (2.20) следует, что положение уровня Ферми в металлах практически не зависит от температуры и определяется выражением (2.21).

Из соотношения

$$E_F = kT_F \quad (2.22)$$

определяют температуру  $T_F$ , выше которой выполняется критерий невырожденности электронного газа. Расчеты показывают, что эта температура примерно на два порядка выше температуры плавления металлов, в связи с чем электронный газ в металлах всегда находится в вырожденном состоянии.

Концентрация носителей заряда в полупроводниках определяется из обобщенной формулы (2.5), интегрирование которой производят в пределах от дна зоны проводимости  $E_c$  до ее верхнего уровня  $E_{\text{max}}$ :

$$n = \int_{E_c}^{E_{\text{max}}} g(E) \cdot f_F(E) dE. \quad (2.23)$$

Так как функция распределения очень быстро уменьшается с ростом энергии (см. рис. 2.4),  $E_{\text{max}}$  можно положить равной бесконечности. Кроме того, в полупроводниковых кристаллах энергию в зоне проводимости принято отсчитывать от энергетического уровня, соответствующего минимуму зоны  $E_c$ . В этом случае выражение (2.23) запишется в виде

$$n = \int_{E_c}^{\infty} 4\pi \left( \frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \left[ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} dE. \quad (2.24)$$

Собственные и слаболегированные полупроводники являются невырожденными системами, т.е. для них выполняется условие  $f(E, T) \ll 1$ . В этом случае пренебрегают единицей в знаменателе, что упрощает интегрирование выражения (2.24):

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (2.25)$$

где  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Аналогично проводится расчет концентрации дырок в валентной зоне:

$$p = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right). \quad (2.26)$$

В состоянии равновесия выполняется условие электронейтральности — равенство концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Из этого условия получаем выражение для значения уровня Ферми в собственном полупроводнике

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_n}{m_p}. \quad (2.27)$$

Из выражения (2.27) следует, что при  $T = 0$  К уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны, а при повышении температуры смещается вверх или вниз в зависимости от соотношения эффективных масс электрона и дырки. Второе слагаемое в выражении (2.27) обычно значительно меньше первого, и им пренебрегают.

С учетом (2.27) из выражения (2.25) и (2.26) получаем выражения для концентрации собственных носителей:

$$n_i = p_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right). \quad (2.28)$$

В примесном полупроводнике донорного типа концентрация электронов в зоне проводимости ( $n_n$ ) определяется выражением (2.25), а концентрация дырок на донорном уровне

$$p_D = N_D f_D(E, T) = N_D \left[ \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (2.29)$$

где  $N_D$  — концентрация примесных атомов.

С учетом малой концентрации донорных примесей (функцию Ферми-Дирака можно заменить на функцию Максвелла-Больцмана:

$$p_D = N_D \exp\left(-\frac{E_F - E_D}{kT}\right). \quad (2.30)$$

Из условия электронейтральности (равенство  $n_n$  и  $p_D$ ) получаем выражение для энергии уровня Ферми электронного полупроводника:

$$E_{Fn} = \frac{E_D - E_C}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_D}{N_C}. \quad (2.31)$$

Подставляя выражение (2.31) в (2.25), получаем

$$n_n = (N_D \cdot N_C)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2kT}\right). \quad (2.32)$$

Температурная зависимость положения уровня Ферми донорного полупроводника показана на рис. 2.2. Температура  $T_s$ , при которой  $E_{Fn} = E_D$ , носит название температуры истощения донорных уровней. В этом случае  $n_n = N_D$  и из (2.32) получаем значение  $T_s$ :

$$T_s = \frac{E_C - E_D}{k \cdot \ln N_C / N_D}. \quad (2.33)$$

Оценка температуры истощения примесей для германия дает значение  $T_s$  около 32 К. Выше  $T_s$  уровень Ферми понижается примерно пропорционально температуре. В этой области температур начинается возбуждение электронов из валентной зоны. При этом увеличивается как концентрация электронов ( $n_i$ ), так и концентрация дырок в валентной зоне ( $p_i$ ). При  $n_i \gg n_n$  значение уровня Ферми определяется выражением (2.27) и он располагается в середине запрещенной зоны, совпадая с уровнем Ферми беспримесного полупроводника. Температура  $T_i$  соответствует условию  $n_i \gg n_n$ .

Аналогичные зависимости наблюдаются и в дырочном полупроводнике. Определение уровня Ферми проводят также из условия электронейтральности - равенства концентрации электронов на акцепторных уровнях

$$n_p = N_a \left[ \exp\left(\frac{E_a - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \approx N_a \exp\left(-\frac{E_a - E_F}{kT}\right) \quad (2.34)$$

и концентрации дырок в валентной зоне (выражение (2.26)):

$$E_{Fp} = \frac{E_V + E_C}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_a}{N_V}. \quad (2.35)$$

Зависимость  $\xi_{\Phi p}(T)$  показана на рис. 2.3.

Если в полупроводнике одновременно присутствуют донорные и акцепторные примеси, то в соответствии с принципом минимальной энергии электронов будет происходить их перераспределение между донорными и акцепторными уровнями. При  $N_D > N_A$  электроны с донорных уровней переходят на акцепторные уровни, которые в этом случае не могут уже принимать электроны из валентной зоны; оставшиеся на донорных уровнях электроны обеспечивают полупроводнику проводимость  $n$ -типа. При  $N_A > N_D$  на акцепторные уровни переходят не только все электроны с донорных уровней (при  $T = 0$  K), но и электроны из валентной зоны (при  $T = 0$  K), что обуславливает проводимость  $p$ -типа. Указанные эффекты получили название компенсации. При  $N_A = N_D$  имеет место полная компенсация, вследствие чего концентрация электронов и дырок равна их концентрации в собственном полупроводнике.

## 2.2. Электропроводность твердых тел

При приложении к материалу внешнего электрического поля напряженностью  $\vec{E}$  возникает электрический ток, плотность которого  $\vec{j}$ :

$$\vec{j} = b\vec{E}, \quad (2.36)$$

где  $b$  — коэффициент пропорциональности, называемый удельной электропроводностью.

Направленное движение электронов называют дрейфом. Так как заряд электрона отрицателен, дрейф происходит в направлении, противоположном  $\vec{E}$ .

Рассмотрим в потоке электронов параллелепипед с единичным основанием и высотой, равной  $V_D$ , где  $V_D$  — средняя скорость дрейфа. Тогда объем параллелепипеда равен  $V_D$ , число электронов в нем  $nV_D$ . Пройдя через основание параллелепипеда, эти электроны образуют ток плотностью

$$j = -enV_D, \quad (2.37)$$

где знак "—" означает, что ток направлен противоположно направлению дрейфа электронов. Сравнивая (2.36) и (2.37), получаем

$$bE = -enV_D \quad (2.38)$$

откуда

$$V_D = - \frac{b}{n} \mathcal{E} = u \mathcal{E}, \quad (2.39)$$

где  $u = \frac{b}{en}$  - подвижность носителей заряда.

Из (2.39) получаем общее выражение для удельной электропроводности металла

$$b = enu, \quad (2.40)$$

которое для случая полупроводника, содержащего электроны и дырки, имеет вид

$$b = e(nu_n + pu_p), \quad (2.41)$$

где  $u_p, u_n$  - подвижность электронов и дырок.

Подвижность носителей заряда определяется их рассеянием. В монокристалле с бездефектной структурой наблюдается рассеяние электронов за счет взаимодействия с ионами кристаллической решетки, которое тем больше, чем интенсивнее тепловые колебания ионов. Систему колеблющихся ионов кристаллической решетки представляют в виде фоновго газа, концентрация фононов в котором определяется выражением

$$n_\phi = \frac{E_{кр}}{E_{ср.ф.}}, \quad (2.42)$$

где  $E_{кр}$  - энергия кристаллической решетки;  $E_{ср.ф.}$  - средняя энергия фонона.

Из курса физики известно, что  $E_{кр}$  и  $E_{ср.ф.}$  в температурном диапазоне имеют две области значений. В области низких температур

$$E_{кр.} = \frac{3\pi^4}{5} Nk\theta \left(\frac{T}{\theta}\right)^4; \quad E_{ср.ф.} = kT, \quad (2.43)$$

откуда

$$n_\phi \sim T^3. \quad (2.44)$$

В области высоких температур

$$E_{кр} = 3NkT; \quad E_{ср.ф.} = k\theta \quad (2.45)$$

откуда

$$n_\phi \sim T \quad (2.46)$$

В выражениях (2.43) и (2.45)  $b$  - характеристическая температура Дебая, при которой тепловые колебания ионов достигают максимальной частоты, а следовательно, и максимальной энергии.

Если в структуре материала будут иметься дефекты (несовершенства кристалла, примесные ионы), то на них будет происходить дополнительное рассеяние носителей. В этом случае общая подвижность носителей будет определяться соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\phi}} + \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_g}, \quad (2.47)$$

где  $\mu_{\phi}, \mu_n, \mu_g$  — подвижности носителей за счет рассеяния на фононах ( $\mu_{\phi}$ ), дефектах кристаллической решетки ( $\mu_g$ ) и примесных атомах ( $\mu_n$ ).

## 2.2.1. Электропроводность металлов

и сплавов

Концентрация электронов в металлах велика и практически не зависит от температуры. Поэтому зависимость удельной электропроводности металлов от температуры, как это следует из (2.40), определяется температурной зависимостью подвижности электронного газа, представляющего собой вырожденную систему. В такой системе возбуждение при наложении внешнего поля испытывают только электроны, расположенные вблизи уровня Ферми (фермиевские электроны). Для оценки температурной зависимости подвижности электронного газа в металлах выразим его подвижность от параметров движения электронов. Если предположить, что в результате соударения полностью теряется приобретенная до этого дрейфовая скорость, то среднюю скорость дрейфа электронов можно выразить как

$$V_D = - \frac{e \mathcal{E}}{m_n} \tau, \quad (2.48)$$

где  $\frac{e \mathcal{E}}{m_n}$  представляет собой ускорение электрона во внешнем электрическом поле  $\mathcal{E}$ ;  $\tau$  — среднее время свободного пробега электрона.

Из (2.48) получаем другое выражение для подвижности электронного газа

$$\mu = \frac{e}{m_n} \tau = \frac{e}{m_n} \cdot \frac{\lambda}{V}, \quad (2.49)$$

где  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега электрона;  $V$  — средняя скорость его движения.

