

**А.С. Бадаев**

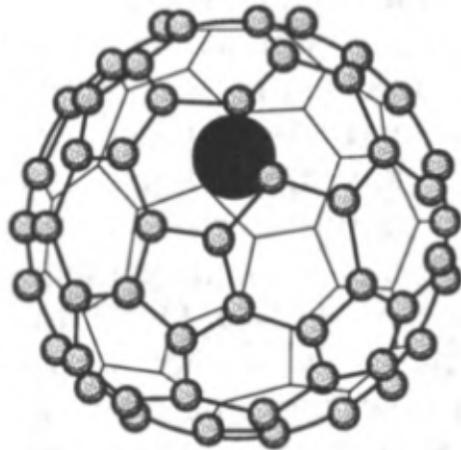
**А.В. Чернышов**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Часть 1**

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ  
ТЕЛ**

**Учебное пособие**



**Воронеж 2011**

**ФГБОУВПО «Воронежский государственный  
технический университет»**

**А.С. Бадаев**

**А.В. Чернышов**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Часть 1**

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Утверждено Редакционно–издательским советом  
университета в качестве учебного пособия

**Воронеж 2011**

Бадаев А.С. Физические основы микроэлектроники. Ч. 1: Физические свойства твердых тел: учеб. пособие/ А.С Бадаев, А.В. Чернышев. Воронеж: ФГБОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2011. 255 с.

В учебном пособии рассмотрены структура, механические, тепловые, магнитные свойства твердых тел, основы зонной теории и физические свойства диэлектриков, необходимые при изучении курса физические основы микроэлектроники.

Издание соответствует требованиям Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению 210200 «Проектирование и технология электронных средств», специальности 210201 «Проектирование и технология радиоэлектронных средств», дисциплине «Физические основы микроэлектроники» и по специальности 210302 «Радиотехника», дисциплине «Физико-технологические основы микро- и наноэлектроники».

Учебное пособие предназначено для студентов очной формы обучения.

Ил. 116. Библиогр.: 9 назв.

Рецензенты: кафедра естественно-научных дисциплин  
Международного института компьютерных технологий (канд. физ.-мат. наук, доц. М.А. Ефимова);  
д-р физ.-мат. наук, проф. В.И. Митрохин

© Бадаев А.С., Чернышев А.В., 2011

© Оформление. ФГБОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2011

В наступившем двадцать первом веке научно-технический прогресс невозможен без широкого применения радиоэлектроники, вычислительной техники, робототехники и информатики. Для успешного развития этих направлений необходима современная элементная база, которую обеспечивает *микроэлектроника (МЭ)* – область электроники, охватывающая проблемы исследования, конструирования, изготовления и применения электронных изделий с высокой степенью интеграции. МЭ позволяет резко повысить надежность радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), значительно уменьшить ее габариты, массу, потребляемую мощность и стоимость. В МЭ отказываются от применения дискретных радиокомпонентов. Используя достижения физики твердого тела, металлургии сверхчистых материалов и электронного машиностроения на основе качественно новых технологий, в микрообъемах твердого тела формируют сложные электронные узлы – *интегральные микросхемы (ИМС)*.

ИМС – это совокупность большого количества взаимосвязанных элементов (или элементов и компонентов): транзисторов, диодов, конденсаторов, резисторов и т.п., изготовленная в едином технологическом цикле (т.е. одновременно), на одной несущей конструкции – *подложке* – и выполняющая определенную функцию преобразования и обработки сигналов.

Находясь на стыке многих наук и научно-технических направлений, МЭ использует новейшие достижения фундаментальных и прикладных наук и прежде всего физики, физико-химии, математики и др. При этом ведущее положение в ней занимала и продолжает занимать *физика твердого тела*, определяющая генеральное направление развития МЭ.

Физика твердого тела – это наука о строении, свойствах твердых тел и происходящих в них явлениях.

*Твердые тела* – это вещества, которые обладают некоторой жесткостью по отношению к сдвигу. Структура таких веществ обычно является кристаллической. *Кристаллы* характеризуются правильным расположением атомов, в них существует строгая повторяемость одних и тех же структурных элементов (атомов, групп атомов, молекул). Кроме кристаллических веществ существуют аморфные твердые тела, в которых отсутствует характерный

для кристаллов «дальний» порядок. Различие в структуре этих твердых тел приводит к различию в их физических свойствах и проявлению различных физических эффектов, лежащих в основе работы разнообразных МЭ - устройств.

В 70-е и 80-е годы двадцатого века был издан ряд хороших учебных пособий и монографий по микроэлектронике и основам микроэлектроники. К сожалению, лишь некоторые из них переиздаются, как правило, без изменений в последние годы. Кроме того, практически все книги посвящены изучению частично физики полупроводников и основ функционирования полупроводниковых приборов и МЭ – устройств. Поэтому в настоящем учебном пособии мы попытались осветить основные вопросы физики твердого тела с учетом последних достижений в этой области.

Учебное пособие написано на основе курса лекций, читаемого в течение многих лет студентам специальности «Проектирование и технология радиоэлектронных средств» Воронежского государственного технического университета. Курс рассчитан на два семестра и состоит из двух частей. Первая часть посвящена изучению физических свойств твердых тел, во второй части рассмотрены физические основы функционирования различных устройств микро- и оптоэлектроники.

Настоящее учебное пособие охватывает первую часть курса, его целью является изложение основ физики твердого тела, включающих общие представления о строении кристаллов и аморфных веществ, зонной теории твердого тела, а также различных свойств: механических, тепловых, магнитных и др.

Хронологически первыми вышли два издания учебника Ю.С.Балашова, и М.И.Горлова «Физические основы функционирования интегральных устройств микроэлектроники» 2002 и 2008 гг.

По этой причине в настоящее учебное пособие не вошли важные разделы, посвященные статистической физике, электрическим и оптическим свойствам твердых тел, которые представлены в вышеназванных книгах.

## 1. МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ СТРОЕНИЕ

### 1.1. Виды химической связи

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

Газы, жидкие и твердые тела могут состоять из атомов, молекул или ионов. Размеры атомов порядка одного или нескольких ангстрем ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м}$ ). Размеры положительных ионов – атомов, лишенных части электронов, меньше, чем размеры атомов, а размеры отрицательных ионов – атомов, присоединивших дополнительные электроны, больше размеров соответствующих атомов. При сближении атомов до расстояния порядка нескольких ангстрем между ними появляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называются валентными. Химические связи между атомами вещества бывают *ионные, ковалентные, металлические и молекулярные*.

**Силы Ван-дер-Ваальса.** Наиболее общим видом связи, возникающим между любыми атомами и молекулами, являются силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы проявляются между молекулами с насыщенными химическими связями ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , и др.), а также между атомами инертных газов, обуславливая существование их жидкого и твердого состояний.

В общем случае ван-дер-ваальсова связь включает в себя *дисперсионное, ориентационное, и индукционное* взаимодействия.

*Дисперсионное взаимодействие* возникает вследствие согласованного движения электронов в соседних атомах. Рассмотрим пример взаимодействия двух атомов гелия (рис. 1.1).

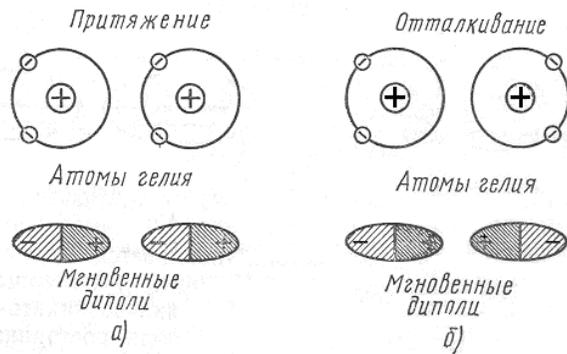


Рис. 1.1. Модель, иллюстрирующая дисперсионное взаимодействие двух атомов гелия

При сближении двух атомов гелия в расположении электронов этих атомов возможны две конфигурации. В случае, показанном на рис. 1.1,а, между мгновенными диполями возникает притяжение, приводящее к появлению сил связи между атомами; при конфигурации, показанной на рисунке 1.1,б, между атомами возникает отталкивание. Так как при реализации конфигурации (рис. 1.1,а) энергия системы понижается, то эта конфигурация является более вероятной и осуществляется наиболее часто. Это обуславливает появление постоянно действующей силы притяжения, связывающей атомы гелия.

*Ориентационное взаимодействие* проявляется в виде электростатических сил, действующих между полярными (т.е. обладающими постоянным дипольным моментом) молекулами. Эти силы стремятся расположить молекулы в строгом порядке (рис. 1.2), так как при таком расположении энергия станет уменьшаться.

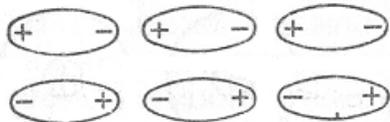


Рис. 1.2. Схема, поясняющая возникновение ориентационного взаимодействия между молекулами

Правильная ориентация молекул нарушается тепловым движением, поэтому энергия системы, определяемая ориентацией молекул, сильно зависит от температуры. Полная ориентация молекул достигается при низких температурах.

*Индукционное взаимодействие* наблюдается между полярными молекулами, обладающими высокой поляризуемостью, когда под действием поля постоянных диполей соседних молекул у них возникает наведенный (индуцированный) момент (рис. 1.3, пунктиром показаны индуцированные диполи)

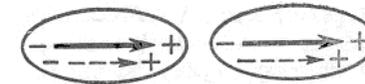


Рис. 1.3. Модель, показывающая индукционное взаимодействие между молекулами

В общем случае между молекулами могут наблюдаться все виды связи, и энергия взаимодействия складывается из энергий дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействий. У веществ с полярными молекулами энергия связи на  $\frac{3}{4}$  или  $\frac{1}{2}$  состоит из энергии ориентационного взаимодействия жестких диполей. У веществ с неполярными молекулами энергия связи почти целиком является энергией дисперсионного взаимодействия. Связи, образованные под действием сил Ван-дер-Ваальса, являются слабыми, их энергия составляет  $10^4$  Дж/моль.

**Ковалентная (гомеополярная) связь.** При этой связи у веществ объединение атомов в молекулу достигается за счет электронов, которые становятся общими для пар атомов. Плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами получается наибольшей. Перекрывание электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбит, а сопровождается существенным перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. Появление состояния с повышенной плотностью элек-

тронного заряда в межъядерном пространстве и приводит к возникновению сил притяжения.

В основе гомеоплярной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий квантовую природу. Обменные силы в большей степени зависят от направления спинов электронов, осуществляющих связь между атомами, связь будет сильной только в случае антипараллельности спинов.

Рассмотрим природу этой связи на примере молекулы водорода.

Предположим, что на сравнительно большом расстоянии  $r$  друг от друга находятся два атома водорода: атом  $A$ , состоящий из ядра  $a$  и электрона 1, и атом  $B$ , состоящий из ядра  $b$  и электрона 2 (рис. 1.4).

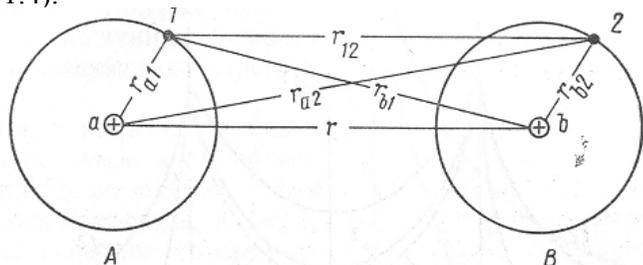


Рис. 1.4. Схема образования молекулы водорода

Вследствие того, что плотность электронного облака, описывающего состояние электрона в атоме, очень быстро падает с расстоянием, обнаружить электрон 1 у ядра  $b$ , а электрон 2 у ядра  $a$  весьма мало вероятно. Расчет показывает, что при  $r \approx 50 A$  каждый из электронов может побывать у «чужого» ядра один раз в среднем на  $10^{12}$  лет. Поэтому атомы  $A$  и  $B$  можно рассматривать как изолированные и энергию системы, состоящей из таких атомов, принимать равной  $2E_0$ , где  $E_0$  — энергия изолированного атома в нормальном состоянии.

По мере сближения атомов вероятность перехода электронов к «чужим» ядрам увеличивается. При  $r \approx 2 A$  наступает заметное перекрытие электронных облаков этих атомов и частота перехода увеличивается уже примерно до  $10^{14} \text{ с}^{-1}$ . При дальнейшем сближении степень перекрытия облаков растет и частота об-

мена электронов местами увеличивается настолько, что теряет смысл говорить о принадлежности электрона 1 к атому  $A$ , электрона 2 - к атому  $B$ . Это соответствует возникновению нового состояния, не свойственного системе, состоящей из двух изолированных атомов, и замечательного тем, что электроны в этом состоянии принадлежат одновременно обоим ядрам, или, как говорят, *обобществлены*.

Обобществление электронов сопровождается перераспределением электронной плотности  $\psi^2$  и изменением энергии системы по сравнению с суммарной энергией  $2E_0$  изолированных атомов. На рис. 1.5 пунктирными линиями 1 показана плотность электронных облаков изолированных атомов, тонкой сплошной линией 2 - суммарная плотность, которая получилась бы при простом наложении электронных облаков изолированных атомов; и наконец, жирной линией 3 - распределение плотности вдоль оси, соединяющей ядра  $a$  и  $b$ , фактически устанавливающиеся при обобществлении электронов. Из рисунка видно, что при обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами: на небольшом расстоянии

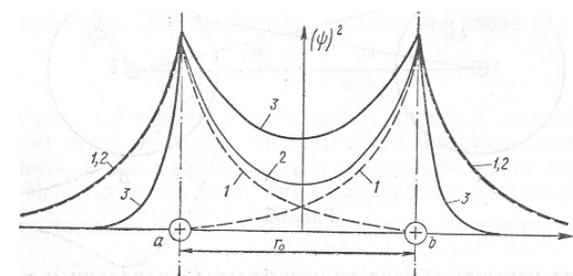


Рис. 1.5. Распределение электронной плотности между ядрами двух атомов водорода

от ядра вне этого пространства плотность облаков уменьшается по сравнению с плотностью в изолированных атомах, в то время как в пространстве между ядрами она повышается по сравнению с суммарной плотностью, которая могла получиться от сложения в этом пространстве облаков изолированных атомов. *Появление состояния с повышенной плотностью электронного облака, заполняющего межъядерное пространство, вызывает всегда уменьшение энергии системы и приводит к возникновению сил*

*притяжения между атомами.* Электронное облако, которое образуется в межъядерном пространстве обобществленной парой электронов, стягивает ядра, стремясь максимально приблизить их друг к другу.

Гомеоплярная связь типична для молекул таких газов как  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , а также для органических молекул – полиэтилена  $(C_2H_4)_n$ , политетрафторэтилена  $(C_2F_4)_n$  и др. Вместе с тем она может наблюдаться и у твердых веществ неорганического происхождения, если их кристаллические решетки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния ( $SiC$ ) и др., их структура представлена на рис. 1.6.

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью, что подтверждает высокая твердость и высокая температура плавления таких веществ как алмаз, карбид кремния, энергия этой связи достигает  $10^5$ - $10^6$  Дж/моль.

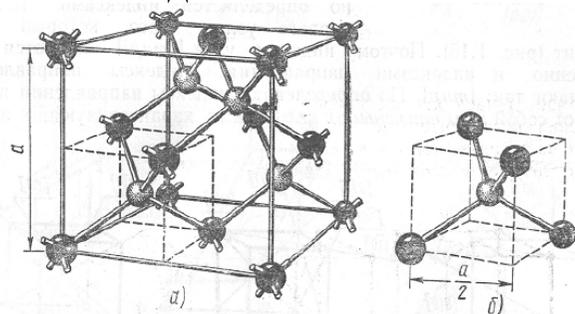


Рис. 1.6. Структура алмаза (германия, кремния) а; элементарная ячейка решетки алмаза, б

Характерными особенностями ковалентной связи, отличающей ее от других видов связи, являются *насыщаемость* и *направленность*.

*Насыщаемость* выражает то, что каждый атом способен образовать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей.

Так, каждый атом водорода может устанавливать связь лишь с одним своим соседом. Пара электронов, образующих эту связь, обладает антипараллельными спинами и занимает одну квантовую ячейку. Третий атом в этих условиях будет уже не притягиваться, а отталкиваться.

Валентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака, соответствующего валентным электронам. При этом осуществляется максимальное перекрытие облаков связывающих электронов. Это и означает, что валентная связь имеет *направленный характер*.

**Ионная (гетерополярная) связь** возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Такие связи наиболее характерны для ионных кристаллов. Типичным примером ионных кристаллов являются галоидные соли щелочных металлов, например,  $Na^+ - Cl^-$ ,  $Li^+ - F^-$ ,  $Cs^+ - Cl^-$ , На рис. 1.7 показаны структуры кристаллов  $NaCl$  и  $CsCl$ .

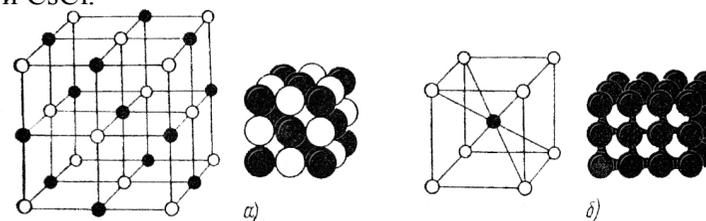


Рис. 1.7. Структура и плотная упаковка ионов хлористого натрия  $NaCl$  (а); структура и неплотная упаковка ионов хлористого цезия  $CsCl$  (б)

У атомов щелочных металлов, стоящих непосредственно за инертными газами, валентный электрон движется вне заполненного слоя и связан с ядром слабо. У галоидов, стоящих непосредственно перед инертными газами, недостает одного электрона для заполнения устойчивого слоя инертного газа. Поэтому они обладают высоким сродством к дополнительному электрону.

Связь между такого рода атомами, т. е. между типичными металлами и галоидами, осуществляется следующим образом. Вначале происходит перезарядка обоих атомов: электрон от атома металла переходит к атому галоида. При этом атом металла превращается в положительно заряженный ион, атом галоида - в отрицательно заряженный ион. Эти ионы взаимодействуют по закону Кулона, как два разноименных заряда. Такая связь получила название *ионной*, или *гетерополярной*.

Энергия притяжения ионов, отстоящих друг от друга на расстоянии  $r$ , равна

$$U_n = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.1)$$

где  $q$  - заряд ионов.

На рис. 1.8 кривой 1 показана зависимость  $U_n$  от  $r$ . С уменьшением  $r$  энергия непрерывно растет по абсолютной величине, и при  $r \rightarrow 0$  она стремится к бесконечности. Под действием силы притяжения ионы стремятся максимально приблизиться друг к другу. Однако этому препятствуют силы отталкивания, которые начинают проявляться на малых расстояниях и очень быстро растут с уменьшением этого расстояния. На рис. 1.8 энергия отталкивания  $U_{от}$  показана кривой 2.

$$U_{от} = B/r^n, \quad (1.2)$$

где  $B$  и  $n$  - постоянные.

Результирующая энергия взаимодействия ионов равна

$$U = \frac{B}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.3)$$

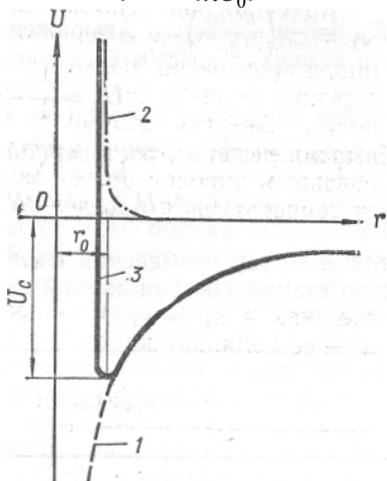


Рис. 1.8. Энергия взаимодействия двух ионов в зависимости от расстояния между ними

На рис. 1.8 эта энергия показана кривой 3, которая при  $r = r_0$  проходит через минимум; глубина этого минимума определяет энергию связи  $U_c$ , а расстояние  $r_0$  - расстояние между ионами в молекуле.

Ионная связь является типичной химической связью, широко распространенной среди неорганических соединений. К ним относятся помимо соединения металлов с галоидами окислы металлов, сульфиды и другие полярные соединения. Ионная связь присуща также многим интерметаллическим соединениям (карбиды, селениды, нитриды и др.). Энергия ионной связи значительно выше энергии ван-дер-ваальсовой и достигает  $10^6$  Дж/моль. Поэтому твердые тела с ионной связью имеют высокие теплоты сублимации и высокие точки плавления.

В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов различного рода. Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних частиц.

**Металлическая связь** существует в системах, построенных на положительных атомных остовах, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов. Притяжение между положительными ионами атомов и электронами обуславливает целостность металла.

Металлическая связь, возникающая в результате обобщения валентных электронов, характерна для типичных металлов и многих интерметаллических соединений.

Внешние валентные электроны в атомах металла связаны с ядром относительно слабо. При образовании жидкого и твердого состояний атомы располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны приобретают способность покидать свои атомы и свободно перемещаться внутри решетки. Таким образом возникает весьма однородное распределение отрицательного заряда в кристаллической решетке металла. На рис. 1.9 показана кривая распределения электронной плотности между узлами кристаллической решетки алюминия. На значительной части пространства между узлами электронная плот-

ность сохраняется неизменной. Только непосредственно у узлов она резко возрастает из-за наличия здесь внутренних оболочек атома алюминия.

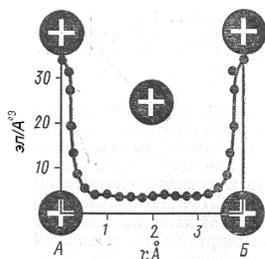


Рис. 1.9. Распределение электронной плотности между узлами кристаллической решетки алюминия

Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, «стягивают» их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между одноименно заряженными ионами.

С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. С другой стороны, по мере уменьшения расстояния между ионами увеличиваются силы отталкивания, стремящиеся удалить ионы друг от друга. При достижении такого расстояния между ионами, при котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания, решетка становится устойчивой.

Металлическая связь имеет сходство с ковалентной связью, так как в их основе лежит обобществление внешних валентных электронов. Однако в случае ковалентной связи в обобществлении электронов участвуют пары атомов, являющиеся ближайшими соседями, и обобществлению подвергаются только пары электронов; эти электроны все время находятся между атомами. В случае металлической связи в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла и обобществленные электроны не локализируются у своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя «электронный газ». Благодаря этому металлы обладают высокой электро- и теплопроводностью, а не направленный характер связи обуславливает их высокую пластичность.

**Молекулярная связь** существует между отдельными молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия за счет электростатического притяжения имеющих в них зарядов противоположных знаков (силы *Ван-дер-Ваальса*). Эти связи удерживают вместе молекулы в твердом водороде  $H_2$ , азоте  $N_2$ , углекислом газе  $CO_2$ , во многих органических соединениях – полиэтилене, политетрафторэтилене и т.д. Ввиду слабости молекулярных связей ( $10^4$  Дж/моль) эти вещества легко разрушаются при тепловом движении молекул и имеют низкие температуры плавления.

Особым видом молекулярной связи является *водородная связь*, осуществляемая через ион водорода (протон), расположенный между двумя ионами ( $O^-, F^-, Cl^-$ ) соседних молекул. Водородная связь наблюдается в воде  $H_2O$  и некоторых органических соединениях, а также в кристаллах типа  $KH_2PO_4$ .

Водородная связь возникает в том случае, когда атом, водорода связан с очень электроотрицательным атомом, например атомом кислорода, фтора, азота, хлора и т. п. Такой атом притягивает электроны связи и приобретает отрицательный заряд; атом водорода, от которого электрон связи оттянут, приобретает положительный заряд. Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением этих зарядов.

Типичным примером может служить водородная связь, возникающая между молекулами воды (рис. 1.10). Связь  $O-H$ , устанавливаемая между атомом кислорода одной молекулы воды и атомом водорода другой молекулы, ведет себя как маленький диполь с зарядом  $-\delta$  на кислороде и  $+\delta$  на водороде. Притяжение между этими зарядами и приводит к возникновению водородной связи, показанной на рис. 1.10 точками.

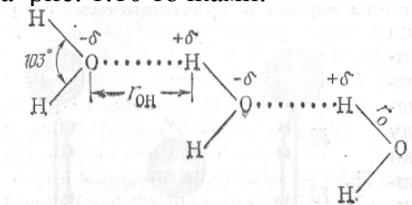


Рис. 1.10. Водородная связь между молекулами воды

Притяжению способствуют малые размеры атома водорода, позволяющие ему сблизиться с электроотрицательным атомом.

Тем не менее это расстояние,  $r_{\text{он}} = 2,76 \text{ \AA}$ , значительно больше длины  $r_0$  ковалентной связи Н – О в самой молекуле воды, равной  $0,96 \text{ \AA}$ , что вполне естественно, так как энергия ковалентной связи примерно на порядок выше энергии водородной связи. Для воды она составляет  $(21—25) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ .

Водородная связь хотя, и является относительно слабой связью, тем не менее играет исключительно важную роль в природе.

В заключение следует подчеркнуть, что в реальных твердых телах каждая из рассмотренных связей в чистом виде почти никогда не встречается. Практически всегда имеет место наложение двух и более типов связи. Одна из них имеет, как правило, преобладающее значение, определяя структуру и свойство тела.

## 1.2. Основные свойства материалов, определяемые особенностями химических связей

*Ковалентные кристаллы.* Электропроводность ковалентных кристаллов изменяется в широких пределах. Первые являются хорошими изоляторами (алмаз); вторые – хорошими полупроводниками (кремний, германий); третьи обладают очень высокой проводимостью, близкой к металлам (серое олово). Электропроводность ковалентных кристаллов обусловлена электронными процессами. Никакого переноса вещества, как в ионных кристаллах, в хороших ковалентных кристаллах не наблюдается.

По своим оптическим свойствам ковалентные кристаллы очень близки к ионным кристаллам. Поскольку их электрические свойства существенно отличаются от свойств металлов, расположение заполненных и незаполненных уровней, по-видимому, таково, что низкочастотные фононы не способны возбудить переход электронов на соответствующие незанятые уровни. Следовательно, такие кристаллы должны быть прозрачны для излучения в области длинных волн. Например, чистые алмазы прозрачны для той области спектра, которая начинается за коротким ультрафиолетом. Германий и кремний прозрачны для излучений, более длинноволновых, чем инфракрасное. Для ковалентных кристаллов характерно примесное поглощение (примером служат окрашенные алмазы).

Ковалентные связи относятся к числу сильных связей, поэтому ковалентные кристаллы имеют большую энергию связи

(типичные значения -  $3...5 \text{ эВ}$  на 1 атом). Многочисленные экспериментальные данные, прямые электронографические и нейтронографические измерения свидетельствуют о том, что при ковалентной связи расстояния между двумя одинаковыми атомами почти всегда отличаются друг от друга незначительно. Так, расстояния в ординарных связях С—С в алмазе и насыщенных углеводородах равны  $1,54 \text{ \AA}$  с очень небольшим отклонением. Кроме того, расстояния в ковалентных связях часто аддитивно связаны друг с другом: расстояние  $A—B$  равно полусумме расстояний  $A—A$  и  $B—B$ . В связи с этим элементам ковалентные радиусы приписывают так, чтобы сумма двух радиусов равнялась равновесному межъядерному расстоянию между соответствующими двумя атомами, соединенными ординарной ковалентной связью.

*Ионные кристаллы.* Электропроводность ионных кристаллов значительно ниже, чем у металлов, и при комнатных температурах различие составляет, по крайней мере, 20 порядков. Кроме того, проводимость ионных кристаллов при повышении температуры возрастает, что указывает на то, что носители тока в них иные, нежели в металлах.

Электроны в заполненных оболочках обоих типов ионов так сильно связаны, что не могут заметно перемещаться под действием внешнего поля, поэтому перемещение заряда в ионных кристаллах происходит за счет перемещения самих ионов, что, естественно, сопровождается переносом массы.

Некоторые ионные кристаллы имеют довольно узкую энергетическую щель (около  $2...3 \text{ эВ}$ ), и в таких веществах при высоких температурах в результате термического возбуждения электроны переходят на незанятые уровни. Такие кристаллы относятся к классу полупроводников, например  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ионные кристаллы прозрачны для электромагнитного излучения почти всех частот вплоть до некоторой пороговой частоты, называемой основной, или граничной, частотой поглощения. Для излучения более высоких частот они непрозрачны, так как энергия фотонов становится достаточно большой, чтобы возбудить электроны и перебросить их через запрещенную зону.

Есть тенденция представлять межионное расстояние  $r_0$  как сумму радиусов катиона и аниона. Строгое решение задачи о радиусе иона если не невозможно, то очень затруднительно, даже если речь идет об определении границы иона в кристалле.

*Металлы.* В металле свободные электроны определяют не только электрические и другие свойства, но и кристаллическую структуру. Наличие свободных электронов обуславливает ненаправленный и ненасыщенный характер металлической связи. Большинство металлов кристаллизуется в структурах, отвечающих плотнейшей шаровой упаковке атомов с максимальными координационными числами, равными 12 (гранцентрированная кубическая (ГЦК) решетка и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетка). Ряд металлов также кристаллизуется в виде простых ОЦК структур с координационным числом 8. Один и тот же элемент в зависимости от внешних условий может кристаллизоваться в виде различных структур (явление полиморфизма) и практически многие металлы обладают этим свойством.

В зависимости от кристаллической структуры один и тот же элемент может быть либо металлом, либо полупроводником, либо диэлектриком. Так, белое олово – металл, а серое олово – полупроводник; углерод в модификации алмаза – чистый диэлектрик, углерод в виде графита проявляет металлические свойства, а в виде фуллерена – вообще ни на что не похожие свойства. Некоторые черты ковалентной и молекулярной связи можно обнаружить и в металлах, особенно в благородных (Au, Ag, Pt и др.), в атомах которых d-оболочки не очень сильно связаны с ядром, поэтому при взаимодействии они испытывают существенные искажения.

Электропроводность металлов обусловлена валентными электронами атомов. Эти электроны обладают подвижностью в твердом теле, которая связана с перекрыванием атомных волновых функций, и электроны могут свободно перемещаться в идеальной решетке металлического кристалла, не испытывая столкновений с ионами в узлах. В электрическом поле они ускоряются, переходя на более высокие энергетические уровни и поглощая при этом лишь небольшое количество энергии. Возрастание их скорости в электрическом поле приводит к результирующему переносу заряда и возникновению электрического тока. Высокая проводимость металлов тесно связана со структурой валентной зоны – незанятые уровни непосредственно примыкают к занятым.

Оптические свойства металлов отличны от свойств диэлектриков и ионных кристаллов. Металлы непрозрачны для электромагнитных волн от самых низких частот вплоть до середины ультрафиолетовой области спектра, для больших частот металлы

становятся прозрачными. Металлы хорошо отражают излучение. Эти два свойства – непрозрачность и высокая отражательная способность – обусловлены характерной для металлов зонной структурой.

С точки зрения механических свойств металлы характеризуются, с одной стороны, высокой упругостью и прочностью, с другой – пластичностью. Это является следствием природы металлов, обусловленной наличием свободных электронов и приводящей к ненаправленности металлических связей, а в связи с этим – к сравнительной легкости диффузии ионов, смещению дефектов (в первую очередь, дислокаций) без разрушения решетки, образованной ионами. Мерой прочности также может служить теплота сублимации.

Механические свойства металлов зависят как от внутренних (химический состав, микроструктура), так и от внешних (температура, скорость приложения силы, вид напряженного состояния) факторов. Следует отличать механические свойства отдельных металлических монокристаллов от свойств технических металлов со сложной поликристаллической структурой. Металлическим кристаллам свойственна анизотропия ряда механических свойств, степень которой неодинакова для разных металлов и зависит от типа кристаллической решетки. Для деформации кристалла характерна зависимость от кристаллографической ориентации.

Монокристалл металла в зависимости от температуры, скорости нагружения и ориентации может быть разрушен хрупко, т.е. без заметной пластической деформации. Теоретическая прочность металлических монокристаллов, рассчитанная в соответствии с силами межатомной связи, в 100-1000 раз больше их практической прочности. Это расхождение пытаются объяснить микродефектностью и неодновременностью акта разрушения кристалла.

Однако термодинамические свойства, высокая энергетическая и механическая прочность металлов свидетельствуют о непонятном механизме связи – значительном взаимодействии электронов с атомными остатками при наличии свободы передвижения в электрическом поле. Также очень сильно расходятся теоретически и экспериментально полученные значения электронной теплоемкости. Достоверно не известно, каким образом электронный газ цементирует ионные остовы в кристаллическую структуру.

*Молекулярные кристаллы.* Чем выше атомный номер, тем больше энергия сцепления и выше температура плавления молекулярных кристаллов. С ростом  $Z$  число электронов в одном атоме увеличивается и электронная оболочка становится более рыхлой и легче деформируется, поэтому дипольные моменты возрастают.

Молекулярные связи встречаются не только у благородных газов в твердом состоянии. Твердые вещества из насыщенных молекул -  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$  (сахар) – образуются за счет ван-дер-ваальсовых сил, так как они представляют собой полностью насыщенные комплексы с электронными оболочками, аналогичными заполненным оболочкам, или представляют собой естественные диполи.

Молекулярные связи и ван-дер-ваальсовы силы могут объяснить несоответствия других теорий (ковалентной, ионной и металлической связи) с экспериментом, поэтому принято считать, что в кристаллах с другими типами связи (ионной, ковалентной и металлической) ван-дер-ваальсовы силы также имеют место быть и на их долю приходится от единиц процентов до 20 % составляющей от полной энергии связи.

По электрическим свойствам это изоляторы, прозрачные для электромагнитного излучения вплоть до глубокого ультрафиолета;

Особое место занимает твердый гелий – это бесцветная прозрачная масса со структурой, соответствующей плотной гексагональной упаковке. Кристаллический  $\text{He}^3$  при данной температуре может находиться в двух модификациях: кубической и плотной гексагональной. Тройная точка равновесия этих двух фаз и жидкого гелия соответствует  $T = 3,15 \text{ K}$ ;  $p = 141 \text{ атм}$ .

Молекулярную решетку имеют и впервые полученные в 1985 г. новые углеродные соединения – фуллериты, имеющие кристаллическую структуру, полые молекулы которых (фуллерены) имеют сферическую форму и содержат от 60 до 240 и более атомов углерода. Межатомные расстояния в молекуле такие же маленькие, как в графитовой ячейке, поэтому молекула обладает твердостью большей, чем алмаз (разд.1.3.5).

### 1.3. Особенности структуры твердых тел.

Большинство материалов микроэлектроники представляет собой твердые тела, которые по структуре различаются на *монокристаллические, поликристаллические, аморфные и смешанные*.

*Монокристаллы* – это однородные анизотропные тела, которые характеризуются правильным порядком в расположении атомов во всем объеме и состоят из периодически повторяющихся одинаковых кристаллических ячеек.

В монокристаллах упорядоченное расположение атомов (ионов) в узлах кристаллической решетки сохраняется по всему объему, что характеризуется понятием дальнего порядка. В жидкостях в 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).

Для определения атомной структуры твердых тел используют дифракционные методы. Классификация этих методов дается по виду используемого излучения. Различают методы рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Все эти методы основаны на общих принципах дифракции волн или частиц при прохождении через кристаллическое вещество, являющееся для них своеобразной объемной дифракционной решеткой.

Дифракционную картину, получаемую при рассеивании излучения от кристалла, в случае рентгенографии и электронографии фиксируют на фотопленке или фотопластине, а в случае нейтронографии – счетчиком Гейгера.

По дифракционной картине сразу можно качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина представляет собой набор точечных рефлексов, получающихся при рассеянии излучения от определенных систем кристаллографических плоскостей то твердое тело находится в монокристаллическом состоянии (рис. 1.11);

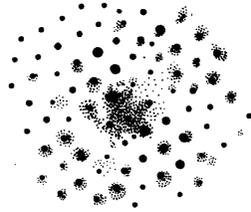


Рис. 1.11. Дифракционная картина от монокристалла

*Поликристаллические* материалы состоят из большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен (кристаллитов), хаотически ориентированных в различных направлениях. Дифракционная картина поликристаллов представляет собой набор концентрических колец (при съеме на плоскую фотопластинку (рис. 1.12)).

К поликристаллическим материалам относятся прежде всего металлы, многие керамические материалы. Поликристаллические тела обычно изотропны. Однако, если в ориентации кристаллитов создать упорядоченность (например, механической обработкой металла, поляризацией керамики), то материал становится анизотропным. Такие тела с искусственно созданной анизотропией называют *текстурами*.

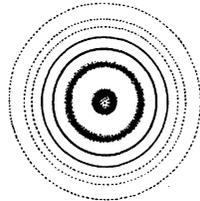


Рис. 1.12. Дифракционная картина от поликристалла

*Аморфные* материалы характеризуются отсутствием строго упорядоченного расположения атомов. Аморфные тела – это затвердевшие жидкости, структура которых формируется при понижении температуры при сравнительно быстром повышении вязкости, затрудняющем перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов. К аморфным материалам относятся, например, стекла и смолы. Для аморфного состояния на дифракционной картине наблюдается одно, максимум два диффузных гало (рис. 1.13).

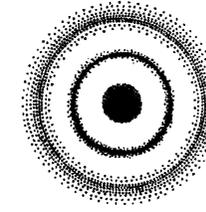


Рис. 1.13. Дифракционная картина от аморфного твердого тела

*Смешанные (аморфно-кристаллические)* материалы – частично закристаллизованные аморфные. Частично кристаллическую структуру имеют многие полимеры. Стекло определенных составов при выдержке при повышенных температурах начинает кристаллизоваться; благодаря образующимся мелким кристаллитам оно теряет прозрачность, превращаясь в аморфно-кристаллический материал – *ситалл*. На дифракционной картине аморфно-кристаллического тела на фоне аморфного гало присутствуют не ярко выраженные рефлексы. Следует отметить, что самый несовершенный кристалл имеет более упорядоченную структуру по сравнению с аморфно-кристаллическим полимером с самой высокой степенью кристаллическости.