В области высоких температур  $\lambda \sim \frac{1}{n_{\phi}}$ , а поскольку  $n_{\phi} \sim T$ , то  $\lambda \sim T^{-1}$ ; с другой стороны, для вырожденного газа энергия, а следовательно, и скорость фермиевских электронов практически не зависят от температуры.

Отсюда следует, что

$$\alpha \sim T^{-1}; \delta \sim T^{-1}; \rho = \frac{1}{\sigma} \sim T, \quad (2.50)$$

где  $\alpha$  — температурный коэффициент удельного сопротивления (ТКС).

В области низких температур  $\lambda \sim n_{\phi}^{-1}; n_{\phi} \sim T^{-5}$ . Однако при низких температурах энергия электрона теряется не за одно столкновение, а за  $\bar{\nu}$  столкновений, т.е. эффективная средняя длина свободного пробега равна  $\lambda_{\text{эфф}} = \bar{\nu} \lambda$ . Расчеты показывают, что  $\bar{\nu} \sim T^{-2}$ , поэтому  $\lambda_{\text{эфф}} \sim T^{-5}$ . Отсюда получаем для области низких температур

$$\alpha \sim T^{-3}; \delta \sim T^{-5}; \rho \sim T^5. \quad (2.51)$$

На рис. 2.5 представлена зависимость  $\rho(T)$  для чистого металла (1). Если в металле присутствуют примесные атомы или структура металла имеет дефекты, которые могут быть внедрены путем деформирования металла, то, исходя из выражения (2.47), получаем соотношение для удельного сопротивления сплава

$$\rho = \rho_{\phi} + \rho_n + \rho_d, \quad (2.52)$$

где  $\rho_{\phi}, \rho_n, \rho_d$  — компоненты удельного сопротивления, обусловленные рассеянием электронов фононами, примесными атомами и дефектами.

Соотношение (2.52) получило название правила Матиссена; графические зависимости  $\rho(T)$  для меди, содержащей 1 % Ni, и деформированного сплава представлены на рис. 2.5 (кривые 2, 3).

ТКС сплавов обычно меньше, чем ТКС чистого металла. Это обстоятельство явилось основой получения константа и манганина — сплавов на основе меди с очень малым ТКС, которые используют для изготовления прецизионных проволочных резисторов.

Для ряда металлов и сплавов в области сверхнизких (гелиевых) температур удельное сопротивление при определенной температуре скачком падает до нуля (рис. 2.6).

Явление это получило название сверхпроводимости, а температура перехода в сверхпроводящее состояние называется критической

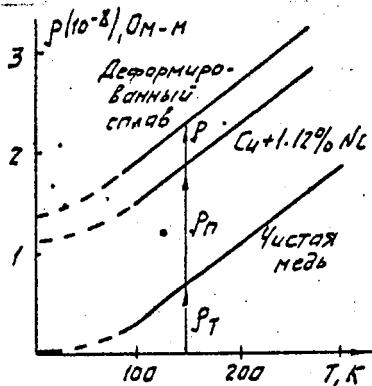


Рис. 2.5

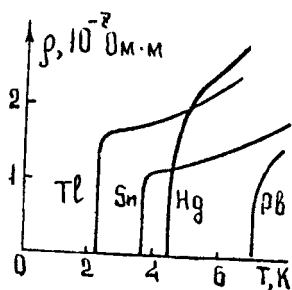


Рис. 2.6

температурой перехода  $T_{кр}$  и колеблется у разных веществ от сотых долей Кельвина до  $\approx 20$  К.

Теория сверхпроводимости основана на квантовомеханических представлениях о взаимодействии при низких температурах электронов проводимости, возникающем вследствие поляризации ими кристаллической решетки. При движении электрона в решетке происходит его взаимодействие с положительно заряженными ионами, что приводит к их обближению, и тем самым

по пути движения электрона создается избыточный положительный заряд поляризованной решетки, к которому могут быть притянуты другие электроны. Указанное взаимодействие обуславливает образование электронных пар, которые получили название куперовских по имени ученого, впервые показавшего, что их образование энергетически выгодно. Куперовскую пару образуют электроны с противоположными спинами, вследствие чего она имеет нулевой спин и является бозе-частицей. Куперовские пары могут образовывать только фермиевские электроны, поэтому их концентрация достаточно мала (порядка  $10^{-4}$ ).

Из теории сверхпроводимости следует, что куперовские пары взаимодействуют между собой, образуя единый коллектив, в котором электроны имеют меньшую энергию, чем в свободном состоянии. Поэтому куперовские пары (как бозе-частицы) располагаются на одном энергетическом уровне ниже уровня Ферми на расстоянии  $\Delta = \frac{E_{св}}{2}$ , где  $E_{св}$  — энергия связи электрона в паре (рис. 2.7, а).

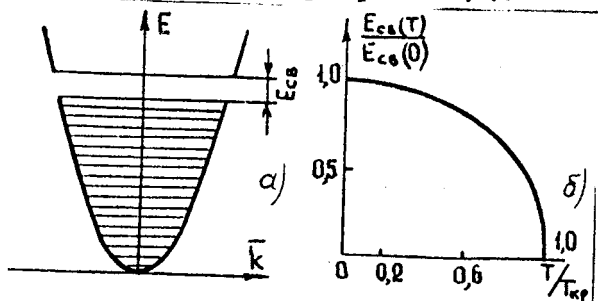


Рис. 2.7

При наложении внешнего поля куперовские пары движутся как единый ансамбль частиц без рассеяния на фононах, т.к. вследствие малой тепловой энергии фононы не способны разрушить куперовскую пару. Не испытывая рассеяния, куперовские пары обуславливают появление сверхпроводящего тока, текущего через сверхпроводник без сопротивления.

При повышении температуры в кристалле появляются фононы, способные разрушить куперовские пары и перевести электроны в нормальное состояние. Это приводит к уменьшению энергетической щели  $\epsilon_d$ , которая становится нулевой при  $T = T_{кр}$ .

Сверхпроводимость разрушается при больших плотностях тока, превышающих  $j_{кр}$ , т.к. энергия куперовской пары достигает величины большей, чем энергия связи электронов. Аналогичная ситуация возникает при наложении на сверхпроводник магнитного поля. В этом случае в поверхностном слое сверхпроводника возникает ток, создающий в объеме поле  $B_{вн}$ , направленное противоположно внешнему полю и компенсирующее его. При критической величине внешнего поля  $B_{кр}$  введенный в сверхпроводнике ток достигает критической величины и сверхпроводимость разрушится. Согласно теории сверхпроводимости при повышении температуры  $B_{кр}$  изменяется следующим образом:

$$B_{кр} = B_{кр}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{кр}} \right)^2 \right], \quad (2.53)$$

где  $B_{кр}(0)$  — критическое поле при 0 К. На рис. 2.8 представлены зависимости  $B_{кр}(T)$  свинца и олова, характерные для сверхпроводников. Из рис. 2.8 видно, что перевод сверхпроводника в нормальное состояние возможен двумя путями — наложением внешнего магнитного поля до достаточной интенсивности или повышением температуры, что используется для создания сверхпроводящих электронных устройств.

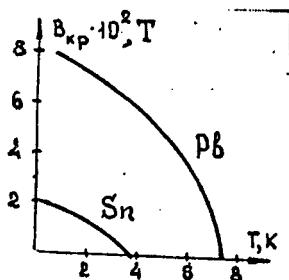


Рис. 2.8

Внешнее магнитное поле проникает в сверхпроводник на глубину  $\lambda \approx (10-100) \cdot 10^{-9}$  м. На глубине  $z$  от поверхности индукция поля  $B(z)$  равна

$$B(z) = B(0) \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right), \quad (2.54)$$

где  $B(0)$  — индукция поля у поверхности.

Величина  $\lambda$  называется глубиной проникновения; она зависит от температуры и структуры сверхпроводника. В тонких пленках толщиной меньше  $\lambda$  величина критического поля  $B_{кр}$ , разрушающего сверхпроводимость, оказывается на порядок выше, чем в массивных образцах, что приводит к более высоким критическим температурам в пленках.

Рассмотренные выше свойства сверхпроводников характерны для сверхпроводников I рода. Кроме того, существуют сплавы и некоторые чистые металлы, в которых возникающие во внешнем магнитном поле сверхпроводящие токи текут не только в поверхностном слое толщиной  $\lambda$ , но и в объеме проводника, создавая там цилиндрические области, в центральной части которых существует нормальное (несверхпроводящее) состояние. Такая смешанная структура сверхпроводников второго рода обуславливает наличие критического поля, значительно превышающего критические поля сверхпроводников первого рода (соответственно 20 и 0,1 Тл).

## 2.2.2. Электропроводность полупроводников

### 2.2.2.1. Электропроводность собственных полупроводников

Для собственных полупроводников выражение для электропроводности имеет вид

$$\sigma = eu(T) \cdot 2 \left( \frac{2\pi\sqrt{m-m_D} kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right). \quad (2.55)$$

В области высоких температур для невырожденного газа  $\lambda \sim n^{-1}$ ;  $n \sim T$ ;  $v \sim T^{1/2}$ , поэтому  $u \sim T^{-3/2}$ . С учетом этого выражения (2.55) приобретает вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (2.56)$$

где  $\sigma_0$  — характерный для данного вещества, не зависящий от температуры множитель.

Выражение (2.56) в координатах  $\ln \sigma(1/T)$  имеет вид прямой (рис.2.9).

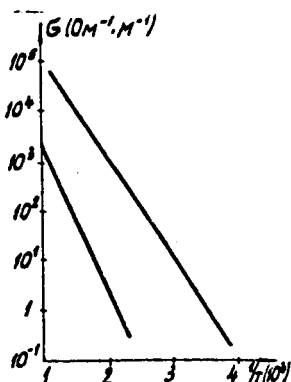


Рис. 2.9

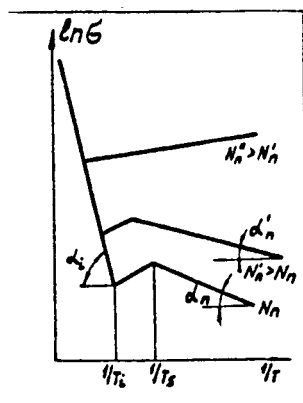


Рис. 2.10

Отрезок, отсекаемый такой прямой на оси ординат, дает величину  $b_0$ , а тангенс угла наклона ее к оси абсцисс равен  $E_g/2k$ , т.е. позволяет определить ширину запрещенной зоны полупроводника.