### 1.3.1. Кристаллические тела

**Кристаллическая решетка.** При сближении частиц на расстоянии, близкие к нескольким атомным диаметрам, начинает проявляться их взаимодействие между собой (рис. 1.8). На расстоянии  $r = r_0$  силы отталкивания уравновешивают силы притяжения и результирующая сила взаимодействия обращается в нуль (кривая 3), а энергия взаимодействия достигает минимального значения  $U_c$ . Поэтому состояние частиц, сближенных на расстояние  $r_0$ , является состоянием устойчивого равновесия, вследствие чего частицы, предоставленные самим себе, должны выстраиваться в строгом порядке на расстоянии  $r_0$  друг от друга, образуя тело с правильной внутренней структурой — *кристалл*. Такая структура будет сохраняться до тех пор, пока энергия связи остается выше по абсолютному значению энергии теплового движения частиц. Частицы кристалла не могут свободно покидать свои положения равновесия, так как при удалении от этих поло-

жений энергия частиц увеличивается и появляются силы, стремящиеся вернуть их в положения равновесия. Частицы как бы закреплены в положениях равновесия. Единственной доступной формой движения для них является беспорядочное колебание около положений равновесия.

Для описания правильной внутренней структуры кристаллов удобно пользоваться понятием кристаллической решетки. Различают трансляционные *решетки Бравэ* и решетки с *базисом*.

С геометрической точки зрения, правильное периодически повторяющееся размещение частиц в кристалле можно описать с помощью операции *параллельного перемещения*, или *трансляции*. На рис. 1.14, *а* показана решетка, полученная трансляцией частицы вдоль трех осей: *OX* на отрезки  $a, 2a, 3a, \dots, ma$ ; *OY* на отрезки  $b, 2b, 3b, \dots, nb, \dots$ ; *OZ* на отрезки  $c, 2c, 3c, \dots, pc, \dots$  ( $m, n, p$  – целые числа). Положение любой частицы в такой решетке определяется вектором

$$r = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}. \quad (1.4)$$

Векторы,  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  называются *наименьшими векторами трансляции*, а численные их величины – *периодами трансляции*.

Решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла по трем направлениям, называется *трансляционной решеткой*, или *решеткой Бравэ*. Наименьший параллелепипед, построенный на векторах  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ , называют *элементарной ячейкой* кристалла (рис. 1.14,б). Все элементарные ячейки, составляющие решетку, имеют одинаковую форму и объем. Во всех вершинах ячеек располагаются одинаковые атомы или группы атомов. Поэтому все вершины ячеек эквивалентны друг другу. Их называют *узлами решетки*.

Для характеристики элементарной ячейки необходимо задать в общем случае *шесть величин*: три ребра ячейки ( $a, b, c$ ) и три угла между ними ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Эти величины называются *параметрами* элементарной ячейки. Часто за единицу измерения длины в решетках принимается не метр, а отрезки  $a, b, c$ . Их называют *осевыми единицами*.

Элементарные ячейки, содержащие частицы только в вершинах, называют *простыми*, или *примитивными*. На каждую такую ячейку приходится одна частица.

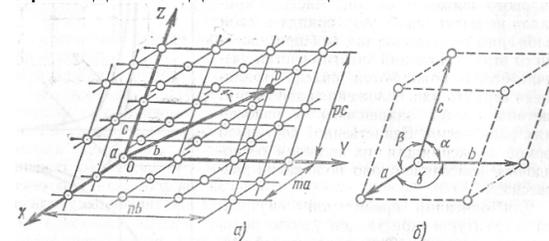


Рис. 1.14. Решетка, полученная трансляцией частицы вдоль трех осей (*а*); элементарная ячейка кристалла (*б*)

По виду симметрии все кристаллы можно разделить на 32 класса, составляющих 7 кристаллографических систем (сингоний). Системы отличаются друг от друга формой элементарной ячейки: соотношениями между длинами ребер  $a, b, c$  и углами  $\alpha, \beta, \gamma$  между гранями (рис. 1.15).

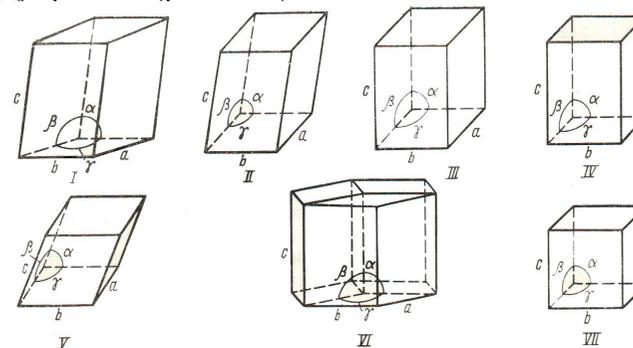


Рис. 1.15. Системы кристаллов: I – триклинная ( $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ); II – моноклинная ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ ); III – ромбическая ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ); IV – тетрагональная ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ); V – тригональная ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ); VI – гексагональная ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ); VII – кубическая ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

В ряде случаев для полного выражения симметрии кристаллической решетки элементарные ячейки строят таким образом,

что они содержат атомы не только в вершинах, но и в других точках. На рис. 1.16 представлена схема расположения частиц в элементарных ячейках кубической и гексагональной систем. Такие ячейки называют сложными эти ячейки приводятся к простым ячейкам, поэтому решетки с такими ячейками являются решетками Бравэ.

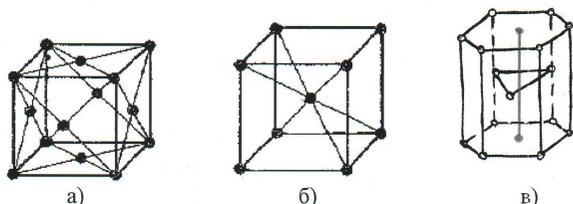


Рис. 1.16. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток: а – гранецентрированная кубическая (ГЦК); б – объемноцентрированная (ОЦК); в – гексагональная плотноупакованная (ГПУ)

Не всякую решетку можно получить трансляцией одного узла. В качестве примера на рис. 1.17 показана двухмерная решетка с базисом общего типа. Легко видеть, что элементарная ячейка этой решетки никаким способом не может быть выбрана одноузельной. Такую решетку можно представить в виде двух вставленных одна в другую решеток Бравэ 1, 2, каждая из которых определяется трансляционными векторами  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ . Смещение решеток друг относительно друга описывается дополнительным вектором  $\vec{A}$ , называемым *базисным*. Число таких векторов может быть каким угодно.

Решетку общего типа называют *решеткой с базисом*. Ее можно построить с помощью тех же трансляций, что и каждую из составляющих решеток Бравэ, только при этом надо транслировать не один узел, а несколько узлов – *базис*, задаваемый совокупностью базисных векторов. Так, двухмерную решетку, показанную на рис. 1.17, можно получить трансляцией базиса, состоящего из двух узлов:  $O$  и  $O'$ . В качестве примера трехмерной решетки с базисом на рис. 1.16, а показана решетка алмаза. Ее можно образовать двумя вставленными одна в другую ГЦК-решетками, смещенными по пространственной диагонали на  $\frac{1}{4}$  диагонали. На рис. 1.6, б приведена элементарная ячейка решетки алмаза, выделенная на рис. 1.6, а пунктиром.



Рис. 1.17. Двухмерная решетка с базисом общего типа

Для дополнительной характеристики кристаллических решеток используют координационное число и коэффициент компактности. Координационное число  $K$  – это число атомов, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от данного атома. Чем выше координационное число, тем больше плотность упаковки. В простой кубической решетке число ближайших соседей равно 6 ( $K_6$ ), для объемноцентрированной кубической решетки – 8 ( $K_8$ ), для ГЦК – 12 ( $K_{12}$ ). Коэффициент компактности определяет отношение объема всех элементарных частиц, приходящихся на одну элементарную ячейку, ко всему объему элементарной ячейки. Для простой кубической решетки коэффициент компактности равен 0,52; для ОЦК – 0,68 и ГЦК – 0,74.

Положение и ориентация кристаллических решеток определяются индексами узлов, направлений и плоскостей – *индексами Миллера*. Положение узлов элементарной ячейки определяется системой трех координат  $x, y, z$ . Эти координаты можно выразить так:  $x = ma, y = nb, z = pc$ , где  $m, n, p$  – целые числа. Если за единицу измерения длин принять постоянные решетки  $a, b, c$ , то координатами узла будут числа  $m, n, p$ , которые называют индексами узла и записывают  $[[m, n, p]]$ . Для определения направлений в кристалле выбирается прямая, проходящая через начало координат и первый узел данного направления. Ее направление однозначно определяется индексами этого узла и обозначается числами, заключенными в квадратные скобки  $[m, n, p]$ . Индексы направлений осей кубической решетки  $x$  –  $[100]$ ,  $y$  –  $[010]$ ,  $z$  –  $[001]$ , индексы пространственной диагонали  $[111]$ . Индексы направлений всегда выражают целыми числами, а отрицательное значение индекса обозначается значком минус над индексом. Положение

плоскости в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Индексы плоскости находят следующим образом:

1. Находят точки  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , в которых данная плоскость пересекает основные координатные оси, и записывают их координаты в единицах постоянных решетки  $A = ma$ ,  $B = nb$ ,  $C = pc$ , где  $m$ ,  $n$ ,  $p$  – целые числа (координаты узла) (рис. 1.18).

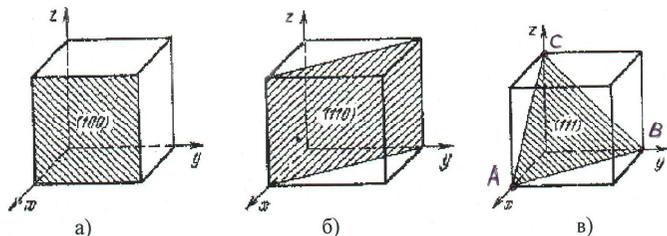


Рис. 1.18. Индексы основных плоскостей в кубической решетке: а – плоскость (100); б – плоскость (110); в – плоскость (111)

2. Записывают величины, обратные этим индексам  $1/m$ ,  $1/n$ ,  $1/p$ , и приводят к общему знаменателю  $d$ , кратному каждому из чисел  $m$ ,  $n$ ,  $p$ . В этом случае индексами плоскости являются числа  $h = d/m$ ,  $k = d/n$ ,  $l = d/p$ , которые заключаются в круглые скобки  $(hkl)$ . Например, для плоскости, которая пересекает оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  в точках с координатами 4, 1 и 2, находим  $d = 4$  и, следовательно, индексы Миллера для этой плоскости (142). Если плоскость пересекает координатную ось в бесконечности, то соответствующий индекс Миллера равен нулю. Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений, то над соответствующим индексом ставится знак минус. На рис. 1.18 представлены обозначения основных плоскостей в кубической решетке.

В соответствии с типом химической связи различают пять основных типов кристаллических решеток: *ионные*, или *координационные*, решетки, у которых основным видом связи является ионная; *поляризованные*, или *молекулярные*, решетки, у которых связь осуществляется в основном силами Ван-дер-Ваальса; *атомные* решетки с резко выраженной ковалентной связью; *металлические* решетки с характерной металлической связью и решетки с *водородной связью*.

**Металлы.** Структуру металлов и металлических фаз можно описать с помощью плотнейшей упаковки. Так как в узлах металлических решеток находятся не атомы, а ионы, обладающие сферической симметрией, то имеются основания ожидать, что металлы будут кристаллизоваться в плотно упакованные решетки. Действительно, для металлов характерны следующие три типа кристаллических решеток: *кубическая гранецентрированная* с координационным числом 12 (ГЦК рис. 1.16 (а)), *гексагональная плотноупакованная* с координационным числом 12 и *кубическая объемноцентрированная* с координационным числом 8 (ОЦК рис. 1.16(б)). Это наиболее рыхлая для металлов решетка.

Металлы Ag, Al, Au, Ca, Cu,  $\gamma$ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt и др. кристаллизуются в ГЦК – решетку. Ряд металлов (Cr,  $\alpha$ -Fe, K, Li, Mo, Na, Ta, V, W) имеет ОЦК – решетку.

Элементы II В группы периодической системы Zn, Cd и Hg являются металлами и должны иметь типичную металлическую решетку с высоким координационным числом. В действительности Zn и Cd кристаллизуются в особую модификацию ГПУ, в которой, каждый атом имеет не 12, а 6 ближайших соседей, что соответствует кристаллизации по правилу 8-N, где N-номер группы, к которой принадлежит элемент.

Для ртути правило 8 – N соблюдается еще более полно: она имеет простую ромбоэдрическую структуру, в которой каждый атом окружен 6 ближайшими соседями. Бор, принадлежащий к группе III В, имеет решетку, которую можно описать как деформированную решетку с 5 ближайшими соседями, что также соответствует правилу 8 – N, и т. д.

**Ионные кристаллы.** Ионная связь является одной из основных в неорганических соединениях, в частности в многочисленных ионных кристаллах, типичным представителем которых является кристалл каменной соли NaCl (рис. 1.7,а). В таких кристаллах невозможно выделить отдельные молекулы. Кристалл следует рассматривать как плотнейшую упаковку из положительных и отрицательных ионов, чередующихся так, чтобы создать максимальное электростатическое притяжение между ближайшими соседями. При наиболее благоприятном соотношении размеров положительных ( $M^+$ ) и отрицательных ( $X^-$ ) ионов, имеющем место в кристалле NaCl, ионы касаются друг друга (рис. 1.19, а) и достигается предельно высокая степень упаковки, при кото-

рой каждый ион окружен 6 ближайшими соседями противоположного знака. При менее благоприятном соотношении размеров  $M^+$  и  $X^-$  (рис. 1.19, б, в) возникают кристаллические структуры с другими координационными числами – 4 или 8.

Еще более сложные решетки имеют ионные соединения типа  $MX_2$ , такие, например, как  $CaCl_2$ ,  $Na_2O$  и т. п. Но принцип их построения остается прежним: ионы упаковываются таким образом, чтобы отрицательные были окружены положительными, и наоборот, в соответствии с формулой соединения и соотношением их размеров.

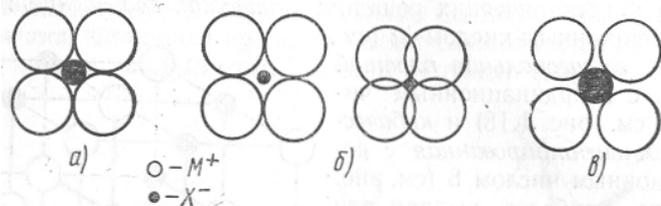


Рис. 1.19. Плоские схемы ионных кристаллов с различной степенью упаковки

**Полупроводниковые кристаллы.** Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс самых разнообразных веществ – как элементов, так и химических соединений. Полупроводниковыми свойствами могут обладать как неорганические, так и органические вещества, кристаллические и аморфные, твердые и жидкие, немагнитные и магнитные.

Основу современной радиоэлектроники составляют неорганические кристаллические элементарные полупроводники. К ним относятся кремний и углерод из коротких периодов, германий и олово из группы IV В и все элементы групп VB, VIB, VIIВ. Элементы этого класса кристаллизуются по правилу  $8 - N$ : каждый атом решетки окружен  $8 - N$  ближайшими соседями, где  $N$  – номер группы, к которой принадлежит элемент. Так, алмаз, кремний, германий и серое олово являются элементами IV группы периодической таблицы элементов. Поэтому координационное число их решетки должно быть равно  $8-4=4$ . Действительно, все они имеют тетраэдрическую решетку, в которой каждый атом окружен 4 ближайшими соседями, как показано на рис. 1.20, а. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут принадлежат к V группе периодической системы. Для них координационное число равно  $8-5 = 3$ .

Каждый атом имеет в плоскости 3 ближайших соседа, как показано на рис. 1.20, б. Решетка имеет слоистый характер. Атомные слои связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса.

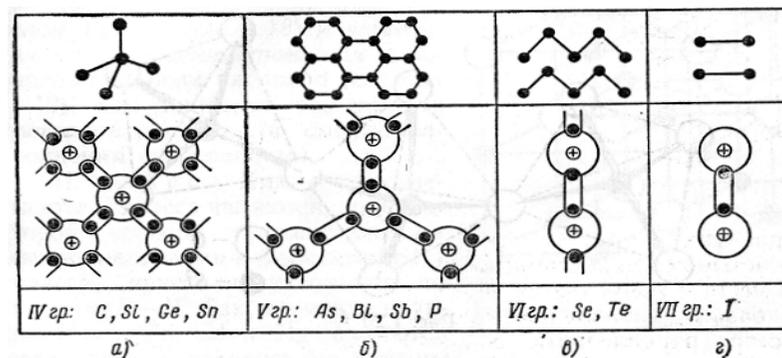


Рис. 1.20. Плоские схемы кристаллических решеток элементарных полупроводников

Селен и теллур, принадлежащие к VI группе, имеют координационное число 2. Атомы их расположены в длинные спиральные цепочки так, что каждый имеет двух ближайших соседей (рис. 1.20, в). Цепочки связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Наконец, иод принадлежит к VII группе (рис. 1.20, г). Он имеет координационное число 1. В решетке атомы иода располагаются парами, которые связываются между собой силами Ван-дер-Ваальса. Этим объясняется высокая летучесть иода.

Такой характер структур химических элементов, кристаллизующихся по правилу  $8 - N$ , вполне понятен. Атомы элементов IV группы имеют на внешней оболочке 4 электрона. Для формирования устойчивой 8-электронной конфигурации им недостает еще 4 электронов. Этот недостаток они пополняют путем обмена электронами с 4 ближайшими соседями, как показано на рис. 1.20, а, устанавливая с ними прочную ковалентную связь. Поэтому каждый атом в кристаллической решетке этих элементов имеет 4 ближайших соседа. Подобным же образом происходит дополнение до 8 электронов оболочек атомов V, VI, VII группы периодической таблицы Менделеева.

Весьма обширна группа полупроводниковых неорганических соединений, которые могут состоять из двух, трех и больше-

го числа элементов, например, InSb, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, ZnSiAs<sub>2</sub>, CuGe<sub>2</sub>P<sub>3</sub>. Кристаллическая структура многих соединений подобна структуре алмаза. Такие полупроводниковые соединения называются *алмазоподобными полупроводниками*. Среди них наибольший научный и технический интерес представляют бинарные соединения типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, которые в последнее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники. Соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> образуются в результате взаимодействия элементов III-б подгруппы Периодической таблицы (бора, алюминия, галлия, индия) с элементами V-б подгруппы (азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой). Соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> принято классифицировать по металлоидному элементу. Соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. К соединениям A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> относят халькогениды цинка, кадмия и ртути. Среди них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды, в эту группу не входят окислы указанных металлов. Большинство алмазоподобных полупроводников с родственными связями образует между собой изовалентные твердые растворы.

Единственным бинарным соединением типа A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup>, обладающим полупроводниковыми свойствами и получившим широкое применение, является карбид кремния SiC. Карбид кремния относится к алмазоподобным полупроводникам и является электронным аналогом простых полупроводников – элементов IV<sup>B</sup> подгруппы периодической системы ( $\alpha$ -модификации олова (серого олова), кремния, германия, алмаза). Следствием сильных ковалентных связей между атомами кремния и углерода является очень высокая химическая и температурная стабильность SiC, а также высокая твердость.

Все соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> за исключением нитридов кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа (*сфалерит*). Для нитридов характерна структура гексагонального типа (*вюрцит*). Элементарные ячейки этих структурных типов показаны на рис. 1.21.

Для обеих решеток характерно то, что каждый атом элемента III группы находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов элемента V группы и наоборот. Следует отметить, что структура сфалерита в отличие от структуры алмаза не имеют центра симметрии.

Для соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> характерен особый тип химической связи, называемый *донорно-акцепторной*. Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов A<sup>III</sup> и B<sup>V</sup>, а четвертая связь осуществляется неподеленной парой валентных электронов атомов B<sup>V</sup>.

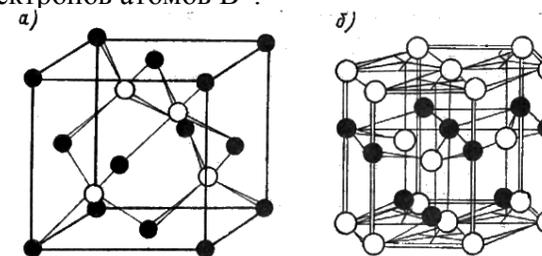


Рис.1.21. Кристаллические структуры типа сфалерита (а) и вюрцита (б).

Соединения A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> при кристаллизации образуют два основных типа структур: кубическую, изоморфную сфалериту, гексагональную, изоморфную вюрциту (рис.1.21). Кристаллы кубической структуры изотропны. Химическая связь элементов в соединениях - смешанная, ионно-ковалентная. По сравнению с полупроводниками A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в халькогенидах сильнее выражена ионная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательности элементов. При переходе в периодической системе от серы к теллуру доля ионной связи уменьшается.

Двойные сплавы соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (ZnS-CdS, ZnS-ZnSe) образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые имеют структуру сфалерита (рис.1.21а).

Полупроводниковые соединения группы A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> включают в себя халькогениды элементов IV группы периодической системы. Халькогениды свинца, теллурид олова SnTe и высокотемпературная модификация теллурида германия  $\beta$ -GeTe кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl. Сульфиды и селениды германия и олова кристаллизуются в орторомбической решетке типа SnS. Такую же кристаллическую решетку имеет и теллурид германия модификации  $\gamma$ -GeTe. Орторомбическую решетку можно рассматривать как деформированную решетку типа NaCl, где каждый атом имеет окружение в виде сильно искаженного октаэдра.

Среди твердых растворов соединений  $A^{IV}B^{VI}$  наибольший практический и научный интерес представляют соединения систем PbTe-SnTe, PbSe-SnSe и PbS-SnS. Теллурид олова имеет такую же кристаллическую структуру как и теллурид свинца, поэтому система PbTe-SnTe характеризуется неограниченной растворимостью компонентов друг в друге как в жидком так и в твердом состоянии без образования химических соединений. При охлаждении расплава PbTe-SnTe кристаллизуются твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , причем образуется непрерывный ряд твердых растворов. Кристаллическая структура твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , образованных бинарными соединениями с решеткой типа NaCl, представляет собой также гранцентрированную кубическую решетку.

Кристаллические полупроводники бывают монокристаллическими и поликристаллическими, монокристаллические полупроводники обладают лучшими свойствами и шире используются.

**Кристаллы с водородной связью.** Типичным представителем таких кристаллов является лед. На рис. 1.22, а показана плоская схема расположения молекул воды в кристалле льда: каждая молекула окружена четырьмя ближайшими соседями, отстоящими от нее на расстоянии  $r_{OH} = 2,76 \text{ \AA}$ , с которыми она образует водородную связь. В пространстве эти молекулы располагаются в вершинах правильного тетраэдра (рис. 1.22, б), сочетание которых и дает кристаллическую структуру льда (рис. 1.22, в). Структура весьма ажурная, что обуславливает аномально низкую плотность льда.

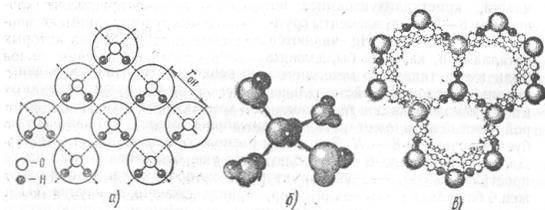


Рис. 1.22. Плоская модель молекул воды в кристалле льда (а); кристаллическая ячейка льда (б); кристаллическая структура льда (в)

В заключение следует отметить, что водородная связь играет исключительную роль в биологически важных соединениях: молекулы протеинов сохраняют свою спиральную форму только из-за водородных связей; те же связи удерживают вместе двойные спирали в ДНК

**Явление полиморфизма.** Некоторые твердые тела обладают не одной, а двумя и более кристаллическими структурами, устойчивыми при различных температурах и давлениях. Такие структуры называют *полиморфными формами*, или *модификациями* вещества, а переход от одной модификации к другой – *полиморфным превращением*.

Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами: модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, обозначают буквой  $\alpha$ ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают соответственно буквами  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т. д.

Полиморфизм наблюдается у многих химических элементов – углерода, олова, железа, никеля, кобальта, вольфрама, титана, бора, бериллия и т. д., а также у многих химических соединений и силикатов.

Рассмотрим интересный и практически важный случай полиморфизма углерода – существование его в виде алмаза и графита. В решетке алмаза каждый атом окружен 4 ближайшими соседями, расположенными в вершинах тетраэдра (см. рис. 1.6), с которыми он связан прочными ковалентными силами; длина связи равна  $1,544 \text{ \AA}$ , энергия отдельной связи составляет примерно  $3,5 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ .

Решетка графита построена по типу решетки химических элементов группы VB таблицы Менделеева: атомы углерода образуют двумерные слои, располагаясь в них так, что каждый из них окружен 3 ближайшими соседями, с которыми он связан ковалентными силами (рис. 1.23); длина связи  $r_{01} = 1,42 \text{ \AA}$ , т. е. меньше, чем у алмаза, поэтому ее прочность выше, чем у алмаза. Расстояния между слоями намного больше длины связи C—C и составляют  $r_{02} = 3,6 \text{ \AA}$ . На столь большом расстоянии могут проявляться лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса, которые и связывают слои друг с другом. Энергия этой связи составляет  $\sim(4-8) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ .

Столь резкое различие в характере сил связи в структуре алмаза и графита должно приводить к резкому различию их свойств: алмаз очень тверд и прочен и является идеальным абразивным материалом; графит легко скользит по плоскостям, которые связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

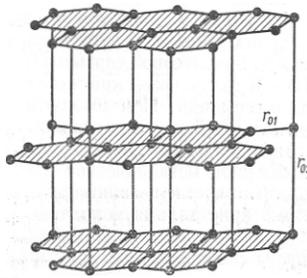


Рис. 1.23. Кристаллическая решетка графита

Тем не менее при температурах порядка 2000°C и давлении 100000 атм графит можно перевести в алмаз.

### 1.3.2. Дефекты кристаллической решетки.

Внутреннее строение реальных кристаллов существенно отличается от строения идеальных кристаллов. При кристаллизации возникают нарушения упорядоченного расположения атомов, которые получили название *дефектов*. Дефекты в кристалле подразделяются на *линейные*, *поверхностные* и *объемные*.

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 излучений, такие дефекты называются *радиационными*.

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

К *атомным* точечным дефектам относятся вакансии, междоузельные атомы и атомы примеси.

**Точечные дефекты.** Если атом кристалла обладает достаточно высокой энергией, он может преодолеть потенциальный барьер, созданный соседними атомами, покинуть узел кристаллической ячейки и перейти в новую ячейку – в междоузлие (рис.1.24,а). Этот процесс

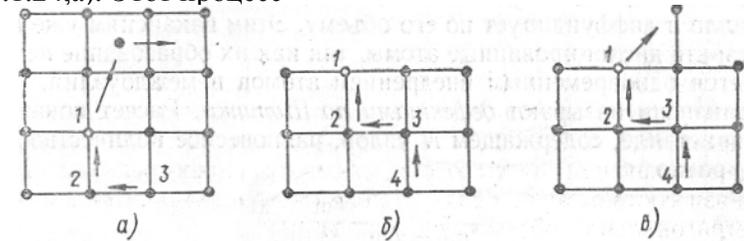


Рис. 1.24. Образование точечных дефектов по Френкелю (а) и по Шоттки (б,в)

сопровождается возникновением *вакантного узла (вакансии)* и *атома в междоузлии (дислоцированного атома)* . Такого рода дефекты решетки называются *дефектами по Френкелю*.

Расчет показывает, что равновесное количество внедрившихся атомов  $n_{\phi}$  при данной температуре определяется следующим соотношением:

$$n_{\phi} = ANe^{-E_{\phi}/kT} \quad (1.5)$$

где  $E_{\phi}$  – энергия активации внедрения, по порядку величины равная единицам электронвольт;  $N$  – число узлов решетки в данном объеме;  $A$  – целое число (обычно близкое 1), характеризующее количество одинаковых междоузлий в расчете на один атом решетки.

Как атомы в междоузлии, так и вакансии не остаются локализованными в одном месте и диффундируют в решетке. Диффузия дислоцированного атома происходит путем перехода его из одного междоузлия в другое, диффузия вакансии – путем последовательного эстафетного заполнения ее соседними атомами (рис. 1.24, а): при переходе на вакантное место 1 атома 2 вакансия перемещается в узел 2, при переходе атома 3 в освободившийся узел 2 вакансия перемещается в узел 3 и т.д.

Помимо внутреннего перемещения возможны переходы атомов из узла кристаллической решетки на поверхность кристалла (рис. 1.24, б) либо с поверхности в положение над поверхностью (рис. 1.24, в). В том и другом случаях в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. При замещении вакансии глубжележащим атомом она втягивается внутрь кристалла и диффундирует по его объему. Этим вакансиям уже нельзя сопоставить дислоцированные атомы, так как их образование не сопровождается одновременным внедрением атомов в междоузлия. Такого рода вакансии называют *дефектами по Шоттки*. В кристалле, содержащем  $N$  узлов, равновесное количество вакансий  $n_{\text{ш}}$  равно

$$n_{\text{ш}} = Ne^{-\frac{E_{\text{ш}}}{kT}}, \quad (1.6)$$

где  $E_{\text{ш}}$  – энергия активации вакансии. Она несколько ниже  $E_{\text{ф}}$ , поэтому  $n_{\text{ш}} > n_{\text{ф}}$ .

Дефекты по Френкелю и по Шоттки оказывают большое влияние на многие процессы в кристаллах. Они являются центрами рассеяния носителей, понижающими их подвижность. Дефекты могут служить источником носителей, т. е. действовать подобно донорам и акцепторам (обычно дефекты проявляют акцепторное действие); могут оказывать сильное влияние на оптические, магнитные, механические и термодинамические свойства кристаллов, особенно на свойства тонких полупроводниковых пленок и мелкокристаллических образцов.

*Примеси* являются одним из наиболее важных и распространенных дефектов структуры реальных кристаллов. Даже наиболее чистые из них содержат до  $10^{17}$  атомов примеси в  $1\text{ м}^3$  вещества.

В зависимости от природы примесей они могут находиться в кристалле или в растворенном состоянии, или в виде более или менее крупных включений. Процесс растворения состоит в том, что примесные атомы внедряются в промежутки между атомами кристалла или замещают часть этих атомов, размещаясь в узлах решетки. В первом случае твердый раствор называют *раствором внедрения* (рис. 1.25, а), во втором случае – *раствором замещения* (рис. 1.25, б). Так как чужеродные атомы по своей физической

природе и размерам отличаются от атомов основного кристалла, то их присутствие вызывает искажение решетки кристалла.

Примеси могут оказывать существенное влияние на химические, оптические, магнитные и механические свойства твердых тел. Они являются эффективными центрами рассеивания носителей тока, обуславливая электрическое сопротивление, не исчезающее при абсолютном нуле. В полупроводниковых кристаллах примеси создают новые энергетические уровни и приводят к появлению примесной проводимости. Например, при введении в химически чистый германий 0,001% мышьяка его удельная проводимость увеличивается в 10000 раз.

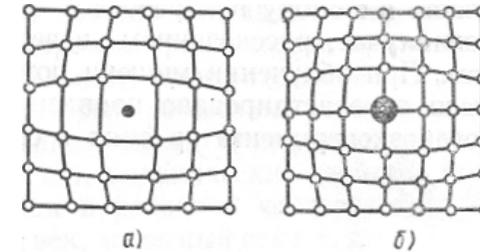


Рис. 1.25. Схема структуры растворов внедрения (а) и замещения (б)

**Линейные дефекты.** К линейным дефектам кристаллической решетки относятся *дислокации*. Простейшими видами дислокации являются *линейные* и *винтовые*.

*Линейные дислокации.* Рассмотрим случай, когда в кристалле  $K$  по плоскости  $ABCD$  произошло скольжение в направлении вектора  $\vec{b}$  на участке  $AHED$  (рис. 1.26). Атомные плоскости, расположенные по обе стороны от плоскости скольжения  $AHED$ , претерпевают смещение друг относительно друга на расстояние  $b$  в направлении скольжения. Граница  $HE$ , отделяющая область  $AHED$ , в которой скольжение произошло, от области  $HBCE$ , которая не охвачена еще скольжением, представляет собой *линейную дислокацию*; вектор  $\vec{b}$  называется *вектором сдвига*, или *вектором Бюргерса*. Он характеризует степень развития скольжения в области  $AHED$ .

На рис. 1.27 показано расположение атомов в плоскости, перпендикулярной линии дислокации. В результате сдвига, про-

изошедшего на участке  $AHED$ , в верхней части решетки оказывается на одну атомную плоскость (на плоскость  $OM$ ) больше, чем в нижней части решетки.

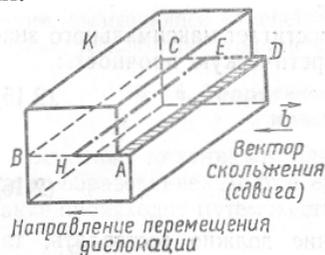


Рис. 1.26. Схема образования линейной дислокации

Вследствие этого атомный ряд 1, лежащий над плоскостью сдвига, содержит на один атом больше, чем ряд 2, расположенный под этой плоскостью. Расстояние между атомами верхнего ряда у точки  $O$  (центр дислокации) будет поэтому меньше нормального (решетка сжата), а расстояние между атомами нижнего ряда у точки  $O$  будет больше нормального (решетка растянута).

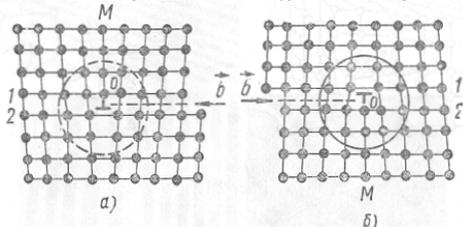


Рис. 1.27. Расположение атомов в плоскости, перпендикулярной линии дислокации

Таким образом, характерным для линейной дислокации является наличие «лишней» атомной плоскости  $OM$  в части решетки кристалла. Поэтому образование такой дислокации можно представить себе как процесс раздвигания решетки и введения в нее дополнительной плоскости. Эту плоскость называют *экстраплоскостью*. Если плоскость введена в верхнюю часть решетки, линейная дислокация считается положительной (рис. 1.27, а), если же дополнительная плоскость введена в нижнюю часть решетки, дислокация считается отрицательной (рис. 1.27, б).

**Винтовые дислокации.** Предположим, что в кристалле  $K$  произведен незавершенный единичный сдвиг в направлении вектора  $\vec{b}$  на площади  $ABCD$  (рис. 1.28),

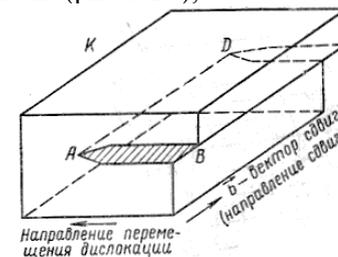


Рис. 1.28. Схема образования винтовой дислокации

$AD$  – граница распространения сдвига. Линия дислокации  $AD$ , отделяющая область, где сдвиг произошло от области, где сдвига не произошло, здесь не перпендикулярна, а параллельна вектору сдвига. В силу того, что кристалл в этом случае можно представить состоящим из одной атомной плоскости, «закрученной» вокруг дислокации  $AD$ , такая дислокация называется *винтовой* (рис. 1.29).

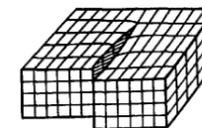


Рис. 1.29. Винтовая дислокация

В случае, когда зона сдвига ограничена внутри кристалла не прямой линией, а произвольной – кривой, линия  $OO'$  представляет собой криволинейную дислокацию. В точке  $O$  дислокация параллельна вектору сдвига и следовательно, имеет винтовой характер. В точке  $O'$  линия дислокации перпендикулярна вектору сдвига, т.е. имеет кривую ориентацию. Такие дислокации получили название *смешанных*.

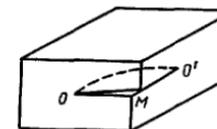


Рис. 1.30. Смешанная дислокация

Дислокация в реальном кристалле возникает в процессе его роста, при пластической деформации, на границах блоков монокристаллов и границах поликристаллов. Источником дислокации в недеформированном кристалле могут служить также скопления вакансий.

Дислокации оказывают существенное влияние на свойства кристаллических тел. Например, низкая прочность кристалла на сдвиг обусловлена наличием в нем готовых дислокаций и генерированием их в процессе сдвига. С другой стороны, по мере развития пластической деформации и роста количества дефектов кристалл упрочняется из-за взаимодействия дислокаций друг с другом и с различными дефектами решетки, приводящего к затруднению перемещения их в решетке. Особенно сильное и тормозящее действие оказывают границы блоков, границы зерен и обособленные включения.

Явление упрочнения при холодном деформировании (наклёп), при введении примесных атомов (легирование) и при формировании в сплавах обособленных включений (закалка, старение) позволяет значительно улучшить механические свойства материалов.

**Поверхностные дефекты.** Реальные кристаллы имеют *мозаичную структуру*: они построены из блоков параллельного строения, расположенных лишь приблизительно параллельно друг другу. Размеры блоков колеблются от  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  м, величина углов между ними – от нескольких секунд до десятков минут. Так как кристаллическая решетка в соприкасающихся блоках имеет различную ориентацию, то возникает переходной слой, в котором решетка постепенно переходит от ориентации, свойственной одному блоку, к ориентации, свойственной другому блоку. Поэтому решетка в этом случае искажена по сравнению с решеткой идеального кристалла.

Еще большему искажению подвергается решетка у границ зерен поликристалла, так как ориентация зерен друг относительно друга может отличаться на десятки градусов. Границы зерен и блоков являются носителями избыточной свободной энергии, обуславливающей повышенную скорость протекания химической реакции полиморфных превращений, диффузии и др.; они являются также эффективными центрами рассеяния носителей тока,

определяющими значительную долю электрического сопротивления твердого тела (металла, полупроводника).

*Дефектами упаковки* называют любые отклонения от нормальной, присущей данному типу кристалла последовательности в расположении атомных плоскостей. Простейшее из таких отклонений показано на рис. 1.31.в: после слоя А идет не слой В, а слой С. Такой дефект упаковки называют *дефектом вычитания*. На рис.1.31,г показан дефект, приводящий к возникновению *двойниковых образований*. Возможны и другие типы дефектов упаковки.

**Объемные дефекты.** К объемным дефектам относятся различного рода поры, микрообразования, включения и др.

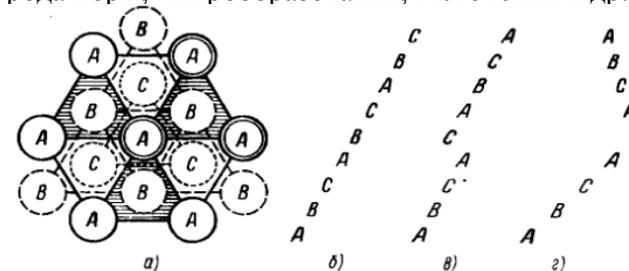


Рис. 1.31. Дефекты упаковки: а, б – нормальная последовательность упаковки атомов; в – дефект вычитания; г – дефект двойникования

### 1.3.3. Структура аморфных 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 нахождения атома ( $\tau$ ) в положении равновесия

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.7)$$

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

В зависимости от соотношения между величинами энергии активации и тепловой энергии атомов степень подвижности последней будет различной. Если отношение  $U/kT$  мало, атомы или структурные группы ведут себя независимо друг от друга, образуя газообразное состояние. При увеличении отношения  $U/kT$  подвижность атомов уменьшается, вследствие чего система переходит в жидкое состояние (раствор или расплав). В газах и жидкостях  $\tau$  мало, вследствие чего атомы не образуют в общем случае устойчивых пространственных конфигураций. Исключения составляют только специальные 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 приобретают определенные пространственные конфигурации. В то же время малая энергия взаимодействия обуславливает текучесть жидкости, откуда и произошло название «жидкие кристаллы».

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. 1.32, кривая 1).

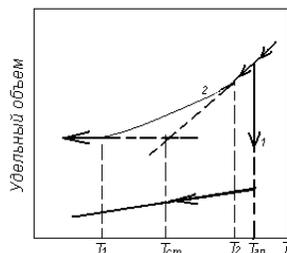


Рис. 1.32. Температурная зависимость удельного объема кристаллических (1) и аморфных (2) тел

Если в расплаве возникает преимущественное взаимодействие между отдельными ионами или атомами, то уже при высоких

температурах образуется структурные группы, что ведет к значительному увеличению времени релаксации. В этом случае при охлаждении подвижность структурных групп снижается настолько быстро, что они не успевают образовать упорядоченную пространственную структуру; жидкость переходит в твердое аморфное состояние без кристаллизации, сохраняя неупорядоченную структуру жидкости. Характеристики таких веществ при переходе из жидкого состояния в твердое изменяются плавно (рис.1.32, кривая 2). Такой процесс, получивший название стеклования, происходит не при определенной температуре, а в интервале температур. Из рис. 1.32 видно, что удельный объем материала, находящегося в стеклообразном состоянии, превышает удельный объем материала в кристаллическом состоянии. Это обусловлено тем, что при стекловании образуется неупорядоченная аморфная структура, характеризующаяся повышенной долей свободного объема. Основной отличительной чертой кристалла является то, что атомы или молекулы, составляющие его, образуют упорядоченную структуру, обладающую периодичностью с дальним порядком.

Большинство веществ представляет собой *неупорядоченные системы*, в которых отсутствует дальний порядок, но в то же время существует ближний порядок в расположении атомов. Такие вещества называют *аморфными, некристаллическими* или *неупорядоченными*. Среди неупорядоченных веществ имеются такие, которые обладают механическими свойствами, сходными с механическими свойствами кристаллических твердых тел. Некристаллические вещества, в которых коэффициент сдвиговой вязкости превышает  $10^{13} - 10^{14} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ , обычно называют *аморфными твердыми телами* (типичное значение для жидкости вблизи температуры плавления  $10^3 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ ). Многочисленные экспериментальные исследования показали, что аморфные твердые тела, подобно кристаллическим, могут быть диэлектриками, полупроводниками и металлами. К материалам с такой структурой относятся *стекла*, а также композиционные материалы, содержащие стеклообразный материал в качестве одной из фаз (*ситаллы, керамика*).

Аморфная структура может быть получена и в твердых металлах, если скорость охлаждения расплава превысит скорость перемещения ионов при кристаллизации (порядка  $10^7 \text{ К}/\text{с}$ ).

К материалам с неупорядоченной структурой относятся также *полимеры (высокомолекулярные соединения)*.

Данные о структуре аморфных тел получают из опытов по дифракции рентгеновских лучей или электронов. Типичная дифракционная картина аморфного твердого тела представлена на рис. 1.13.

Первоначальные представления о структуре аморфных тел базировались на предположении о том, что атомы в аморфном твердом теле распространяются в виде трехмерной непрерывной сетки, сходной с кристаллической решеткой соответствующего кристалла. Однако в отличие от кристаллической решетки эта сетка неправильная: каждая ячейка немного деформирована. Случайные искажения длин связей и углов между ними, постепенно накапливаясь, приводят к исчезновению дальнего порядка. При этом, например, в тетраэдрической структуре каждый атом по-прежнему расположен в центре тетраэдра, деформированного случайным образом. Исчезновение дальнего порядка может быть связано, кроме того, с разрывами связей, а также с нарушениями порядка, обусловленными случайными флуктуациями состава (композиционный беспорядок в аморфных соединениях). На рис. 1.33 схематически изображены структуры кристаллического и аморфного твердых тел.

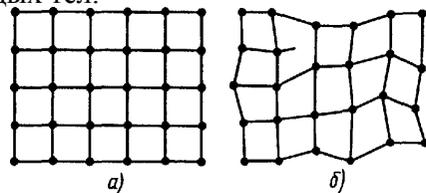


Рис. 1.33. Структура кристалла (а) и аморфного твердого тела (б)

В соответствии с другим представлением, некристаллические вещества состоят из мельчайших «кристаллитов» или областей с максимально упорядоченным расположением атомов.

Существующие современные методы моделирования аморфных структур можно подразделить на три группы в соответствии со структурным состоянием материала, из которого исходят при моделировании (газообразного, жидкого и твердого), поскольку совершенно очевидно, что с помощью развитой техно-

логии аморфные структуры можно получать из газообразной, жидкой или твердой фазы.

Модели, основанные на построении аморфной структуры из твердого кристаллического и газообразного состояний, представляют собой топологические модели в виде многогранников с атомами при вершинах. *Первую группу* топологических моделей составляют микрокристаллические модели с ближним порядком, характерным для соответствующих кристаллических решеток. В последние годы в микрокристаллические модели вводятся представления о нарушении дальнего порядка вследствие особой координации (модель координационных полиэдров Гаскелла) или за счет введения трехмерной сетки дислокаций и дислокаций высокой плотности, т.е. берется модель кристаллической структуры и портится.

*Вторую группу* топологических моделей составляют кластерные модели, которые подобны микрокристаллическим, но в качестве основных структурных единиц в них выступают некристаллографические упорядоченные микрокластеры атомов, играющие такую же роль, как микрокристаллики.

*Третью группу* топологических моделей аморфных металлических сплавов составляют модели, основанные на совокупности случайных плотных упаковок жестких и мягких сфер. Применительно к неорганическим стеклам с ковалентными связями разновидностью случайной упаковки атомов является модель непрерывной случайной сетки. Все модели этой группы характеризуются совокупностью равных по размеру сфер (или двух размеров), случайно упакованных и релаксированных до наибольшей плотности. Они различаются правилами упаковки, потенциалом взаимодействия, методикой релаксации и т.д. В конфигурациях случайных плотных упаковок можно выделить структурные элементы как кристаллографических, так и некристаллических упаковок.

Модели, основанные на построении структуры из жидкого состояния, строят с помощью ЭВМ путем быстрого охлаждения конфигураций, свойственных жидкости. При этом анализ структуры, в отличие от топологических моделей, обычно проводят с помощью так называемых полиэдров Вороного, в которых атомы располагаются не в вершинах, а внутри полиэдра. Тем не менее

форма этого многогранника сохраняет характерные элементы симметрии в расположении атомов.

Анализ структурных моделей показывает, что во многом они подобны. Сходство между микрокристаллической и кластерной моделями заключается в предположении существования некоторых структурных единиц, которые различны по топологии. В случае микрокристаллической модели – это кристаллические многогранники, а в случае кластерной модели – это некристаллографические икосаэдры. Полиэдры Вороного, полученные при моделировании методом молекулярной динамики из жидкого состояния, также представляют собой искаженные многогранники, подобные некоторым топологическим моделям, и отображают их симметрию. Это подобие, а также присутствие в аморфной структуре осей симметрии пятого порядка указывают на то, что предложенные модели правильно отражают общие закономерности упаковки атомов в аморфных металлических сплавах и представляют относительно хорошее приближение к реальной структуре.

Вместе с тем аморфные металлические сплавы разнообразны и, как правило, многокомпонентны, поэтому структурные модели часто не адекватны реальной структуре. В настоящее время нет универсальной модели некристаллического состояния, пригодной для любых систем, позволяющей достаточно полно описать структуру и ее связь со свойствами. Такой универсальной модели и не может существовать, так как некристаллическое состояние гораздо более разнообразно (и интересно), чем кристаллическое, и есть такое множество структур с отличающимся ближним порядком расположением атомов, что описать последний универсальной моделью вряд ли возможно.

**Стекла.** Стекло представляет собой твердое аморфное вещество, образующееся при сплавлении стеклообразующихся оксидов и безоксидных соединений. Стеклообразующими являются оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  и некоторые безкислородные соединения селена, теллура, мышьяка. По виду стеклообразующих оксидов стекла называют соответственно *силикатными*, *боратыми*, *фосфатными*, *германатными*. Основную часть стекол, применяемых в радиоэлектронных средствах, составляют силикатные стекла.

Структурной основой силикатных стекол является тетраэдр  $\text{SiO}_4$  в центре которых расположены ионы  $\text{Si}^{+4}$ , а в вершинах ио-

ны кислорода  $\text{O}^{2-}$  (1.34). Эти тетраэдры, соединяясь друг с другом через кислородные ионы, образуют сплошную трехмерную сетку. При этом угол  $\text{Si-O-Si}$  в силикатных стеклах колеблется в пределах  $120\text{--}180^\circ$ , что нарушает строгую периодичность в расположении тетраэдров. Поэтому в стеклах, как в аморфных телах, существует ближний порядок, но отсутствует дальний порядок. Введение в силикатные стекла щелочных оксидов (модифицирующих оксидов)  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  нарушает кремний-кислородный каркас. Щелочные катионы разрывают цепочки  $\text{Si-O-Si}$  (рис.1.34 б), что приводит к ослаблению каркаса и его разрыхлению.

Для получения определенных свойств в силикатные стекла вводят промежуточные окислы типа  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др).

Встраиваясь в структурную сетку стекла эти окислы, повышают диэлектрические свойства, не снижая технологических свойств.

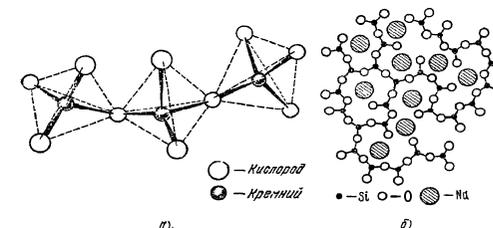


Рис. 1.34. Схематическое изображение структуры силикатных стекол: а) тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , б) – трехмерная сетка стекла, построенная из кремнекислородных тетраэдров

**Ситаллы.** Ситаллы представляют собой класс поликристаллических материалов, получаемых с помощью направленной кристаллизации неорганических стекол специального состава.

По структуре ситаллы являются многофазными материалами, состоящими из зерен одной или нескольких кристаллических фаз, скрепленных между собой стекловидной прослойкой. Фазовый состав, вид и содержание кристаллических фаз и стеклофазы зависят от химического состава исходного стекла и режима термической обработки. В настоящее время синтезированы ситаллы на основе стекол различного химического состава: литий-, кальций-, магний-, стронций-, натрий-алюмо-силикатных, калиево-титаносиликатных и другие. Основными кристаллическими фа-

зами являются  $\beta$ -эвкрипит и  $\beta$ -сподумен (в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ),  $\alpha$ -кордиерит, кварц, шпинель, форстерит, муллит (в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), целзиан и силикаты бария (в системе  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ). Содержание кристаллической фазы в ситаллах в зависимости от способа получения может колебаться в пределах 30-95 % и более, а размер кристаллических зерен равен 1-2 мкм. По структуре ситаллы занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. От стекол они отличаются тем, что имеют в основном кристаллическое строение, а от керамики - значительно меньшим размером кристаллических зерен и отсутствием пористости.

**Аморфные металлы.** Аморфное состояние металлов наблюдалось вначале при осаждении слоев металла из электролита и при термовакуумном напылении на холодную подложку. В основе современной технологии получения аморфных металлов лежит быстрое (со скоростью больше  $10^6$  К/с) охлаждение струи расплавленного металла, падающей на поверхность быстро вращающегося медного барабана, охлаждаемого жидким азотом. Сплавы с неупорядоченной структурой получили название *металлических стекол*.

По-видимому, любой расплав можно привести к твердому аморфному состоянию. Установлено, однако, что формирование аморфных слоев облегчается, если к металлу добавить некоторое количество примесей. Еще более благоприятные условия для получения металлического стекла создаются при осаждении сплавов «металл-металл» и «металл-металлоид». Полученные таким образом металлические стекла обладают весьма интересными свойствами, обусловленными особенностями атомной структуры.

Как и в любом другом некристаллическом веществе, в аморфном металле отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Данные по рассеянию рентгеновских лучей аморфными телами можно пытаться объяснить как в рамках «микроритальной» структуры, так и в рамках модели непрерывной сетки. В аморфном металле существует распределение атомов без каких-либо разрывов типа границ зерен и точечных дефектов, характерных для кристаллов. Предполагается, что в металлическом стекле существует хаотическое непрерывное распределение сферических частиц, характеризующееся плотной упаковкой. Координацион-

ные числа в большинстве случаев оказываются равными 12, т. е. они больше, чем для жидких металлов.

При нагревании в аморфных металлах происходят структурные изменения. В отличие от обычных стекол (оксидных), которые при нагреве размягчаются и переходят в расплав, а при охлаждении расплава снова образуется стекло, металлические стекла при повышении температуры кристаллизуются. Эта особенность обусловлена металлическим типом связи. Температуры кристаллизации ( $T_k$ ) аморфных металлических сплавов в твердом состоянии достаточно велики. Например, для сплавов переходных металлов с металлоидами  $T_k$  превышает  $(0,4 \div 0,6) T_{пл}$ .

Особенности атомной структуры металлических стекол, приводящие к отсутствию в них таких дефектов, как дислокации, границы зерен и других, обуславливают очень высокие прочность и износостойкость. Предел прочности аморфных сплавов на основе железа существенно больше, чем у наиболее прочных сталей. Металлические аморфные сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью, особенно сплавы железа и никеля, содержащие хром. По электропроводности аморфные металлы ближе к жидким металлам, чем к кристаллическим. Отсутствие дальнего порядка в металлических стеклах обуславливает малую длину свободного пробега, соизмеримую с межатомным расстоянием. Следствием этого являются повышенное удельное сопротивление и слабая зависимость его от температуры.

**Аморфные полупроводники** можно разделить на четыре группы.

1. Аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями, такие как кремний, германий, соединения  $A^{III}B^V$ . Эти полупроводники в аморфном состоянии нельзя получить путем охлаждения расплава. Их получают обычно в виде тонких пленок с помощью различных методов осаждения (термическое испарение в вакууме, катодное напыление и т. д.). Их свойства в значительной степени подобны свойствам кристаллических аналогов.

2. Халькогенидные стекла – некристаллические вещества, содержащие атомы халькогенов (серы, селена, теллура), получающиеся в результате охлаждения расплава. Они в основном нечувствительны к примесям, обладают симметричными вольт-амперными характеристиками, претерпевают различные структурные изменения.

3. Стекла, основным компонентом которых являются элементы V группы таблицы Д. И. Менделеева. По своим свойствам эта группа аморфных полупроводников занимает промежуточное положение между халькогенидными стеклами и аморфными полупроводниками с тетраэдрическими связями. Наиболее известными являются соединения  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $Sb_3S_3$ .

4. Органические полимерные материалы: бензол, антроцен, нафталин, полифениленвинилен, ароматические амины и другие.

**Полимеры.** Полимерами называют вещества, молекулы которых построены из большого числа многократно повторяющихся структурных единиц-звеньев, связанных между собой химическими связями. Каждое звено представляет собой молекулу исходного низкомолекулярного вещества - *мономера*. При получении полимеров мономеры объединяются друг с другом и образуют длинные линейные молекулы или *макромолекулы*, в которых атомы соединены ковалентными связями. Типичным примером служит полиэтилен (рис. 1.35).

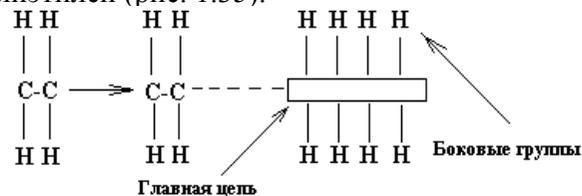


Рис. 1.35. Схема строения линейной макромолекулы

Элементарным звеном является мономер  $CH_2-CH_2$  (этилен). В макромолекуле  $[-CH_2-CH_2-]_n$  число  $n$  показывает количество мономеров, входящих в макромолекулу, и называется *степенью полимеризации*; она колеблется от единиц и десятков до нескольких тысяч.

Полимеры с низкой степенью полимеризации называют *олигомерами*, с высокой степенью полимеризации - *высокополимерами*. Олигомеры при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев могут изменять комплекс свойств.

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов элементарных звеньев, называются *сополимерами*.

В зависимости от характера связи между макромолекулами полимеры подразделяются на *линейные* и *пространственные*, или *сшитые*.

В *линейных полимерах* между макромолекулами действует относительно слабая молекулярная связь. По форме они представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки, что определяется величиной угла связи между атомами главной цепочки (рис. 1.36).

Линейные молекулы имеют главные цепи и боковые группы (рис. 1.35). У большинства полимеров главные цепи состоят преимущественно из атомов углерода, у кремнийорганических полимеров они образованы чередующимися атомами кремния и кислорода или атомами кремния. Боковые группы могут состоять из атомов (H, F, Cl) или группы атомов (радикалов) - гидроксильные (OH), метильные ( $CH_3$ ), этильные ( $C_2H_5$ ), фенольные ( $C_6H_5$ ), аминные ( $NH_2$ ), нитрильные (CN), карбоксильные (COOH) и другие. Изменение вида боковых групп в линейных полимерах приводит к изменению природы и свойств полимера в целом. При наличии боковых групп нескольких видов они могут располагаться вдоль главной цепи молекулы как неупорядоченно, так и в определенном порядке. Полимеры с неупорядоченным чередованием групп называют *нерегулярными*, а с упорядоченным - *регулярными*.

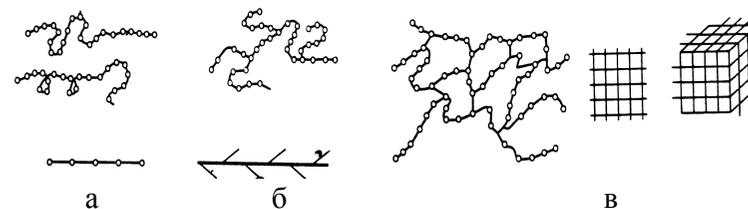


Рис. 1.36. Формы макромолекул полимеров: а - линейная; б - разветвленная; в - пространственная

Линейные полимеры могут быть *неполярными* и *полярными*. Молекула полиэтилена неполярна - её результирующий электрический дипольный момент равен нулю. При замещении H другими атомами или группами атомов полимер может оказаться как неполярным, так и полярным. Неполярная молекула получается при замещении H неполярными группами -  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ . Если же заместитель является полярным (OH, COOH,  $NH_2$ , CN и другие), то молекула полимера становится полярной; ее электрический момент не равен нулю. Полярными являются так же связи C-

F, C-Cl. Но если полярные группы или связи располагаются в молекуле симметрично, то они компенсируют друг друга и тогда молекулярная цепь оказывается неполярной (например, политетрафторэтилен, имеющий структуру  $[-CF_2-CF_2-]_n$ ).

Общая структура линейных полимеров складывается из структуры молекул и *надмолекулярной структуры*, то есть взаимной укладки линейных молекул в полимерном веществе. Надмолекулярная структура появляется под влиянием сил притяжения между молекулами и теплового движения самих молекул. Наиболее характерной и важной формой теплового движения макромолекул являются повороты частей молекул по отношению друг к другу без нарушения (разрыва) связей между звеньями. Изменение формы макромолекулы за счёт поворотов отдельных её звеньев называют *конформационным превращением*. Для нерегулярных полимеров характерны пачечные структуры, когда на относительно больших участках главные цепи соседних молекул располагаются параллельно. У регулярных полимеров типичными надмолекулярными структурами являются кристаллы.

Такие полимеры называют аморфно-кристаллическими в отличие от чисто аморфных, у которых макромолекулы свернуты в клубки-глобулы (так называемая глобулярная структура).

Одним из важных параметров, характеризующих кристаллическую структуру полимеров, является степень кристалличности  $x = V_1/V$ , где  $V_1$  – объём кристаллических областей, а  $V$  – объём всего полимера. Связь между степенью кристалличности и плотностью полимера может быть представлена следующим образом:

$$x = \frac{\rho - \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (1.8)$$

где  $\rho$  - плотность полимера;

$\rho_1$  - плотность кристаллов;

$\rho_2$  плотность полностью аморфного образца.

Представление об аморфных областях в кристаллических полимерах подвергалось в последние годы серьёзному пересмотру. Если в ряде случаев, особенно при низкой степени кристалличности, аморфные области состоят из некристаллизирующихся звеньев, то в других случаях, особенно в высококристаллических

полимерах, роль аморфной фазы играют дефекты кристаллической решетки. Например, согласно двухфазной структурной модели кристаллического полимера в блоке участка параллельно упакованных цепей (кристаллиты) чередуются с кооперативно-изогнутыми областями и свойства полимеров в сильной степени связаны с движением специфических поворотных изомеров («кинк-изомеров»), представляющих собой дефекты в почти параллельной укладке цепей.

Влияние *кинк-дефектов* проявляющихся при очень низких температурах.

Наряду с линейными полимерами существуют разветвлённые (рис.1.36), в которых помимо главной цепи содержатся боковые цепи, длина и природа их может различаться. Разветвлённые макромолекулы являются промежуточной формой между линейными и пространственными.

*Пространственные полимеры* (рис. 1.36) имеют, кроме молекулярной связи, ковалентные связи между молекулами, вследствие чего образуется пространственная сетчатая трёхмерная структура.

Поперечные связи между макромолекулами образуются в процессе образования полимера (полимеризации или поликонденсации) под действием химических веществ, вводимых в систему (вулканизация, отверждение), или ионизирующих излучений и других воздействий на заранее синтезированные линейные или разветвлённые полимеры, или олигомеры. Длина основной цепи и количество поперечных сшивок могут меняться в широких пределах, в соответствии с этим меняются и свойства образующегося полимера. Примерами сшитых полимеров могут служить отверждённые эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы, вулканизаторы каучука и др.

Полимеры с линейной и разветвленной структурой в зависимости от температуры могут находиться в трех различных физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*. Полимеры с пространственной структурой в зависимости от количества поперечных связей (частоты сшивки) – в стеклообразном и высокоэластическом или только в стеклообразном.

Стеклообразное состояние – твердое, когда атомы, входящие в состав молекулярной цепи совершают колебательное дви-

жение около положения равновесия, а движение звеньев и перемещение макромолекулы не происходит.

Высокоэластическое состояние характеризуется способностью полимеров к большим обратимым изменениям формы макромолекулы при небольших нагрузках. Однако перемещение макромолекулы относительно друг друга не происходит; после снятия нагрузки формы макромолекул восстанавливаются.

Вязкотекучее состояние напоминает жидкое состояние с большой вязкостью; макромолекулы приобретают возможность относительного смещения, которое не устраняется после снятия нагрузки.

Важными параметрами, определяющими эксплуатационные и технологические свойства полимеров; является температура стеклования  $T_{ст}$  (температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние и обратно аморфных областей), температура текучести  $T_t$  (температура перехода из высокоэластичности в вязкотекучее состояние) и температура плавления  $T_{пл}$  (для кристаллических полимеров).

Температура перехода из одного состояния в другое зависит от вида полимера. Как правило, большинство полимеров применяются в стеклообразном состоянии. Исключением является резина, которая из-за небольшого количества поперечных связей между макромолекулами (малой сшивки) – в высокоэластическом.

**Жидкие кристаллы** - органические вещества с анизотропными молекулами, имеющими одно- или двухмерный дальний порядок в их расположении. Благодаря упорядочению молекул они занимают промежуточное положение между кристаллами и обычными жидкостями с беспорядочным расположением молекул. Жидкокристаллическое состояние таких веществ называют *мезоморфным* состоянием. Определяющую роль в образовании жидкокристаллического состояния играет преимущественная Ван-дер-Ваальсовая связь между молекулами. В жидкокристаллическом состоянии они могут существовать лишь в определённом интервале температуры. Ниже этого интервала вещество находится в твёрдом кристаллическом состоянии, выше - переходит в изотропную жидкость.

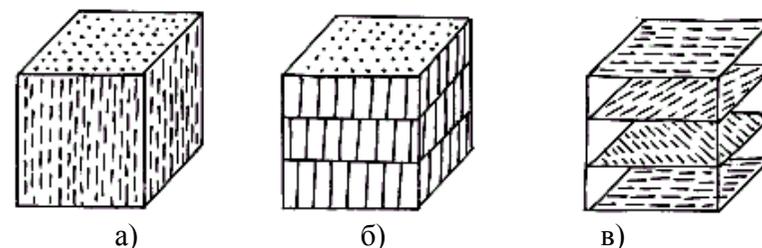


Рис. 1.37. Типы структур жидких кристаллов: а - нематических; б - смектических; в – холестерических

По структуре жидкие кристаллы разделяют на три типа: 1 - нематические; 2 - смектические; 3 – холестерические (рис. 1.37).

В нематических жидких кристаллах (НЖК) молекулы выстроены в цепочки (рис. 1.37 а). Направление преимущественной ориентации молекул является оптической осью НЖК.

В смектических жидких кристаллах (СЖК) молекулы распределены слоями с чётко определённым периодом. В каждом слое молекулы ориентированы параллельно (рис. 1.37 б). Смектические жидкие кристаллы более упорядочены, чем нематические, вследствие этого обладают большой вязкостью и поэтому не получили широкого применения в технике.

Холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) являются разновидностью НЖК. В отличие от нематических кристаллов ХЖК образованы оптически активными молекулами, образующими параллельные слои, подобно кристаллам первого типа. Направление преимущественной ориентации молекул плавно меняется при переходе от слоя к слою, образуя винтовую ось симметрии, перпендикулярную плоскости слоя и направлению ориентации (рис. 1.37 в). Наиболее применяемыми ХЖК являются различные производные холестерина.

В настоящее время известно большое количество органических соединений, способных образовывать жидкие кристаллы. Наибольшее количество веществ, существующих в жидкокристаллическом состоянии, представляют собой ароматические соединения, содержащие бензольные кольца с заместителями в пара-положении.

Для устройств отображения информации наибольшее применение получили нематические жидкие кристаллы. Ориентационный порядок в расположении молекул в НЖК создаёт анизо-

тропию удельного электрического сопротивления, диэлектрической проницаемости, показателя преломления света, вязкости и других свойств.

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.

**Керамика.** Керамикой называют материалы, полученные при высокотемпературном спекании неорганических веществ, включая минералы и окислы. По структуре керамика является многофазной системой, состоящей из кристаллов, стеклофазы и газовой фазы; при этом химический состав стеклообразной фазы отличается от кристаллической.

Кристаллическая фаза представляет собой определенные химические соединения (с ковалентной или ионной связью) или твердые растворы этих соединений. Эта фаза составляет основу керамики и определяет основные свойства - механическую прочность, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, диэлектрические параметры.

Стекловидная фаза находится в керамике в виде прослоек стекла, связывающих кристаллическую фазу. Обычно керамика содержит 1-10 % стеклофазы; увеличение ее содержания снижает механическую прочность, теплотойкость, гигроскопичность материала. Однако исходные стеклообразующие компоненты керамики (глинистые вещества) улучшают технологические свойства материала - степень пластичности керамической массы при формообразовании, снижает температуру спекания. Некоторые фазы керамики вообще не содержат стекловидной фазы.

Газовая фаза представляет собой газы, находящиеся в порах керамики; по этой фазе керамику подразделяют на плотную (без наличия пор), без открытых пор и пористую. Наличие пор обусловлено способом обработки керамической массы. Пористость приводит к снижению механической и электрической прочности изделий, вызывает повышенные диэлектрические потери вследствие ионизации газовых включений.

Неорганический характер керамических материалов придает им свойства, отличающие их от металлов и органических материалов. Керамические материалы стойки против высоких температур, воды и воздействия активных химических веществ, не горючи, не имеют остаточных деформаций и не стареют от длительной электрической и тепловой нагрузок, стойки к воздействию излучений высокой энергии. Они обладают хорошими диэлектрическими характеристиками при достаточной механической прочности - как и ситаллы, керамика относится к хрупким материалам.

### 1.3.4. Структура тонких металлических пленок

Параметры тонких металлических пленок существенно отличаются от параметров массивных материалов, что связано с различием структуры и с размерными эффектами в тонких пленках.

*Размерный эффект* – это проявление существенных качественных или (и) количественных изменений физических свойств объекта с уменьшением его размеров (толщины пленки, диаметра частицы). Эти проявления затрагивают практически каждое физическое свойство материала, включая многие его фундаментальные параметры, такие как тип кристаллической решетки, температура плавления и др.

В технологии получения тонких пленок физическими методами различают три этапа:

испарение вещества с целью получения пара - атомарного потока;

перенос пара в вакуумном пространстве;

конденсация пара на подложке и образование пленочной структуры.

После столкновения атомов паровой фазы с подложкой могут происходить три процесса: адсорбция, приводящая к окончательному оседанию атома; адсорбция, приводящая к реиспарению через некоторое время; отражение сразу после столкновения. Отражение обычно имеет небольшую вероятность. Частота реиспарения

$$f = v \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT_n}\right), \quad (1.9)$$

где  $v$  – частота колебаний адсорбированного атома;  $\Delta E_a$  – энергия активации адсорбции, или энергия связи адсорбированного атома с поверхностью;  $T_n$  – температура подложки.

Как видно из (1.9), для уменьшения реиспарения необходимо, чтобы  $\Delta E_a \gg kT_n$ , что достигается определенным значением температуры подложки.

Адсорбированные атомы мигрируют по поверхности и при столкновении образуют скопления. В скоплениях между атомами действуют силы связи, определяемые энергией конденсации (центры конденсации), в результате происходит образование и рост зародышей. Чем больше скорость испарения, тем выше вероятность образования центров конденсации, обусловленных либо миграцией атомов по поверхности, либо столкновением с ранее осажденными атомами.

С увеличением размера островков при образовании контакта между ними происходит их слияние. Этот процесс называется коалесценцией, что приводит к уменьшению поверхностной плотности островков и увеличению зазоров между ними. Дальнейшее увеличение количества сконденсированного металла приводит к образованию единой сетки из срастающихся частиц – «лабиринтной структуры».

Структура и свойства тонких пленок в значительной степени определяются условиями их конденсации и зависят от следующих факторов: природы испаряемого вещества и соответствия его структуры структуре подложки; природы подложки, степени ее очистки, микрорельефа и температуры поверхности; степени вакуума и скорости испарения вещества; угла падения атомарного пучка на подложку; толщины пленки.

На процесс образования пленки влияют состояние поверхности и наличие остаточных газов, которые нарушают условия конденсации. Отношение числа молекул остаточного газа, ударяющихся о подложку, к числу молекул испаряемого вещества характеризует степень загрязненности конденсируемой пленки. Процесс конденсации характеризуется также *коэффициентом конденсации*, определяемым отношением числа атомов, сконден-

сировавшихся на поверхности, к числу атомов, ударившихся об нее. Он численно равен отношению скорости конденсации и скорости испарения.

Степень шероховатости поверхности подложки также оказывает сильное влияние на структуру образующейся пленки. Для получения гладкой поверхности производят термическую полировку стеклянных и других подложек нагревом и оплавлением поверхности. Для устранения микронеровностей иногда на подложку предварительно напыляют слой SiO толщиной 1000 – 10000 Å.

В зависимости от конкретных условий напыления пленки, полученные из одного и того же вещества, могут иметь следующие структуры: *монокристаллическую*, если вся пленка представляет собой сплошную кристаллическую решетку атомов данного материала; *коллоидную* (мелкозернистую), состоящую из кристаллов размерами менее 100 Å; *гранулярную* (крупнозернистую), имеющую кристаллы размерами 1000 Å и более; *аморфную* – не имеющую кристаллической решетки.

В основу классификации видов роста кристаллических пленок положены качественные морфологические признаки. В настоящее время по характерным структурным и морфологическим превращениям, происходящим на всех стадиях роста, выделены три механизма роста тонких плёнок.

1. *По Фольмеру и Веберу* (ФВ) рост пленки начинается с образования на поверхности твердого тела (подложки) дискретных зародышей-островков (при конденсации в вакууме это комплексы из нескольких атомов); по мере поступления атомов из источника (испарителя) происходит рост островков, их срастание и образование сплошного покрытия (рис. 1.38); последующий рост – это собственно продолжение нормального роста кристалла в случае монокристаллической пленки и зерен поликристаллической.

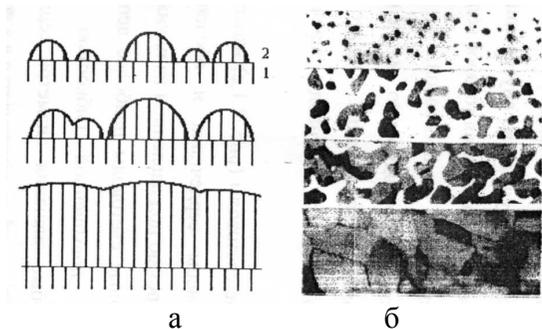


Рис. 1.38. Морфологические изменения при росте пленок по механизму Фольмера и Вебера: а – схема последовательных стадий перехода от островковой к сплошной структуре; б – структурно-морфологические изменения при росте пленки Мо на фторфлогопите; четвертая стадия соответствует толщине около 50 нм; 1 – подложка, 2 – пленка

Рост по ФВ в общем безотносителен к структуре подложки и может реализоваться как на кристаллической, так и на аморфной подложках. На поверхности монокристалла в зависимости от пары материалов подложка-пленка и условий роста возможно образование как ориентированных (в предельном случае – монокристаллических), так и неориентированных поликристаллических, а для ряда многокомпонентных систем ниже определенных температур подложки – аморфных пленок.

2. По Франку и Ван дер Мерве (ФМ) рост пленки начинается с образования двумерных зародышей и происходит последовательным наращиванием моноатомных слоев (рис.1.39).

При этом, как следует из экспериментальных исследований, для зарождения очередного слоя не обязательно должно происходить заполнение предыдущего слоя. На начальных стадиях рост по ФМ можно рассматривать как продолжение кристалла подложки (по крайней мере, в базисной плоскости). При отсутствии явно выраженных морфологических изменений рост пленки по ФМ сопровождается характерными структурными превращениями. До некоторой критической толщины  $t_{кр}$ , контролируемой энергией упругой деформации, сохраняется слой, аккомодированный посредством упругой деформации ( $\varepsilon_0$ ) до полного устранения несоответствия  $f_0 = (a_2 - a_1)/a_1$  параметров  $a_1$  и  $a_2$  кри-

сталлических решеток соответственно подложки и пленки ( $\varepsilon_0 = f_0$ ). При этом практически всегда изменяется тип кристаллической решетки пленки, а наблюдаемое явление называется псевдоморфизмом. При толщине  $h > h_{кр}$  происходит релаксация пленки к нормальной структуре данного материала.

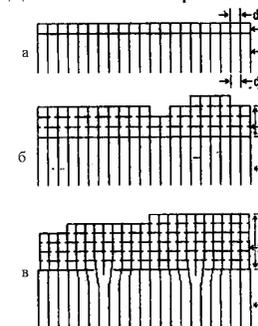


Рис.1.39. Схема, иллюстрирующая рост пленок по механизму Франка и Ван дер Мерве: а,б –  $h_2 < h_{кр}$ ,  $d_1 = d_2$ , ( $\varepsilon_0 = f_0$ ); в –  $h_2 > h_{кр}$ ,  $d_1 < d_2$ ;  $d_1$  и  $d_2$  – межплоскостные расстояния для сопрягающихся плоскостей подложки и пленки; 1 – подложка; 2 – плёнка.

3. По Крастанову и Странскому (КС) на поверхности кристалла-подложки вначале происходит послойный рост с образованием двумерных кристаллов толщиной от долей монослоя до нескольких атомных слоев в зависимости от системы подложка-пленка, а на (или в) этом двумерном кристалле образуются дискретные островки-зародыши, и последующий рост пленки происходит как в первом варианте (рис.1.40.). При этом механизме роста уже на ранних стадиях, до заполнения одного монослоя ( $\Theta < 1$ ,  $\Theta$  - отношение числа атомов в пленке к числу возможных мест адсорбции - минимумов потенциала подложки) можно наблюдать последовательность структурных переходов по мере увеличения количества адсорбированных атомов.

В отличие от первого, второй и третий механизмы роста, естественно, реализуются только на поверхности кристаллов и обязательно происходит ориентированная кристаллизация.

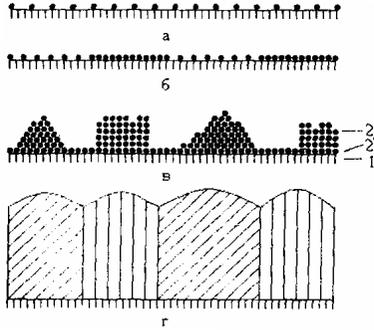


Рис. 1.40. К иллюстрации структурно морфологических превращений при росте по Крастанову и Странскому: 1 – подложка; 2 – двумерное (монослойное) покрытие; 2' – трехмерные островки на (в) двумерном слое; а, б - структурные переходы при  $\Theta < 1$ ; в – образование трехмерных островков (в общем случае разной ориентации) на (или в) слоевом покрытии; г – полидоменная (поликристаллическая) пленка при  $\Theta \gg 1$ .