#### 2.2.2.2. Электропроводность примесных полупроводников

Для примесного полупроводника в области низких температур ( $T < T_s$ ) концентрация электронов определяется выражением (2.32), а подвижность электронов пропорциональна  $T^{3/2}$ .

Поэтому

$$b = \mu(T) \sqrt{2 \left( \frac{2\pi m_n k}{h^2} \right)^{3/2}} N_D T^{3/4} \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{2kT}\right) - b_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right), \quad (2.57)$$

где  $b_0$  — величина, почти линейно зависящая от температуры.

Поскольку зависимость  $b_0$  от температуры значительно слабее, чем экспоненциального множителя, то в области температур до  $T_s$  график  $\ln b(1/T)$  представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен  $\Delta E_g/2k$  (рис. 2.10). Далее, в диапазоне температур

$T_s - T_i$  концентрация электронов в зоне проводимости постоянна, и температурная зависимость электропроводности определяется температурной зависимостью подвижности электронов, которая в области высоких температур пропорциональна  $T^{-3/2}$ . В связи с этим в области  $T_s - T_i$  электропроводность примесного полупроводника будет уменьшаться при увеличении температуры.

При температурах выше  $T_i$  электропроводность полупроводника обусловлена собственными носителями, в связи с чем зависимость  $\ln \sigma(1/T)$  выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $E_g/2k$ .

При повышении концентрации примесных атомов увеличивается концентрация носителей заряда и уменьшается  $\Delta E_g$  за счет взаимодействия примесных электронов; оба фактора приводят к повышению электропроводности в области ниже  $T_s$  и уменьшению угла наклона зависимости  $\ln \sigma(1/T)$ . При достаточно большой концентрации примесных атомов донорные уровни образуют зону, которая может слиться с зоной проводимости. Электронный газ в этом случае переходит в вырожденное состояние; подвижность электронов при этом пропорциональна  $T^{-1}$ , что обуславливает уменьшение электропроводности при повышении температуры (рис. 2.10).

### 2.2.2.3. Фотопроводимость полупроводников

Световой поток, падающий на поверхность полупроводника, частично отражается, а частично проходит в объем. Мощность  $W$  светового потока на глубине  $x$  определяется из выражений

$$W = W_0(1 - r) \exp(-\lambda x), \quad (2.58)$$

где  $W_0$  — мощность светового потока на поверхности полупроводника;  $r$  — коэффициент отражения;  $\lambda$  — коэффициент поглощения, численно равный относительному изменению мощности света на единице пути.

Если энергия световых квантов будет больше ширины запрещенной зоны, то происходит возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости (рис. 2.11). Из условия

$$\hbar \omega \geq E_g \quad (2.58)$$

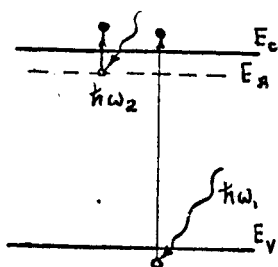


Рис. 2.II

можно определить максимальную длину волны  $\lambda_{\max}$  собственного поглощения:

$$\lambda_{\max} = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi c h}{E_g}, \quad (2.59)$$

где  $c$  — скорость света.

Для кремния, имеющего  $E_g \approx 1.1$  эВ,  $\lambda_{\max} = 1,13 \cdot 10^{-6}$  м. Поглощение света, вызывающее переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, называется собственным поглощением света. В примесных полупроводниках под действием света может происходить переброс электронов с примесных уровней

в зону проводимости и из валентной зоны на примесные уровни, расположенные в запрещенной зоне. Такое поглощение света называется примесным. Граница этого поглощения сдвинута в область длинных волн тем сильнее, чем меньше энергия соответствующего перехода.

Если примесные уровни уже ионизированы (что определяется температурой материала), то примесное поглощение света наблюдаться не будет. Так как температура ионизации примеси падает с уменьшением энергии ее ионизации, то для наблюдения длинноволнового примесного поглощения необходимо охлаждение полупроводника до достаточно низкой температуры. Так, например, примесное поглощение германия, легированного золотом (энергия ионизации  $E_n \approx 0,08$  эВ, граница поглощения  $\lambda_n = 9 \cdot 10^{-6}$  м), наблюдается при температуре жидкого азота (77 K), в то время как при легировании германия сурьмой ( $E_n = 0,01$  эВ,  $\lambda_n = 135 \cdot 10^{-6}$  м) примесное поглощение можно наблюдать лишь при гелиевых температурах ( $\sim 4$  K).

Эффекты поглощения света находят практическое применение для создания модуляторов светового потока, фотоприемников и преобразователей световой энергии в электрическую.

При собственном и примесном поглощениях возникают избыточные свободные носители заряда, приводящие к увеличению проводимости полупроводников. Процесс внутреннего освобождения электронов под действием света называется внутренним фотоэффектом, а добавочная проводимость, приобретаемая полупроводником при облучении светом, — фотопроводимостью. Основная же проводимость, обусловленная тепло-

вым возбуждением свободных носителей заряда, называется темновой проводимостью. Приборы, предназначенные для регистрации светового излучения по величине фотопроводимости, называются фоторезисторами.

#### 2.2.2.4. Эффект Холла

Эффектом Холла называется явление возникновения поперечной разности потенциалов при пропускании тока вдоль проводящей пластинки, помещенной перпендикулярно линиям внешнего магнитного поля, вследствие взаимодействия носителей заряда с магнитным полем.

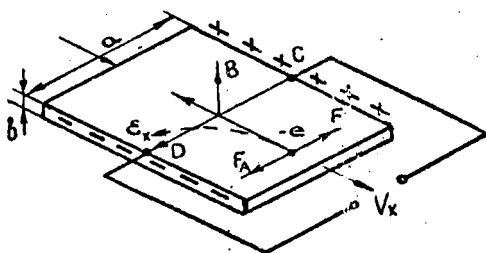


Рис.2.12

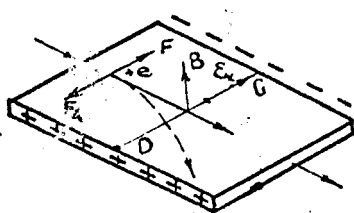


Рис.2.13

Если по проводнику, имеющему форму прямоугольной пластинки, протекает электрический ток  $I$  (рис.2.12), то в отсутствие магнитного поля разность потенциалов между точками С и Д, лежащими на одной из эквипотенциальных поверхностей, равна нулю. При наложении магнитного поля, индукция которого  $\vec{B}$  перпендикулярна направлению тока и плоскости образца, между точками С и Д возникает разность потенциалов  $V_x$ , называемая холловской э.д.с.

При протекании тока в направлении, указанном на рис. 2.12 стрелкой, электроны совершают дрейф со скоростью  $\vec{V}$  в противоположном направлении. На каждый такой электрон со стороны магнитного поля действует сила Лоренца

$$\vec{F}_A = -e [\vec{V} \cdot \vec{B}].$$

Так как угол между  $\vec{V}$  и  $\vec{B}$  равен  $90^\circ$ , то численное значение  $F_A$  составляет  $F_A = eV B$ .

Под действием этой силы электроны отклоняются к внешней стороне пластины, заряжая ее отрицательно; на противоположной стороне пластины накапливается положительный заряд, что приводит к появлению электрического поля  $\mathcal{E}_x$ ,

$$\mathcal{E}_x = \frac{V_x}{a}, \quad (2.60)$$

где  $V_x$  — холловская э.д.с.,  $a$  — ширина пластины.

Поле  $\mathcal{E}_x$  действует на электроны с силой  $F = -e\mathcal{E}_x$ , направленной против силы Лоренца. При  $F = F_A$  поперечное электрическое поле уравнивает силу Лоренца, и дальнейшее накопление электрических зарядов прекращается. Из этого условия

$$\mathcal{E}_x = vB. \quad (2.61)$$

Учитывая, что плотность тока в проводнике  $j = env$ , из (2.60) получаем значение холловской э.д.с.:

$$V_x = \mathcal{E}_x a = vBa = \frac{1}{en} Bja = R_x Bja, \quad (2.62)$$

где  $R_x = \frac{1}{en}$  — постоянная Холла.

Условились считать знак постоянной Холла отрицательным, когда ток переносится электронами, и положительным, когда ток переносится дырками. Эксперименты показали, что для металлов, зона проводимости которых укомплектована менее чем наполовину (Na, Cs, Cu, Ag, Au), постоянная Холла имеет отрицательный знак (нормальный эффект Холла). Если же зона проводимости металла заполнена почти полностью, то оставшиеся в ней незаполненные подуровни ведут себя как частицы, обладающие положительной эффективной массой и положительным зарядом. У таких металлов (цинк, кадмий, бериллий и др.) постоянная Холла имеет положительный знак.

Формула (2.62) справедлива только для металлов и вырожденных полупроводников, т.к. только в них электроны обладают близкими значениями энергии и скорости (фермиевские электроны). Для невырожденных полупроводников постоянная Холла имеет следующий вид:

$$R_x = \frac{A}{en}, \quad (2.63)$$

где  $A$  — постоянная, равная 1,17 при рассеянии носителей на фононах и 1,95 при рассеянии на ионизированных примесях.

Для полупроводников  $p$ -типа направление дрейфа носителей заряда совпадает с направлением тока. Сила Лоренца и в этом случае будет направлена от  $C$  к  $D$ , т.к. изменяются одновременно и знак

заряда, и направление дрейфа носителей (рис. 2.13). Однако эта сила действует теперь на положительные заряды, и поэтому точка Д окажется под положительным потенциалом относительно точки С. Следовательно, по знаку холловской э.д.с. можно определить тип носителей заряда в полупроводнике. Действительно, в примесных полупроводниках с одним типом примесных атомов постоянная Холла имеет значения  $R_H = -\frac{A}{en}$  и  $R_H = \frac{A}{ep}$ , где  $n$  и  $p$  — концентрации электронов и дырок. Для полупроводников со смешанной проводимостью, когда концентрации электронов и дырок сравнимы друг с другом, постоянную Холла вычисляют из соотношения

$$R_H = \frac{A}{e} \cdot \frac{u_p p - u_n^2 n}{(p u_p + n u_n)^2}, \quad (2.64)$$

где  $u_n$  и  $u_p$  — подвижности электронов и дырок.

Для собственных полупроводников, в которых  $n = p = n_i$ , соотношение (2.64) приобретает вид

$$R_H = \frac{A}{en} \cdot \frac{u_p - u_n}{u_p + u_n}. \quad (2.65)$$

Обычно подвижность электронов выше, чем подвижность дырок, поэтому знак постоянной Холла является, как правило, отрицательным.