Наиболее общий критерий для предсказания механизма роста в относительно простых случаях, когда не происходят заметная взаимная диффузия компонентов системы подложка-пленка и реакции образования других фаз на межфазной границе, базируется на соотношении величин свободных энергий поверхностей раздела: подложки  $E_1$ , пленки  $E_2$  и границы раздела  $E_{1,2}$ .

При условии плохого смачивания подложки осаждаемым веществом пленки

$$E_1 < E_2 + E_{1,2}, \quad (1.10)$$

реализуется первый механизм.

Для второго механизма (Франка и Ван дер Мерве) характерно зарождение на поверхности кристаллической подложки псевдоморфного слоя, т.е. упруго деформированного до полного соответствия параметров кристаллических решеток пленки и подложки; при дальнейшем росте (при толщине пленки  $h > h_{кр}$ , где

$$h_{кр} = \frac{G_2 \beta^2 \ln \left[ \frac{4 \cdot \pi \cdot G_1 G_2 (a_2 - a_1)}{(G_1 + G_2) G_i (1 - \mu) (a_1 + a_2)} \right]}{2\pi \cdot a_2 f_0 (1 + 2\mu) \cdot (G_1 + G_2)}. \quad (1.11)$$

Здесь  $G_1, G_2, G_i$  – модули упругости подложки, пленки и межфазной границы;

$\mu$  – коэффициент Пуассона;

$$f_0 = (a_2 - a_1) / a_1;$$

$a_1$  и  $a_2$  – параметры пленки и подложки;

$$\beta = \frac{2 \cdot \pi G_1 b}{p^* (1 - \mu) \left( 1 - \frac{G_1}{G_2} \right) G_i}$$

$b$  – вектор Бюргерса;

$p^*$  – расстояние между дислокациями.

происходит релаксация упругой деформации путём введения на межфазную границу подложка-пленка дислокаций, компенсирующих несоответствие параметров сопрягающихся решеток, называемых дислокациями несоответствия. Условием реализации второго механизма будет хорошее смачивание, т.е.

$$E_1 > E_2 + E_{1,2} \quad (1.12)$$

Третий механизм (Крастанова-Странского) предполагает двумерное зарождение пленки с образованием трёхмерных островков при последующем росте, условие реализации этого механизма будет

$$E_1 \geq E_2 + E_{1,2} \quad (1.13)$$

Из неравенств (1.10), (1.12) и (1.13) видно, что механизм роста определяется величиной  $E_{1,2}$ , которая по определению может быть записана в виде:

$$E_{1,2} = E_1 + E_2 - E_{1-2} + E_f, \quad (1.14)$$

где  $E_{1-2}$  – энергия межфазной связи,  $E_f$  – энергия, характеризующая ослабление межфазной связи вследствие несоответствия параметров кристаллических решеток пленки и подложки.

Все системы подложка-пленка можно классифицировать по характеру связи: системы со слабой связью (первый механизм) и с сильной связью, в которых реализуются второй и третий механизмы.

Механизмы роста в значительной мере предопределяют преимущественные типы дефектов, образующихся в сплошных плёнках и многослойных плёночных системах, природу и механизм образования дефектов.

Для первого механизма – это, в первую очередь, границы зерен (мало- и высокоугловые границы, границы двойников и т.д.), дислокации, дефекты упаковки; для второго – межфазные границы раздела подложка-плёнка, содержащие дислокации несоответствия.

### 1.3.5. Перспективные углеродные структуры

Соединения на основе углерода можно выделить в особый класс и рассмотреть потому, что они составляют существенную часть веществ в природе. Широко известны две кристаллические аллотропные модификации углерода: графит и алмаз. Третья аллотропная модификация углерода – сажа. В кристалле алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя другими, находящимися в углах тетраэдра. Соседние атомы связаны между собой сильными ковалентными связями, что и определяет высокую твердость алмаза. Среднее расстояние между атомами составляет 0,154 нм. В 1960 г. было объявлено об открытии четвертой аллотропной модификации углерода – карбине, структура которого представляет собой упаковку одномерных линейных цепочек. Единой точки зрения на структурное состояние карбина до сих пор, к сожалению, нет; высказываются даже предположения, что это некоторая разновидность полимера.

Кристаллический алмаз по совокупности свойств является одним из лучших материалов электронного приборостроения. Он обладает исключительной теплопроводностью (в 5 раз превышающей теплопроводность меди). Высокая радиационная стойкость алмаза используется в ядерной технике при разработке приборов для контроля параметров жестких излучений. Его химическая стойкость является основой для решения ряда космических и специальных задач. И, наконец, алмаз востребован и для целей биосенсорики. Основные параметры алмаза как полупроводника в сравнение с кремнием и арсенидом галлия приведены в таблице, структура алмаза представлена на рис. 1.6.

В зависимости от содержания примеси азота и состояния, в котором он находится в кристалле, алмазы классифицируются следующим образом:

тип Ia, для которого концентрация связанного или междоузельного азота составляет 4000 – 4500 ррш;

тип Ib, в котором азот (500 ррш) находится в виде междоузельных дефектов;

тип IIa с очень низким содержанием азота;

тип IIb, обладающий проводимостью p-типа.

Основные свойства алмаза, кремния, арсенида галлия.

Свойства	Алмаз	Кремний	GaAs
Постоянная решетки	Е 3,567	5,431	5,653
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3520	2420	5320
Теплопроводность, Вт/м·к	2000-2500	150-200	50
Диэлектрическая постоянная	5,68	11,7	10,9
Коэффициент преломления	2,41	3,44	3,75
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,47	1,11	1,43
Подвижность электронов, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,18	0,135	0,86
Подвижность дырок, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,21	0,045	0,04
Электрич. прочность, В/м · 10 <sup>7</sup>	100	3	4

Природный алмаз уже востребован электроникой. На основе алмаза типа IIa разработаны детекторы ионизирующих излучений АДИИ-1 и АДИИ-2 с энергетическим и временным разрешением соответственно 100 МэВ и 2,5 нс. На основе этого же типа алмаза разработаны высокочувствительные фотоприемники диапазона 180 – 230 нм с фоточувствительностью > 0,03 А/Вт, темновым током < 0,1 пА и постоянной времени 10<sup>-9</sup> - 10<sup>-10</sup> с.

Для полного использования уникальных свойств алмаза в перспективных изделиях микроэлектроники необходима разработка технологии синтеза структурно-совершенных алмазных пленок. В связи с этим на первый план выходит проблема выбора подложки при гетероэпитаксии алмаза. Одним из возможных путей решения этой проблемы является формирование буферного слоя на основе фуллеренов.

В 1973 г. Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн доказали, что замкнутый полиэдр из атомов углерода должен иметь замкнутую электронную оболочку и высокую энергию связи. При этом он должен образовывать некое подобие гигантской молекулы. Поскольку работа была чисто теоретической, то, естественно, экспериментаторы на нее внимания не обратили. В 1985 г. в масс-

спектрах паров графита, полученных лазерным воздействием на обычный графит, были обнаружены молекулы углерода, состоящие из 60 атомов, -  $C_{60}$ . Такие молекулы, имеющие форму замкнутой поверхности (молекулы  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и им подобные), стали называть *фуллеренами* (в честь американского архитектора Бакминстера Фуллера, получившего патент на строительные конструкции в виде фрагментов многогранных поверхностей). В мае 1990 г. В. Кретчмер и Д. Р.Хуф-фман впервые наблюдали кристаллическую аллотропную модификацию углерода, состоящую из молекул  $C_{60}$  и получившую название *фуллерит*. С этого момента выясняют структуру замкнутых молекул и кластеров углерода, их свойства и методы получения. Оказалось, что фуллерены могут образовывать различного рода соединения и комплексы с простыми элементами и их соединениями. Такие материалы стали называться *фуллеридами*.

Принято считать, что генетически фуллерен связан с графитом. Расположение атомов углерода в графите очень необычно. Отдельные атомы, соединяясь между собой, образуют гексагональную сетку, в которой каждый атом имеет трех соседей. Напоминает эта структура срез с пчелиных сот. Множество таких сеток располагается друг над другом слоями. По три электрона каждого атома участвуют в образовании ковалентной химической связи с соседями, образуя так называемую  $\sigma$ -связь ( $\sigma$ -связь, образуется перекрываемыми электронными плотностями в плоскости атомов, а  $\pi$ -связь - в перпендикулярной плоскости).

Расстояние между атомами, расположенными в узлах гексагональной сетки, составляет 0,142 нм. Соседние атомы внутри каждого слоя связаны прочными ковалентными связями, а слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Гексагональные сетки находятся на расстоянии 0,335 нм друг от друга, что более чем в 2 раза превышает расстояние между атомами внутри сетки. Связь между слоями осуществляется за счет  $\pi$ -связи. Большое расстояние между слоями определяет слабость сил, связывающих слои. Такая структура определяет специфические свойства графита: пластичность, низкую твердость, анизотропию свойств.

Новая форма углерода – фуллерен – является новой по существу. В противоположность первым двум формам, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов,

третья форма кристаллического углерода является молекулярной. Это означает, что минимальный элемент ее структуры – не атом, а молекула. Как оказалось, молекулы чистого углерода могут иметь замкнутую поверхность в форме сферы или сфероида. На рис. 1.41 приведена структура молекулы фуллерена  $C_{60}$ , а на рис. 1.42 – структура молекулы фуллерена  $C_{70}$ .

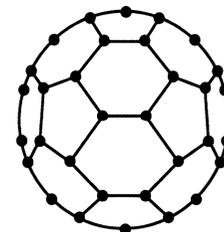


Рис. 1.41. Структура молекулы фуллерена  $C_{60}$

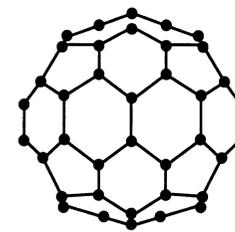


Рис. 1.42. Структура молекулы фуллерена  $C_{70}$

Внешняя электронная оболочка углерода обеспечивает довольно устойчивые связи, когда соседние атомы образуют пяти- и шестиугольники, из которых формируются кластеры углерода. Эта же структура является оптимальной для наиболее устойчивых кластеров углерода. Каркас молекулы  $C_{60}$  состоит из 12 правильных пятиугольников (пентагонов) и 20 неравносторонних шестиугольников (гексагонов). В структуре  $C_{60}$  следует различать два типа связей: одна из них двойная ( $\pi$  и  $\sigma$ ) и является общей стороной двух шестиугольников; другая – одинарная (только  $\sigma$ ) и является общей стороной пяти- и шестиугольника.

Длина сторон, соединяющих два гексагона, составляет 0,139 нм, тогда как длина сторон, соединяющих гексагон с Пентагоном, - около 0,144 нм. Длинные стороны в сетке связей  $C_{60}$  соответствуют одинарным связям, а более короткие – двойным связям. Координационное число атома углерода в фуллерене равняется трем. Каждый атом углерода, располагаясь на сферической поверхности молекулы  $C_{60}$ , имеет две одинарные и одну двойную связь, что соответствует структуре графита, из которого и образуется фуллерен.

Модельные представления об образовании фуллеренов сложны и неоднозначны. При умеренном нагреве графита разрываются связи между отдельными гексагональными сетками графита и испаряемый слой гексагональной сетки разбивается на от-

дельные фрагменты. Эти фрагменты представляют собой комбинации шестиугольников, из которых идет построение молекулы  $C_n$ . Правильными шестиугольниками можно выложить любую плоскую поверхность, но нельзя выложить замкнутую поверхность, радиус которой соизмерим со стороной шестиугольника – ее необходимо «разбавлять» пятиугольниками. Фуллерены же представляют собой целый класс молекул углерода, атомы которых находятся на замкнутой поверхности. Атомы углерода в таких молекулах кластерах образуют сферы, или сфероиды. Л.Эйлер доказал теорему, сущность которой выражается в виде

$$\sum_n N_n (6 - n) = 12s, \quad (1.15)$$

где  $N_n$  – число  $n$ -угольников, участвующих в образовании сфероиды;  $s$  – характеристика кривизны поверхности, равная единице для сфероиды (положительная кривизна) и нулю для плоскости.

В частности, для поверхности, состоящей только из пяти- и шестиугольников, выражение Эйлера принимает вид

$$N_5(6 - 5) + N_6(6 - 6) = 12s. \quad (1.16)$$

Следовательно, такая поверхность должна содержать 12 пятиугольников и произвольное количество шестиугольников. Поскольку в структуре фуллерена имеются пятиугольники, это означает, что он имеет ось симметрии пятого порядка, что запрещается канонической кристаллографией, но, тем не менее, существует.

При комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении фуллерены находятся в конденсированном состоянии в виде кристалликов с ГЦК решеткой. Давление насыщенного пара при температуре 300 К ничтожно мало. Высокая энергия связи атомов углерода в молекулах фуллеренов (7 эВ на один атом) и свойства симметрии этих молекул определяют аномально высокую термическую стабильность. В результате численного моделирования методом молекулярной динамики было доказано, что молекулы  $C_{60}$  теряют свою химическую структуру лишь при нагреве до температуры свыше 3000 К. Экспериментально это не подтвердили, но и не опровергли.

Результаты экспериментов выявили также аномально высокую стабильность кластеров углерода фуллеренового типа с  $n = 30 \dots 100$  ( $n$  — число атомов углерода в кластере). Исследование распада кластеров углерода с  $n > 30$  показывает, что стабильность кластеров с четными значениями  $n$  значительно превышает стабильность кластеров с нечетными значениями  $n$ .

Фуллерены практически не растворимы в полярных растворителях типа спиртов, ацетоне, тетрагидрофуране; малорастворимы в пентане, гексане, декане. Лучше всего они растворяются в таких жидкостях, как бензол и толуол. Поведение фуллеренов в растворах носит сложный характер. Например, растворимость фуллерена в нормальном декалине, состоящим из цис- и трансформ в отношении 3:7, заметно лучше растворимостей в каждой из форм в отдельности. Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями.

*Фуллериты.* Молекулы фуллерена могут образовывать твердые кристаллы, названные фуллеритами. Твердые фуллериты были выращены из раствора фуллеренов в бензоле и представляли собой кристаллики с хорошо развитыми фасетками; они имели различную морфологическую структуру. Поскольку эти кристаллики содержали бензол и высшие фуллерены, а также большое количество дефектов, то первые рентгеноструктурные исследования показали, что фуллериты кристаллизуются в гексагональную плотноупакованную структуру. Затем выяснили, что во всех случаях при температуре 300 К реализуется ГЦК решетка с постоянной 1,417 нм. Элементарная ячейка содержит восемь тетраэдрических пустот и четыре октаэдрические пустоты, каждая из которых окружена соответственно четырьмя и шестью молекулами  $C_{60}$ . Расстояние между двумя соседними молекулами составляет 1,002 нм. Координационное число молекул фуллерена в ГЦК фазе равно 12.

С учетом того что радиус молекулы  $C_{60}$  равен 0,353 нм, расстояние между ближайшими соседними атомами углерода равно 0,294 нм, что значительно меньше, чем расстояние между гексагональными сетками в графите (0,335 нм). Установлено, что межмолекулярные силы являются ван-дер-ваальсовыми.

Находясь в узлах кристаллической решетки, молекулы  $C_{60}$  испытывают быстрое вращение. По данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР), частота вращения при  $T = 300$  К составляет

$10^{12} \text{с}^{-1}$ . Отработанная версия такого поведения молекул  $C_{60}$  в кристалле заключается в том, что молекулы в ГЦК решетке находятся в четырех неэквивалентных положениях. Каждая из четырех молекул ГЦК куба вращается на один и тот же угол, равный  $24^\circ$ , около одной из осей кристалла. Локализация вращения осуществляется за счет  $C=C$  связи, которая примыкает к центру пятиугольника соседней молекулы, имеющей более низкую электронную плотность. Все это указывает на то, что между молекулами существует слабое кулоновское взаимодействие.

При охлаждении твердого фуллерита в области температур 250...260 К обнаружен фазовый переход первого рода, когда ГЦК решетка перестраивается в простую примитивную кубическую решетку. При фазовом превращении постоянная решетки фуллерита почти не изменяется. Фуллерен  $C_{70}$  имеет совершенно необычную форму, похожую на мяч для игры в регби. Подобная форма должна препятствовать свободному вращению молекулы  $C_{70}$  при образовании кристаллической структуры. Длины связей изменяются от 0,137 до 0,147 нм. Наиболее короткие связи соединяют вершины двух различных пентагонов. Наиболее длинные связи расположены в пятиугольных ячейках. Высота молекулы равна 0,78 нм. Экваториальная часть имеет диаметр 0,694 нм и сужена на 0,05 нм. Молекула  $C_{70}$  может быть получена из двух половинок кластера  $C_{60}$ , если вставить пять пар атомов углерода в экваториальную плоскость.

Фуллерит из  $C_{70}$  кристаллизуется в ГПУ решетку с параметрами  $a = 1,063$  нм;  $c = 1,739$  нм. Порошок твердого фуллерита  $C_{70}$  сублимирует при температуре 810 К в динамическом вакууме. Во всех исследуемых образцах фуллерита  $C_{70}$  наблюдается переход в низкотемпературную фазу или смесь фаз, структура которых не установлена. Измерения показали два воспроизводимых перехода: один при температуре 276 К, другой – при 337 К.

Фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1,50 до 1,95 эВ. Электронное состояние молекулы и зонная структура кристалла  $C_{60}$  являются объектом интенсивных исследований. Рассматривая молекулу  $C_{60}$  как симметричную, можно сделать вывод о возможности существования однократно, трехкратно, четырехкратно и пятикратно вырожденных электронных термов в молекуле  $C_{60}$ . Считается, что при образовании кристаллического состояния электронные термы расширя-

ются в электронные зоны. Основным методом изучения электронной структуры фуллеренов является фотоэмиссия; при этом используются кванты с энергией от 20 эВ до 2...3 кэВ.

Интенсивность линий спектров фотоэмиссии в зависимости от энергии возбуждаемого уровня дает картину плотности электронных состояний изучаемого образца. Спектр фуллерита отличается от спектров алмаза и графита и очень сложен по структуре в области от 0 до 25 эВ.

*Фуллеридами* называются соединения фуллеренов, обычно с металлами. Фуллериды щелочных металлов  $A_3C_{60}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) имеют гранецентрированную кубическую решетку, в то время как  $A_6C_{60}$  – объемно-центрированную кубическую решетку. В фуллеридах отсутствуют низкотемпературный фазовый переход и вращение молекул  $C_{60}$  при высоких температурах, поскольку связь молекул фуллерена с атомом металла практически чисто ионная, т.е. щелочной металл отдает один валентный электрон молекуле  $C_{60}$ . Ионная связь гораздо сильнее ван-дер-ваальсовой, поэтому возможные формы движения молекул фуллерена ограничены.

Элементарная ячейка ГЦК решетки фуллерена (т.е. наименьшая часть кристаллической решетки, при повторении которой можно воспроизвести весь кристалл) содержит восемь тетраэдрических и четыре октаэдрические пустоты (межузлия). В первом случае центр межузлия окружен четырьмя молекулами  $C_{60}$ , находящимися в вершинах тетраэдра; во втором случае – шестью молекулами  $C_{60}$ , находящимися в вершинах октаэдра. Октаэдрические пустоты, или межузлия, больше по объему, чем тетраэдрические, поэтому атомы металла прежде всего занимают их. На элементарную ГЦК ячейку приходится четыре молекулы фуллерена. При этом необходимо учитывать, что молекулы в вершинах куба (их всего восемь) только на  $1/8$  принадлежат данной элементарной ячейке, а шесть атомов в центре граней куба – на  $1/2$ . В результате получаем  $N = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ . Следовательно, заполнение атомами только октаэдрических пустот должно приводить к фуллериду состава  $AC_{60}$ . Если же заполняются все пустоты, в том числе тетраэдрические, то состав должен соответствовать формуле  $A_3C_{60}$ . Эти предположения подтверждаются на опыте.

Элементарная ячейка (ГЦК) фуллерена  $C_{60}$ , как уже указывалось, содержит четыре межузлия октаэдрической симметрии и

восемь межузлий тетраэдрической симметрии. При подсчете числа межузлий следует пользоваться методом, изложенным ранее для подсчета числа атомов в элементарной ячейке. Одно октаэдрическое межузлие находится в центре куба и целиком принадлежит данной элементарной ячейке, в то время как другие, расположенные в центре ребер куба, принадлежат данной ячейке только на 1/4 и число таких межузлий, приходящихся на данную ячейку, оказывается равным  $12 \cdot 1/4 = 3$ , т. е. всего  $1+3 = 4$ . Октаэдрические пустоты имеют больший объем, поэтому, в первую очередь, атом металла занимает именно эти межузлия, не оказывая существенного воздействия на параметры решетки фуллера. Если все октаэдрические пустоты заполняются, то это будет соответствовать составу  $AC_{60}$ . Если бы была возможность заполнить только тетраэдрические пустоты, то мы получили бы соединение  $A_2C_{60}$ , но трудно представить, что атомы металла будут заполнять только тесные тетрамежузлия, оставляя пустыми просторные октаэдрические. Если заполнить все межузлия атомами металла, то получим соединение  $A_3C_{60}$ . Дальнейшее увеличение атомов металла приводит к перестройке кристаллической структуры; при этом устойчивым соединением, как указывалось ранее, является  $A_6C_{60}$ . Это не означает, что индекс  $n$  металла может принимать только значения, равные 1, 3, 6. Просто с этими значениями  $n$  получают упорядоченные кристаллические структуры, или стехиометрические составы металлофуллеренов. Может оказаться и так, что при полностью занятых октаэдрических межузлиях атомы металла (сверхстехиометрические) занимают часть тетраэдрических. В этом случае можно говорить о дефектных кристаллах  $AC_{60}$  или  $A_3C_{60}$  в зависимости от того, какая часть тетраэдрических межузлий (меньше или больше половины) занята атомами металла.

Молекулы фуллера, в которых внутри молекулы размещен один или несколько неуглеродных атомов, называются *эндофуллерами* и могут служить прообразом наноконтейнеров. Структура молекулы эндофуллера представлена на рис. 1.43.

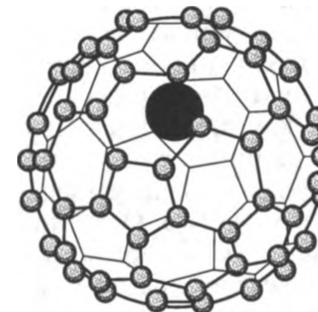


Рис. 1.43. Структура молекулы эндофуллера

Одним из типов наноструктурных материалов являются металл-фуллереновые пленки, осаждаемые в вакууме. Уже при малых (приблизительно 1 %) концентрациях фуллеренов в пленках титан — фуллерен структурообразующие частицы (зерна) имеют округлую форму и размеры 15...40 нм. Уменьшение размеров зерен с увеличением концентрации фуллера объясняется малой подвижностью молекул  $C_{60}$  на поверхности растущей пленки и ограничением ими «миграции» атомов металла. Таким образом, добавление фуллеренов в сплавы может являться способом создания наноструктурных материалов.

Для использования в качестве водород-аккумулирующих матриц в настоящее время наиболее перспективными представляются вообще углеродные материалы, особенно фуллерены, которые после гидрирования всех двойных связей могли бы содержать до 7,7 масс. % водорода ( $0,92 \text{ м}^3 \text{ H}_2$  на 1 кг  $C_{60}H_{60}$ ). Однако получить такое соединение пока никому не удалось. Получаемые гидриды фуллеренов  $C_{60}H_x$  (максимальный состав -  $C_{60}H_{36}$ ) содержат до 6 масс. % водорода.

Эффект нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов и соединений открывает возможности их использования в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор на основе фуллеренов, в несколько раз ниже соответствующего значения для материалов, традиционно используемых в подобных целях (индантрон, фталоцианин хлоралюминия и др.). Для фуллера  $C_{60}$  область оптического ограничения находится в диапазоне длин волн 400... 700 нм. Области

оптического ограничения более высоких фуллеренов ( $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ ) находятся в видимой и ближней инфракрасной областях. Фуллеренсодержащие оптические ограничители обладают высоким быстродействием – от нескольких фемтосекунд.

Еще одним чрезвычайно интересным представителем углеродных полупроводниковых материалов являются *углеродные нанотрубки* - протяженные цилиндры, образованные свернутыми графитовыми листами. Особенностью таких нанотрубок является зависимость их проводимости от диаметра и *хиральности* (угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки, т.е. степени «закрученности»). Эта структура характеризуется возможностью изменения ширины запрещенной зоны в интервале от 0 до 1 эВ, что, естественно сопровождается изменением характера проводимости от металлического до полупроводникового. Это, в свою очередь, открывает широкие возможности для проектирования и реализации микроэлектронных приборов нового поколения. Большая кривизна поверхности нанотрубок обеспечивает эффективную электронную эмиссию, что имеет важное значение для оптоэлектроники, в частности для разработки нового поколения плоских матричных дисплеев с холодным катодом.

Диапазон возможных применений нанотрубок весьма широк: это химические источники тока и экраны телевизоров, шестерни в наномеханизмах и сверхчувствительные химические сенсоры, искусственные мускулы и логические ячейки в процессорах, радиозащитные экраны и наноэлектронные схемы, «баки» с водородным топливом для двигателей автомобилей и весы (с чувствительностью  $10^{-18}$  г), композитные материалы и ткани, и т. д. Некоторые применения уже реализованы на практике. Сюда относятся, например, телевизионные дисплеи на нанотрубках и разного рода композиционные материалы с особыми свойствами.

В настоящее время ведется широкий поиск альтернативных подходов для дальнейшей миниатюризации ИМС. Углеродные нанотрубки, благодаря своим электронным свойствам, открывают новое перспективное направление электроники будущего. Уже продемонстрирована возможность создания диодов, полевых транзисторов, одноэлектронных транзисторов, логических цепей на основе полупроводниковых нанотрубок. Нанотрубки могут проявлять также металлическую проводимость и исполнять роль подводящих проводов. Таким образом, можно создавать элемент-

ную базу электроники целиком на основе нанотрубок («углеродная наноэлектроника»).

*Однослойные нанотрубки.* Минерал графит имеет слоистую структуру. Каждый слой построен из гексагональных ячеек – шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. 1.44а). Идеальная нанотрубка – это свернутая в цилиндр графитовая плоскость, причем цилиндр не имеет «швов» (рис. 1.44б). Диаметры нанотрубок могут изменяться от 0,5 нм примерно до 100 нм, длина – от нескольких десятков нанометров до миллиметров.

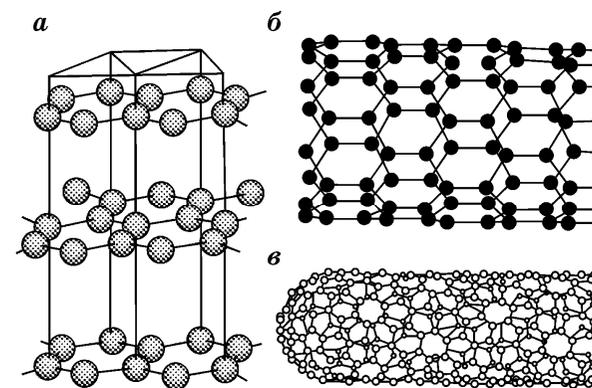
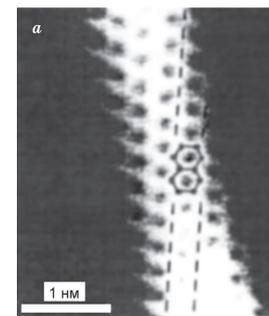


Рис. 1.44. Модель структуры графита (а); модель графитовой плоскости, свернутой в цилиндр в виде нанотрубки (б); модель закрытой нанотрубки, т. е. с головкой на конце (в). Способы сворачивания графитовой плоскости на рис. (б) и (в) различны



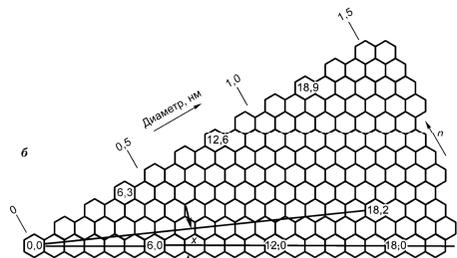


Рис. 1.45. СТМ-изображение нанотрубки с атомным разрешением (а); модель образования нанотрубок с различной хиральностью при сворачивании графитовой плоскости в цилиндр (б)

На рис.1.45 приведено СТМ-изображение (сканирующий туннельный микроскоп) нанотрубки с атомным разрешением. Видны гексагональные ячейки атомов углерода и ориентация гексагональной сетки относительно оси трубки. Меняя эту ориентацию, можно получить много различных вариантов сворачивания графитовой плоскости в трубки.

Хиральность задается набором двух целых чисел –  $m$  и  $n$ . Они указывают координаты шестиугольника, который в результате сворачивания графитовой плоскости совпадает с шестиугольником в начале координат. На рис. 1.45б показаны примеры, соответствующие различным числам  $m$  и  $n$  ( $m = 6, 12, 18$ ;  $n = 0, 2, 3, 6, 9$ ). Числа  $m$  и  $n$  определяют диаметр трубки  $D$ :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}a_0}{\pi}, \quad (1.17)$$

где  $a_0 = 0,142$  нм — сторона шестиугольной графитовой ячейки.

Особыми свойствами отличаются нанотрубки с хиральностью (10, 10). В них две связи С-С в ячейке параллельны оси трубки (см. рис. 1.44б). Как показали эксперименты, такие нанотрубки имеют чисто металлическую проводимость, повышенную стабильность и при получении массива нанотрубок количественно преобладают над трубками с другой хиральностью.

В настоящее время нет способа выращивания нанотрубок с заданной хиральностью; в одном процессе синтеза образуются нанотрубки с различными хиральностями. Диаметр и длину трубок можно варьировать изменением условий синтеза.

Нанотрубки существуют не только в форме прямых цилиндров. Разработаны методы получения Т-образных и У-образных нанотрубок.

**Головки нанотрубок.** Нанотрубки после процесса получения обычно закрыты многослойными полусферическими головками, каждый слой которых состоит из 5- и 6-угольных ячеек (см. рис. 1.44в). Химическая активность головки и стенок различна; головки менее устойчивы, поэтому специальной химической обработкой можно удалять головки и получать нанотрубки с открытыми концами.

**Многослойные нанотрубки.** Однослойные нанотрубки получают специальными методами синтеза. В остальных методах большая часть получаемых трубок – многослойные, они содержат от двух до десятков слоев.

Модели разновидностей структур многослойных нанотрубок представлены на рис. 1.46 а, б, в. Для всех структур

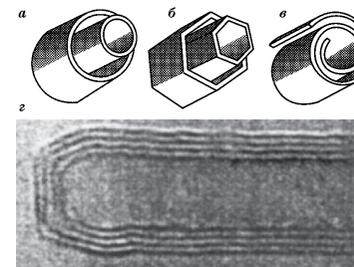


Рис.1.46 Модели многослойных нанотрубок (а, б, в); сечение многослойной нано-трубки (г)

расстояние между слоями равно 0,34 нм – это расстояние между слоями в кристаллическом графите (см. рис. 1.44а). Как правило, меньше дефектов содержат однослойные нанотрубки.

**Электронные свойства.** Нанотрубки обладают рядом важных для электроники свойств. Они могут быть полупроводниками и иметь металлическую проводимость. Величину и тип проводимости полупроводниковых трубок можно изменять при помощи внешних воздействий. Электронные свойства нанотрубок, а также их наноразмеры, достаточно высокая электропроводность и хорошая теплопроводность дают основание рассматривать нанот-

руб-ки как перспективный материал для активных элементов и межсоединений в нанoeлектронике.

Электронные свойства нанотрубок определяются их структурой (основная структурная характеристика – хиральность). Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что при  $n - m = 3i$  (где  $i = 0, 1, 2, 3...$ ) нанотрубка имеет металлическую проводимость, при  $n - m \neq 3i$  нанотрубка является полупроводником. Ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  имеет порядок нескольких десятых эВ и уменьшается обратно пропорционально диаметру нанотрубки  $D$ . Например,  $\Delta E_g = 0,6$  эВ при  $D = 1,4$  нм.

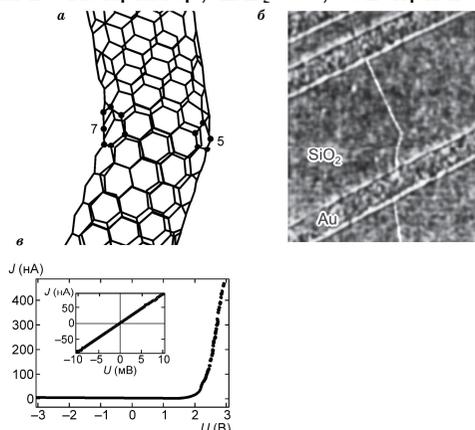


Рис. 1.47. Схема изогнутой нанотрубки (а); АСМ-изображение изогнутой нанотрубки на кварцевой подложке (б); вольт-амперная характеристика перехода, возникшего на изгибе нанотрубки (в): на врезке приведена ВАХ (вольт-амперная характеристика) верхней прямолинейной части нанотрубки

Зависимость электронных свойств от структуры позволяет формировать на индивидуальной нанотрубке  $p$ - $n$ - и гетеропереходы, т. е. создавать активные элементы ИМС. Например, если в атомную сетку нанотрубки, состоящую из 6-угольных ячеек, внедрить дефекты в виде 5- и 7-угольных ячеек, расположенных на противоположных концах диаметра, то нанотрубка изогнется (рис. 1.47а). АСМ-изображение (атомно-силовой микроскоп) изогнутой нанотрубки, расположенной на кварцевой подложке и имеющей контакт с золотыми электродами, приведено на рис.

1.47б. Вольт-амперная характеристика изогнутой нанотрубки нелинейна (рис. 1.47в). Верхняя прямолинейная часть нанотрубки (до изгиба) имеет металлическую проводимость; ее вольт-амперная характеристика линейна (см. врезку на рис. 1.47в). Проводимость нижней и верхней частей изогнутой нанотрубки становится различной вследствие различия ориентации сеток ячеек относительно оси трубки. Так можно получить трубки с полупроводниковой и металлической частями. Подобная нанотрубка работает, как выпрямляющий диод (диод Шоттки). Нанотрубки U-образной формы также пропускают ток только в одном направлении, что обусловлено дефектностью структуры в месте соединения зубцов. Гетеропереходы полупроводник-полупроводник можно получить соединением нанотрубок разного диаметра (о других способах формирования гетеропереходов см. ниже).

Эксперименты показали, что у нанотрубок есть еще одно полезное для применения в электронике свойство. В структуре полевого транзистора (исток-затвор-сток) с полупроводниковой нанотрубкой в роли канала можно уменьшать проводимость нанотрубки с помощью электрического поля затвора на 6 порядков, то есть фактически превращать нанотрубку в диэлектрик. В этой же структуре можно переводить проводимость нанотрубки из  $p$ -типа в  $n$ -тип посредством отжига. Так создаются  $p$ - и  $n$ -полевые транзисторы, а следовательно, и комплементарные МОП структуры (КМОП), являющиеся основой логических элементов интегральных микросхем.

*Электропроводность.* Проводимость нанотрубки имеет квантовый характер, причем движение электронов в нанотрубке может происходить как вдоль оси, так и по периметру нанотрубки. Однако движение по периметру (окружности) возможно при условии, что на длине окружности укладывается целое число длин волн де Бройля. Это ограничивает число состояний электрона, в которых он может двигаться по периметру. Направлением свободного движения электрона – носителя тока является направление вдоль оси трубки.

Величина электропроводности одиночных нанотрубок зависит от структуры и условий их получения, от структурных дефектов в нанотрубках, от примесей, адсорбированных на их поверхности, от качества контактов и способа их нанесения.

*Эмиссионные свойства.* В настоящее время наиболее распространенный способ получения электронных пучков – термоэлектронная эмиссия. Обычно источники электронов – вольфрамовые нити (или пористые матрицы, пропитанные материалом, понижающим работу выхода электронов), нагреваемые до температур порядка 1000°C. Недостатки термокатодов – большие тепловые потери, инерционность, изменение размеров при нагревании, относительно небольшой срок службы, газовыделение при нагреве, ухудшающее вакуум.

Альтернативный способ получения электронных пучков – полевая (или автоэлектронная) эмиссия. *Полевая эмиссия* — это испускание электронов с поверхности большой кривизны (*острия*) под действием электрического поля. Полевая эмиссия – квантовый эффект; электроны покидают твердое тело посредством туннелирования через потенциальный барьер на границе с вакуумом.

Исследования эмиссионных свойств нанотрубок показали, что они представляют собой перспективный материал для полевых эмиттеров. Нанотрубки имеют высокую тепло- и электропроводность, химически стабильны. Благодаря малым поперечным размерам коэффициент полевого усиления нанотрубок на 2-2,5 порядка выше, чем у обычных эмиттеров. Эмиттеры из нанотрубок имеют значительно больший срок службы и существенно меньшее значение порогового поля, чем эмиттеры из других материалов.

*Химическая модификация нанотрубок.* Химическая модификация расширяет возможности применения нано-трубок. Один из способов модификации – так называемая «прививка» функциональных групп. Например, окисленная поверхность нанотрубки покрывается в растворах группами (-COOH), (-CO), (-OH). При обработке в кислотах «прививаются» кислотные группы (например, -HSO<sub>4</sub>). На «функционализированные» нанотрубки можно сорбировать ионы или наночастицы металлов, а также сложные молекулы, включая ДНК. Посредством функционализации можно добиться растворимости нанотрубок в ряде органических растворителей (бензол, толуол и др.).

Особую роль в модификации нанотрубок играет *фторирование*. Атомы фтора можно «прививать» к боковым стенкам нанотрубок. Фторирование внешних боковых поверхностей нанотрубок

влияет на их электронные свойства и может менять проводимость нанотрубок от полупроводниковой до металлической и наоборот, вплоть до состояния диэлектрика. Это свойство дает принципиальную возможность получать гетеропереходы на одной нанотрубке посредством модифицирования отдельных ее участков.

Внедрением примесей между слоями многослойных нанотрубок (*интеркалированием*) им можно сообщать *p*- или *n*-тип проводимости. Интеркалирование атомов-доноров (K, Rb, Cs) сообщает *n*-тип полупроводниковым нанотрубкам. Установлена корреляция плотности носителей заряда с концентрацией атомов интеркалированного калия. При интеркалировании акцепторов (Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>) также имеет место перенос заряда, и трубки приобретают *p*-тип проводимости. Проводимость *n*-типа можно создавать напылением щелочных металлов на поверхность нанотрубки.

*Заполнение нанотрубок.* Заполнение нанотрубок различными веществами представляет большой интерес для практических применений. Нанотрубка, заполненная атомами металла или полупроводника, может быть миниатюрным элементом схемы. Углеродную оболочку можно удалить окислением, и тогда получится нанопроволока. Возможность заполнения нанотрубок газом открывает перспективу создания эффективных устройств для сорбции и хранения газообразных веществ.

С помощью метода заполнения нанотрубок можно формировать переходы металл-полупроводник и металл-металл на индивидуальных нанотрубках.

Большой теоретический и практический интерес представляют структуры, называемые «*наностручками*». Эти структуры представляют собой нанотрубки, внутри которых находятся чужеродные молекулы, например фуллерены C<sub>60</sub>. В большинстве случаев диаметр нанотрубок (1,4 нм) вдвое превышает диаметр молекулы фуллерена (0,7 нм). Фуллерены внутри трубок способны перемещаться, образовывать пары и цепи. Наличие фуллеренов внутри нанотрубки влияет на ее электронные свойства; в будущем стручковые структуры могут стать основой сверхминиатюрных устройств.

Фуллерены и другие формы углерода образуются наряду с нанотрубками в процессах синтеза. Обычно они удаляются специальной обработкой. Однако в некоторых случаях фуллерены

оказываются в полости нанотрубок, проникая через дефекты в стенках или через открытый конец. Разработаны условия процесса синтеза нанотрубок с повышенным выходом «стручковых» структур. Удастся синтезировать нанотрубки с молекулами металлофуллеренов внутри, т. е. молекулами фуллеренов, в центре которых находится ион металла.

*Механические свойства.* Углеродные трубки отличаются высокой механической прочностью. Так, предел прочности на разрыв у однослойной нанотрубки составляет 45 ГПа, у стальных сплавов – 2 ГПа. Податливость материала на продольную деформацию характеризуется модулем Юнга ( $E$ ). У стали  $E \sim 0,21$  ТПа, у нанотрубки – в пределах 1,3-1,8 ТПа, т. е. почти на порядок больше, чем у стали. Углеродные нанотрубки могут служить идеальными упрочняющими наполнителями в композитах с матрицей любого состава. Особый интерес представляют высокопрочные композиты нанотрубок с полимерами. Они найдут применение в авиа- и автомобилестроении.

Углеродные нанотрубки не только прочны, но и упруги при изгибе. Нанотрубку можно свернуть в кольцо, и она распрямится без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за наличия таких дефектов, как дислокации и границы зерен. Стенки нанотрубки имеют мало структурных дефектов и, кроме того, углеродные ячейки в виде правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся.

*Неуглеродистые нанотрубки.* В последнее время разработаны технологии получения углеродных нанотрубок с частично замещенными атомами углерода, а также нанотрубки из других веществ. Спектр свойств неуглеродных нанотрубок достаточно широк, что повышает возможности их применения. Например, бор-азотные нанотрубки – широкозонный полупроводниковый материал, электронные свойства которого, в отличие от углеродных нанотрубок, не зависят от геометрии. Частичное заполнение трубки металлом дает гетеропереход «широкозонный полупроводник-металл», на основе которого можно получать диоды, способные функционировать при высоких температурах. Бор-азотные нанотрубки перспективны для создания низковольтных полевых эмиттеров. Углеродные нанотрубки с частичным замещением атомов углерода на атомы азота могут быть металлическими или полупроводниковыми с узкой энергетической зоной, в

зависимости от расположения атомов азота и углерода. Синтезированы дисульфидные нанотрубки  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  диаметром  $\sim 50$  нм и длиной в несколько сотен нанометров. В таких нанотрубках обнаружена высокая адсорбция водорода. Нанотрубки  $\text{MoS}_2$  могут найти применение в электрохимическом катализе и в производстве аккумуляторов. Ведутся работы по синтезу нанотрубок карбида кремния, возможности применения которых очень широки, благодаря их твердости и высокой температуре плавления.

### 1.3.6. Проблема атомных радиусов

Для проведения многих расчетов необходимо знать размер атома. В ионных и ковалентных решетках этот параметр играет значительную роль. Современное аналитическое оборудование позволяет визуализировать отдельные атомы с разрешающей способностью до долей ангстрема, методами рентгеноструктурного анализа качественно определять параметры распределения электронной плотности атомов в кристаллах и определять геометрическое строение молекул (микроволновая спектроскопия, газовая электронография). Ядерные координаты в молекуле могут быть получены с точностью до сотых долей ангстрема. Однако прямых методов количественного определения электронной плотности в атомах и молекулах нет. Информацию о реальных геометрических параметрах атомов и молекул получают косвенным путем посредством таких физических величин, как плотность и вязкость вещества, дипольные моменты молекул, спектры поглощения, поперечное сечение рассеяния элементарных частиц и т.д.

В настоящее время для описания размеров атома используются около десятка различного рода атомных радиусов, таких как ван-дер-ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. Такое обилие радиусов принято объяснять, в первую очередь, вероятностным характером волновых функций, используемых для описания электронного строения атома. Согласно этим представлениям атомы не имеют четких границ, а понятие атомного радиуса связывают со сферой, в которой заключена подавляющая часть (90... 98 %) электронной плотности атома. В то же время отличия численных значений между разными радиусами может достигать 100%. Каждый из перечисленных радиусов несет определенный физический смысл, соответствующий выбранному ме-

тоту регистрации или принимаемой модели описания соответствующей микросистемы.

Ван-дер-ваальсов радиус  $r$  определяется как расстояние между центрами соседних атомов в конденсированном состоянии вещества. Здесь в самом определении делается неоправданное сопоставление радиуса с половинным расстоянием между ближайшими атомами. Принимать ван-дер-ваальсов радиус в качестве атомного радиуса не следует по двум причинам: 1) между атомами в конденсированном состоянии благородных газов сохраняется «зазор», обусловленный взаимным отталкиванием одноименных зарядов на их поверхностях (присущих атомам и проявляющихся в их сродстве к электрону или протону); 2) межатомное расстояние в конденсированном состоянии зависит от интенсивности межатомного взаимодействия, что проявляется в зависимости от различных физических свойств термодинамических параметров состояния вещества. При этом следует иметь в виду, что диаметр атома не может в принципе быть больше ван-дер-ваальсова радиуса и его можно рассматривать в качестве предельного или граничного.

Существует понятие кинетического радиуса, основанное на используемом в физике атомных столкновений понятии эффективного сечения рассеяния при атомных столкновениях. Соответственно кинетический диаметр – это расстояние между центрами незаряженных частиц в состоянии соударения. Кинетические радиусы получают на основании данных измерения эффективных диаметров в экспериментах по рассеянию частиц и измерению вязкости. Они, также как и ван-дер-ваальсовы радиусы, имеют лишь косвенное отношение к истинным размерам атомов. Их численные значения варьируются в широком диапазоне; они зависят в конечном итоге от способа получения исходной информации.

Ковалентные и металлические радиусы в еще меньшей степени подходят на роль абсолютного радиуса. Они являются параметрами молекул и (или) веществ и их нельзя применять для описания атомов без специальных оговорок.

Особое положение среди радиусов атомов занимает орбитальный радиус. Он входит как структурный параметр в основополагающие уравнения атомной спектроскопии, а орбитальный радиус атома водорода относится к числу фундаментальных кон-

стант. Под *орбитальными радиусами* понимают радиусы главных максимумов радиальной плотности атомных орбиталей. Радиус внешней орбитали атома — есть атомный орбитальный радиус  $r_0$ , не измеряемая величина. Он рассчитывается на основании данных волновых функций атома в том или ином приближении квантово-механической задачи.

В данном наборе радиусов отсутствует понятие *поляризационного радиуса*  $r_e$ , представляющего собой наибольшее расстояние между ядром и внешними электронами. Поляризационный радиус ограничивает собственный объем атома, препятствуя проникновению внешних электрических полей в его внутреннюю полость. Он обнаруживается во всех экспериментах по взаимодействию вещества с электромагнитным полем. Установлено, что орбитальный и поляризационный радиусы связаны соотношением  $r_e = 2r_0$ .

Исторически сложившаяся неопределенность в отношении радиуса атомов автоматически переносится на неопределенность в отношении размеров молекул. Действительно, геометрия молекул характеризуется межъядерными расстояниями (длинами связи); углами между связями; размерами внешних электронных оболочек атомов, формирующих внешний контур молекулы. Длины связи и углы между связями молекул получены экспериментально с достаточно высокой точностью, поэтому неопределенность геометрии молекул всецело обусловлена неопределенностью размеров внешних атомов молекулы. Она складывается из неопределенности радиуса свободных атомов и неопределенности из-за неконтролируемого изменения размеров атомов в результате их поляризации при образовании молекулы. Обычно для этих целей обращаются к ван-дер-ваальсовым радиусам; хотя они и значительно превышают действительные атомные размеры. Достоверность имеющихся в настоящее время данных о геометрических размерах атомов и молекул пока не удовлетворяет требованиям практики в отношении постановки и проведения инженерных расчетов и проектирования наносистем.

Поскольку отдельные атомы или молекулы способны реагировать на внешне воздействующее электрическое поле, эту способность можно оценивать с помощью понятия поляризуемости, величина которой несет информацию об электронной структуре и энергетике атомов и молекул. Можно говорить о механической,

тепловой, электрической, магнитной и оптической поляризуемости в зависимости от фактора, ее вызывающего. Электрическую, магнитную и оптическую поляризуемость можно объединить в единую электромагнитную поляризуемость.

*Поляризуемость* — это фундаментальное свойство атомов и молекул, проявляющееся в упругой деформации их электронных оболочек во внешних электромагнитных полях. Поляризуемость является уникальной физической величиной, которая обеспечивает связь эмпирических данных с параметрами структуры и энергетики атомов и молекул. Связь между поляризуемостью и радиусом атомов можно выразить следующим образом:

$$r = kr_0 \quad (1.18)$$

где  $k$  — коэффициент, близкий к единице;  $r_0$  — радиус атома.

В целом атомы нейтральны и интенсивность их взаимодействия определяется энергией дисперсионного взаимодействия:

$$U(R) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{R^6}, \quad (1.19)$$

где  $\alpha_1 \alpha_2$  — соответствующие поляризуемости атомов;  $\varepsilon_1 \varepsilon_2$  — энергия связи взаимодействующих атомов (молекул);  $R$  — среднее расстояние между атомами.

Уравнение (1.19) иллюстрирует тот факт, что энергия межчастичного взаимодействия определяется поляризуемостью  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  вступающих во взаимодействие микрочастиц и энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  этих микрочастиц. По имеющимся данным  $\alpha$  и  $\varepsilon$  можно подобрать пары атомов в соответствии с уравнением (1.19) так, чтобы обеспечить достижение желаемой величины энергии сцепления атомов. Диапазон изменения поляризуемости атомов достаточно большой (от  $0,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  до нескольких десятков единиц, умноженных на  $10^{-24} \text{ см}^3$ ), что позволяет варьировать величиной  $U$  по уравнению (1.19) в широких пределах. Энергии  $\varepsilon$ , входящие в уравнение (1.19), изменяются значительно в меньшей степени (большая часть атомов имеет энергию в пределах 5...15 эВ). Это означает, что интенсивность взаимодействия атомов в преобладающей мере определяется величиной поляризуемости. Это важ-

ный вывод, поскольку поведение атомов в периодах и группах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева носит вполне закономерный и систематический характер. Поэтому эти данные позволяют априори прогнозировать результаты связывания атомов в их различных сочетаниях.

#### Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте виды химических связей и их взаимосвязь с механическими свойствами твердых тел.
2. Какую структуру могут иметь твердые тела и какими методами определяется эта структура?
3. Какие тела называют кристаллическими? Приведите примеры.
4. Что такое кристаллическая решетка, решетка Бравэ, решетка с базисом?
5. Что такое индексы Миллера? Как определяются индексы узлов, направления и плоскостей в кристаллической решетке?
6. Опишите особенности структуры аморфных твердых тел.
7. Как по своей структуре классифицируются полимеры?
8. Какую структуру имеют металлы?
9. Приведите примеры металлов, кристаллическая структура которых характеризуется плотной кубической упаковкой ионов шаров.
10. Определить, сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой, ОЦК и ГЦК решеткой.
11. Приведите примеры ионных кристаллов. Какую структуру они имеют?
12. Какие структуры характерны для элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений?
13. В чем заключается явление полиморфизма? Приведите примеры.
14. Какие дефекты кристаллической решетки Вы знаете? Приведите примеры.
15. Изобразите точечные дефекты кристаллов, линейную и винтовую дислокации.
16. Можно ли создать бездефектные кристаллы? Какие существуют пути улучшения механических свойств твердых тел?
17. Какие вещества называют стеклами и ситаллами? Какова их структура?

18. Что такое аморфные металлы? Как их получают?
19. Какие аморфные полупроводники Вы знаете?
20. Как по своей структуре классифицируются полимеры?
21. Какие физические состояния имеют линейные полимеры в зависимости от температуры. Опишите их.
22. Назовите параметры, определяющие эксплуатационные и технологические свойства полимеров?
23. Какую структуру имеет керамика? Каковы свойства аморфных материалов?
24. Какую структуру могут иметь тонкие металлические пленки?
25. Назовите и объясните механизмы роста тонких пленок.
26. Что называют размерным эффектом в тонких пленках?
27. Что собой представляет перспективные углеродистые структуры?

## 2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 2.1. Деформация и механическое напряжение. Закон Гука.

*Деформацией* называют изменение размеров и формы тела под действием приложенных усилий. Деформация может вызываться приложенными внешними силами или различными физико-механическими процессами, возникающими в материалах вследствие температурного градиента или изменения объёма кристаллов при фазовых превращениях.

Для оценки действия внешних сил, не зависящих от размеров деформируемого тела вводится понятие напряжения, которое численно равно отношению силы  $P$  к площади поперечного сечения  $F$  ( $\sigma = P / F, Н / м^2$ ). В каждом элементе сечения различают нормальные напряжения  $\sigma$ , действующие перпендикулярно плоскости, и касательные  $\tau$  (лежащие в самой плоскости), действующие вдоль направления плоскости (рис.2.1.).

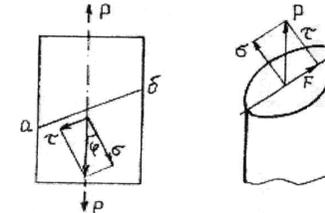


Рис. 2.1. Схема распределения нормальных и касательных напряжений в материале

Различают временные напряжения, обусловленные действием внешней силы, которые исчезают после снятия нагрузки и внутренние остаточные напряжения, возникающие в пределах тела без приложения внешней нагрузки. Образование внутренних остаточных напряжений связано в основном с неоднородным распределением деформаций по объёму тела, они часто возникают при быстром нагреве или охлаждении материала вследствие неодинакового расширения или сжатия наружных или сжатия наружных и внутренних слоев (тепловых напряжения). Кроме того, остаточные напряжения возникают в процессе кристаллизации, при неравномерной деформации, при термической обработке из-за неоднородного протекания фазовых превращений. Эти остаточные напряжения называют фазовыми, или структурными.

Деформации, вызываемые нагрузками, могут быть трёх типов

-упругая деформация - обратимая, исчезающая после снятия нагрузки;

-пластическая деформация - необратимая, остающаяся после снятия нагрузки;

-деформация разрушения - нарушение сплошности материала вследствие появления трещин или разделения его на отдельные части

При воздействии внешней растягивающей нагрузки расстояние между атомами увеличивается и равновесное расположение их в кристалле нарушается. Это приводит к нарушению равенства сил притяжения и отталкивания, характерного для равновесного состояния атомов в решетке, и возникновению внутренних сил, стремящихся вернуть атомы в первоначальные положения равновесия. Величину этих сил, рассчитанную на единицу площади поперечного сечения кристалла, называют напряжением.

Энергия взаимодействия частиц 1 и 2 в твердом теле является функцией расстояния  $r$  между ними и описывается кривой  $U(r)$ , схематически показанной на рис. 2.2. При смещении частицы 2 из положения равновесия на расстояние  $x$ , т.е. при увеличении расстояния между частицами до  $r = r_0 + x$ , энергия частицы увеличивается, становясь равной  $U(r)$ . Изменение энергии  $U(x) = U(r) - U(r_0)$  можно найти, разлагая  $U(r)$  в ряд Тейлора по степеням  $x$ :

$$U(x) = \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_0 x^3 + \dots \quad (2.1)$$

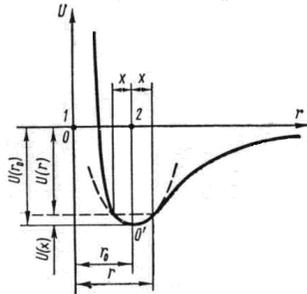


Рис.2.2. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов.

Ограничиваясь квадратичным членом разложения и учитывая, что  $(\partial U / \partial r)_0$  в точке  $O'$  равна нулю, находим

$$U(x) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 x^2 = \frac{1}{2} s \cdot x^2, \quad (2.2)$$

Это приближенное выражение для изменения энергии частицы вследствие смещения ее из положения равновесия на расстояние  $x$ . Приближенным оно является потому, что в разложении (2.2) мы ограничились квадратичным членом и отбросили члены более высокого порядка. Графически зависимость в таком приближении выражается параболой, показанной на рис. 2.2. пунктиром.

Сила, которая возникает между частицами 1 и 2 при изменении расстояния между ними на  $x$ , равна

$$f = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -s \cdot x \quad (2.3)$$

Как видно из (2.3), сила пропорциональна первой степени смещения  $x$  и направлена к положению равновесия, на что указывает знак минус. Известно, что под действием такой силы тело совершает гармонические колебания, а приближение (2.3), приведшее к гармонической силе, называют гармоническим приближением

Теперь представим себе, что к стержню с поперечным сечением  $S$  и длиной  $L$  приложена растягивающая сила  $F$ , которая изменяет расстояние между соседними атомными плоскостями 1 и 2 на  $x$ , вызывая тем самым удлинение стержня на  $\Delta L$ . Эта сила будет уравновешена внутренней силой  $F_{BH}$ , численно равной

$$F_{BH} = f \cdot N = N \cdot s \cdot x \quad (2.4)$$

где  $N$  – число частиц, находящихся в атомном слое площадью  $S$ .

Напряжения  $\sigma$ , которые возникнут в растянутом стержне, будут равны

$$\sigma = \frac{F_{BH}}{S} = \frac{N}{S} s \cdot x = c \cdot x, \quad (2.5)$$

где  $c = N \cdot s / S$ . Умножая и деля правую часть (2.5) на расстояние между атомными плоскостями  $r_0$ , получим:

$$\sigma = c \cdot r_0 \cdot \frac{x}{r_0} = E \cdot \varepsilon, \quad (2.6)$$

$$E = c \cdot r_0 = \frac{N}{S} s \cdot r_0, \quad (2.7)$$

называется модулем упругости, или модулем Юнга, а

$$\varepsilon = \frac{x}{r_0} \quad (2.8)$$

представляет собой относительное удлинение параметра решётки в направлении действия внешней силы  $F$ .

Формула (2.6) выражает закон Гука согласно которому небольшие смещения частиц тела при упругой деформации пропорциональны действующим напряжениям. Модуль упругости  $E$  характеризует жёсткость материала - его сопротивление упругим деформациям. Чем выше модуль упругости, тем меньше упругая деформация при данном напряжении. Значение модуля упругости определяется силами межатомного взаимодействия и является константой материала. Чем больше энергия связи и чем круче кривая атомного взаимодействия, тем выше  $E$ . Большое значение  $E$  наблюдается у тугоплавких материалов и малое значение - у органических материалов молекулярной структуры. Например, модуль упругости для алюминия -  $70 \cdot 10^3$  МПа, для меди -  $130 \cdot 10^3$  МПа, для железа -  $200 \cdot 10^3$  МПа. Наиболее жёстким является алмаз ( $E = 1200 \cdot 10^3$  МПа), а наименее жёстким - резина ( $E = 0,007 \cdot 10^3$  МПа). Эта характеристика материала является структурно нечувствительной, т.е. термическая обработка или другие способы изменения структуры материала практически не меняют модуль упругости.

При наличии касательных напряжений  $\tau$  закон Гука имеет следующий вид:

$$\tau = G \cdot \gamma, \quad (2.9)$$

где  $\gamma$  - относительная деформация сдвига;  $G$  - модуль сдвига.

Модуль сдвига связан с модулем упругости следующим соотношением

$$G = E / 2 \cdot (1 + \mu), \quad (2.10)$$

где  $\mu$  - коэффициент Пуассона.

Коэффициент Пуассона характеризует поперечную деформацию при упругом растяжении и равен отношению изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении. Действительно, при одноосном растяжении стержня происходит не только его удлинение в направлении приложенной силы, но и сжатие образца в поперечных направлениях, т.е. имеет место трехосная деформация.

Коэффициент Пуассона для различных материалов находится в пределах  $0,2 - 0,5$ . Для большинства реальных тел  $\mu = 0,3$ , а для тел, объём которых не изменяется при деформации,  $\mu = 0,5$ .

Закон Гука можно записать и в такой форме:

$$\varepsilon = S \sigma, \quad (2.11)$$

где  $S = 1/E$  - податливость.

Видно, что чем меньше податливость, тем более жестким является материал.

Из формулы (2.6) можно установить физический смысл модуля упругости. При  $\varepsilon = 1$ , получаем  $\sigma = E$ , следовательно, модуль упругости равен напряжению, которое способно было бы вызвать растяжение образца в два раза ( $\Delta L = L$ ). Ни один реальный материал, кроме резины, таких деформаций не выдержит.

При непрерывном увеличении внешней нагрузки непрерывно растут напряжение  $\sigma$  и деформация  $\varepsilon$  (рис.2.3.). При некотором напряжении  $\sigma_s$ , характерном для каждого материала, наблюдается или разрушение образца, или нарушение прямой пропорциональности между  $\sigma$  и  $\varepsilon$  и возникновение остаточной (пластической) деформации  $\varepsilon_{ост}$ , не исчезающей после снятия внешней нагрузки. В первом случае материал является хрупким, во втором - пластичным. Напряжение  $\sigma_s$ , при котором начинается заметное течение тела, называется пределом текучести; области ОА и АВ - со-

ответственно областями упругой и пластической деформации (в области OA выполняется закон Гука).

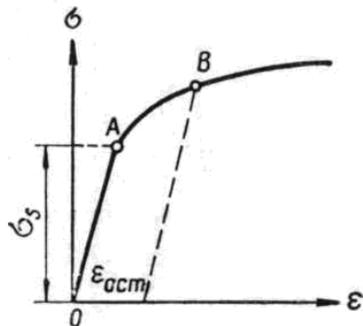


Рис.2.3. Диаграмма напряжение – деформация для твёрдого тела

В хрупких материалах предел упругости совпадает с пределом прочности, поэтому они разрушаются без видимой пластической деформации. В пластичных же металлах предел упругости и текучести, как правило, значительно меньше предела прочности. Поэтому разрушение таких материалов происходит после значительной пластической деформации.

## 2.2. Пластическая деформация кристаллов

Как видно из рис. 2.3. при напряжениях, превышающих предел текучести, в пластичных кристаллах возникает пластическая деформация. Однако причиной появления этой деформации не могут служить ни растяжение ни сжатие.

Пластическая деформация может возникнуть в результате действия лишь *сдвиговых* напряжений, способных вызвать смещение одних частей кристалла относительно других без нарушения связи между ними. Такое смещение называют *скольжением*. Оно составляет сущность процесса пластического течения кристаллических тел. На рис. 2.4 показано возникновение и развитие остаточной деформации в кристалле (рис. 2.4, а) при действии сдвигающей силы  $F$ . До тех пор пока не достигнут предел упругости, кристалл деформируется упруго (рис. 2.4, б) и касательные напряжения растут пропорционально относительной деформации сдвига (закон Гука);

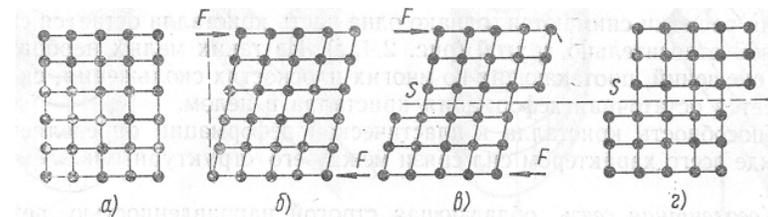


Рис. 2.4. Возникновение пластической деформации в кристалле

После снятия внешней нагрузки атомы возвращаются в свои первоначальные положения. При превышении предела упругости внутри кристалла вдоль определенных плоскостей  $S$ , называемых *плоскостями скольжения*, происходит сдвиг одной части кристалла относительно другой (рис. 2.4, в) на одно или несколько атомных расстояний. После снятия внешней нагрузки упругие напряжения решетки снимаются, однако одна часть кристалла остается смещенной относительно другой (рис. 2.4, г). Из таких малых необратимых смещений, протекающих во многих плоскостях скольжения, складывается остаточная деформация кристалла в целом.

Способность кристалла к пластической деформации определяется прежде всего характером сил связи между его структурными элементами.

*Ковалентная связь*, обладающая строгой направленностью, резко ослабляется уже при незначительных смещениях атомов друг относительно друга. При сдвиге эта связь разрушается раньше, чем атомы успевают устанавливать ее с другими своими соседями. Поэтому кристаллы валентного типа (алмаз, кремний, германий, сурьма, висмут, мышьяк и др.) не проявляют способности к пластической деформации. По исчерпанию упругой деформации они хрупко разрушаются.

*Металлическая связь*, не имеющая направленного характера, меняется, наоборот, очень слабо при тангенциальных смещениях атомов друг относительно друга. Поэтому возможны весьма большие смещения (на тысячи атомных расстояний) одних частей решетки относительно других, что и определяет высокую степень пластичности кристаллов этого типа.

*Ионная связь* занимает промежуточное положение между металлической и ковалентной связями. Она не столь направленная, как ковалентная, но и не столь гибкая, как металлическая.

Типичные ионные кристаллы NaCl, CaF<sub>2</sub>, KCl и т. д. являются почти такими же хрупкими, как и кристаллы валентного типа. В то же время кристаллы хлористого серебра обладают достаточно высокой пластичностью.

Скольжение в кристалле протекает по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. Таковыми являются обычно наиболее плотно упакованные атомные плоскости и направления. Объясняется это тем, что плотно упакованные плоскости и направления являются наиболее прочными, так как расстояния между атомами в них наименьшие и связь между ними наибольшая. С другой стороны, расстояние между такими плоскостями наибольшее, вследствие чего связь между ними наименьшая. Скольжение вдоль этих плоскостей и направлений протекает при минимальном нарушении в расположении атомов и является поэтому наиболее легким.

Совокупность плоскости скольжения и направления скольжения, лежащего в этой плоскости, образует *систему скольжения* (рис. 2.5).

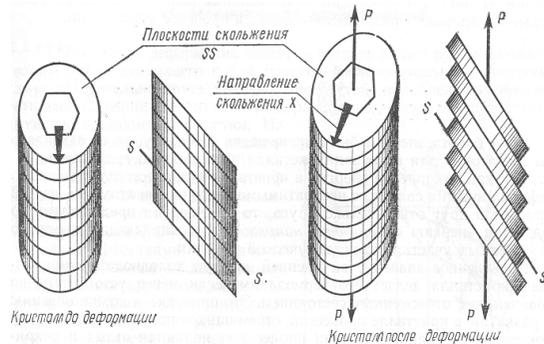


Рис.2.5. Плоскости и направление скольжения в гексагональных кристаллах

Сдвиг в кристалле по данной системе скольжения происходит лишь начиная с момента, когда сдвиговое напряжение  $\tau$ , действующее в этой системе скольжения, достигает критического значения  $\tau_k$ , называемого *критическим скалывающим напряжением*. Для наиболее пластичных монокристаллов критическое скалывающее напряжение не превышает  $10^6$  Па.

Пластическая деформация может протекать также путем *двойникования*, представляющего собой процесс последовательного смещения друг относительно друга атомных плоскостей, па-

раллельных плоскости двойникования, на одно и то же расстояние, составляющее некоторую часть параметра решетки.

Двойникование наблюдается в ряде кристаллов, особенно имеющих плотноупакованную гексагональную или объемноцентрированную кубическую решетку. При двойниковании происходит сдвиг определенных областей кристалла в положение, отвечающее зеркальному отображению несдвинутых областей. Такой симметричный сдвиг происходит относительно какой-то благоприятным образом ориентированной по отношению к приложенному напряжению  $t$  кристаллографической плоскости, называемой *плоскостью двойникования* (рис. 2.6), которая до деформации не обязательно была плоскостью симметрии. Областью сдвига является вся сдвинутая часть кристалла; При двойниковании, как видно из рис. 2.6, в области сдвига перемещение большинства атомов происходит на расстояния, меньшие межатомных, при этом в каждом атомном слое атомы сдвигаются на одно и то же расстояние по отношению к атомам нижележащего слоя.

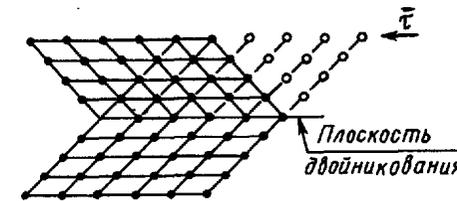


Рис.2.6. Пластическая деформация двойникованием

Двойникование, как и скольжение, развивается только по определенным кристаллографическим плоскостям. Для осуществления двойникования необходимо, чтобы касательные напряжения достигали критического значения. Развивается этот процесс очень быстро и сопровождается обычно характерным потрескиванием.

Так как при двойниковании происходят лишь незначительные смещения соседних атомных плоскостей друг относительно друга, то оно не может привести к большой остаточной деформации. Поэтому в кристаллах, способных к пластическому течению путем скольжения, на двойникование приходится обычно лишь незначительная доля общей пластической деформации. У валентных же кристаллов, у которых процесс скольжения развиваться

не может, незначительная деформация перед разрушением обеспечивается двойникованием. У гексагональных кристаллов, неблагоприятно ориентированных по отношению внешней силы, двойникование, вызывающее изменение ориентации кристалла, может привести к значительной остаточной деформации путем обычного скольжения.

Процесс скольжения начинается всегда в местах нарушения структуры кристалла и распространяется по плоскости сдвига путем последовательного перемещения этого искажения, охватывающего в каждый момент лишь относительно небольшое количество атомов. Искажениями такого рода, как было показано в п. 1.2.2, являются дислокации.

Таким образом, сдвигообразование в кристалле, развивающееся под действием внешней силы, представляют собой движения дислокаций по плоскостям скольжения и выход их на поверхность кристалла. Если бы сдвигообразование происходило только за счет выхода дислокаций, уже имеющихся в кристалле, процесс пластического деформирования приводил бы к истощению дислокаций и переводу кристалла в более совершенное состояние. Это противоречит опыту, который показывает, что с ростом степени деформации искажение решетки не уменьшается, а, наоборот, растет, следовательно, увеличивается и плотность дислокаций. Поэтому в настоящее время принято считать, что дислокации, обуславливающие пластическую деформацию, генерируются в процессе самого сдвигообразования под действием внешней силы, приложенной к кристаллу.

### 2.3. Прочность и разрушение твердых тел

Рассмотрим неискаженную прямоугольную решетку к которой приложено напряжение сдвига  $\tau$  (рис. 2.7).

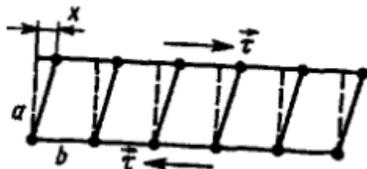


Рис. 2.7. Сдвиг прямоугольной решетки:  $x$  – смещение атомов от положения равновесия;  $a$  – расстояние между атомами в плоскости скольжения;  $b$  – расстояние между плоскостями скольжения

При постепенном смещении одной атомной плоскости относительно другой в решетке возникают напряжения  $\tau$ , препятствующие сдвигу и стремящиеся восстановить нарушенное равновесие. Сдвиговая прочность совершенного кристалла (*теоретическая прочность*) или *скальвающее напряжение* будет равно:

$$\tau_{теор} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}. \quad (2.12)$$

Полагая  $b=a$ , получаем

$$\tau_{теор} = \frac{G}{2\pi}. \quad (2.13)$$

Критическое скальвающее напряжение должно составлять, таким образом, примерно десятую долю от модуля сдвига. Более строгий учет характера сил взаимодействия между атомами приводит к незначительному уточнению этой величины. Наименьшее значение, которое получено для  $\tau_{теор}$  равно  $G/30$ . Опыт показывает, что реальная прочность кристаллов на сдвиг на 3—4 порядка меньше теоретически вычисленной прочности этих кристаллов. Это свидетельствует о том, что сдвиг в кристаллах происходит не путем жесткого смещения атомных плоскостей друг относительно друга, а осуществляется таким механизмом, при котором в каждый момент имеет место смещение относительно малого количества атомов. Это привело к развитию дислокационной теории пластического течения кристаллов.

У твердых тел наблюдается два основных типа разрушения: *хрупкое* и *пластическое*, или *вязкое*.

Хрупкое разрушение происходит в том случае, если предел прочности материала оказывается ниже предела упругости. Такой материал перед разрушением испытывает лишь упругую деформацию. Никаких необратимых изменений в таком материале при разрушении не происходит.

У пластичных материалов предел упругости ниже не только предела прочности, но и предела текучести. Поэтому процессу разрушения предшествует значительная пластическая деформация, подготовляющая этот процесс. Прочность при этом существенно зависит от времени действия разрушающего усилия, являясь типичной кинетической величиной.

Рассмотрим сначала хрупкую прочность твердых тел.

Сравнение *теоретической* прочности  $\sigma_0$ , вычисленной тремя различными методами, показывает, что все они приводят примерно к одним и тем же значениям, по порядку величины равным  $0,1 E$ . Поэтому можно принять

$$\sigma \approx 0,1E.$$

Это очень большая величина, по порядку равная  $10^9 - 10^{10}$  Па.

Прочность реальных кристаллов и твердых тел, используемых в технике, называют *реальной*, или *технической*, прочностью  $\sigma_p$ .

Техническая прочность  $\sigma_p$  твердых тел на 2 - 3 порядка ниже их теоретической прочности  $\sigma_0$ .

В настоящее время принято считать, что такое различие между  $\sigma_p$  и  $\sigma_0$  объясняется наличием в реальных твердых телах всевозможного рода дефектов, в частности микротрещин, снижающих прочность материалов.

Реальная прочность твердых тел, вычисленная по методу Гриффитса,

$$\sigma_p \approx \sqrt{2\alpha E/l} \approx \beta \sqrt{\alpha E/l}, \quad (2.14)$$

где  $\alpha$  – свободная поверхностная энергия образца;  $l$  - длина микротрещины;  $\beta$  – коэффициент

Этот результат был подтвержден впоследствии многими исследователями для самых различных случаев нагружения образца. Незначительное различие получилось лишь в числовом коэффициенте  $\beta$ .

Если в (2.14) подставить значения  $\alpha$ ,  $E$  и  $\sigma_p$  для меди ( $\alpha \approx 1,7$  Дж/м<sup>2</sup>;  $E = 1,2 \cdot 10^{11}$  Па и  $\sigma_p = 1,8 \cdot 10^8$  Па), то получим  $l \approx 8 \cdot 10^{-6}$  м.

Примерно такие же значения  $l$  получаются и для других твердых тел.

Следовательно, для того чтобы прочность твердых тел понизилась от теоретического значения до значения технической прочности, необходимо, чтобы к моменту разрушения в них

сформировались микротрещины размером порядка единиц микрон.

Источником таких трещин могут быть многие факторы.

Трещины могут возникать в процессе получения твердого тела и особенно при его механической обработке. Об этом свидетельствует, в частности, резкая зависимость прочности от размера образца, особенно в области малых размеров. Так, у стеклянной нити диаметром  $\approx 2,5$  мкм прочность почти в 100 раз больше, чем у массивных образцов. Объясняется это тем, что с уменьшением размера образца уменьшается вероятность появления в нем большой трещины, приводящей к низкой прочности. Такая зависимость прочности от размера образцов получила название *массштабного фактора*. Трещины могут возникать в результате слияния большого числа вакансий.

Возможен дислокационный механизм возникновения трещин. Дислокации, перемещаясь по плоскости скольжения SS и встречая на своем пути препятствие, начинают скапливаться у этого препятствия. У такого скопления могут развиваться высокие напряжения, способные вызвать появление трещины.

Все вышеизложенное описывает, по существу, конечную стадию разрушения, на которой в теле уже возникли трещины, способные привести к хрупкому разрыву.

Однако не менее важными являются начальные стадии развития процесса разрушения, на которых происходят зарождение и рост трещин до критических размеров  $l_k$ . Этот процесс протекает более или менее постепенно и для своего завершения требует определенного времени  $t$ . Время  $t$ , необходимое для развития процесса разрушения от момента нагружения тела до момента его разрыва, называется *временной прочностью*, или *долговечностью материала*.

Экспериментально было установлено, что долговечность тела  $t$ , растягивающее напряжение  $\sigma$  и абсолютная температура тела  $T$  связаны следующим соотношением:

$$t = t_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (2.15)$$

где  $t_0$ , и  $\gamma$  – постоянные величины, зависящие от природы и структуры тела;  $U_0$  - энергия активации разрушения.

При  $T = \text{const}$  формулу можно переписать так:

$$\tau = Ae^{-\beta\sigma}, \quad (2.16)$$

где  $A = \tau e^{\frac{U_0}{kT}}$ ,  $\beta = \frac{\gamma}{kT}$ .