Эффект Холла получил широкое практическое применение. Он лежит в основе приборов для измерения постоянных и переменных магнитных полей, для измерения токов высокой частоты, электронных преобразователей, усилителей, генераторов электрических сигналов и других устройств.

На основе данных постоянной Холла и электропроводности  $\sigma$  можно определить концентрацию и подвижность носителей заряда

$$n = \frac{A}{R_H e}; \quad u = \frac{R_H \sigma}{A}, \quad (2.66)$$

что делает эффект Холла мощным экспериментальным методом в физике полупроводников.

#### 2.2.2.5. Эффекты сильного поля

В предыдущем разделе предполагалось, что концентрация носителей заряда не зависит от напряженности электрического поля. В сильных полях, напряженность которых превышает некоторое значение, характерное для каждого полупроводника, проявляются новые эффекты, приводящие к отклонению от закона Ома, что будет иметь

место в том случае, когда параметры, входящие в выражение для электропроводности (2.40), — либо подвижность, либо концентрация носителей — будут зависеть от напряженности поля.

**Эффект Ганна.** Если в зоне проводимости полупроводника будет по крайней мере два энергетических минимума, что связано со сложностью энергетического спектра таких полупроводников, как арсенид галлия, со сравнительно небольшой (порядка 0,36 эВ) разницей энергий, которая тем не менее значительно больше тепловой энергии электрона (0,04 эВ при комнатной температуре), то под действием сильного электрического поля электроны будут приобретать дополнительную энергию и переходить из первого (более низкого) энергетического минимума (куда они попали под действием теплового возбуждения) во второй (более высокий). В результате произойдет перераспределение электронов в соответствии с некоторой неравносеной функцией распределения, зависящей от поля, и во втором минимуме станет  $n'$  электронов, а в первом —  $(n - n')$ . Кроме того, зонная структура арсенида галлия такова, что во втором энергетическом минимуме электроны имеют значительно большую эффективную массу, вследствие чего подвижность их в этом состоянии ( $\mu_2$ ) значительно меньше, чем в первом ( $\mu_1$ ). Результирующая электропроводность кристалла теперь определяется соотношением

$$\begin{aligned} \sigma &= e[(n - n')\mu_1 + n'\mu_2] = e[n\mu_1 - n'(u_1 - u_2)] - \\ &= \sigma_0 - en'(u_1 - u_2), \end{aligned} \quad (2.72)$$

где  $\sigma_0$  — исходная электропроводность кристалла.

Из (2.72) видно, что с ростом напряженности электрического поля и соответственно с увеличением  $n'$  электропроводность будет уменьшаться. Уменьшение электропроводности с ростом приложенной разности потенциалов свидетельствует о существовании на вольт-амперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Эффект Ганна лежит в основе генераторов СВЧ-колебаний, различных функциональных элементов вычислительной техники.

**Ударная ионизация.** В сильном электрическом поле свободный электрон может приобрести энергию, превышающую ширину запрещенной зоны. При соударении с ионами кристаллической решетки эта энергия передается валентным электронам, в результате чего последние возбуждаются и переходят в зону проводимости. Освобожденные электроны

вновь ускоряются полем и вызывают ионизацию другого атома, приводя, таким образом, к лавинообразному увеличению концентрации свободных электронов. Эксперименты показывают, что ударная ионизация развивается при напряженностях поля порядка  $10^6$ – $10^8$  В/м.

Термоэлектронная эмиссия. Приложенное электрическое поле может приводить к изменению ширины запрещенной зоны. Если ее значение уменьшится до  $\Delta E_g - \Delta W$ , то концентрация электронов в зоне проводимости станет равной

$$n = n_0 \exp\left(\frac{\Delta W}{2kT}\right), \quad (2.73)$$

т.е. незначительное уменьшение ширины запрещенной зоны приводит к существенному увеличению концентрации носителей.

Рассмотренный эффект характерен для низкотемпературной области, в которой еще не все электроны термически возбуждены.

Кроме того, ионизация донорных атомов может протекать за счет туннельного прохождения электрона, принадлежащего примесному атому, в зону проводимости. Теоретические расчеты вероятности проникновения электрона через запрещенную зону показали, что она определяется выражением

$$\omega = \exp\left(-\frac{\pi^2}{2\hbar\epsilon} \sqrt{2m_n} \Delta E_g^{3/2}\right). \quad (2.74)$$

Этот процесс получил название электростатической ионизации доноров и наблюдается в полях напряженностью  $10^8$  В/м. Он не зависит от температуры, но также проявляется в температурной области, в которой еще не все примесные атомы термически возбуждены.

Эффект Зенера. В сильном электрическом поле может наблюдаться туннельное прохождение электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этот процесс представляет собой электростатическую ионизацию атомов решетки и носит название эффекта Зенера. В этом случае запрещенная зона представляет для валентных электронов энергетический барьер высотой  $E_g$  и вероятность его туннельного прохождения оценивается соотношением (2.74) при замене  $\Delta E_g$  на  $E_g$ . Из этих оценок следует, что при  $E_g = 1$  эВ процесс электростатической ионизации развивается начиная с напряженностей электрического поля порядка  $10^9$  В/м.

### 2.2.3. Перенос носителей заряда через контакты двух материалов

Все электрические контакты могут быть разделены на три группы - омические, нелинейные и инжектирующие. Омические контакты должны иметь малое электрическое сопротивление, не искажать форму импульса, не создавать электрических шумов; вольт-амперная характеристика такого контакта должна быть линейной. Нелинейные контакты осуществляют нелинейное преобразование электрических сигналов (выпрямление, детектирование, модуляция, умножение частоты, генерирование, формирование сигналов и т.п.); они должны иметь резко нелинейную характеристику со специальными требованиями в каждом конкретном случае. Инжектирующие контакты, лежащие в основе биполярных транзисторов, должны обладать способностью инжектировать неосновные носители только в одном направлении. Для этого инжектирующий контакт должен быть резко асимметричным. Кроме того, ширина базовой области должна быть крайне мала, а диффузионная длина достаточно велика, чтобы неосновные носители проходили через базовую область, не успев рекомбинировать.

#### 2.2.3.1. Работа выхода

Положительные ионы решетки металла создают внутри него электрическое поле с положительным потенциалом, периодически меняющимся вдоль прямой, проходящей через узлы решетки. В грубом приближении этим изменением можно пренебречь и считать потенциал во всем объеме металла постоянным и равным  $V_0$ . Свободный электрон, находящийся в таком поле, обладает отрицательной потенциальной энергией  $\varphi_e = -eV_0$ .

Металл для свободных электронов является, таким образом, потенциальной ямой, выход из которой требует затраты определенной работы, называемой работой выхода. Наименьшая работа выхода, получившая название термодинамической работы выхода  $\chi$ , требуется для выхода из металла электронов, расположенных вблизи уровня Ферми (фермиевских электронов). Поскольку при повышении температуры уровень Ферми металлов изменяется незначительно, условились и при  $T > 0\text{K}$  работу выхода отсчитывать от уровня Ферми.

В полупроводниках выход электронов возможен из зоны проводимости  $\Gamma_{hc}$ , а примесных уровней  $\Gamma_n$  и с различных уровней валентной зоны ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ) – рис. 2.14. Однако за работу выхода в полупроводнике принимают расстояние от уровня Ферми до нулевого уровня, хотя на самом уровне Ферми может не находиться ни одного электрона.

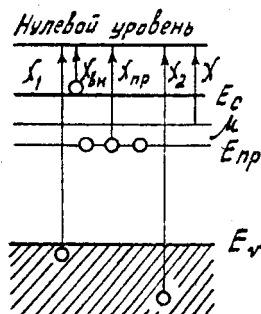


Рис. 2.14

### 2.2.3.2. Термоэлектронная эмиссия

Из энергетической диаграммы вольфрама (рис. 2.15) видно, что при температуре 2500 К кривая распределения электронов заходит за нулевой уровень потенциальной ямы, что свидетельствует о появлении значительного числа свободных электронов, обладающих кинетической энергией, превышающей высоту потенциального барьера. Явление выхода электронов из металла при его нагреве получило название термоэлектронной эмиссии.

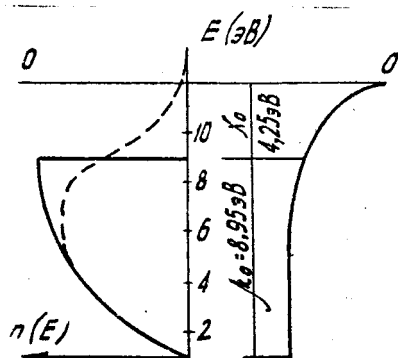


Рис. 2.15

Поместив около нагретого металла проводник и создав между ним и металлом электрическое поле, отсасывающее электроны, получают термоэлектронный ток, плотность которого

$$j = 2e \frac{2m_n k^2}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{\chi_0}{kT}\right), \quad (2.75)$$

где

$$\chi_0 = \chi_{hc} - \mu \quad (2.76)$$

– работа выхода;  $\mu$  – термодинамический потенциал.

Так как температура и работа выхода стоят в показателе степени, то плотность тока очень сильно зависит от них. Так, повышение температуры вольфрамового катода с 1000 до 2500 К вызывает уве-

личение тока примерно в  $10^{16}$  раз. Покрытие поверхности вольфрама одноатомным слоем цезия, уменьшающим работу выхода с 4,52 до 1,36 эВ, вызывает увеличение плотности тока при  $T = 1000$  К примерно в  $10^{14}$  раз.

### 2.2.3.3. Контакт "металл-металл"

Электронный газ в двух электронных проводниках характеризуется термодинамическими потенциалами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  и термодинамическими работами выхода электронов  $\chi_1$  и  $\chi_2$  (рис. 2.16). При контакте проводников возможен эффективный обмен электронами путем термоэлектронной эмиссии или непосредственного перехода их из одного проводника в другой. Поскольку  $\mu_1 > \mu_2$ , возникает преимущественный переход электронов из первого проводника во второй, при котором первый проводник заряжается положительно, второй отрицательно. Указанный процесс обуславливает смещение энергетических уровней в первом металле вниз на величину  $\Delta U_1 = eV_k$ , а во втором металле —

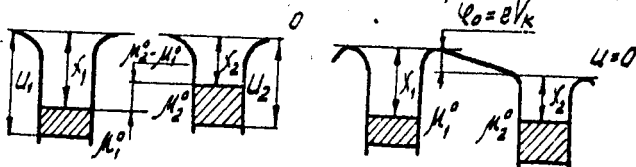


Рис. 2.16

вверх на величину  $\Delta U_2 = eV_k$ . Условием равновесия электронного газа является равенство термодинамических потенциалов, которому соответствует установившаяся разность потенциалов между нулевыми уровнями

$$V_k = \frac{1}{e} (\chi_1 - \chi_2), \quad (2.77)$$

получившая название контактной разности потенциалов.