Многочисленные исследования показали что процесс разрушения твердого тела имеет кинетический характер (т. е. протекает во времени) и природа его для всех тел одинакова. Об этом же свидетельствует тот факт, что  $t_0$  у всех материалов приблизительно одинаково, оно равно примерно  $10^{-12} - 10^{-13}$  с, т. е. близко к периоду тепловых колебаний атомов в твердых телах.

Физический механизм этого процесса представляется в настоящее время следующим образом.

Атомы твердого тела совершают тепловые колебания с периодами  $\tau \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  с. Под действием тепловых флуктуации время от времени происходит разрыв химических связей. Вероятность этого процесса зависит от высоты активационного барьера разрушения  $U$  и температуры  $T$ , увеличиваясь с повышением  $T$  и уменьшением  $U$ . В отсутствие внешнего напряжения  $\sigma$  энергия, необходимая для разрыва связи, равна, очевидно, энергии самой связи. Поэтому высота активационного барьера  $U_0$ , полученная из опытов по механическому разрушению твердых тел, оказалась равной теплоте сублимации для металлов и энергии термической деструкции для полимеров.

Напряжение  $\sigma$ , созданное в геле, уменьшает высоту активационного барьера процесса разрыва связей с  $U_0$  до  $U_0 - \gamma\sigma$  и тем самым увеличивает вероятность разрыва этих связей, а следовательно, и число их в единице объема.

Образование субмикроскопических областей с разорванными связями и их слияние друг с другом приводят в конце концов к зарождению и развитию трещин. Когда эти трещины достигают критического размера, гело под действием приложенного напряжения разрушается.

#### Контрольные вопросы

1. Что такое деформация? Какие виды деформации Вы знаете?
2. Что называют механическим напряжением? В каких единицах оно измеряется?

3. Как меняются межатомные силы при изменении расстояния между атомами?

4. Какую силу и приближение называют гармоническими?

5. Приведите зависимости напряжение – деформация  $\sigma = f(\varepsilon)$  для пластичного и хрупкого твердого тела, укажите области различных видов деформации.

6. Сформулируйте закон Гука, на зависимости  $\sigma = f(\varepsilon)$  укажите участок, где он выполняется.

7. Что такое модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона? Как они связаны между собой и в каких единицах измеряются?

8. При каких условиях в кристалле возникает пластическая деформация?

9. Что называют скольжением, плоскостями скольжения, системой скольжения и критическим скалывающим напряжением?

10. Какой процесс называют двойникованием?

11. Расскажите о дислокационном механизме пластической деформации кристаллов.

12. Чему равна теоретическая прочность кристалла? Почему реальная прочность значительно ниже теоретической?

13. Какие типы разрушения твердых тел Вы знаете? Охарактеризуйте их.

14. Что такое реальная и временная прочность (долговечность) твердых тел? Чему они равны?

15. Объясните кинетический механизм разрушения всех твердых тел.

### 3. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

#### 3.1. Нормальные колебания кристаллической решетки

При любых температурах, даже при абсолютном нуле, атомы твердых тел совершают тепловые колебания около положения равновесия. С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие физические явления в твердых телах – теплоемкость, тепловое расширение, тепло и электропроводность. Вследствие их сильного взаимодействия между собой характер этих колебаний оказывается весьма сложным, поэтому для описания этого процесса, прибегают к приближенным методам и различного рода упрощениям.

Предположим, что вследствие действия мощных сил связи колебание, возникшее у одной частицы, немедленно передается соседним частицам и в кристалле возбуждается коллективное движение в форме упругой волны, охватывающей все частицы кристалла. Такое коллективное движение называется *нормальными колебаниями* решетки. Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы частиц кристалла, т. е.  $3N$  ( $N$  – число частиц, образующих кристалл).

##### 3.1.1. Колебания в одномерной решетке

Рассмотрим одномерную модель твердого тела – линейную цепочку атомов, отстоящих на расстоянии  $a$  друг от друга и способных колебаться в направлении, перпендикулярном длине цепочки (рис. 3.1, а).

Если концы цепочки закреплены, то основное колебание, отвечающее самой низкой частоте  $\omega_{мин}$  соответствует возникновению стоячей волны с узлами на концах (рис. 3.1, б; кривая 1). Следующему колебанию отвечает стоячая волна с узлами не только на концах, но и на середине цепочки (кривая 2) и т.д. (кривая 3).

Самая короткая длина волны, которая может образоваться в такой цепочке, равна (рис. 3.1, в):

$$\lambda_{мин} = 2a \quad (3.1)$$

Ей отвечает максимальная частота

$$\omega_{макс} = 2\pi\nu/\lambda_{мин} = \pi\nu/a \quad (3.2)$$

где  $\nu$  – скорость распространения волн (звука) в цепочке.

Эта частота является константой материала и определяется межатомным расстоянием и скоростью распространения нормальных колебаний. Если принять  $a = 3,6 \cdot 10^{-10}$  м (постоянная решетки меди) и  $U = 3550$  м/с (скорость звука в меди), то  $\omega \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Это соответствует частоте колебаний атомов в твердом теле.

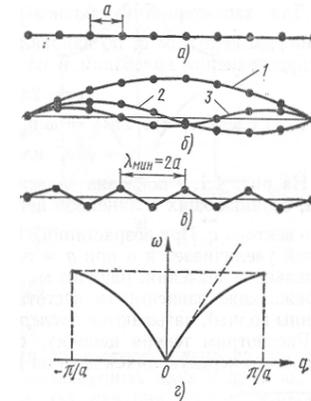


Рис. 3.1. Одномерные колебания (а, б, в) и дисперсионная кривая (г) линейной цепочки атомов

Минимальная частота колебаний цепочки атомов равна

$$\omega_{мин} \approx 2\pi\nu/\lambda_{макс} = 2\pi\nu/L, \quad (3.3)$$

где  $L$  – длина цепочки атомов.

Минимальная частота определяется размером кристалла и не является константой.

Волновой вектор  $\bar{q}$ , по направлению совпадающий с направлением волны, равен

$$q = 2\pi/\lambda = \omega/\nu, \text{ или } \omega = q\nu. \quad (3.4)$$

На рис. 3.1, г показана зависимость частоты нормальных колебаний, возникающих в линейной цепочке однородных ато-

мов, от волнового вектора  $\vec{q}$  (дисперсионная кривая). При возрастании  $q$  от 0 до  $\pi/a$  частота нормальных колебаний увеличивается и при  $q = \pi/a$ , т. е. при  $\lambda = 2a$ , достигает максимального значения, равного  $\omega_{\text{макс}} = \pi v/a$ .

Рассмотрим цепочку атомов двух типов: более тяжелых с массой  $M$  и более легких с массой  $m$ . В такой цепочке возможны нормальные колебания двух типов (рис. 3.2, б, в).

Колебания 3.2, б не отличаются от колебаний однородной цепочки: соседние атомы колеблются практически в одной фазе и при  $q = 0$   $\omega_{\text{ак}} = 0$ . Такие колебания называются *акустическими*, так как они включают весь спектр звуковых колебаний цепочки. Они играют основную роль в определении тепловых свойств кристаллов – теплоемкости, теплопроводности, термического расширения и т. д.

В случае нормальных колебаний, показанных на рис. 3.2, в, соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Эти колебания можно рассматривать как колебания друг относительно друга двух подрешеток из однородных атомов, вставленных одна в другую. Их называют *оптическими* колебаниями, так как они играют основную роль в процессах взаимодействия света с кристаллом, например при поглощении ИК - излучения ионными кристаллами.

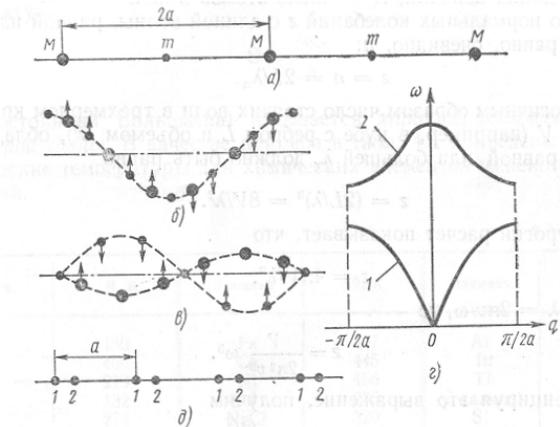


Рис.3.2. Нормальные колебания (а,б,в) и дисперсионные кривые (г) цепочки разнородных атомов (1 – акустические, 2 – оптические колебания)

На рис. 3.2, г показаны дисперсионные кривые для акустических 1 и оптических 2 нормальных колебаний цепочки, состоящей из двух сортов атомов.

Длины волн нормальных колебаний, линейной цепочки атомов, равны

$$\lambda_n = 2L/n \quad (n = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (3.5)$$

где  $L$  — длина цепочки,  $N$  — число атомов в ней.

Число нормальных колебаний  $z$  с длиной волны, равной или большей  $\lambda_n$ , равно, очевидно,  $n$ :

$$z = n = 2L/\lambda_n$$

### 3.1.2. Колебания трехмерной кристаллической решетки

Рассмотрим теперь колебания в кристалле кубической формы с ребром  $L$  и объемом  $L^3$ , грани которого параллельны граням элементарных ячеек.

Число стоячих волн в трехмерном кристалле объемом  $V$ , обладающих длиной, равной или большей  $\lambda$ , по аналогии с (3.5) должно быть равно

$$z = (2L/\lambda)^3 = 8V/\lambda^3$$

Более строгий расчет показывает, что

$$z = 4\pi V/\lambda^3 \quad (3.6)$$

Так как  $\lambda = 2\pi v/\omega$ , то

$$z = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^3 \quad (3.7)$$

Дифференцируя это выражение, получим

$$dz = g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \quad (3.8)$$

Формула (3.8) выражает число нормальных колебаний, заключенное в интервале частот от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ . Функция определяет *плотность* заполнения спектрального участка  $d\omega$  нормальными колебаниями, а следовательно, и частотный спектр этих колебаний. Функция  $g(\omega)$  называется *функцией распределения* нормальных колебаний по частотам

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2\nu^3} \omega^2 \quad (3.9)$$

Так как общее число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно  $3N$ , то  $g(\omega)$  должно удовлетворять следующему условию нормировки:

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N, \quad (3.10)$$

где  $\omega_D$  – максимальная частота, ограничивающая спектр нормальных колебаний сверху.

Подставив (3.9) в (3.10) и проинтегрировав, получим

$$\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2\nu^3} = 3N. \quad (3.11)$$

Отсюда находим

$$\omega_D = \nu \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (3.12)$$

Частота  $\omega_D$  называется *характеристической дебаевской частотой*. Температура

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k} \quad (3.13)$$

( $k$  – постоянная Больцмана) называется *характеристической температурой Дебая*.

При температуре Дебая в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая и колебание с макси-

мальной частотой  $\omega_D$ . Поэтому дальнейшее повышение температуры (выше  $\theta$ ) не может уже вызывать появление новых нормальных колебаний. Действие температуры в этом случае сводится лишь к увеличению степени возбуждения каждого нормального колебания, приводящего к возрастанию их средней энергии.

Температуры  $T > \theta$  принято называть *высокими*. Подставив  $U^3$  из (3.11) в (3.9), получим

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad (3.14)$$

Функция распределения нормальных колебаний (3.9) представлена на рис.3.3.

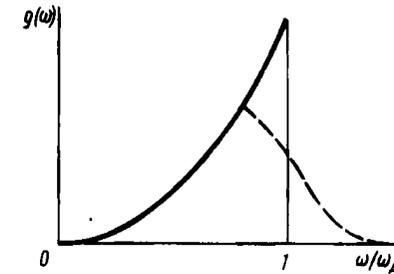


Рис. 3.3. Функция распределения нормальных колебаний по частоте

Частота нормальных колебаний в трехмерном кристалле зависит в общем случае не только от длины волны, но и от ее поляризации и направления распространения. Таким образом, вместо одной дисперсионной кривой для линейной цепочки атомов теперь для любого направления волны в кристалле существуют три дисперсионные кривые (рис. 3.4). В кубическом кристалле кривые для двух поперечных поляризаций совпадают, так что остается одна кривая для поперечных и другая – для продольных волн (более высокочастотных). Для решеток с базисом кроме акустических колебаний возникают также оптические колебания, соответствующие колебаниям друг относительно друга различных подрешеток.

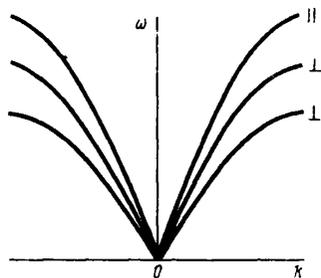


Рис. 3.4. Дисперсионные кривые для акустических колебаний в кристалле

### 3.1.3. Энергия нормальных колебаний. Фононы

С точки зрения классической теории энергия нормального колебания может быть любой и изменяться плавно на сколь угодно малые значения. Квантовая же механика утверждает, что энергия нормального колебания  $E_{н.к.}$  с частотой  $\omega_{н.к.}$  может принимать только дискретный ряд значений:

$$E_{н.к.} = \hbar\omega_{н.к.} \left(n + \frac{1}{2}\right) (n=0,1,2\dots). \quad (3.15)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ .

Минимальная энергия нормального колебания не равна нулю, а равна  $\hbar\omega/2$ , колебания с такой энергией называются *нулевыми*.

Кроме того доказывается, что энергия решетки равна энергии нормального осциллятора, имеющего массу, равную массе колеблющихся атомов, и колеблющегося с частотой, равной частоте нормального колебания:  $E_{н.к.} = E_{н.о.}$ . Полная энергия кристалла, в котором возбуждены все  $3N$  нормальных колебаний, равна

$$E = \sum_i^{3N} E_{н.о.}$$

Следует подчеркнуть, что нормальные осцилляторы не имеют ничего общего с реальными атомами, кроме одинаковой массы. Каждый осциллятор представляет одно из нормальных ко-

лебаний решетки, в котором участвуют все атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой  $\omega$ .

На рис. 3.5 показан энергетический спектр линейного гармонического осциллятора. Он состоит из совокупности дискретных уровней, отстоящих друг от друга на расстоянии, равном  $\hbar\omega$ .

Минимальная энергия нормального колебания не равна нулю, а равна  $\hbar\omega/2$ , колебания с такой энергией называются *нулевыми*.

Так как  $E_{н.к.} = E_{н.о.}$ , то энергия нормальных колебаний решетки должна определяться выражением 3.15), а их энергетический спектр должен совпадать со спектром, показанным на рис. 3.5.

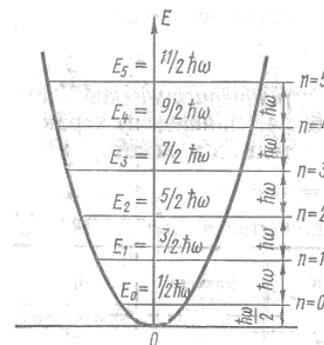


Рис. 3.5. Энергетический спектр линейного гармонического осциллятора

Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, соответствует переходу возбуждаемого нормального колебания с данного энергетического уровня на близлежащий соседний уровень и равна

$$\varepsilon_{\phi} = \hbar\omega. \quad (3.16)$$

Этот квант энергии тепловых колебаний решетки называется *фононом*.

Поле упругих волн, заполняющих кристалл, можно трактовать как газ, образованный квантами нормальных колебаний решетки – фононами, обладающими энергией  $\varepsilon_{\phi} = \hbar\omega = h\nu$  и импульсом

$$p_\phi = \frac{\hbar\omega}{v} = \frac{h}{\lambda} = \hbar q, \quad (3.17)$$

где  $v$  – скорость звука,  $\lambda$  – длина упругой звуковой волны.

С этой точки зрения нагретый кристалл можно уподобить объему, заполненному фоновым газом.

В кристаллической решетке могут возбуждаться нормальные колебания с разными частотами, поэтому фононы могут обладать различными энергиями. Средняя энергия возбужденного нормального колебания с частотой  $\omega$ :

$$\bar{E}_{н.к.} = \hbar\omega \left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^{-1}. \quad (3.18)$$

### 3.2. Теплоемкость твердого тела

Атомы твердого тела при любых температурах совершают тепловые колебания около своих положений равновесия. Представим кристалл как совокупность  $N$  атомов, колеблющихся независимо относительно своих положений равновесия в трех ортогональных направлениях. Тогда каждому атому можно поставить в соответствие три независимых осциллятора, а весь кристалл представить как совокупность  $3N$  независимых осцилляторов. Каждый из них обладает одной степенью свободы движения, а весь кристалл –  $3N$  степенями свободы.

Согласно классической физике, на каждую степень свободы движения системы в тепловом равновесии приходится средняя кинетическая энергия

$$\bar{E}_{кин} = \frac{1}{2} kT, \quad (3.19)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. Средняя кинетическая энергия осциллятора равна его средней потенциальной энергии. Таким образом, на каждую степень свободы кристалла приходится полная энергия  $kT$ , а полная энергия колебаний всего кристалла

$$E_{кр} = 3NkT. \quad (3.20)$$

По определению, *теплоемкость* твердого тела при постоянном объеме – это изменение тепловой энергии при изменении температуры тела на 1К:

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v. \quad (3.21)$$

Отсюда следует, что теплоемкость кристалла (при постоянном) равна

$$c_v = \frac{dE_{кр}}{dT} = 3Nk. \quad (3.22)$$

Для одного моля одноатомного вещества  $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> (постоянная Авогадро),  $N_A k = R \approx 8,3$  Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная и

$$c_v \approx 3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (3.23)$$

Соотношение (3.23) выражает закон *Дюлонга и Пти*: теплоемкость всех твердых тел при достаточно высоких температурах есть величина постоянная.

При низких температурах наблюдается отклонение от этого закона, при этих температурах теплоемкость уменьшается и стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Кроме того классическая теория, дает теплоемкость металлов в 1.5 раза большую по сравнению с экспериментом.

В рамках квантовой теории *Эйнштейн* предложил модель, объясняющую указанное поведение теплоемкости. Он показал, что если исходить из формулы для энергии (3.15), то в тепловом равновесии средняя энергия нормального колебания

$$\bar{E}_{н.к.} = \frac{\hbar\omega_{н.к.}}{e^{\frac{\hbar\omega_{н.к.}}{kT}} - 1}, \quad (3.24)$$

где  $\omega_{н.к.}$  – частота нормального колебания. Из (3.24) и (3.15) следует, что в такой моде существует в среднем  $\bar{n}$  фононов:

$$\bar{n} = 1 / (e^{\frac{\hbar\omega_{н.к.}}{kT}} - 1). \quad (3.25)$$

Если предположить, что все  $3N$  колебаний кристалла имеют одну и ту же частоту  $\omega$ , то энергия колебаний кристалла и его теплоемкость составляют

$$\bar{E}_{н-к} = 3N\bar{E}_{н-к} = \frac{3N\hbar\omega_{н-к}}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}; \quad (3.26)$$

$$c_v = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)^2}. \quad (3.27)$$

Рассмотрим эти выражения в двух крайних случаях:

а) высокие температуры,  $kT \gg \hbar\omega$ . Тогда

$$e^{\hbar\omega/(kT)} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT};$$

$$E_{кр} \approx 3NkT; \quad c_v = 3Nk.$$

Таким образом, при высоких температурах теория Эйнштейна удовлетворяет закону Дюлонга и Пти;

б) низкие температуры,  $kT \ll \hbar\omega$ . В этом случае согласно (3.27) имеем  $c_v \sim \exp[-\hbar\omega/(kT)]$ .  $c_v$  стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Таким образом, теория Эйнштейна качественно правильно описывает ход теплоемкости и при низких температурах. Однако эксперимент дает закон изменения теплоемкости в этой области  $c_v \sim T^3$ . Это противоречие было устранено Дебаем, который учел, что частоты нормальных колебаний не одинаковы, а занимают весьма широкий интервал спектра.

Число нормальных колебаний, приходящееся на спектральный интервал  $d\omega$ , равно  $g(\omega)d\omega$ . Умножая это число на среднюю энергию нормального колебания, получим суммарную энергию нормальных колебаний, заключенных в интервале  $d\omega$ :

$$dE_{кр} = \bar{E}_{н-к} g(\omega) d\omega.$$

Проинтегрировав это выражение по всему спектру нормальных колебаний, т. е. в пределах от 0 до  $\omega_D$ , получим энергию тепловых колебаний решетки твердого тела:

$$E_{кр} = \int_0^{\omega_D} \bar{E}_{н-к} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega \cdot 9N\omega^2 d\omega}{\omega_D^3 (e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)}. \quad (3.28)$$

Здесь для  $g(\omega)$  было использовано выражение (3.14), а для  $\bar{E}_{н-к}$  - (3.24). Теплоемкость получим, продифференцировав (3.28) по температуре.

В области высоких температур, когда  $kT \gg \hbar\omega_D$ , для любого нормального колебания  $E_{н-к} = kT$  и  $c_v = 3Nk$ , т. е. вновь подтверждается закон Дюлонга и Пти.

При низких температурах, когда  $kT \ll \hbar\omega_D$ , интегрирование (3.28) дает

$$E_{кр} = \frac{3\pi^4}{5} NkT_D \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \sim T^4, \quad (3.29)$$

где  $T_D = \hbar\omega_D/k$ . Дифференцируя (3.29) по температуре, найдем

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \sim T^3 \quad (3.30)$$

На рис. 3.6. представлены теоретические и экспериментальные зависимости теплоемкости твердых тел от температуры. Наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента не только качественное, но и количественное.

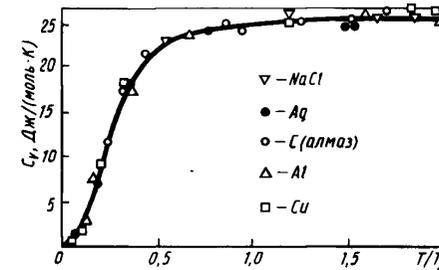


Рис. 3.6. Зависимость теплоемкости твердых тел от температуры по Дебаю (сплошная кривая) и экспериментальные данные для ряда материалов

Зная температурную зависимость энергии кристалла, легко установить, зависимость концентрации фононного газа от темпе-

ратуры, т. е. числа фононов  $n_\phi$ , возбужденных в единице объема кристалла.

В области низких температур, в которой энергия кристалла  $E_{кр} \sim T^4$ , а энергия фонона  $\hbar\omega \approx kT \sim T$ , концентрация фононного газа должна быть пропорциональна  $T^3$ :

$$n_\phi \sim T^3. \quad (3.31)$$

В области высоких температур, в которой  $E_{кр} \sim T$ , а энергия фононов достигает предельного значения  $\hbar\omega_D \approx k\Theta$ , не зависящего от  $T$ , концентрация фононного газа должна быть пропорциональна  $T$ :

$$n_\phi \sim T. \quad (3.32)$$

**Теплоемкость металлов.** В основе классической электронной теории лежит представление о металлах как о системах, построенных из положительных ионов, колеблющихся около положений равновесия в кристаллической решетке, и свободных коллективизированных валентных электронов. Поэтому теплоемкость металлов должна складываться из теплоемкости решетки и теплоемкости электронного газа.

$$c_v = c_{реш} + c_e.$$

Согласно классической теории, электроны в металле ведут себя как своеобразный электронный газ, которому приписываются свойства идеального газа (гл.1).

Идеальный газ представляет собой совокупность частиц, энергия взаимодействия которых мала по сравнению с их кинетической энергией из-за малой частоты этих взаимодействий. Свободные электроны движутся только хаотично поступательно и сталкиваются с ионами, всякое иное движение (колебательное, вращательное) следует учитывать отдельно. В ряде случаев классическая теория приводит к выводам, находящимся в противоречии с опытом. Основной недостаток этой теории заключается в

предложении о том, что электронный газ является *невырожденной* системой.

Предположим, что на  $N$  одинаковых микрочастиц (электронов) приходится  $G$  различных состояний (значений энергии, которые может иметь электрон). Тогда *условием невырожденности* будет:

$$N/G \ll 1. \quad (3.33)$$

В таких системах в каждом энергетическом состоянии может находиться любое число электронов. Квантовая теория основана на *принципе Паули*, согласно которому в состоянии с одной и той же энергией может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами, т.е. только два электрона могут иметь одинаковую энергию и направление движения. Если для системы частиц выполняется условие

$$N/G \geq 1, \quad (3.34)$$

то такие коллективы называют *вырожденными*. Эти коллективы могут образовываться только *квантово-механическими* объектами, поскольку для выполнения условия (3.34) необходимо, чтобы число  $G$  было конечным. Это может быть только в том случае, когда параметры частицы изменяются дискретно, т.е. если частица является квантово-механическим объектом.

Наоборот, *классические объекты*, для которых параметры состояний меняются непрерывно, могут образовывать только невырожденные коллективы.

Расчеты показывают, что обычные молекулярные газы в нормальных условиях являются невырожденными. В то же время электронный газ становится невырожденным при температурах выше 10000°C, при которых металлы не могут существовать в твердом состоянии. Поэтому в реальных условиях электронный газ в металлах всегда вырожден. На основе принципа Паули можно объяснить распределение электронов по энергиям в твердом теле.

При 0К они располагаются по два электрона на энергетический уровень (рис.3.7а).

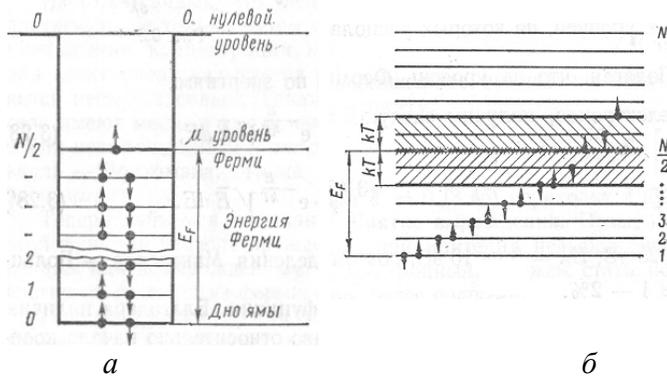


Рис.3.7. Схема распределения электронов по энергетическим уровням при  $T=0K$ (а) и  $T>0K$ (б). Маленькими стрелками показаны направления спинов электронов

Если имеется  $N$  свободных электронов, то число занятых уровней равно  $N/2$ . Условие (3.34) выполняется, следовательно, в этом случае электронный газ полностью вырожден. Уровень, который отделяет полностью заполненные уровни от полностью незаполненных, называют *уровнем Ферми* и обозначают  $E_F$ .

На рис. 3.8 и 3.9 показана зависимость вероятного числа электронов в данном энергетическом состоянии от энергии.

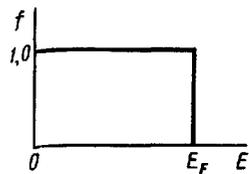


Рис. 3.8. Распределение электронов по энергиям  $T=0K$

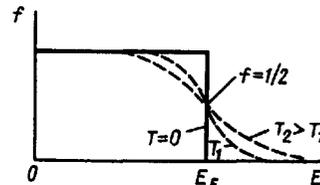


Рис. 3.9. Распределение электронов по энергиям при  $T>0K$

Если  $f = 1$ , то состояние полностью заполнено и в нем находится два электрона с противоположно направленными спинами (рис.3.8).

С повышением температуры электроны, находящиеся вблизи уровня Ферма, возбуждаются и переходят на более высокие энергетические уровни (рис.3.7.б).

Вырождение постоянно снимается. Электроны, расположенные на более низких энергетических уровнях (ниже  $E_F$ ), в силу принципа Паули, не могут принимать участие в тепловом движении, поскольку для этого им надо перейти на более высокие уровни, а они заняты (рис.3.9).

Из рис.3.9. видно, что при  $T>0$  распределение в виде ступеньки (рис.3.8) вблизи  $E_F$  размывается и возрастает вероятность заполнения электронами уровней, находящихся выше  $E_F$ .

Функция распределения электронов по энергиям называется *функцией распределения Ферми-Дирака* и имеет вид

$$f(E) = \left[ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (3.35)$$

Из (3.35) следует, что  $f = 1$  для  $E \leq E_F$  и  $f = 0$  для  $E > E_F$  при  $T=0$  К. При очень высоких температурах и больших энергиях распределение Ферми (3.35) переходит в классическое распределение Максвелла-Больцмана:

$$f(E) = \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right). \quad (3.36)$$

Электроны в этом случае ведут себя как обычные классические частицы идеального газа, и каждый электрон обладает средней энергией теплового движения, равной  $3kT/2$ . Энергия электронного газа, заключенного в одном моле металла, равна

$$E_e^{(кл)} = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT,$$

а его теплоемкость

$$c_v^{(кл)} = \frac{3}{2} N_A k = \frac{3}{2} R. \quad (3.37)$$

Общая теплоемкость металла в области высоких температур в этом случае должна была быть равной

$$c_v = c_{реш} + c_e^{кл} = \frac{9}{2} R \approx 37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

В действительности же металлы, как и диэлектрики, в области высоких температур, в которой выполняется закон Дюлонга и Пти, обладают теплоемкостью  $c_v \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , что свиде-

твествует о том, что электронный газ не вносит заметного вклада в теплоемкость металлов.

Это обстоятельство находит объяснение в рамках квантовой теории.

Выше было показано, что электронный газ в металлах является вырожденным и описывается квантовой статистикой Ферми-Дирака. При повышении температуры металла тепловому возбуждению подвергаются не все электроны, а лишь незначительная их доля  $\Delta N$ , располагающаяся непосредственно у уровня Ферми (см. рис. 3.7). Число таких электронов определяется приближенным соотношением:

$$\Delta N \approx N \frac{kT}{2E_F},$$

где  $E_F$  - энергия Ферми. Для меди при  $T \approx 300$  К и  $E_F \approx 7$  эВ  $\Delta N/N \approx 0,002$ , т. е. менее 1%.

Каждый электрон, подвергающийся термическому возбуждению, поглощает энергию порядка  $kT$ , как и частица обычного газа. Энергия, поглощаемая всем электронным газом, равна произведению  $kT$  на число электронов  $\Delta N$ , испытывающих термическое возбуждение:

$$E_e = kT\Delta N = NkT \frac{kT}{2E_F}. \quad (3.38)$$

Теплоемкость электронного газа равна

$$C_e = \frac{dE_e}{dT} \approx Nk \frac{kT}{E_F}. \quad (3.39)$$

Более строгий расчет приводит к следующему выражению для  $C_e$ :

$$C_e = \pi^2 Nk \frac{kT}{2E_F}. \quad (3.40)$$

Сравнивая (3.37) и (3.40), найдем

$$\frac{C_e}{C_e^{кл}} \approx \pi \frac{kT}{E_F}. \quad (3.41)$$

Из (3.41) видно, что теплоемкость вырожденного электронного газа в металле примерно во столько раз меньше теплоемкости невырожденного одноатомного газа, во сколько раз  $kT$  меньше  $E_F$ . Для нормальных температур отношение  $\pi kT/E_F < 1\%$ , поэтому

$$C < 0,01 C_e^{(кл)}. \quad (3.42)$$

Таким образом, вследствие того что электронный газ в металлах является вырожденным, термическому возбуждению даже в области высоких температур подвергается лишь незначительная доля свободных электронов (обычно  $< 1\%$ ); остальные электроны теплоту не поглощают. Поэтому теплоемкость такого газа незначительна по сравнению с теплоемкостью решетки и теплоемкость металла в целом практически равна теплоемкости его решетки.

Иначе обстоит дело в области низких температур, близких к абсолютному нулю. В этой области теплоемкость решетки с понижением температуры падает пропорционально  $T^3$  и вблизи абсолютного нуля может оказаться столь малой, что основное значение может приобрести теплоемкость электронного газа  $C_e$ , которая с понижением температуры падает значительно медленнее, чем  $C_{реш}(C_e \sim T)$ .

### 3.3. Тепловое расширение твердых тел

При рассмотрении механических свойств твердых тел (глава 2) было введено гармоническое приближение (2.3), согласно которому сила, возникающая при смешивании частицы из положения равновесия, пропорциональна смещению.

Из гармонического приближения непосредственно следует закон Гука, описывающий упругую деформацию твердых тел. Это же приближение было положено в основу рассмотрения тепловых колебаний решетки и построения теории решеточной теплоемкости твердых тел, которая достаточно хорошо согласуется с опытом.

Однако с точки зрения гармонического приближения оказалось невозможным объяснить ряд хорошо известных явлений, таких, например, как тепловое расширение твердых тел, их теплопроводность и др.

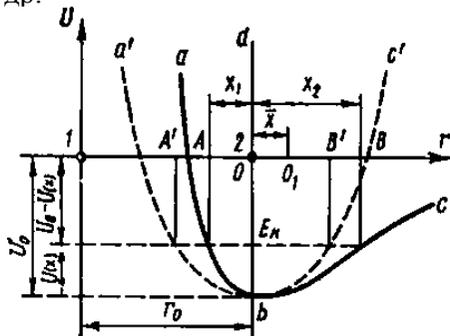


Рис.3.10. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия частиц твёрдого тела от расстояния между ними

Рассмотрим кривую зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц твердого тела от расстояния между ними (рис. 3.10). При абсолютном нуле частицы располагаются на расстояниях  $r_0$ , отвечающих минимуму энергии взаимодействия  $U_0$  (на дне потенциальной ямы  $abc$ ). Эти расстояния определяют размер тела при абсолютном нуле. С повышением температуры частицы начинают колебаться около положений равновесия  $O$ . Ради простоты допустим, что частица 1 закреплена неподвижно и колеблется лишь частица 2. Колеблющаяся частица обладает кинетической энергией, достигающей наибольшего значения  $E_K$  в момент прохождения ею положения равновесия  $O$ . На рис. 3.10 энергия  $E_K$  отложена вверх от дна потенциальной ямы. При движении частицы 2 влево от положения равновесия кинетическая энергия расходуется на преодоление сил отталкивания ее от частицы 1 и переходит в потенциальную энергию взаимодействия частицы. Отклонение влево происходит до тех пор, пока вся кинетическая энергия частицы  $E_K$  не перейдет в потенциальную энергию. Последняя увеличится на  $U(x) = E_K$  и станет равной  $-[U_0 - U(x)]$ , а частица 2 сместится предельно влево на расстояние  $x_1$ . При движении частицы 2 вправо от положения равновесия кинетическая энергия расходуется на преодоление сил притяжения

ее к частице 1 и также переходит в потенциальную энергию взаимодействия частиц. В точке  $B$ , отстоящей от положения равновесия на расстоянии  $x_2$ , вся кинетическая энергия  $E_K$  переходит в потенциальную, вследствие чего последняя увеличивается на  $U(x) = E_K$  и становится равной  $-[U_0 - U(x)]$ .

Если бы частица 2 совершала чисто гармонические колебания, то сила  $f(x)$ , возникающая при отклонении ее от положения равновесия на расстояние  $x$ , была бы строго пропорциональна этому отклонению и направлена к положению равновесия (формула (2.3)).

Изменение потенциальной энергии  $U(x)$  частицы описывалось бы при этом параболой  $a'bc'$  (рис.3.10.) уравнением которой является (2.2).

Эта парабола симметрична относительно прямой  $bd$ , параллельной оси ординат и отстоящей от нее на расстоянии  $r_0$ . Поэтому отклонения  $x_1$  и  $x_2$  были бы одинаковыми по величине и середина размаха  $AB$  совпадала бы с положением равновесия  $O$ . Нагревание тела в этом случае не могло бы вызывать его расширения, так как с увеличением температуры происходило бы лишь увеличение амплитуды колебаний частиц, а средние расстояния между ними оставались бы неизменными.

В действительности же потенциальная кривая  $abc$  является, как видно из рис.2, несимметричной относительно прямой  $bd$ : ее левая ветвь  $ba$  поднимается значительно круче правой ветви  $bc$ . Это означает, что колебания частиц в твердом теле являются ангармоническими (негармоническими). Для учета асимметрии потенциальной кривой необходимо в уравнение (3.10) ввести дополнительный член  $-gx^3/3$ , выражающий эту асимметрию ( $g$  – коэффициент пропорциональности). Тогда (2.2) и (2.3) примут следующий вид:

$$U(x) = s \cdot x^2 / 2 - gx^3 / 3, \quad (3.43)$$

$$f(x) = -\partial U / \partial x = -sx + gx^2. \quad (3.44)$$

При отклонении частицы 2 вправо ( $x > 0$ ) член  $gx^3/3$  вычитается из  $sx^2/2$  и ветвь  $bc$  идет положе ветви  $bc'$  при отклонении

влево ( $x < 0$ ) член  $gx^3/3$  прибавляется к  $sx^2/2$  и ветвь  $ba$  идет круче ветви  $ba'$ .

Несимметричный характер потенциальной кривой приводит к тому, что отклонения частицы 2 вправо и влево оказываются неодинаковыми: вправо частица отклоняется сильнее, чем влево (рис.3.10). Вследствие этого среднее положение частицы 2 (точка  $O_1$ ) уже не совпадает с положением равновесия  $O$ , а смещается вправо. Это соответствует увеличению среднего расстояния между частицами на  $\bar{x}$ .

Таким образом, с нагреванием тела средние расстояния между частицами должны увеличиваться и тело должно расширяться. Причиной этого является ангармонический характер колебаний частиц твердого тела, обусловленный асимметрией кривой зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними.

Степень изменения объема характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения  $\beta$ :

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right), \quad (3.45)$$

где  $V$  - объем твердого тела.

Чаще используется коэффициент термического линейного расширения (КТЛР):

$$\alpha = \frac{1}{l} \left( \frac{dl}{dT} \right), \quad (3.46)$$

где  $l$  - линейный размер твердого тела.

$$\beta \approx 3 \cdot \alpha \quad (3.47)$$

Расширение твердого тела при нагреве сводится, как это следует из рентгеноструктурного анализа, к увеличению межатомного расстояния.