Величина  $V_k$  колеблется для разных пар металлов от десятых долей до единиц вольта и сильно зависит от чистоты и состояния поверхности. Контактная разность потенциалов создает для электронов, переходящих в проводник с большой работой выхода, потенциальный барьер высотой  $eV_k$ .

Из выражения (2.77) видно, что контактная разность потенциалов играет важную роль в работе микроэлектронных устройств, т.к.

изменение ее под действием внешних факторов (температура, радиационное облучение) будет приводить к нестабильности работы устройств.

#### 2.2.3.4. Контакт "металл-полупроводник"

Если термодинамическая работа выхода электрона из металла ( $\chi_m$ ) больше термодинамической работы выхода  $\chi_n$  электрона из полупроводника  $n$ -типа (рис. 2.17), то электроны будут перетекать из полупроводника в металл до установления равновесия, что будет определяться выравниванием их уровней Ферми. Между металлом и полупроводником возникает контактная разность потенциалов  $V_k$ , определяемая соотношением

$$V_k = \frac{1}{e} (\chi_m - \chi_n). \quad (2.78)$$

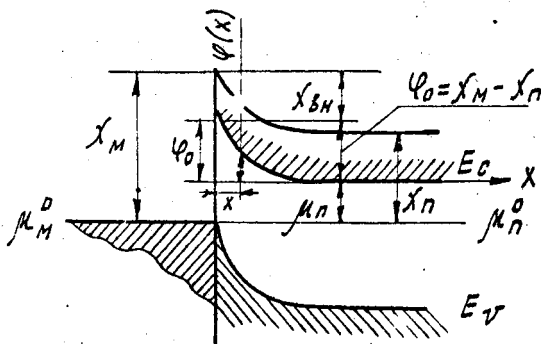


Рис. 2.17

Отличие рассматриваемого случая от предыдущего заключается в том, что концентрация электронов в полупроводнике значительно меньше, чем в металле, поэтому толщина слоя полупроводника, из которого уходят электроны для создания такой разности потенциалов, оказывается во много раз больше, чем в металлах. Напряженность контактного поля оказывается тем не менее значительно меньше на поверхности внутреннего поля кристалла, вследствие чего его действие сводится лишь к параллельному искривлению всех энергетических уровней полупроводника. Это приводит к тому, что энергия электрона, находящегося в слое, в котором сосредоточено контактное поле, становится функцией координаты  $x$ .

Переходя через контактный слой, электроны должны преодолеть потенциальный барьер, равный  $\psi_0 - eV_k - \chi_m - \chi_n$ . Контактный слой, обладающий такой характеристикой, имеет очень высокое сопротивление, вследствие чего он получил название запирающего слоя. Расчеты показывают, что ширина запирающего слоя определяется выражением

$$d = \left( \frac{2 \epsilon_0 \epsilon \psi_0}{n_{n0} e^2} \right)^{1/2}, \quad (2.79)$$

где  $n_{n0}$  — равновесная концентрация электронов в полупроводнике;  
 $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника.

При приложении к такому слою внешнего поля полупроводник будет заряжаться относительно металла положительно или отрицательно в зависимости от полярности приложенного поля. Это приведет к соответствующему смещению всех его уровней, включая и уровень Ферми, на величину  $eV$ , где  $V$  — величина внешнего поля. Потенциальный барьер в контактном слое в общем случае станет равным

$$\psi(0) = \psi_0 \pm eV \quad (2.80)$$

и его толщина

$$d = \left[ \frac{2 \epsilon_0 \epsilon (\psi_0 \pm eV)}{n_{n0} e^2} \right]^{1/2}, \quad (2.81)$$

т.е. внешняя разность потенциалов, приложенная в прямом направлении, уменьшает толщину запирающего слоя, а приложенная в обратном (запирающем) направлении увеличивает толщину этого слоя. Указанные соотношения лежат в основе выпрямляющего действия запирающего слоя.

Если работа выхода электрона из донорного полупроводника больше работы выхода из металла, то электроны перетекают из металла в полупроводник и образуют в его контактном слое отрицательный объемный заряд. По мере перемещения к поверхности полупроводника энергия электронов в этом случае не увеличивается, а, наоборот, уменьшается. Концентрация подвижных зарядов в контактном слое полупроводника повышается, обуславливая увеличение его электропроводности. Контактный слой, обладающий такими характеристиками, является антизапирающим.

### 2.2.3.5. Электроно-дырочный переход

Основной элементной базы современной микроэлектронной аппара-

туры является контакт двух примесных полупроводников с различным типом проводимости, который получил название  $p-n$ -перехода. Разработан ряд методов изготовления таких переходов: сплавление полупроводника с различными элементами, обеспечивающими образование областей с определенным типом проводимости; вытягивание монокристалла из расплава с введением примесей; диффузия донорной и акцепторной примеси в монокристалл полупроводника; эпитаксиальное наращивание слоев с различным типом проводимости; ионное внедрение примесных атомов. Во всех случаях  $p-n$ -переход является внутренней границей в монокристаллическом образце, что обеспечивает стабильность его характеристик.

На рис. 2.18 представлена схема формирования зонной структуры  $p-n$ -перехода. Слева от внутренней границы ММ находится полупроводник  $p$ -типа (германий с концентрацией акцепторов  $N_A$ ), справа — полупроводник  $n$ -типа (германий с концентрацией доноров  $N_D$ ) (рис. 2.18, а). Для простоты полагаем, что  $N_D \approx N_A \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$  (рис. 2.18, б).

При не слишком низких температурах примесные атомы ионизируются практически полностью, вследствие чего равновесная концентрация электронов в  $n$ -области (основных носителей)  $n_{n0} \approx N_D$ , равновесная концентрация дырок в  $p$ -области (основных носителей)  $p_{p0} \approx N_A$ . Концентрация неосновных носителей значительно ниже и составляет  $n_{p0} \approx p_{n0} \approx 10^{16} \text{ м}^{-3}$  (рис. 2.18, в).

Различие в концентрациях одностипных носителей в  $n$ - и  $p$ -областях полупроводника приводит к диффузии дырок из  $p$ -области в  $n$ -область и электронов из  $n$ -области в  $p$ -область и зарядению этих областей, в результате чего образуются неподвижные объемные заряды в слоях полупроводника толщиной  $d_n$  и  $d_p$ : электроны, покинувшие  $n$ -область, оставляют в ней неуравновешенный положительный объемный заряд ионизированных донорных атомов; дырки, ушедшие из  $p$ -области, оставляют в ней нескомпенсированный, объемный заряд ионов акцепторной примеси (рис. 2.18, г).

Зонная схема  $n$ - и  $p$ -областей полупроводника при их контакте приведена на рис. 2.18, д. При комнатной температуре уровень Ферми в  $n$ -германии при  $N_D \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$  располагается ниже донорных уровней; в  $p$ -германии при  $N_A \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$  уровень Ферми располагается выше акцепторных уровней.



Зарядание  $n$ -области положительно вызывает понижение всех ее уровней (и уровня Ферми), а зарядание  $p$ -области отрицательно вызывает повышение всех ее уровней. Перетекание электронов справа налево и дырок слева направо происходит до тех пор, пока уровни Ферми в этих областях не установятся на одной высоте. С выравниванием уровней Ферми между  $n$ - и  $p$ -областями устанавливается равновесие, которому отвечает равновесный потенциальный барьер  $\psi_0$  (рис. 2.18, е), равный  $\psi_0 = eV_k$  ( $V_k$  — контактная разность потенциалов).

Неосновные носители заряда (электроны из  $p$ -области и дырки из  $n$ -области), попадая в слой объемного заряда, подхватываются контактным полем  $V_k$  и переносятся через  $p$ - $n$ -переход. Основные же носители при переходе из одной области в другую должны преодолеть сформированный потенциальный барьер. В начальный момент формирования контакта потоки основных носителей будут значительно превосходить потоки неосновных носителей. Но по мере образования объемных зарядов увеличивается потенциальный барьер, а следовательно, уменьшаются потоки основных носителей, и в состоянии равновесия эти потоки выравниваются. Отсюда получаем

$$\begin{aligned} n_{n0} \exp\left(-\frac{\psi_0}{kT}\right) &= n_{p0}, \\ p_{p0} \exp\left(-\frac{\psi_0}{kT}\right) &= p_{n0}, \end{aligned} \quad (2.82)$$

что приводит к выражению для определения величины потенциального барьера

$$\psi_0 = eV_k - kT \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}} = kT \ln \frac{p_{p0}}{p_{n0}}, \quad (2.83)$$

т.е. потенциальный барьер  $\psi_0$ , возникающий в  $p$ - $n$ -переходе для основных носителей, тем выше, чем больше различие в концентрациях носителей данного знака в  $n$ - и  $p$ -областях полупроводника.

Толщина  $d$  объемного заряда также определяется концентрациями основных носителей. Можно показать, что

$$d = \left( \frac{2\epsilon_0\epsilon\psi_0}{e^2} \cdot \frac{n_{n0} - p_{p0}}{n_{n0} \cdot p_{p0}} \right)^{1/2}; \quad \frac{d_n}{d_p} = \frac{p_{p0}}{n_{n0}}. \quad (2.84)$$

Из (2.84) видно, что глубина проникновения контактного поля больше в ту область полупроводника, которая легирована слабее. В реальном  $p$ - $n$ -переходе  $n_{n0} \ll p_{p0}$ , и тогда

$$d = \left( \frac{2\epsilon_0\epsilon\psi_0}{e^2 n_{n0}} \right)^{1/2}. \quad (2.85)$$

Электронно-дырочный переход, рассмотренный выше, является резким, так как концентрация примесей в нем меняется скачкообразно; такой переход получается при сплавлении полупроводника с примесным материалом. Если р-п-переход получают другими методами, то характер изменения объемного заряда будет изменяться.

Приложение внешней разности потенциалов в прямом направлении вызывает понижение барьера до величины  $\psi = \psi_0 - eV$ , а в обратном (запорном) — повышение барьера до величины  $\psi = \psi_0 + eV$ . В соответствии с этим изменяется и толщина слоя объемного заряда. Из (2.85) в этом случае имеем

$$d = \left[ \frac{2\epsilon_0\epsilon(\psi_0 \pm eV)}{e^2 n_{n0}} \right]^{1/2}. \quad (2.86)$$

Области объемного заряда образуют барьерную емкость, величина которой определяется толщиной объемного заряда

$$C_B = \frac{\epsilon_0\epsilon S}{d} = S \left[ \frac{\epsilon_0\epsilon e^2 n_{n0}}{2(\psi_0 \pm eV)} \right]^{1/2} \quad (2.87)$$

Зависимости барьерной емкости р-п-перехода от приложенной разности потенциалов позволяет применять переход в качестве управляемой емкости. Диоды, используемые для этой цели, называются варикапами. Изготавливаются они как в виде точечных, так и в виде плоскостных структур и характеризуются высокой добротностью, малым температурным коэффициентом и низким уровнем собственных шумов.

Изменение высоты потенциального барьера при приложении к р-п-переходу внешней разности потенциалов приводит к соответствующему изменению потока основных носителей, что обуславливает выпрямляющие свойства перехода.

### 2.3. Магнитные свойства твердых тел

При помещении материала в магнитное поле напряженности  $H$  и индукцией  $B_0 = \mu_0 H$ , где  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума, называемая магнитной постоянной, в нем индуцируется собственное магнитное поле  $B_i$ , равное

$$B_i = KH_0, \quad (2.88)$$

где  $K$  — магнитная восприимчивость материала.

Результирующее поле имеет, таким образом, индукцию

$$B = B_0 + B_i = (1 + \chi) B_0 = \mu \mu_0 H, \quad (2.89)$$

где  $\mu = 1 + \chi$  — магнитная проницаемость материала.

По величине и знаку магнитной восприимчивости материалы делятся на диэлектрики ( $\chi \approx -10^{-5}$ ), парамагнетики ( $\chi \approx +10^{-3}$ ) и магнетики ( $\chi \gg 1$ ).

Магнитный момент атома определяется орбитальными  $\mu_l$  и спинными  $\mu_s$  моментами электронов:

$$\mu_l = m_l \mu_B; \quad \mu_s = \pm \mu_B, \quad (2.90)$$

где  $m_l$  — магнитное квантовое число;  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  — единица измерения магнитных моментов, получившая название магнетона Бора.

В магнитных материалах суммарный магнитный момент отличен от нуля и магнитные моменты отдельных атомов располагаются в определенном порядке: параллельно друг другу в ферромагнетиках ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Gd}$  и их сплавы), противоположно друг другу с одинаковой величиной магнитных моментов в антиферромагнетиках ( $\text{Mn}$  и его сплавы) и с различной величиной магнитных моментов в ферри-магнетиках или ферритах ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и твердые растворы на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 2.3.1. Ферромагнетизм

В переходных металлах ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) заполнение  $3d$ -уровня происходит при заполненном  $4s$ -уровне. Квантово-механические расчеты показали, что минимальная энергия атома в этом случае соответствует наличию на  $3d$ -уровне электронов с нескомпенсированным спином. Так, например, атом марганца имеет 5 таких электронов, железа — 4, кобальта — 3, никеля — 2. Аналогичная ситуация возникает в некоторых редкоземельных атомах (например, гадолиния), у которых заполнение  $4f$ -уровня протекает при заполненном  $5s$ -уровне. Кроме того, из этих расчетов вытекает, что ферромагнетизм обусловлен спинowymi магнитными моментами электронов, находящихся на  $3d$ -уровне. Это обусловлено взаимодействием между этими электронами, получившим название обменного, энергия которого определяется выражениями (I.5), (I.6). Энергия взаимодействия зависит от параметра кристаллической решетки ( $a$ ) и радиуса  $3d$ -оболочки ( $R$ ) — рис. 2.19. Видно, что для ферромагнетиков, у которых отношение  $a/R$  больше 1,5, энергия взаимо-

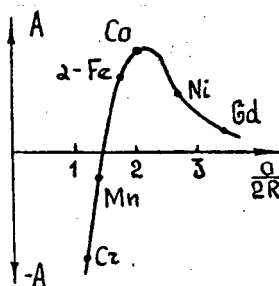


Рис. 2.19

действия положительна; для антиферромагнетиков ( $\Delta/2R < 1,5$ ) энергия взаимодействия отрицательна. Таким образом, критериями наличия ферромагнетизма являются:

1) наличие незаполненной оболочки с большим орбитальным числом  $l$  ( $d$ - или  $f$ -оболочки); 2) малый по сравнению с расстоянием между атомами в решетке радиус этих оболочек.

Из рис. 2.19 следует, что возможность ферромагнетизма определяется правилом: отношение параметра кристаллической решетки

к диаметру электронной орбиты, на которой находится электрон с нескомпенсированным спином, должно быть больше 1,5. Отсюда следует, что если атом и имеет на  $3d$ -оболочке электроны с нескомпенсированными спинами, но указанное правило не выполняется, то такие элементы не будут ферромагнетиками. Однако некоторые сплавы на основе Mn и Cr, у которых параметр решетки увеличен из-за введения в решетку атомов второй компоненты сплава до величины, соответствующей необходимому значению  $\Delta/2R$ , являются ферромагнетиками. Одним из таких сплавов является сплав Гейслера ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ), состоящий из неферромагнитных металлов, но имеющий высокие магнитные характеристики. С другой стороны, введение примесей в железо в ряде случаев приводит к получению немагнитных сплавов, к которым относятся некоторые сорта нержавеющей стали. Если бы ферромагнитный кристалл был весь спонтанно намагничен, то он представлял бы собой постоянный магнит, создающий внешнее магнитное поле, обладающее определенной потенциальной энергией. В связи с этим такое состояние системы не является устойчивым, и для достижения устойчивого состояния объем кристалла самопроизвольно распадается на отдельные области (домены) таким образом, что общая намагниченность всего кристалла равна нулю, в то время как каждый домен намагничен полностью.

Процесс дробления объема кристалла на домены имеет определенный предел, связанный с образованием новых поверхностей, разграничивающих домены. Граничные слои (доменинные стенки) обладают некоторым количеством связанной с ними энергии, т.к. на их противопо-

ложных сторонах намагниченность противоположна. Обменные силы в ферромагнетиках способствуют параллельной и противостоят антипараллельной ориентации магнитных моментов, следовательно, для образования доменных стенок нужно затратить определенную энергию. Очевидно, процесс дальнейшего дробления доменов станет энергетически невыгодным при таких размерах доменов, когда энергия, необходимая для образования новых доменных стенок, станет больше выигрыша в энергии, который достигается за счет уменьшения размеров доменов. В том случае, если размеры кристалла малы, домены не образуются и кристалл является одноменным.

При помещении ферромагнетика во внешнее магнитное поле последнее, воздействуя на магнитные моменты доменов, приводит к их ориентации по направлению внешнего поля. Это обуславливает намагничивание всего объема образца, которое называют техническим намагничиванием в отличие от спонтанного намагничивания, всегда (и без наличия внешнего магнитного поля) имеющего место внутри домена. Кривая намагничивания (рис. 2.20) имеет 5 участков, соответствующих

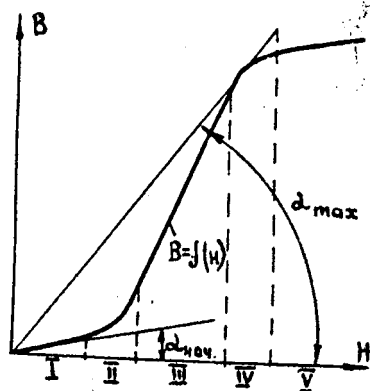


Рис. 2.20

различным процессам намагничивания. Первый участок при очень малых полях обусловлен процессом обратимого (упругого) смещения доменных стенок. При больших напряженностях внешнего поля (второй участок) наблюдается неупругое смещение доменных стенок, связанное с их торможением на дефектах кристаллической решетки. Третий участок кривой намагничивания обусловлен скачкообразной переориентацией доменов по направлению внешнего поля. На четвертом участке кривой происходит окончательный поворот

всех доменов по направлению внешнего поля, вследствие чего образец переходит в одноменное состояние; в таком состоянии увеличение намагниченности образца обусловлено изменением орбитального магнитного момента (пятый участок).

Из рис. 2.20 видно, что магнитная проницаемость, определяемая по выражению 2.89, зависит от напряженности внешнего поля.

Наиболее часто используют понятие нормальной магнитной проницаемости  $\mu$ , начальной  $\mu_{нач}$ , максимальной  $\mu_{max}$ , дифференциальной  $\mu_{диф}$  и импульсной  $\mu_{имп}$ . Для точки А  $\mu$  определяется как тангенс угла наклона секущей ОА к оси абсцисс:

$$\mu = \operatorname{tg} \alpha = \frac{B_A}{\mu_0 H_A}, \quad (2.91)$$

$\mu_{нач}$  и  $\mu_{max}$  представляют собой частные случаи нормальной проницаемости

$$\mu_{нач} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{\mu_0 H} = \operatorname{tg} \alpha_{нач}, \quad (2.92)$$

$$\mu_{max} = \frac{B_{max}}{\mu_0 H_{max}} = \operatorname{tg} \alpha_{max}, \quad (2.93)$$

так как наклон касательной на начальном участке кривой  $B=f(H)$  характеризует  $\mu_{нач}$ , а наклон касательной, проведенной из начала координат в точку верхнего перегиба, соответствует  $\mu_{max}$ .

$\mu_{диф}$  определяют как производную от магнитной индукции по напряженности магнитного поля для любой точки кривой намагничивания, т.е. она представляет собой тангенс угла между осью абсцисс и касательной к кривой намагничивания в этой точке

$$\mu_{диф} = \frac{dB}{\mu_0 dH}. \quad (2.94)$$

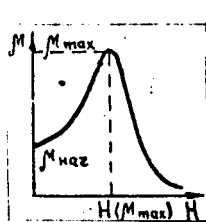


Рис. 2.21

Понятие  $\mu_{диф}$  чаще всего используют при анализе вопросов, связанных с одновременным воздействием на магнитный материал постоянного  $H_0$  и переменного  $H_{имп}$  магнитных полей, и обычно  $H_{имп} \ll H_0$ .

Импульсная проницаемость

$$\mu_{имп} = \frac{\Delta B_{имп}}{\mu_0 \Delta H_{имп}}, \quad (2.95)$$

где  $\Delta B_{имп}$  — максимальное изменение магнитной индукции при намагничивании импульсным полем  $\Delta H_{имп}$ .