Произведем оценку коэффициента теплового расширения  $\alpha$ . Среднее значение силы, возникающей при смещении частицы 2 от положения равновесия, равно

$$\bar{f} = -s \cdot \bar{x} + g\bar{x}^2.$$

При свободных колебаниях частицы  $\bar{f} = 0$ , поэтому  $g\bar{x}^2 = s \cdot \bar{x}$ . Отсюда находим

$$\bar{x} = g\bar{x}^2 / s. \quad (3.48)$$

С точностью до величины второго порядка малости потенциальная энергия колеблющейся частицы определяется соотношением (3.43), а ее среднее значение равно  $\bar{U}(x) \approx sx^2/2$ . Отсюда находим

$$\bar{x}^2 \approx 2\bar{U}(x) / s.$$

Подставив это в (3.48), получим

$$\bar{x} \approx 2g\bar{U}(x) / s^2.$$

Помимо потенциальной энергии  $U(x)$  колеблющаяся частица обладает кинетической энергией  $E_k$ , причем  $\bar{U}(x) = \bar{E}_k$ . Полная энергия частицы  $E = \bar{E}_k + \bar{U}(x) = 2\bar{U}(x)$ . Это позволяет выражение для  $\bar{x}$  переписать в следующем виде:

$$\bar{x} = gE / s^2.$$

Относительное линейное расширение, представляющее собой отношение изменения среднего расстояния  $\bar{x}$  между частицами к нормальному расстоянию  $r_0$  между ними, равно

$$\frac{\bar{x}}{r_0} = \frac{g}{s^2 r_0} E,$$

а коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{g}{s^2 r_0} \cdot \frac{dE}{dT} = \chi \cdot c_v, \quad (3.49)$$

где

$$\chi = \frac{g}{s^2 r_0}, \quad (3.50)$$

$c_v$  – теплоёмкость, отнесённая к одной частице.

Теплоёмкость  $c_v$  твердого тела при постоянном объеме выражает изменение тепловой энергии решетки при изменении температуры на  $1^\circ\text{C}$ :

$$c_v = \frac{dE_{\text{реш}}}{dT}. \quad (3.51)$$

Таким образом, коэффициент линейного расширения оказывается пропорциональным теплоемкости тела. В качестве примера на рис.3.11 показана, зависимость коэффициента линейного расширения и теплоемкости меди от температуры, подтверждающая наличие связи между  $\alpha$  и  $c_v$ .

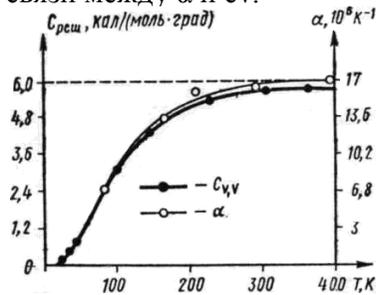


Рис.3.11. Зависимость КЛТР и теплоёмкости меди от температуры

В области высоких температур энергия линейно колеблющихся частиц равна  $kT$ , теплоемкость  $c_v$ , отнесенная к частице, равна  $k$ . Поэтому коэффициент расширения линейной цепочки атомов будет равен

$$\alpha = \chi C_v = \frac{gk}{s^2 r_0}.$$

Подставка числовых значений  $g, k, s$  и  $r_0$  для различных твердых тел дает для  $\alpha$  величину порядка  $10^{-4} - 10^{-5}$ , что удовлетворительно согласуется с опытом. Опыт подтверждает также, что в области высоких температур  $\alpha$  практически не зависит от температуры (рис.3.11).

В области низких температур  $\alpha$  ведет себя подобно  $c_v$ : уменьшается с понижением температуры и при приближении к абсолютному нулю стремится к нулю.

В заключение отметим, что формула, подобная (3.49) была впервые предложена для металлов Грюнайzenом и имела вид

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot n}{3V} c_v, \quad (3.52)$$

где  $n$  – коэффициент сжимаемости металла;  $V$  – атомный объем;  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена, колеблющаяся для разных металлов от 1,5 до 2,5 и только для стёкол с большим содержанием  $\text{SiO}_2$   $\gamma < 1$ .

Согласно второму уравнению Грюнайзена при увеличении температуры от абсолютного нуля до температуры плавления объем чистых металлов увеличивается примерно на 6%. Это увеличение объема для легкоплавких материалов распределено на малом интервале температур, а для тугоплавких – на большом. Поэтому у тугоплавких металлов коэффициент линейного расширения меньше, чем у легкоплавких.

На практике очень часто приходится сталкиваться с использованием спаяв металл-стекло. Например, для защиты микросхем от воздействия окружающей среды их устанавливают с использованием спая металла со стеклом, который затем герметизируется. При этом электрические вводы осуществляются с использованием спая металла со стеклом, который также должен быть герметичным. При охлаждении полученного спая ниже температуры стеклования в нем развиваются термические напряжения, возникающие из-за разности коэффициентов термического расширения стекла и металла. Следует обратить особое внимание на то, что напряжения растут именно от температуры перехода стекла в стеклообразное твердое состояние (температура стеклования) и присутствуют во всем температурном диапазоне ниже этой температуры.

Термические напряжения могут вывести прибор из строя в результате растрескивания стекла в месте спая или разрыва проводника. Напряжение на границе раздела металл-стекло определяется из выражения

$$\sigma_{нов} = \frac{(\alpha_{cm} - \alpha_m) E_{cm} (T - T_g)}{1 - \mu_{cm}}, \quad (3.53)$$

где  $\alpha_{ст}$  и  $\alpha_m$  – коэффициенты линейного термического расширения стекла и металла соответственно;  $E_{ст}$  и  $\mu_{ст}$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона стекла соответственно;  $T - T_g$  – разность между температурой эксплуатации и начальной температурой, в качестве начальной температуры принимается  $T_g$  – температура стеклования.

Если эти напряжения превысят предел прочности стекла на разрыв, то произойдет его растрескивание. Одновременно возникают напряжения в сечении проводника:

$$\sigma_{сеч} = \frac{2 \cdot \sigma_{нов} \cdot l}{r}, \quad (3.54)$$

где  $l$  – длина проводника в месте спая;  $r$  – его радиус.

Если напряжения растяжения в сечении проводника превысят его предел прочности на разрыв, то также произойдет выход прибора из строя.

Из выражений (3.53) и (3.54) видно, что механические напряжения тем выше, чем выше разность коэффициентов термического расширения стекла и металла. Принято считать, что стекло и металл совместимы при пайке, если разность их КТЛР не превышает порядка  $1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

В микроэлектронике для защиты и герметизации изделий используются специальные стекла, металлы и сплавы.

### 3.4. Теплопроводность твердых тел

Все твердые тела способны проводить теплоту. В изотропном твердом теле распространение тепла описывается *законом Фурье*.

$$Q = -\chi \frac{dT}{dn}, \quad (3.55)$$

где  $Q$  – плотность теплового потока: тепловой поток через единичное сечение;  $\frac{dT}{dn}$  – градиент температуры вдоль нормали  $n$  к изотермической поверхности;  $\chi$  – коэффициент теплопроводности [Вт/(м·К)].

Знак минус означает, что теплота течет в направлении, противоположном градиенту температуры, т.е. от горячей области к холодной.

Для анизотропных тел направление теплового потока, в общем случае, не совпадает с направлением  $n$  и уравнение (3.54) принимает форму

$$Q_1 = -\chi_1 \frac{dT}{dx}; Q_2 = -\chi_2 \frac{dT}{dy}; Q_3 = -\chi_3 \frac{dT}{dz}. \quad (3.56)$$

где  $\chi_1, \chi_2$  и  $\chi_3$  – коэффициенты теплопроводности в направлении главных осей кристалла.

В общем случае в твердых телах существуют два механизма теплопроводности: перенос тепла свободными электронами и упругими колебаниями решетки.

Решеточная теплопроводность обусловлена передачей тепла за счет взаимодействия нормальных колебаний кристаллической решетки.

В реальных кристаллах при не слишком низких температурах колебания атомов носят ангармонический характер. Проявление ангармоничности приводит к тому, что нормальные колебания решетки утрачивают независимый характер и при встречах взаимодействуют друг с другом, обмениваясь энергией и меняя направление своего распространения. Именно вследствие протекания таких процессов взаимодействия упругих волн становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты и установление в кристалле теплового равновесия.

Описание процесса рассеяния нормальных колебаний друг на друге удобно вести, рассматривая термически возбужденный кристалл как объем, заполненный фононами. В гармоническом приближении, в котором нормальные колебания решетки являют-

ся независимыми, фононы образуют идеальный газ (газ невзаимодействующих фононов). Переход к ангармоническим колебаниям эквивалентен введению взаимодействия между фононами, в результате которого могут происходить процессы расщепления фонона на два и более и образование одного фонона из двух. Такие процессы принято называть *фонон-фононным рассеянием*. Вероятность их протекания, как и вероятность протекания любых процессов рассеяния, характеризуют *эффективным сечением рассеяния*  $\sigma_\phi$ . Рассеяние фонона фононом может произойти лишь в том случае, если они сближаются на расстояние, при котором их эффективные сечения начинают перекрываться. Так как рассеяние появляется в результате ангармоничности колебаний атомов, количественной мерой которой является коэффициент ангармоничности  $g$ , то естественно положить радиус эффективного сечения фонона пропорциональным  $g$ , а  $\sigma_\phi \sim g^2$ .

Зная эффективное сечение рассеяния  $\sigma_\phi$ , можно вычислить длину свободного пробега  $\lambda_\phi$  фонона, т.е. то среднее расстояние, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния. Расчет показывает, что

$$\lambda_\phi = \frac{1}{n_\phi \sigma_\phi} \sim \frac{1}{n_\phi g^2}, \quad (3.57)$$

где  $n_\phi$  – концентрация фононов.

В кинетической теории газов показывается, что коэффициент теплопроводности газов равен

$$\chi = \lambda \nu c_V / 3, \quad (3.58)$$

где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул газа,  $\nu$  – скорость их теплового движения,  $c_V$  – теплоемкость единицы объема газа.

Применим эту формулу к фононному газу, подставив в нее  $c_V$  – теплоемкость единицы объема кристалла (фононного газа),  $\lambda = \lambda_\phi$  – длину свободного пробега фононов и вместо  $\nu$  – скорость звука (скорость фононов). Тогда получим следующее выражение для коэффициента теплопроводности решетки:

$$\chi_{\text{реш}} = \lambda \nu c_V / 3, \quad (3.59)$$

Подставив сюда  $\lambda_\phi$  из (3.56), найдем

$$\chi_{\text{реш}} \sim \frac{c_V \nu}{n_\phi g^2}. \quad (3.60)$$

В области высоких температур, согласно (3.32),  $n_\phi \sim T$ , поэтому

$$\chi_{\text{реш}} \sim \frac{c_V \nu}{T g^2}. \quad (3.61)$$

Так как в этой области  $c_V$  практически не зависит от  $T$ , то коэффициент теплопроводности решетки должен быть обратно пропорциональным абсолютной температуре, что качественно согласуется с опытом.

При температурах ниже *дебаевской* концентрация фононов резко уменьшается при понижении  $T$ , вследствие чего их длина свободного пробега резко возрастает и при  $T \leq \Theta / 20$  достигает величины, сравнимой с размером кристалла. Поскольку стенки кристалла обычно плохо отражают фононы, дальнейшее понижение температуры не приводит к увеличению  $\lambda_\phi$ , так как последняя определяется просто размерами кристалла. Температурная зависимость теплопроводности решетки в этом диапазоне температур определяется зависимостью от  $T$  теплоемкости кристалла  $c_V$ . Так как в области низких температур  $c_V \sim T^3$ , то  $\chi_{\text{реш}}$  должна быть пропорциональна  $T^3$ :

$$\chi_{\text{реш}} \sim T^3 \quad (3.62)$$

Этот вывод подтверждается рис. 3.12, на котором показана зависимость теплопроводности искусственного сапфира от температуры.

По мере увеличения температуры растет концентрация фононов  $n_\phi$ , что само по себе должно приводить к росту  $\chi_{\text{реш}}$ . Однако повышение  $n_\phi$  сопровождается увеличением интенсивности фонон-фононного рассеяния и уменьшения длины свободного пробега  $\lambda_\phi$  фононов, что должно приводить к падению  $\chi_{\text{реш}}$ . При невысоком  $n_\phi$  преобладающее значение имеет первый фактор и

$\chi_{\text{реш}}$ , пройдя через максимум, падает с ростом  $T$ . В области высоких температур это падение происходит примерно обратно пропорционально  $T$ .

Однако теория пока не в состоянии предсказать не только точное значение, но даже порядок теплопроводности решетки  $\chi_{\text{реш}}$ .

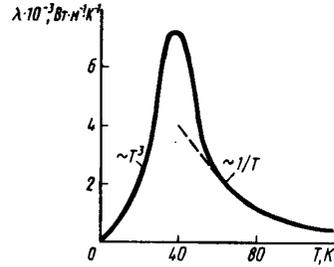


Рис. 3.12. Зависимость теплопроводности сапфира от температуры

**Теплопроводность металлов.** В металлах перенос теплоты осуществляется не только фононами, но и свободными электронами. Поэтому теплопроводность металлов  $\chi$  в общем случае складывается из теплопроводности решетки  $\chi_{\text{реш}}$  (теплопроводности, обусловленной фононами) и теплопроводности  $\chi_e$  обусловленной свободными электронами

$$\chi = \chi_{\text{реш}} + \chi_e$$

Теплопроводность электронного газа  $\chi$  можно определить, воспользовавшись. Подставив в эту формулу теплоемкость электронного газа (3.58)  $c_e$ , скорость электронов  $v_F$  и длину свободного пробега  $\lambda_e$ , получим

$$\chi_e = c_e v_F \lambda_e / 3. \quad (3.63)$$

Подставляя сюда  $c_e$  из (3.40) найдем

$$\chi_e = \frac{\pi^3}{3} \frac{Nk^2}{m_n n_F} \lambda_e T. \quad (3.64)$$

Определим качественно характер температурной зависимости чистых металлов.

**Область высоких температур.** Из всех величин, входящих в правую часть (3.64), от температуры зависит практически только  $\lambda_e$ . Для чистых металлов при не слишком низких температурах  $\lambda_e$ , определяется рассеянием электронов на фононах и при прочих одинаковых условиях обратно пропорциональна концентрации фононов  $n_\phi$ ,  $\lambda_e \sim \frac{1}{n_\phi}$ . В области высоких температура, согласно (3.32),  $n_\phi \sim T$ . Подставляя это в (3.64) получим

$$\chi_e = const. \quad (3.65)$$

Таким образом, в области высоких температур теплопроводность чистых металлов не должна зависеть от температуры, что подтверждается экспериментально.

**Область низких температур.** В этой области, согласно (3.31), концентрация фононов  $n_\phi \sim T^3$ , поэтому

$$\lambda_e \sim \frac{1}{T^3}$$

Подставляя это в (3.64), получим

$$\chi \sim \frac{1}{T^2}. \quad (3.66)$$

Следовательно, в области низких температур, где выполняется закон Дебая, теплопроводность металлов должна быть обратно пропорциональна квадрату абсолютной температуры.

**Область очень низких температур.** Вблизи абсолютного нуля концентрация фононов в металле становится настолько не-

большой, что для процессов рассеяния электронов основное значение приобретают примесные атомы, которые всегда содержатся в металле, сколько бы чистым он ни был. В этом случае длина свободного пробега электронов  $\lambda_e \sim \frac{1}{N_{II}}$  ( $N_{II}$  – концентрация примесных атомов) перерастает и зависит от температуры и *теплопроводность металла*, согласно (3.64), оказывается пропорциональной  $T$ .

$$\chi \sim T. \quad (3.67)$$

Оценим относительную долю, приходящуюся на решеточную теплопроводность металла. Для этого возьмем отношение (3.59) к (3.63):

$$\frac{\chi_{реш}}{\chi_e} = \frac{c_V \nu \lambda_\phi}{c_e \nu_F \lambda_e}.$$

Для чистых металлов  $c_e / c_V \approx 0.01$ ,  $\nu \approx 5 \cdot 10^3$  м/с,  $\lambda_\phi \approx 10^{-9}$  м,  $\nu_F \approx 10^6$  м/с,  $\lambda_e \approx 10^{-8}$  м. Тогда  $\chi_{реш} / \chi_e \approx 5 \cdot 10^{-2}$ .

Следовательно, теплопроводность типичных чистых металлов почти полностью определяется теплопроводностью их электронного газа; на долю решеточной проводимости приходится всего лишь несколько процентов.

В металлических сплавах преобладающим механизмом рассеяния электронов является рассеяние на примесных атомах. Длина свободного пробега электронов  $\lambda$ , обусловленная этим рассеянием, обратно пропорциональна концентрации примеси  $N_{II}$  может быть сравнима с длиной свободного пробега фононов  $\lambda_\phi$ :  $\lambda_e \approx \lambda_\phi$ . Вклад в теплопроводность электронов в этом случае может по порядку величины быть таким же, как и вклад фононов, т.е.  $\chi_e \approx \chi_{реш}$ . Исследования показали, что, например, теплопроводность константана (сплава на основе меди и никеля) значительно ниже чем у чистых меди и никеля. Это свидетельствует о том, что за рассеяние электронов в константане ответственны главным образом искажения решетки, вызванные примесными атомами.

### 3.5. Диффузия в твердых телах

*Диффузия* представляет собой обусловленное тепловым движением перемещение частиц в направлении убывания их концентрации.

При рассмотрении структуры твердых тел предполагалось, что любой данный атом всегда «привязан» к определенному узлу решетки. Считалось при этом, что атом не совершает никаких перемещений, кроме тепловых колебаний относительно своего среднего положения. В действительности атомы обладают большей свободой перемещения и могут переходить из одного узла решетки в другой. Диффузный процесс всегда протекает постепенно, причем длина элементарных «шагов» порядка одного атомного диаметра, т.е. несколько ангстрем. Атомы движутся отдельными прыжками из одного положения в другое, при этом в сумме эти элементарные прыжки обеспечивают перемещение атомов на большие расстояния. При диффузии в кристаллах различают перемещение примесных атомов и атомов данного твердого тела (самодиффузия), когда атомы меняются местами. Примесные атомы диффундируют двумя способами: посредством движения вакансий и движения атомов внедрения. Теоретически в реальных кристаллах вполне возможны три механизма диффузии: взаимный обмен местами (обменный), по междоузлиям, по вакансиям.

На рис. 3.13 показаны схемы атомных перемещений, которые необходимы для осуществления диффузии с помощью перечисленных выше механизмов. Диффузия за счет перемещения вакансий происходит в тех случаях, когда вакансии решетки обмениваются местами с соседними атомами. Последовательность актов, за счет которых вакансия движется по решетке, показана на рис. 3.13,1. Очевидно, что при перемещении вакансии от узла 1 через 2 и 3 к узлу 4 атомы, находящиеся в узлах 2, 3 и 4, совершили каждый по одному прыжку. В целом, этот процесс зависит от двух факторов: образования вакансий в решетке и их последовательного перемещения.

Диффузия атомов внедрения также является двухступенчатым процессом. Сначала атом, находившийся в узле решетки, перескакивает в междоузлие – из положения 1 в положение 2 (рис.

3.13,2.). Далее происходят последовательные перескоки этого атома в ближайшие междоузлия 2-3-4-5 и т.д.

Диффузия путем обмена мест может осуществляться несколькими различными способами. Так, возможен одновременный обмен местами двух, трех, четырех и более атомов. На рис. 3.13,3. и 3.13,4 показан обмен местами между двумя и четырьмя атомами в кубической решетке.

В чистых металлах и сплавах со структурой твердых растворов замещения преобладает вакансионный механизм диффузии.

В твердых растворах внедрения преобладает движение атомов внедрения – диффузия атомов малого размера, находящихся в междоузлиях основного кристалла.

В совершенных кристаллических структурах наблюдаются процессы самодиффузии, протекающие путем взаимного обмена местами между атомами.

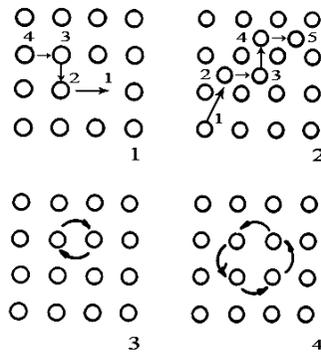


Рис. 3.13. Схематические представления атомных перемещений в кристаллической решетке: 1- движение вакансий; 2 – движение атомов внедрения; 3, 4 – обмен местами между двумя и четырьмя атомами

Рассмотрим наиболее важные с практической точки зрения механизмы диффузионных процессов.

*Диффузия в твердых растворах внедрения.* Скорость диффузии атомов небольшого размера по междоузлиям определяется энергией, необходимой для передвижения атомов внедрения по кристаллической решетке. Элементарный акт диффузии в таких системах схематически показан на рис. 3.14. В междоузлиях 1 и 3

атомы внедрения занимают положения равновесия, т.к. эти междоузлия соответствуют минимумам энергии. Из условий симметрии следует, что энергия достигает максимального значения в точке 2, посередине между положениями равновесия. Зависимость потенциальной энергии атома от его положения в кристаллической решетке показана на рис. 3.14.

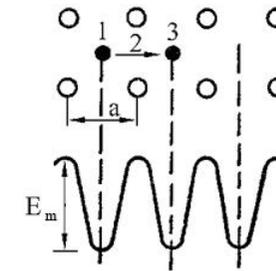


Рис. 3.14. Схема элементарного акта диффузии в твердых растворах внедрения: 1, 2, 3 – положение атома внедрения;  $E_m$  – высота потенциального барьера;  $a$  – межатомное расстояние

Теоретические расчеты показывают, что увеличение энергии кристалла  $E_m$  за счет упругих напряжений составляет величину порядка 1 эВ, что значительно превышает тепловую энергию атома (около 0,03 эВ при комнатной температуре). Отсюда следует, что частота прыжков атома из одного междоузлия в другое определяется частотой появления достаточно больших флуктуаций энергии, превышающих  $E_m$ . Тогда частота прыжков атома в ближайшее междоузлие определяется величиной

$$f_M = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right),$$

где  $E_m$  – высота потенциального барьера, который надо преодолеть для перехода атома в ближайшее междоузлие;  $\nu$  – частота собственных колебаний атома около положения равновесия (примерно  $10^{13}$  Гц);  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Так как атом может перепрыгнуть в  $z$  равновесных положений, общая частота прыжков равна

$$f_m = z\nu \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right). \quad (3.68)$$

При диффузии по междоузлиям в кристаллах с объемно-центрированной кубической решеткой  $z = 4$ , а с гранцентрированной кубической решеткой  $z = 12$ .

Частота прыжков экспоненциально возрастает при увеличении температуры. Так, при диффузии углерода в железе ( $E_m=0,9$  эВ) при комнатной температуре  $f_m \cong 4 \cdot 10^{-2}$  Гц, а при 1820 К  $f_m \cong 2 \cdot 10^{11}$  Гц.

*Диффузия в твердых растворах замещения.* Как упоминалось выше, в твердых растворах замещения преобладает вакансионный механизм диффузии. Рассмотрим последовательные этапы взаимного обмена местами между вакансией и атомом. Атом 1 в конфигурации, показанной на рис. 3.15.1, может обменяться местами с соседней вакансией и перейти в положение, показанное на рис. 3.15.3. Оба расположения атомов геометрически эквивалентны, а следовательно, эквивалентны и энергетически. При этом при переходе от одной конфигурации к другой атом 1 должен «протиснуться» между атомами 2 и 3, находящимися в этой же плоскости. В промежуточном положении (рис. 3.15.2) атомы 2 и 3 смещаются со своих нормальных положений, и в этом месте решетка будет обладать значительной упругой энергией.

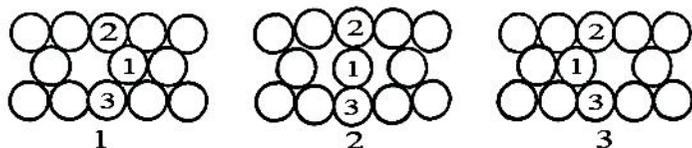


Рис. 3.15. Схема элементарного акта диффузии в твердых растворах замещения

Таким образом, изменение энергии кристалла имеет вид, представленный на рис. 3.14, вследствие чего частота прыжков атома в вакантное положение определяется соотношением (3.68). Однако ближайшая к атому вакансия образуется также с определенной частотой, которая определяется фактором  $\exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$ , где

$E_v$  – энергия активации образования вакансий. С учетом этих двух факторов частота прыжков

$$f = z\nu \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right). \quad (3.69)$$

Для многих металлов  $E_m$  и  $E_v$  равны примерно 1 эВ, поэтому частота  $f$  значительно меньше, чем  $f_m$ . Таким образом, диффузия по междоузлиям более быстрый механизм, чем диффузия по вакансиям.

*Макроскопическая диффузия.* В реальных структурах диффузионные перемещения совершает множество атомов, вследствие чего поток диффундирующих атомов может быть представлен в виде газа.

Математическое описание диффузионных процессов применительно к идеальным газам было впервые дано в 1855 г. А. Фиком в виде двух законов, основанных на уравнениях теплопроводности.

*Первый закон Фика* определяет скорость диффузии атомов одного вещества в другое при постоянном во времени потоке этих атомов и неизменном градиенте их концентрации. Если глубина диффузии значительно меньше поперечных размеров площади, на которой она происходит, то принимают, что диффузия идет в одном направлении. Одномерное уравнение Фика имеет вид

$$J(x) = -D \frac{\partial N}{\partial x}, \quad (3.70)$$

где  $J(x)$  – плотность потока, или число атомов в веществе, переносимых в единицу времени через единичную площадь;  $D$  – коэффициент пропорциональности, или коэффициент диффузии;  $\frac{\partial N}{\partial x}$  – градиент концентрации диффундирующей примеси в направлении диффузии. Знак «-» означает, что диффузионный поток направлен в сторону убывания концентрации.

*Коэффициент диффузии* определяет плотность атомов вещества при заданном градиенте концентрации. Так как диффузионный поток идет в направлении выравнивания перепада концентрации, то коэффициент  $D$  ( $m^2/c$ ) является мерой скорости, с ко-

торой система способна при заданных условиях выровнять разность концентраций. Эта скорость зависит только от подвижности диффундирующих атомов в кристаллической решетке.

Согласно кинетической теории газов коэффициент диффузии определяется формулой

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l, \quad (3.71)$$

где  $\bar{v}$  - средняя скорость беспорядочного движения молекул;  $l$  - длина свободного пробега (средняя длина пути, проходимого молекулой между двумя ближайшими соударениями).

Для диффузионных процессов в кристаллах выражение (3.71) может быть модифицировано следующим образом. Из рис. 3.13 видно, что при любом механизме диффузии атомы перемещаются не сколько угодно далеко, а только на одно межатомное расстояние, переходя в соседнюю потенциальную яму. Кроме того, процесс перемещения атомов протекает во времени не непрерывно, а дискретно, при этом частота скачков определяется выражениями (3.68) и (3.69). Тогда, принимая, что  $l = a$ , где  $a$  - межатомное расстояние, и  $\bar{v} = l / \bar{\tau}$ , где  $\bar{\tau}$  - среднее время нахождения атома в положении равновесия, определяемое из выражения (3.69):

$$\bar{\tau} = \frac{1}{f} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_V + E_m}{kT}\right), \quad (3.72)$$

где  $\tau_0 = \frac{1}{z\nu}$ , получаем

$$D = \alpha \frac{a^2}{\tau}. \quad (3.73)$$

Вместо числового коэффициента  $1/3$  в уравнение (3.73) входит множитель  $\alpha$ , величина которого зависит от геометрии кристаллической решетки и конкретного механизма диффузии, поскольку и то и другое вносит определенную упорядоченность в перемещение атомов. Подставляя (3.72) в (3.73), получаем окончательно

$$D = \alpha \frac{a^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_V + E_m}{kT}\right), \quad (3.74)$$

откуда следует, что коэффициент диффузии существенно зависит от температуры. Чем выше температура, тем больше энергия атомов и их скорость перемещения через кристаллическую решетку. Зависимость (3.74) обычно представляют в виде уравнения Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.75)$$

где  $D_0 = \alpha \frac{a^2}{\tau_0}$  - постоянная ( $m^2/c$ ), зависящая от геометрии элементарной ячейки кристалла, постоянной решетки и конкретного механизма диффузии, т.е.  $D_0$  - кажущийся коэффициент диффузии при  $T \rightarrow \infty$ , который не зависит от температуры и определяется экспериментально;  $\Delta E = E_V + E_m$  - энергия активации диффузии. Из выражения (3.75) следует, что коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры: при ее изменении на несколько градусов коэффициент диффузии может изменяться вдвое.

*Второй закон Фика* определяет скорость накопления растворенной примеси в любой плоскости, перпендикулярной направлению диффузии. Для одномерного случая

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial N}{\partial x} \right), \quad (3.76)$$

где  $\frac{\partial N}{\partial t}$  - изменение концентрации диффундирующего вещества во времени.

Если коэффициент  $D$  считать постоянным, то уравнение (3.76) примет вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (3.77)$$

Для вывода уравнения (3.77) рассмотрим слой между двумя единичными плоскостями, перпендикулярными направлению диффузии и расположенными от источника диффузии на расстояниях  $x$  и  $x + dx$ . На рис. 3.16,а показана зависимость концентрации  $N$  растворенного компонента (примеси) от расстояния  $x$ . По-

сколькx концентрация примеси в точке  $x$  больше, чем в точке  $x + dx$ ,  $J_x > J_{x+dx}$  (рис. 3.16,б).

За время  $dt$  к выделенному слою подходит  $Jdt$ , а уходит  $(J + dJ)dt$  молей диффузанта.

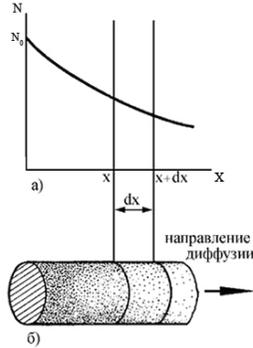


Рис. 3.16. К пояснению процесса диффузии примеси в твердое тело

Число молей, которое накопилось в слое за время  $dt$ , можно представить в виде произведения единицы объема слоя  $dV$  на приращение концентрации  $dN$ , т.е.  $dNdx$  (поскольку площадь единичная,  $dV=dx$ ). Тогда материальный баланс процесса по диффундирующему компоненту запишется в виде

$$Jdt = (J + dJ)dt + dNdx.$$

После преобразования получим  $dJdt = -dNdx$  или  $\frac{dJ}{dx} = -\frac{dN}{dt}$ .

Учитывая (3.70), получаем

$$d\left(-D\frac{\partial N}{\partial x}\right)/dx = -\frac{dN}{dt}.$$

При этом предполагается, что температура диффузионного процесса и, следовательно, значение коэффициента диффузии  $D$ , сильно зависящего от температуры, остаются неизменными. Кроме того, если концентрация примеси велика, то  $D$  также зависит от нее, что необходимо учитывать при решении уравнения (3.77).

*Распределение примесей.* При создании полупроводниковых (ПП) ИМС представляют практический интерес два случая диффузии: из бесконечного и конечного источников примеси.

*Диффузия из бесконечного (постоянного) источника* примеси в ПП пластину, линейные размеры которой значительно больше ее толщины, происходит на глубину, существенно меньшую толщины пластины. Под бесконечным (постоянным) источником понимают такое состояние системы, когда количество примеси, уходящей из приповерхностного слоя ПП в его объем, равно количеству примеси, поступающей в приповерхностный слой. Таким является источник примеси с бесконечно большим содержанием атомов, которые в нем и у поверхности ПП пластины имеют существенно большие скорости, чем в объеме пластины. Начальное и граничное условия в этом случае имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} N(x,0) &= 0, \text{ при } x > 0, t = 0, \\ N(0,t) &= N_0, \text{ при } x = 0, t \geq 0, \\ N(\infty,t) &= 0, \text{ при } x \rightarrow \infty, t \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.78)$$

Здесь  $x$  – расстояние от поверхности;  $x = 0$  – координата поверхности, через которую происходит диффузия;  $N_0$  – приповерхностная концентрация примеси, поддерживаемая постоянной в течение всего процесса;  $N(x, t)$  – концентрация диффундирующей примеси на любой глубине в любое время;  $t$  – время диффузии.

При этих условиях решение уравнения (3.77) имеет вид

$$N(x,t) = N_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-\lambda^2) d\lambda \right], \quad (3.79)$$

где  $\lambda$  – переменная интегрирования.

Второй член в квадратных скобках представляет собой функцию ошибок и обозначается через erf. Тогда выражение (3.79) запишется в виде

$$N(x,t) = N_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

или

$$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (3.80)$$

где функцию  $\operatorname{erfc}$  называют *дополнительной функцией ошибок*, значения этих функций табулированы.

Формула (3.80) описывает распределение концентрации примеси в зависимости от координаты (глубины) и времени рис. 3.17,а). Из этой формулы следует, что распределение примеси определяется ее приповерхностной концентрацией  $N_0$ , коэффициентом диффузии  $D$  и временем диффузии  $t$ . Максимальное значение  $N_0$  ограничивается пределом растворимости примесей, диффундирующих в ПП. Плотность потока примесных атомов, проникающих в ПП через поверхность при  $x = 0$ ,

$$J(t) = -D \left. \frac{\partial N}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{DN_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \Big|_{x=0} = N_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (3.81)$$

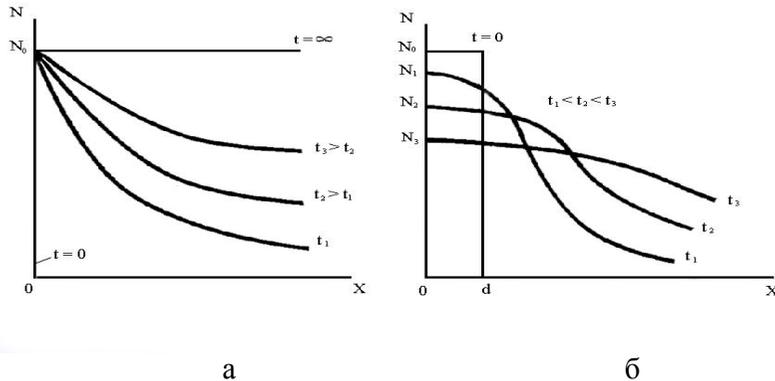


Рис. 3.17. Графики распределения концентрации примеси в полупроводнике при  $t_1 < t_2 < t_3$ : а – по закону дополнительной функции ошибок; б - по закону Гаусса

Количество примесей, диффундирующих в ПП за время  $t$ :

$$Q = \int_0^t J(t) dt = 2N_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (3.82)$$

*Диффузия из конечного (ограниченного) источника* имеет место, когда граничным условием является абсолютно непроницаемая поверхность. При этом поток через поверхность  $x=0$  отсутствует при всех значениях  $t \geq 0$ , т.е.

$$\left. \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0.$$

Этот процесс проводят следующим образом: в тонком приповерхностном слое ПП пластины  $d$  создают избыточную концентрацию примеси  $N_0$  («загонка»), после чего поверхность пластины покрывают материалом со значительно меньшим, чем у ПП, коэффициентом диффузии (например  $\text{SiO}_2$ ) и подвергают нагреву, во время которого происходит диффузия примеси в глубь пластины («разгонка»), а на ее поверхности ( $x=0$ ) поток примеси практически равен нулю в течение любого времени. При этом начальные условия для примесного распределения таковы:

$$N(x, 0) = \begin{cases} N_0, & 0 \leq x < d, \\ 0; & x > d \end{cases}. \quad (3.83)$$

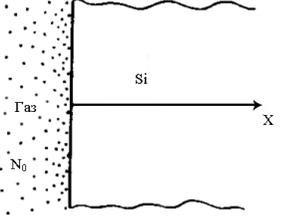
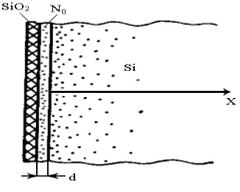
При этих условиях решение уравнения (3.77) имеет вид

$$N(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ - \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right], \quad (3.84)$$

где  $Q$  – общее количество примеси в ПП пластине в любой момент времени.

Уравнение (3.4) представляет собой закон Гаусса и показывает распределение концентрации примеси в зависимости от глубины и времени (рис. 3.17,б). Сравнение уравнений (3.80) и (3.84), описывающих распределение примеси для двух основных

граничных условий, показывает: в первом случае концентрация примеси на поверхности пластины остается постоянной, а внутри пластины с увеличением времени диффузии все время повышается и при  $t \rightarrow \infty$ ,  $N(x, t) \rightarrow N_0$ ; во втором случае концентрация примеси на поверхности пластины постоянно уменьшается и при  $t \rightarrow \infty$  общее количество примеси в пластине  $Q$  стремится к равномерному распределению на всей ее глубине.

<p>Модель</p>		
<p>Уравнения</p>	$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$N(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ - \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right]$
<p>Начальные и граничные условия</p>	$\left. \begin{aligned} N(x, 0) &= 0, \text{ при } x > 0, t = 0, \\ N(0, t) &= N_0, \text{ при } x = 0, t \geq 0, \\ N(\infty, t) &= 0, \text{ при } x \rightarrow \infty, t \geq 0. \end{aligned} \right\}$	$\left. \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right _{x=0} = 0$

Рассмотренные выше механизмы диффузии приводили лишь к изменению концентрации диффундирующего вещества в кристалле. Возникающие при этом твердые растворы замещения (при диффузии по вакансиям) или внедрения (при диффузии по междоузлиям) практически не изменяют структуру и основные физические свойства кристалла. Однако во многих случаях введение инородных атомов приводит к возникновению в диффузи-

онной области новой фазы (химического соединения) с другой структурой и другими физическими свойствами, чем основное вещество. Такой процесс получил название «реактивная диффузия». Так, например, возникают химические соединения с ионной связью и интерметаллические ПП соединения типа  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$  и др. В контактах Au – Al возникают интерметаллические соединения, удельное сопротивление которых значительно выше, чем чистых золота и алюминия, вследствие чего образующийся переходной слой под действием проходящего тока нагревается и возникающие при этом упругие напряжения между переходным слоем и чистым металлом могут привести к механическому разрушению. Это явление особенно характерно для пленочных контактов в ПП приборах.

Диффузия примесей тесно связана с явлением предельной растворимости одного вещества в другом. Предельная растворимость в твердой фазе – это максимально возможная концентрация элемента в твердом теле при любой температуре. Растворимость в твердой фазе определяет верхний предел концентрации примеси данного типа в ПП. Требуемая максимальная концентрация диффузанта должна быть меньше твердой растворимости данного диффузанта в данном ПП материале. Существенное влияние на диффузионный процесс и особенно на распределение примесей в локализованных областях внутри диффузионных зон оказывают кристаллическая структура ПП и чистота его поверхности. Наличие на поверхности пластин посторонних частиц или нарушение структуры могут привести к неравномерному распределению примесей, образованию p-n-переходов с изменяющейся глубиной залегания, а в транзисторных структурах – к неравномерности толщины базы и изменению свойств транзистора.