Зависимость  $\mu = f(H)$  представлена на рис. 2.21. В области больших напряженностей магнитного поля магнитная проницаемость стремится к 1, что характерно для парамагнитного состояния, при котором увеличение намагниченности происходит за счет изменения орбитального магнитного момента атомов.

При снятии внешнего поля за счет тепловых колебаний кристаллической решетки происходит разупорядочение магнитной структуры

за счет образования доменов. Однако наличие дефектов препятствует полному размагничиванию образца, в результате чего в отсутствие внешнего поля образец будет иметь остаточную намагниченность  $B_r$ . Чем больше дефектов структуры содержит ферромагнетик, тем больше величина  $B_r$ . Для полного размагничивания образца требуется

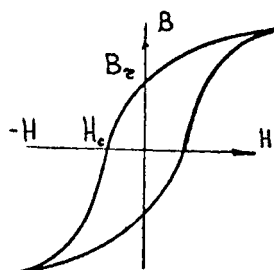


Рис. 2.22

приложить внешнее поле противоположного направления, величина которого называется коэрцитивной силой и обозначается  $H_c$ . При дальнейшем увеличении напряженности внешнего поля, направленного противоположно первоначальному полю, образец будет намагничиваться в противоположном направлении. Если после достижения состояния насыщения направление поля изменить, то кривая намагничивания замкнется, образуя петлю гистерезиса (рис. 2.22).

При перемагничивании материала переменным полем петля гистерезиса, характеризующая затраты энергии за один цикл перемагничивания, расширяется (увеличивает свою площадь) за счет возникновения потерь не только на гистерезис  $P_r$ , но также потерь на вихревые токи  $P_b$  и дополнительные потери  $P_d$ . Такую петлю называют динамической, а сумму составляющих потерь — полными, или суммарными, потерями.

Потери на гистерезис определяются из выражения

$$P_r = \omega \frac{\oint H dB}{\gamma} \left[ \frac{B_m}{\text{кг}} \right], \quad (2.96)$$

где  $\omega$  — частота внешнего магнитного поля;  $\gamma$  — плотность материала,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Потери на вихревые токи зависят не только от магнитных, но также и от электрических свойств материала (удельного электрического сопротивления) и формы материала. Для листового образца толщиной  $d$  потери  $P_b$  определяют из выражения

$$P_b = \frac{164 d^2 \omega^2 B_{\max}}{\gamma \rho}, \quad (2.97)$$

где  $B_{\max}$  — амплитуда магнитной индукции, Тл;  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление, Ом·м.

Дополнительные потери определяются особенностями структуры

магнитного материала и не могут быть рассчитаны аналитически.

При воздействии внешнего магнитного поля на ферромагнетик появляется результирующий магнитный момент, следовательно, меняется магнитное взаимодействие и деформируется кристаллическая решетка; линейные размеры материала при этом могут изменяться достаточно сильно. Указанный эффект получил название магнито-структурного и лежит в основе разработки таких приборов, как вибраторы, фильтры, резонаторы.

### 2.3.2. Ферримagnetизм

Среди антиферромагнетиков различают скомпенсированные и некомпенсированные. Первые являются собственно антиферромагнетиками и имеют суммарный магнитный момент, равный нулю; у вторых этот момент не равен нулю. Некомпенсированный антиферромагнетизм называется ферримagnetизмом, а материалы, у которых он проявляется, — ферритами.

Ферриты представляют собой твердые растворы различных оксидов, одним из которых является  $Fe_2O_3$ , т.е. имеют общую формулу  $M_xO \cdot Fe_2O_3$ , где  $M_x$  — один или несколько двухвалентных металлов ( $Fe, Ni, Mn, Zn, Co, Cd, Mg$  и др.). В таких структурах обменное взаимодействие осуществляется между магнитоактивными ионами через разделяющие их немагнитоактивные ионы кислорода и является косвенным.

Рассмотрим формирование магнитной структуры в ферримagnetиках на примере ферритов типа шпинели  $M_xO \cdot Fe_2O_3$  (структура таких ферритов одинакова со структурой минерала шпинели  $MgAl_2O_4$ ). Элементарная ячейка шпинели содержит 8 "молекул"  $MFe_2O_4$ , т.е. 32 иона кислорода, 16 ионов железа  $Fe^{3+}$  и 8 ионов двухвалентного металла. В такой структуре катионы могут иметь координационные числа, равные 4 (тетраэдрическая позиция) и 6 (октаэдрическая позиция). Элементарная ячейка шпинели имеет всего 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических позиции, т.е. 72 позиции являются свободными. Катионы распределяются по позициям в зависимости от размера и конфигурации его электронной оболочки. При этом одни ионы распределяются преимущественно в тетраэдрических позициях, другие — в октаэдрических. Так, например, ион никеля размещается

только в октаэдрических позициях; у других ионов тенденция к занятию определенных позиций выражена менее ярко, и они могут размещаться в позициях обоих типов.

Установлено, что в шпинели ионы двухвалентного металла и трехвалентного железа могут быть расположены различно, образуя один из двух типов шпинели: прямую (нормальную) и обращенную. В прямой шпинели  $Me^{2+}$  занимает тетраэдрические позиции, а  $Fe^{3+}$  — октаэдрические. Условно такую структуру можно изобразить в виде  $(Me^{2+})[Fe^{3+}]O_4^{2-}$ , где в квадратных скобках заключены символы ионов, находящихся в октаэдрических позициях, а в круглых — в тетраэдрических. В обращенной шпинели в тетраэдрических позициях находится половина ионов  $Fe^{3+}$ , а в октаэдрических — вторая половина ионов  $Fe^{3+}$  и ионы  $Me^{2+}$ ; условно такую структуру можно представить в виде  $(Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ .

Тетраэдрические и октаэдрические позиции катионов образуют в структуре феррошпинели две подрешетки — А и В. Косвенное обменное взаимодействие между электронами ионов, находящихся в различных подрешетках, имеет различную величину. Наиболее сильным является взаимодействие между ионами, находящимися в подрешетках А и В (АВ-взаимодействие). Значительно более слабыми являются АА- и ВВ-взаимодействия. С учетом этих взаимодействий можно рассчитать величину магнитного момента ячейки ферритов в зависимости от их структуры и характеристик катионов. Ферриты со структурой нормальной шпинели (ферриты цинка и кадмия) являются немагнитными, т.к. магнитные моменты ионов  $Fe^{3+}$  в подрешетке В антипараллельны друг другу, а ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в подрешетке А не создают магнитного момента. В обращенных ферритах магнитные моменты ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в подрешетках А и В, взаимно компенсируются, и ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , находящиеся в подрешетке В, имеют параллельную ориентацию магнитных моментов, приводящую к отличному от нуля магнитному моменту всей ячейки. При этом его величина определяется магнитным моментом характеризующего катиона:

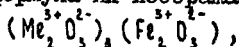
$$M = [M_{\text{окт}}^{2+} + M_{\text{окт}}^{3+}] - M_{\text{тетр}}^{3+},$$

где  $M_{\text{тетр}}$  и  $M_{\text{окт}}$  — магнитные моменты соответствующих катионов, находящихся в подрешетках А и В.

В ряде случаев ионы  $\text{Fe}^{3+}$  непорочно распределяются по подрешеткам А и В, что обуславливает магнитные свойства, например, магниевого феррита.

Магнитные моменты твердых растворов двух или нескольких ферритов, каждый из которых имеет структуру обращенной шпинели, складываются арифметически с учетом удельной концентрации каждого из них.

Кроме феррошпинелей в современной технике используются ферриты, структура которых подобна структуре граната  $\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , откуда и произошло их название "феррит-гранаты" или "ферригранаты"; химическая формула их изображается в виде



где Me — трехвалентный ион иттрия или какого-либо редкоземельного элемента (например, гадолиния).

В феррит-гранатах катионы распределены по позициям 3 типов — додекаэдрических (координационное число равно 8), октаэдрических и тетраэдрических, которые образуют 3 подрешетки. Суммарный магнитный момент ячейки определяется распределением катионов по подрешеткам, каждая из которых характеризуется своим направлением магнитного момента.

Основным типом связи в структуре ферритов является ионная связь, вследствие чего ферриты — диэлектрики\*, удельное электрическое сопротивление которых значительно превышает удельное сопротивление металлических ферромагнетиков. Это практически исключает возникновение в ферритах вихревых токов при воздействии на них переменных магнитных полей, что в свою очередь дает возможность использовать ферриты как магнитный материал в диапазоне частот вплоть до сверхвысоких.

## 2.4. Поляризация диэлектриков

При наложении на диэлектрик внешнего электрического поля его связанные заряды смещаются на малые расстояния, обуслов-

\* В ряде случаев ферриты относят к полупроводникам, т.к. в октаэдрических позициях имеются слабосвязанные электроны.

ливая возникновение дипольных моментов, величина которых определяется выражением

$$\bar{p} = e l, \quad (2.98)$$

где  $e$  — величина заряда;  $l$  — расстояние между зарядами при наложении поля. Характеристикой такого состояния служит электрическая поляризованность  $\bar{p}$ , связанная с величиной внешнего поля  $\bar{E}$  соотношением

$$\bar{p} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \bar{E}, \quad (2.99)$$

где  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость материала; для газов и большинства жидкостей и твердых тел  $\epsilon$  не превышает 10, но для ряда соединений титана  $\epsilon$  достигает значений порядка 150.

С другой стороны, если средний дипольный момент, приходящийся на один атом или молекулу, равен  $\bar{p}$ , а в единице объема имеется  $N$  атомов или молекул, то можно записать

$$\bar{p} = \sum_{i=1}^N \bar{p}_i = N \bar{p}. \quad (2.100)$$

Соотношение (2.99) связывает  $\bar{p}$  с макроскопическими ( $\bar{E}$  и  $\epsilon$ ), а соотношение (2.100) — микроскопическими ( $\bar{p}_i$  и  $N$ ) параметрами вещества.

В обычном состоянии атомы представляют собой электрически нейтральные системы, т.к. центры ядра (положительного заряда) и электронных оболочек (отрицательного заряда) совпадают. При приложении внешнего поля электронное облако сместится, вследствие чего образуется диполь. Этот вид поляризации получил название электронной поляризации.

Поляризацию, основанную на смещении ионов, называют ионной. При наличии у молекул собственного дипольного момента происходит дипольная, или ориентационная поляризация. В неоднородных диэлектриках возникает миграционная поляризация.

Суммарный дипольный момент  $\bar{p}$ , приходящийся на один атом (молекулу), рассчитывается из выражения

$$\bar{p} = \epsilon \bar{E}', \quad (2.101)$$

где  $\bar{E}'$  — напряженность локального поля, приложенного к отдельно-му атому (молекуле);  $\epsilon$  — поляризуемость атома (молекулы) за счет различных механизмов поляризации.

Напряженность локального поля  $\bar{E}'$  определяется из соотношения

$$\bar{E}' = \bar{E} + \bar{E}_i, \quad (2.102)$$

где  $\bar{E}_i$  - внутреннее поле, образованное атомами (молекулами), окружающими рассматриваемую молекулу при наложении внешнего поля. Расчеты показывают, что

$$\bar{E}_i = \frac{1}{3\epsilon_0} \bar{P}. \quad (2.103)$$

Из выражений (2.99) - (2.103) получаем

$$(\epsilon - 1)\epsilon_0 \bar{E} = N \epsilon_0 \bar{E} \frac{\epsilon + 2}{3}.$$

откуда приходим к уравнению Клаузиуса - Моссотти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0}, \quad (2.104)$$

которое дает связь между макроскопическим параметром диэлектрика ( $\epsilon$ ) и его микроскопическими параметрами ( $\alpha$  и  $N$ ). Под действием приложенного напряжения происходит изменение расстояния между ионами, приводящее к изменению геометрических размеров диэлектрика. Это изменение пропорционально квадрату приложенного напряжения и не зависит от его направления. Указанное явление получило название электрострикции; оно является необратимым.

#### 2.4.1. Пьезоэлектрический эффект

Если в упругом теле создать механическое напряжение, то возникает деформация, связанная линейной зависимостью с этим механическим напряжением (в области малых деформаций). Однако у некоторых типов кристаллов под действием механических напряжений помимо деформации возникает поляризация  $\bar{P}$ , обусловленная смещением центров положительных и отрицательных зарядов. Этот эффект получил название пьезоэлектрического и наблюдается в кристаллах с несимметричной структурой. Пьезоэффект обратим, т.е. под действием приложенного электрического поля возникает механическая деформация. Пример такой структуры представлен на рис. 2.23. В случае возникновения механического растяжения в направлении  $x$  угол  $\theta$  увеличивается и в направлении  $y$  возникает положительная поляризация. В случае же сжатия в направлении  $x$  в направлении  $y$  возникает отрицательная поляризация.

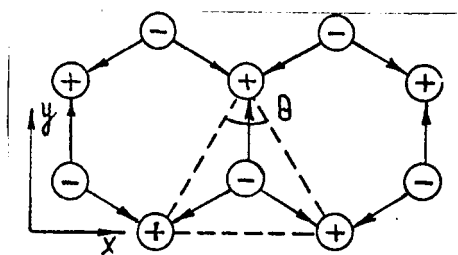


Рис. 2.23

эффект характеризуется пьезомодулем  $d$ , который определяется из соотношения

$$d = \frac{Q}{F} = \frac{Q/S}{F/S} = \frac{q}{\sigma}, \quad (2.105)$$

где  $Q$  – заряд;  $F$  – сила;  $S$  – площадь сечения пьезокристалла;  $q$  – заряд, приходящийся на единицу площади;  $\sigma$  – механическое напряжение в сечении пьезоэлектрика.

#### 2.4.2. Сегнетоэлектрический эффект

Для кристаллов с более низкой, чем у пьезокристаллов, симметрией структуры характерно наличие поляризации при отсутствии механических напряжений. Такую поляризованность называют спонтанной и обозначают  $\bar{P}_s$ . Величина  $\bar{P}_s$  определяется выражением (2.100), в котором  $\bar{p}$  представляет собой дипольный момент элементарной ячейки.

Рассмотрим возникновение отличного от нуля дипольного момента  $\bar{p}$  на примере типичного сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ . Элементарная ячейка  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 2.24) имеет форму куба, в вершинах которого расположены ионы бария, в центре граней – ионы кислорода, а в центре куба – ион титана. В такой структуре ион титана имеет октаэдрическую координацию, однако упаковка ионов является неплотной, вследствие чего между ионами кислорода имеется свободный объем, размеры которого несколько больше размеров ионов титана. При высокой температуре (выше 398 К) вследствие интенсивных тепло-

Важнейшим по значению для радиоэлектроники пьезоэлектриком является кристаллический кварц ( $\text{SiO}_2$ ), используемый в устройствах стабилизации частоты. Пьезоэлектриками являются также ниобат и окись цинка, применяемые в устройствах акустоэлектроники.

С количественной стороны пьезоэлектрический

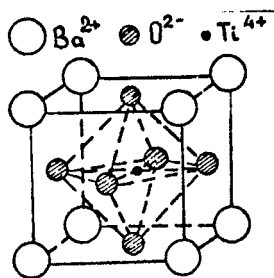


Рис. 2.24

вых колебаний иона титана его среднее положение совпадает с центром куба и средняя величина электрического момента каждой ячейки вследствие ее симметрии равна нулю. При температуре ниже 398 К (эта температура носит название точки Кюри) энергия теплового движения иона титана уменьшается и возникает преимущественное взаимодействие его с одним из шести ионов кислорода; симметрия ячейки при этом нарушается и у нее возникает электрический момент.

Кроме того, взаимодействие между дипольными моментами соседних ячеек приводит к тому, что смещение ионов титана в них происходит согласованно, в одном направлении, а это, в свою очередь, обуславливает образование доменов, поляризованность которых равна  $P_s$ . Отдельные домены имеют разные направления электрических моментов, в результате чего поляризованность всего кристалла равна нулю.

Таким образом, сегнетоэлектрики являются электрическими аналогами ферромагнетиков. Для них зависимость поляризации от напряженности электрического поля  $P(E)$  аналогична зависимости магнитной индукции от напряженности магнитного поля и также изображается кривой, представленной на рис. 2.20, при соответствующей замене координатных осей. Механизмы поляризации сегнетоэлектрика также аналогичны механизмам намагничивания ферромагнетика, вследствие чего сегнетоэлектрики иногда называют ферроэлектриками.

Поляризация материала за счет соответствующей ориентации доменов обуславливает высокое значение  $\epsilon$  — порядка  $10^4$ .

Приложение переменного электрического поля приводит к переполяризации сегнетоэлектрика; графически эта зависимость изображается петлей гистерезиса.

Если сегнетоэлектрик нагреть выше точки Кюри и приложить внешнее электрическое поле, величина которого соответствует поляризации насыщения, и в таком состоянии охладить, то остаточная поляризация не будет равна нулю. При наложении на такой поляризованный кристалл внешнего механического поля происходит изменение размеров кристалла. Так как спонтанная поляризация связана с гео-

метрическими размерами ячейки, то указанное воздействие приводит к изменению поляризации образца, т.е. сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическим эффектом. Величина пьезомодуля у сегнетоэлектриков значительно больше, чем у собственных пьезоэлектриков, что обусловило их широкое практическое применение в качестве электро-механических преобразователей.

Структура  $BaTiO_3$  является основой создания различных твердых растворов путем замены ионов бария и титана их аналогами - например, ионами свинца и циркония. При этом существенно повышаются значения пьезомодуля и температуры Кюри, что расширяет практическое использование сегнетоэлектриков.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пасынков В.В. Материалы электронной техники. - М.: Высшая школа, 1980. - 408 с.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы радиоэлектронной техники. - М.: Высшая школа, 1969. - 424 с.
3. Епифанов Г.И., Мома Ю.А. Физические основы конструирования и технологии РЭА и ЭВА. - М.: Советское радио, 1979. - 352 с.
4. Преображенский А.А. Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы. - М.: Высшая школа, 1972. - 288 с.

## СЛАВЕНИЕ

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....                                                        | 3  |
| Структура материалов микроэлектронной аппаратуры.....                        | 4  |
| I.1. Атомно-молекулярные аспекты формирования<br>структуры твердых тел.....  | 4  |
| I.2. Реальная структура твердых тел .....                                    | 16 |
| I.3. Фазовые состояния и фазовые превращения.....                            | 22 |
| I.4. Образование и структура тонких пленок .....                             | 30 |
| Электрофизические свойства материалов микроэлект-<br>ронной аппаратуры ..... | 36 |
| 2.1. Статистические закономерности поведения носи-<br>телей заряда .....     | 36 |
| 2.2. Электропроводность твердых тел.....                                     | 46 |
| 2.2.1. Электропроводность металлов и сплавов .....                           | 48 |
| 2.2.2. Электропроводность полупроводников .....                              | 52 |
| 2.2.2.1. Электропроводность собственных полупровод-<br>ников .....           | 52 |
| 2.2.2.2. Электропроводность примесных полупровод-<br>ников .....             | 53 |
| 2.2.2.3. Фотопроводимость полупроводников .....                              | 54 |
| 2.2.2.4. Эффект Холла .....                                                  | 56 |
| 2.2.2.5. Эффекты сильного поля.....                                          | 58 |
| 2.2.3. Перенос носителей заряда через контакты двух<br>материалов.....       | 61 |
| 2.2.3.1. Работа выхода.....                                                  | 61 |
| 2.2.3.2. Термоэлектронная эмиссия.....                                       | 62 |
| 2.2.3.3. Контакт "металл-металл".....                                        | 63 |
| 2.2.3.4. Контакт "металл-полупроводник".....                                 | 64 |
| 2.2.3.5. Электронно-дырочный переход .....                                   | 65 |
| 2.3. Магнитные свойства твердых тел.....                                     | 69 |
| 2.3.1. Ферромагнетизм.....                                                   | 70 |
| 2.3.2. Ферримагнетизм.....                                                   | 75 |
| 2.4. Поляризация диэлектриков.....                                           | 77 |
| 2.4.1. Пьезоэлектрический эффект.....                                        | 79 |
| 2.4.2. Сегнетоэлектрический эффект.....                                      | 80 |
| Литература.....                                                              | 82 |

Св.доп.план, 1984, поз.№ 15

Крий Степанович БАЛАШОВ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

учебное пособие

Редактор В.Д.Урина

---

ЛЕ 06133. Подписано к печати 27.II. 84 г. Формат 60х84<sup>1</sup> 16.  
Бумага для множительных аппаратов. Усл.печ.л. 5,0. Уч.-изд 5.  
Тираж 280 экз. Цена 15 к. Заказ № 679 . .

г.Воронеж, Московский пр., 14.

Ротапринт ВПИ.