*Поверхностная диффузия.* При получении тонких пленок, пайке и в других подобных ТП важную роль играет поверхностная диффузия (миграция) атомов. Поверхность реального кристалла имеет дефективную структуру (рис. 3.18). При этом химическая связь атомов, находящихся на поверхности, осуществляется с меньшим числом соседей, чем у атомов, находящихся в объеме кристалла, вследствие чего их энергия связи с поверхностью значительно меньше энергии связи атомов в решетке. Поэтому и энергия активации процесса диффузии атомов на поверхности значительно меньше энергии активации объемной диффузии. Для

коэффициента поверхностной диффузии  $D_s$  зависимость от температуры представляется выражением, аналогичным (3.75):

$$D_s = D_{os} \exp\left(-\frac{\Delta E_s}{kT}\right), \quad (3.85)$$

где  $\Delta E_s$  - энергия активации поверхностной диффузии.

Величина  $\Delta E_s$  может изменяться в широких пределах, однако обычно  $\Delta E_s \ll \Delta E$ .

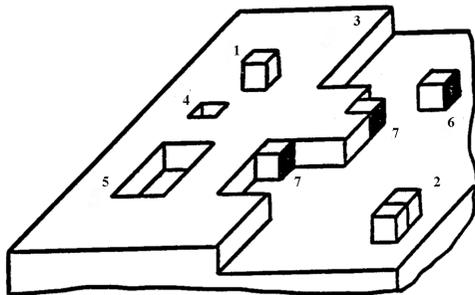


Рис. 3.18. Поверхностные дефекты кристалла: 1 – одиночные атомы; 2 – скопления атомов; 3 – недоразвитые атомные плоскости; 4 – вакансии; 5 – скопления вакансий; 6 – атомы на поверхности; 7 – атомы у ступеньки

#### Контрольные вопросы

1. Что называют нормальными колебаниями решетки? Какие колебания называют акустическими, а какие оптическими?
2. Каков физический смысл характеристической температуры Дебая?
3. Что такое фонон? Чему равна его энергия?
4. Что называется теплоемкостью твердого тела? Приведите закон Дюлонга и Пти.
5. Как теплоемкость твердых тел зависит от температуры в области низких и высоких температур?
6. Из каких составляющих складывается теплоемкость металлов?
7. Сформулируйте условие вырожденности и невырожденности электронного газа. В каком состоянии находится электронный газ в металлах при нормальных условиях?
8. Что называют уровнем Ферми?

9. Проанализируйте теплоемкость электронного газа с точки зрения классической и квантовой теории в области низких и высоких температур.

10. Приведите уравнение Грюнайзена.

11. Дайте характеристику термическим напряжениям в сплае стекло-металл.

12. Как изменяется КТЛР кварцевого стекла при введении в него добавок?

13. Охарактеризуйте сплавы с низким значением коэффициента термического расширения.

14. Что такое ситаллы? Чему равен их КТЛР и где они применяются в микроэлектронике?

15. Как определяются термические напряжения в сплае металл-стекло и в сечении проводника.

16. Сформулируйте закон Фурье. Что такое коэффициент теплопроводности, в каких единицах он измеряется?

17. Какие механизмы теплопроводности в твердых телах Вы знаете? Охарактеризуйте их.

18. Как зависит решеточная теплопроводность от температуры в области низких и высоких температур?

19. Проанализируйте теплопроводность металлов при низких и высоких температурах.

20. Что такое диффузия? Какие существуют механизмы диффузии в твердых телах?

21. Какой процесс диффузии более быстрый: в твердых растворах внедрения или замещения и почему?

22. Что определяет первый закон Фика?

23. Что такое коэффициент диффузии? Приведите уравнение Аррениуса.

24. Сформулируйте второй закон Фика. Что он определяет?

25. Какие процессы называют диффузией из бесконечного и конечного источников? Объясните графики распределения примесей для обоих случаев.

26. Что такое реактивная и поверхностная диффузия?

27. В каких целях используется диффузия в технологии микроэлектроники?

## 4. ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Понимание физических явлений, происходящих в твердых телах, невозможно без знания основных положений зонной теории твердого тела. Зонная теория твердого тела – это теория валентных электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки.

### 4.1. Волновые свойства электронов

Микрочастицы – электроны, протоны, атомы и т.д. подобно свету сочетают в себе корпускулярные и волновые свойства. Микрочастице, обладающей энергией  $E$  и импульсом  $P$ , должна соответствовать волна с частотой

$$\nu = E / h, \quad (4.1)$$

и длиной

$$\lambda = h / p = h / m \nu, \quad (4.2)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – скорость движения частиц;  $m$  – масса частицы.

Эти волны называют волнами де Бройля.

Волновые процессы описываются *волновыми уравнениями*. Для электрона, движущегося в силовом поле и обладающего потенциальной энергией  $U(x,y,z,t)$ , *волновое уравнение Шредингера* имеет вид:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - U \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (4.3)$$

Функция  $\psi(x, y, z, t)$ , являющаяся решением этого уравнения, называется волновой функцией.

Уравнение (4.3) удовлетворяется только комплексными волновыми функциями, поэтому физический смысл имеет не функция  $\psi$ , а произведение  $\psi$  на функцию  $\psi^*$ , комплексно сопряженную с  $\psi$ . Это произведение пропорционально вероятности  $\omega$  нахождения электрона в объеме  $dV$  в момент времени  $t$ :

$$\omega(x, y, z, t) dV = |\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*. \quad (4.4)$$

Отсюда следует, что  $\psi$  должна быть непрерывной и конечной во всех точках пространства.

Волновая функция является нормированной:

$$\int_V \psi \cdot \psi^* dV = 1 \quad (4.5)$$

Выражение (4.5) выражает достоверный факт, что электрон находится в этом пространстве (во всем объеме  $V$ ).

Для одномерного случая уравнение (4.3) принимает следующий вид:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - U \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (4.6)$$

Во многих случаях  $U$  является только функцией координат и не зависит от времени, тогда

$$\psi(x, t) = \psi(x) \cdot \varphi(t). \quad (4.7)$$

Подставив (4.7) в (4.6) и разделив на  $\psi(x)\varphi(t)$ , получим:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} - U = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt}. \quad (4.8)$$

Поскольку левая и правая части (4.8) содержат разные переменные, они могут быть равны только в том случае, если каждая из них равна одной и той же постоянной. Можно показать, что эта постоянная равна  $E$  – полной энергии электрона.

Приравняем обе части (4.8)  $E$ , после преобразования получим

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0, \quad (4.9)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = -i\hbar E\varphi. \quad (4.10)$$

Решением уравнения (4.10) является

$$\varphi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \quad (4.11)$$

Решение полного уравнения Шредингера может быть представлено в виде:

$$\psi(x, t) = \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}, \quad (4.12)$$

где  $\omega = E / \hbar$ .

В трехмерном случае:

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{-i\omega t}. \quad (4.13)$$

В этом случае вероятность обнаружения электрона в объеме  $dV$ , равная

$$\omega dV = \psi \cdot \psi^* dV \quad (4.14)$$

не зависит от времени. Состояние электрона, удовлетворяющее этому условию называется *стационарным*.

#### 4.2. Энергетические уровни электрона в изолированном атоме

Нахождение стационарных состояний является очень важной задачей, поскольку любое другое состояние в том числе нестационарное, может быть представлено в виде суперпозиции стационарных функций. Решение уравнения Шредингера получено лишь для некоторых простых систем, в частности для атома водорода.

Согласно модели Резерфорда-Бора электроны в атоме вращаются вокруг ядра по четко определенным круговым и эллиптическим орбитам (рис 4.1)

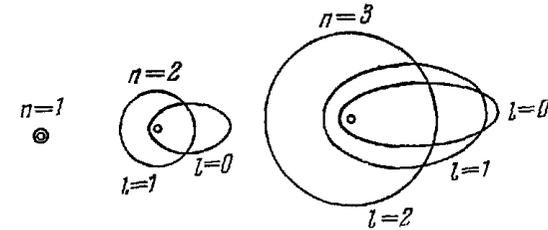


Рис.4.1. Возможные орбиты электрона в атоме водорода для различных квантовых чисел

Эти орбитали называются *стационарными*.

Определенным стационарным орбитам электронов (стационарным состоянием атома) соответствует определенные значения энергии (*дискретные уровни энергии*). Уровни энергии  $E_n$  и радиусы  $r_n$  определяются по формулам

$$E_n = -m_e e^4 / (8\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2), \quad (4.15)$$

$$r_n = n^2 \hbar^2 \epsilon_0 / (\pi m_e e^2), \quad (4.16)$$

где  $m_e$  – масса электрона;  $e$  – заряд электрона;  $\epsilon_0$  - диэлектрическая постоянная,  $\hbar$  – постоянная Планка;  $n=1,2,3,\dots$

С точки зрения квантовой механики, электронных орбит не существуют; имеется «электронное облако», которое называют *орбиталью* и рассчитывается лишь вероятность того, что электрон находится на определенном расстоянии от ядра. Движение электрона по круговой орбите соответствует сферическому электронному облаку, а движение по эллиптической орбите – облаку в форме гантели. Однако понятие о дискретных уровнях энергии атома остается в силе.

Состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным  $n$ , орбитальным  $l$ , магнитным  $m_l$  и спиновым  $s$ . Для атома водорода *главное квантовое число* определяет энергию атома в стационарном состоянии  $E(n)$  (радиус круговой орбиты или большую полуось эллиптической) (4.15).

Оно может принимать значения  $n=1,2,3$  и т.д. Состояние электрона, определяемое главным квантовым числом, называют энергетическими уровнями.

Орбитальное квантовое число  $l$  определяет орбитальный момент количества движения электрона  $p_l$  (малую полуось эллиптической орбиты):

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (4.17)$$

( $\hbar = h/2\pi$ , где  $h$  – постоянная Планка). Квантовое число  $l$  может принимать лишь следующий ряд значений:

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

всего  $n$  значений. Значение  $l=0$  соответствует круговой орбите.

Магнитное квантовое число определяет ориентацию орбитального момента количества движения  $p_m$  относительно избранного направления (пространственную ориентацию эллиптической орбиты). Вектор  $p_m$  может ориентироваться относительно выбранного направления лишь так, что его проекция на это направление кратна  $\hbar$ :

$$P_m = m\hbar, \quad (4.18)$$

где  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ; всего  $2l+1$  значений. Каждому квантовому числу  $l$  соответствует  $(2l+1)$  по-разному ориентированных орбит.

Спиновое квантовое число определяет ориентацию собственного момента количества движения электрона (спина  $p_s$ ) относительно направления. Вектор  $p_s$  может ориентироваться относительно выбранного направления лишь так, что его проекция равна

$$P_s = s\hbar. \quad (4.19)$$

При этом  $s$  может принимать лишь два значения  $1/2$  и  $-1/2$ .

Вектор собственного момента количества движения может быть параллелен или антипараллелен вектору орбитального момента.

Состояния, для которых орбитальное квантовое число  $l=0$  при любых значениях других квантовых чисел, называются *s-состояниями*; состояния с  $l=1$  называются *p-состояниями*, с  $l=2$  – *d-состояниями*, с  $l=3$  – *f-состояниями* и т.д. Электроны, находящиеся в этих состояниях, называются соответственно *s-, p-, d-, f-* и т.д. электронами.

В отличие от атома водорода энергия электрона в многоэлектронных атомах зависит не только от  $n$ , но и от  $l$ , а также от полного момента  $j$ , являющегося результатом векторного сложения  $P_l$  и  $P_s$ . В соответствии с тем, что  $n, l, j$  могут принимать лишь дискретные значения, энергетический спектр электронов в изолированном атоме является также *дискретным*: он состоит из ряда разрешенных уровней  $E(n, l, j)$ , разделенных интервалами запрещенных энергий (рис.4.2).

Рассмотрим число возможных энергетических состояний на энергетических уровнях атома.

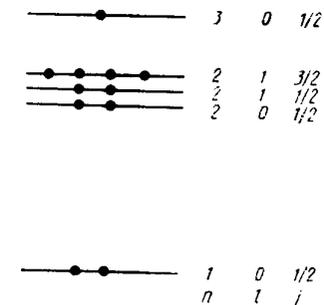


Рис. 4.2. Схема энергетических уровней атома Na

Все уровни *s* являются невырожденными. Это означает, что каждому из них отвечает единственное состояние электрона в атоме. В соответствии с принципом Паули в таком состоянии могут находиться два электрона, отличающиеся друг от друга направлением своих спинов.

Уровни *p* являются *трехкратно вырожденными* каждому из них отвечает не одно, а три состояния, которые отличаются друг от друга магнитным квантовым числом  $m_l$ . При  $l=1$  оно может принимать следующие три значения.  $m_l=-1, 0, +1$ . Так как в каждом состоянии может находиться два электрона, то для полного комплектования уровня *p* требуется 6 электронов.

Уровни  $d$  имеют пятикратное вырождение, так как при  $l=2$  магнитное квантовое число  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ . На этом уровне может разместиться 10 электронов.

В общем случае уровень с орбитальным квантовым числом  $l$  имеет  $(2l+1)$ -кратное вырождение и на нем может разместиться  $2(2l+1)$  электронов.

### 4.3. Энергетический спектр электронов в кристалле

Одна из основных задач теории твердого тела заключается в определении энергетического спектра и стационарных состояний электронов в кристалле. Качественное представление об этом спектре можно получить, используя приближенные методы и упрощения. Во-первых, считается, что подсистема ядер практически покоится (относительно быстрого движения электронов) – адиабатическое приближение. Во-вторых, предполагается, что каждый электрон движется в поле, созданном другими электронами и независящем от мгновенного положения данного электрона, что позволяет рассматривать движение каждого электрона независимо от всех остальных и описывать его одноэлектронным уравнением Шредингера.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + (E - \sigma)\psi = 0.$$

Такое приближение называется *одноэлектронным*.

**Приближение сильносвязанных электронов.** В изолированном атоме электроны способны занимать лишь дискретные энергетические уровни, которые разделены интервалами запрещенных энергий. При этом электроны стремятся занять наиболее низкие уровни, но при условии, что на каждом уровне находится не более двух электронов (принцип Паули).

При образовании кристалла благодаря сближению  $N$  одинаковых атомов между ними возникают силы взаимодействия: силы отталкивания между ядрами и между электронами соседних атомов и силы протяжения между всеми ядрами и всеми электронами.

Приближение сильносвязанных электронов основано на представлении о том, что обобщенные электроны сохраняют дос-

таточно сильную связь с атомами, и их потенциальную энергию можно представить в следующем виде.

$$U = U_a + \delta U, \quad (4.20)$$

где  $U_a$  – потенциальная энергия электрона в изолированном атоме. Для кристалла она является периодической функцией с периодом, равным параметру решетки, так как энергия электрона повторяется при переходе его от одного атома к другому;  $\delta U$  представляет собой поправочный член, учитывающий влияние соседних атомов на эту энергию.

Если в (4.20) пренебречь поправочным членом  $\delta U$ , т.е. рассматривать так называемое *нулевое приближение*, то в качестве волновой функции и энергии электрона в кристалле следует взять волновую функцию  $\psi_a$  и энергию  $E_a$  электрона в изолированном атоме:  $\psi = \psi_a$ ,  $E = E_a$ .

Различие между кристаллом и отдельным атомом состоит в этом случае в следующем. В то время как в изолированном атоме данный энергетический уровень  $E_a$  является единственным, в кристалле, состоящем из  $N$  атомов, он повторяется  $N$  раз. Иначе говоря, каждый уровень изолированного атома в кристалле оказывается  *$N$ -кратно вырожденным*.

Учтем теперь поправочный член  $\delta U$  в потенциальной энергии (4.20). По мере сближения изолированных атомов и образования из них решетки каждый атом попадает во все возрастающее поле своих соседей, с которыми он взаимодействует.

В поле этих сил вырождение уровней атомов снимается. Поэтому *каждый энергетический уровень*, не вырожденный в изолированном атоме, расщепляется на  $N$  близко *расположенных друг от друга подуровней, образующих энергетическую зону*. Эта зона состоит из очень близко расположенных энергетических уровней, плотность которых возрастает по мере удаления от краев зоны по параболическому закону, достигая максимума в середине зоны. По мере сближения атомов сначала расщепляются самые высокие энергетические уровни, затем по мере сближения атомов – более низкие.

Механизм образования энергетических зон показан на рис.4.3.

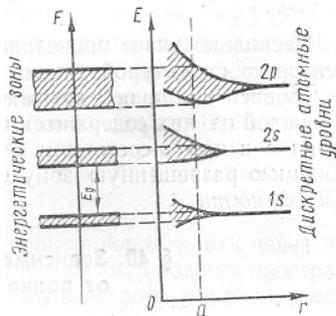


Рис. 4.3. Схема образования энергетических зон в кристалле

Если энергетический уровень имел в атоме  $(2l+1)$  –кратное вырождение, то соответствующая ему энергетическая зона будет состоять из  $N(2l+1)$  подуровней. Так, уровень  $s$  дает зону  $s$ , состоящую из  $N$  подуровней и способную вместить  $2N$  электронов: уровень  $p$  дает зону  $p$ , состоящую из  $3N$  подуровней и способную вместить  $6N$  электронов, и т.д.

Так как в кристалле объемом  $1 \text{ м}^3$  содержится примерно  $10^{28}$  атомов, а ширина энергетической зоны порядка  $1 \text{ эВ}$ , расстояние между энергетическими уровнями в зоне составляет около  $10^{-28} \text{ эВ}$ . Поэтому достаточно ничтожно малого энергетического воздействия, чтобы вызвать переход электронов с одного уровня на другой внутри зоны; можно считать, что энергетические зоны являются квазинепрерывными.

На различные уровни атома влияние поля решетки не одинаково. Уровни внутренних электронов, сильно взаимодействующих с ядром, испытывают настолько слабое расщепление, что им можно пренебречь: по мере же перехода ко всем более внешним электронам энергия взаимодействия их с ядром уменьшается, и влияние внешнего поля увеличивается. Наиболее сильное изменение под влиянием поля претерпевают уровни внешних валентных электронов, сравнительно слабо связанных с ядром, а *энергетические зоны*, образованные из энергетических уровней этих электронов, *оказываются наиболее широкими*. Об этом свидетельствует и характер электронных облаков валентных электронов: они перекрываются настолько сильно, что создают результирующее облако практически равномерной плотности. Это соответствует состоянию полного их обобществления в решетке. Та-

кие обобществленные электроны называют обычно *свободными*, а их совокупность – *электронным газом*.

Внутренние же электроны, сильно связанные с ядром, испытывают лишь незначительное возмущение от соседних атомов, вследствие чего их энергетические уровни в кристалле остаются практически столь же узкими, как и в изолированных атомах.

Таким образом, каждому энергетическому уровню изолированного атома в кристалле соответствует *зона разрешенных энергий*: уровню  $1s$  – зона  $1s$ , уровню  $2p$  – зона  $2p$  и т.д. Зоны разрешенных энергий разделены областями запрещенных энергий – *запрещенными зонами*  $E_g$ . С увеличением энергии электрона в атоме ширина разрешенных зон увеличивается, ширина запрещенных – уменьшается.

Во многих случаях может иметь место перекрытие разрешенных зон. Подобно энергетическим уровням в изолированных атомах энергетические зоны могут быть полностью заполненными электронами, частично заполненными и свободными. Все зависит от структуры электронных оболочек изолированных атомов и межатомных расстояний в кристалле. Самую верхнюю из зон, частично или полностью заполненную электронами, называют *валентной зоной*, а ближайшую к ней незаполненную зону – *зоной проводимости*.

**Приближение свободных электронов.** Рассмотрим случай движения совершенно свободного электрона вдоль оси  $X$ , описываемого следующим уравнением Шредингера:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar} E\psi = 0, \quad (4.21)$$

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (4.22)$$

так как свободный электрон обладает кинетической энергией.

Формула (4.22) и представляет собой *дисперсионное соотношение для свободных электронов*, выражающее зависимость  $E(p)$ . Его можно преобразовать следующим образом. Согласно формуле Луи де Бройля,

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{\hbar}{\lambda/(2\pi)} = \hbar k, \quad (4.23)$$

где  $\lambda$  – длина электронной волны, а

$$k = 2\pi / \lambda. \quad (4.24)$$

Вектор  $k$ , по направлению совпадающий с направлением распространения электронной волны, а по величине равный  $2\pi/\lambda$ , называется *волновым вектором электрона*. Подставляя  $p$  из (4.23) в (4.22) получим

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (4.25)$$

Из (4.22) и (4.24) видно, что для свободных электронов закон дисперсии имеет квадратичный характер и для одномерного движения электрона выражается квадратной параболой, показанной на рис.4.4.

Решением уравнения (4.21) является плоская бегущая волна:

$$\psi = A e^{ikx}, \quad (4.26)$$

где  $A$  – амплитуда волны.

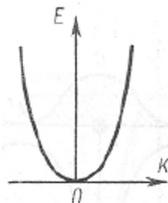


Рис.4.4. Закон дисперсии для свободного электрона

Квадрат модуля волновой функции пропорционален, как известно, вероятности обнаружения электрона в той или иной области пространства. Как видно из (4.26), для свободного электрона эта вероятность не зависит от координаты электрона, так как

$$|\psi|^2 = \psi\psi^* = A^2 (\cos^2 kx + \sin^2 kx) = A^2. \quad (4.27)$$

Это означает, что для свободного электрона все точки пространства эквивалентны и вероятность нахождения его в любой из них одинакова.

**Приближение слабосвязанных электронов.** Обратимся к случаю движения электрона в периодическом поле кристалла, образованном правильно расположенными ионами решетки (рис.4.5).

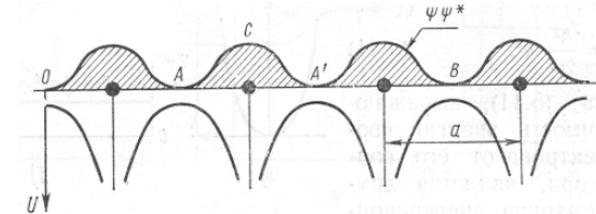


Рис.4.5. Вероятность обнаружения электрона при движении в поле правильно расположенных ионов

В этом приближении потенциальная энергия электрона представляется в виде

$$U(x) = U_0(x) + \delta U(x); \delta U(x) \ll U_0(x), \quad (4.28)$$

где  $U_0(x)$  – потенциальная энергия электрона в поле положительных ионов в предположении, что это поле компенсировано полем всех остальных электронов;

$U_0(x)$  – периодическая функция с периодом, равным постоянной решетки;

$\delta U(x)$  – учитывает неполную локальную компенсацию поля ионов электронами. Вероятность обнаружения электрона в данном месте кристалла должна быть периодической функцией координаты  $x$ , так как положения, отличающиеся друг от друга на величину, кратную постоянной решетки  $a$  (например, положения  $A, A'$  и  $B$  на рис.4.5) для электрона является одинаково вероятными. Различными будут только положения в пределах, одного периода  $a$  (например, в пределах периода  $ACA'$ ). Это означает, что амплитуда волновой функции  $\psi(x)$  электрона, движущегося в пе-

риодическом поле, не остается постоянной, как у свободного электрона, а периодически меняется, или, как говорят, модулирована с периодом, равным периоду решетки  $a$ . Обозначим эту амплитуду через  $u(x)$ . Тогда волновую функцию для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла в направлении оси  $x$ , можно представить в следующем виде:

$$\psi(x) = u(x)e^{ikx}, \quad (4.29)$$

при этом  $u(x+na)=u(x)$ , где  $n$  – любое целое число. Соотношение (4.29) называют *функцией Блоха*. Конкретный вид этой функции определяется видом потенциальной энергии  $U(x)$ , входящей в уравнение Шредингера (4.9).

Соответственно должно измениться и дисперсионное соотношение для электронов, движущихся в периодическом поле кристалла по сравнению со свободными электронами. Во-первых, энергетический спектр таких электронов приобретает зонный характер. Внутри каждой зоны энергия электрона оказывается периодической функцией волнового вектора  $k$  и для одномерного кристалла (атомной цепочки) с параметром  $a$  может быть выражена следующим соотношением:

$$E(k) = E_a + C + 2A \cos ka, \quad (4.30)$$

где  $E_a$  – энергия атомного уровня, из которого образовалась зона;  $C$  – сдвиг этого уровня под действием поля соседних атомов;  $A$  – так называемый *обменный интеграл*, учитывающий появившуюся у электронов кристалла возможность перехода от атома к атому вследствие перекрытия их волновых функций. Он тем больше, чем сильнее перекрываются волновые функции, т.е. с чем большей частотой могут обмениваться соседние атомы своими электронами. Для s-состояний  $A_s < 0$ , для p-состояний  $A_p > 0$ , поэтому целесообразно соотношение (4.30) записать отдельно для s- и p-зон:

для s-зон

$$E_s(k) = E'_s - 2A_s \cos ka, \quad (4.31)$$

для p-зон

$$E_p(k) = E'_p + 2A_p \cos ka, \quad (4.32)$$

где  $E'_s = E_{as} + C_s$ ;  $E'_p = E_{ap} + C_p$ ;  $A_s$ ,  $A_p$  – абсолютное значение обменных интегралов для этих состояний.

На рис. 4.6. показаны дисперсионные кривые  $E(k)$  для s- и p-зон, построение по уравнениям (4.31) и (4.32).

Для s-состояний  $E_s$  при  $k=0$  принимает минимальное значение  $E_{s-мин} = E'_s - 2A_s$ . С увеличением  $k$  уменьшается  $\cos ka$  и  $E_s(k)$  растет, достигая максимального значения  $E_{s-макс} = E'_s + 2A_s$  при  $k = \pi/a$ .

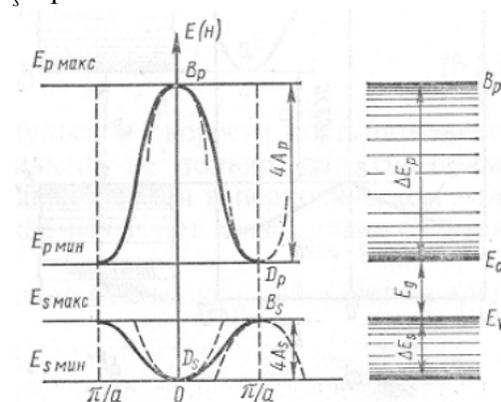


Рис.4.6. Зависимость  $E(k)$  в представлении приведенных зон

Точно так же меняется  $E_s(k)$  при изменении  $k$  от  $0$  до  $-\pi/a$ . Ширина разрешенной s-зоны, простирающейся от  $E_{s-мин}$  до  $E_{s-макс}$ , равна

$$\Delta E_s = E_{s-макс} - E_{s-мин} = 4A_s. \quad (4.33)$$

Для p-состояний  $E_{p-мин} = E'_p - 2A_p$  находится при  $k = \pm\pi/a$ , а  $E_{p-макс} = E'_p + 2A_p$  при  $k=0$ . Ширина p-зоны по-прежнему определяется величиной обменного интеграла  $A_p$ . Как правило, чем выше располагается атомный уровень, тем сильнее перекрываются волновые функции электронов этого уровня в кристалле, тем

больше обменный интеграл, тем шире энергетическая зона, образовавшаяся из данного уровня. Поэтому из высоких атомных уровней образуются широкие энергетические зоны, разделенные узкими запрещенными зонами (см.рис.4.3).

$$\Delta E_p = E_{p_{\max}} - E_{p_{\min}} = 4A_p \quad (4.34)$$

Области значений волнового вектора  $k$ , в пределах которых энергия  $E(k)$  электрона, как периодическая функция  $k$ , испытывает полный цикл своего изменения, называют *зонами Бриллюэна*. Для одномерного кристалла (атомной цепочки) первая зона Бриллюэна простирается от  $k = -\pi/a$  до  $k = \pi/a$  и имеет протяженность  $2\pi/a$  (рис.4.6), два отрезка от  $k = -2\pi/a$  до  $-\pi/a$  и от  $\pi/a$  до  $2\pi/a$  представляют собой вторую зону Бриллюэна и т.д. При значениях  $k = n\pi/a$ , где  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$  энергия претерпевает разрыв, приводящей к образованию запрещенных зон шириной  $E_g$ .

Все возможные значения энергии в каждой энергетической зоне можно получить путем изменения  $k$  в пределах первой зоны Бриллюэна, поэтому зависимость  $E(k)$  часто строят только для первой зоны. Все остальные значения  $E$  могут быть приведены в эту зону. Такой способ изображения  $E(k)$  называется *схемой приведенных зон* (рис.4.6). Возможен другой способ, получивший название расширенной зонной схемы (рис.4.7).

Здесь различные энергетические зоны размещаются в  $k$ -пространстве в различных зонах Бриллюэна.

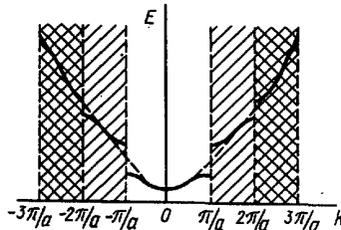


Рис.4.7. Изображение энергетических зон в расширенной зонной схеме

На рис. 4.7 показана также параболическая зависимость  $E(k)$  для свободного электрона. Вблизи экстремумов дисперсионной

кривой, т.е. вблизи точек  $k=0$  и  $k = \pm\pi/a$  (середины и границы первой зоны Бриллюэна),  $\cos ka$  можно разложить в ряд по  $ka$  ( $k$  отсчитывают от 0, если экстремум находится в середине зоны Бриллюэна, и от  $\pm\pi/a$ , если экстремум находится на границе зоны Бриллюэна) и ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$\cos ka = 1 - (ka)^2 / 2 + \dots$$

Подставляя это в (4.31) и (4.32) получим:

$$E_s(k) = E_{s_{\min}} + A_s (ka)^2, E_p(k) = E_{p_{\max}} - A_p (ka)^2.$$

Минимум дисперсионной кривой  $E(k)$  называют *дном энергетической зоны*, максимум – *вершиной* или *потолком* зоны. Поэтому полученные соотношения можно переписать в следующем более общем виде:

$$E_{\text{дно}}(k) = E_{\min} + A_d (ka)^2 \quad (4.35)$$

- для дна зоны;

$$E_{\text{верш}}(k) = E_{\max} - A_g (ka)^2 \quad (4.36)$$

- для потолка зоны.

Таким образом, у дна и вершины энергетической зоны энергия электрона пропорциональна квадрату волнового вектора, отсчитанного указанным выше способом, и обменному интегралу, определяющему ширину зоны. На рис.4.6 параболы, соответствующие уравнениям 4.35 и 4.36 показаны пунктиром.

Рассмотрим физическую природу разрывов в энергетическом спектре электрона на границах зон Бриллюэна. Выразим  $k$  через длину волн электрона  $\lambda$  и запишем условие разрыва функции  $E(k)$ :

$$k = 2\pi / \lambda = n\pi / a \text{ или } n\lambda = 2a. \quad (4.37)$$

Это известное условие Вульфа-Брэгга для электронной волны, падающей на решетку перпендикулярно атомным плоско-

стям. Следовательно, разрывы в энергетическом спектре электрона в кристалле происходят при выполнении условия брэгговского отражения (4.37). Электроны с такой длиной волны претерпевают отражение и распространяться в кристалле не могут.

Для реальных кристаллов зависимость  $E(k)$  является, как правило, значительно более сложной, чем та, которая описывается формулой (4.30).

На рис. 4.8. в качестве примера приведены дисперсионные кривые, ограничивающие зону проводимости (кривая 1) и валентную зону (кривая 2) кремния.

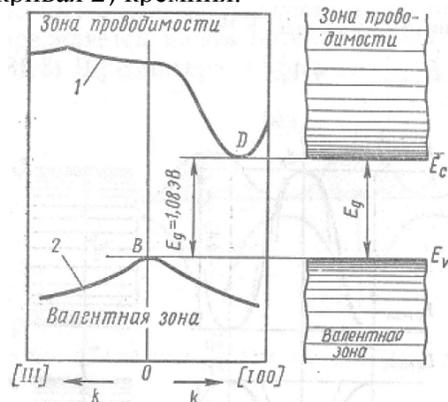


Рис. 4.8. Дисперсионные кривые и зонная диаграмма кремния

#### 4.4. Эффективная масса электрона

Согласно формуле де Бройля, импульс свободного электрона связан с его волновым вектором  $k$  следующим соотношением:

$$p = \hbar k,$$

а скорость поступательного движения электрона

$$v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar}{m} k \quad (4.38)$$

Дифференцируя (4.25) по  $k$ , получим

$$k = \frac{m}{\hbar^2} \frac{dE}{dk}.$$

Подставляя это в (4.23) и (4.38), найдем:

$$p = \hbar k = \frac{m}{\hbar^2} \frac{dE}{dk}, \quad v = \frac{\hbar}{m} k = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (4.39)$$

В таком виде выражения для импульса и скорости поступательного движения оказываются справедливыми не только для свободных электронов, но и для электронов, движущихся в периодическом поле кристалла. Импульс  $p$  в этом случае называют *квазиимпульсом* электрона.

Создадим в кристалле внешнее поле  $E$ . Это поле действует на электрон с силой

$$F = -qE,$$

сообщая ему ускорение

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt}.$$

За время  $dt$  сила  $F$  производит работу

$$dA = F v dt = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt.$$

Эта работа идет на приращение энергии электрона  $dE$ :  $dE = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt$ .

Отсюда находим  $\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$ . Подставляя это в правую часть выражения для  $a$ , получим

$$a = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{m_{эф}} \cdot F. \quad (4.40)$$

Выражение (4.40) является аналогом второго закона Ньютона, вследствие чего величина

$$m_{эф} = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}, \quad (4.41)$$

имеющая размерность массы получила название *эффективной массы электрона*.

Эффективная масса не является массой в обычном понимании. Это понятие удобно для описания движения электрона в

внешнем поле так, как описывается движение свободного электрона. Эффективная масса может быть как положительной, так и отрицательной: по абсолютному значению она может быть как во много раз больше, так и во много раз меньше массы  $m$  покоя электрона. Кроме того  $m_{эф}$  в кристалле может изменяться с изменением его волнового вектора (рис.4.9).

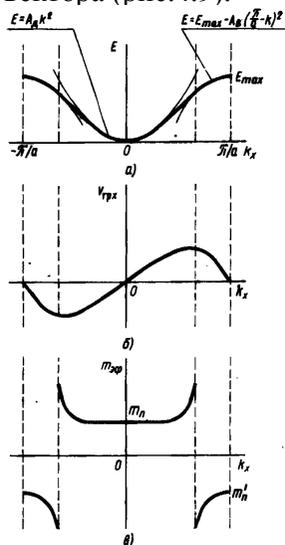


Рис. 4.9. Зависимость энергии (а), скорости (б) и эффективной массы (в) электрона от волнового вектора

Для электронов, располагающихся у дна зоны, энергия  $E_{дно} = E_{мин} + A_D (ka)^2$ , вторая производная от нее по  $k$  равна  $d^2 E / dk^2 = 2A_D a^2$ . Подставляя это в (4.41), получим следующее выражение для эффективной массы электрона:

$$m_n = \frac{\hbar^2}{2A_D a^2}. \quad (4.42)$$

Так как  $A_D > 0$ , то  $m_n > 0$ . Таким образом, электроны, располагающиеся у дна энергетической зоны, обладают положительной эффективной массой. Поэтому во внешнем поле, созданном в кристалле, они ведут себя нормально, ускоряясь в направлении

действующей силы. Отличие таких электронов от свободных состоит в том, что их эффективная масса может значительно отличаться от массы покоя. Из (4.42) видно, что чем больше  $A_D$ , т. е. чем шире разрешенная зона, тем меньше эффективная масса электронов, располагающихся у дна этой зоны.

Для электронов, находящихся у вершины зоны, энергия  $E_{верш}(k) = E_{макс} - A_g (ka)^2$ , вторая производная от  $E$  по  $k$  равна  $d^2 E / dk^2 = -2A_g a^2$  и эффективная масса

$$m_n' = -\frac{\hbar^2}{2A_g a^2}. \quad (4.43)$$

Она является величиной отрицательной. Такие электроны ведут себя во внешнем поле, созданном в кристалле, аномально: они ускоряются в направлении, противоположном действию внешней силы. Абсолютная величина  $m_n'$ , и в этом случае определяется шириной энергетической зоны: чем шире зона, тем меньше  $m_n'$ .

Выясним теперь, чем обусловлено столь «странное» поведение электрона в кристалле.

Для свободного электрона вся работа  $A$  внешней силы  $F$  идет на увеличение кинетической энергии поступательного движения:

$$A = E_k = \frac{m v^2}{2} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2.$$

Дифференцируя  $E_k$  дважды по  $k$ , получим  $d^2 E_k / dk^2 = \hbar^2 / m$ . Подставляя это в формулу (4.41), найдем  $m_{эф} = m$ . Таким образом, эффективная масса свободного электрона равна просто массе покоя. Иначе может обстоять дело с электроном в кристалле, где он обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией. При движении его под действием внешней силы  $F$  часть работы этой силы может перейти в кинетическую энергию  $E_k'$ , другая часть — в потенциальную энергию  $U$ , так что  $A = E_k' + U$ . В этом случае кинетическая энергия, а следовательно, и скорость движе-

ния электрона будут возрастать медленнее, чем у свободного электрона. Электрон становится как бы *тяжелее*, двигаясь под действием силы  $F$  с меньшим ускорением, чем свободный электрон.

Если вся работа внешней силы будет переходить в потенциальную энергию  $U$  электрона, т. е.  $A=U$ , то приращения кинетической энергии и скорости движения электрона происходят не будет – электрон будет вести себя как частица с бесконечно большой эффективной массой.

Наконец, если при движении электрона в потенциальную энергию будет проходить не только вся работа внешней силы  $F$ , но и часть кинетической энергии  $E'_k$ , имевшейся у электрона, так что  $U=A+E'_k$ , то по мере движения скорость такого электрона в кристалле будет уменьшаться, он будет замедляться, ведя себя как частица, обладающая *отрицательной эффективной массой*. Именно так и ведут себя электроны, располагающиеся у вершины энергетической зоны.

Однако в кристалле может реализоваться и случай, когда при движении электрона под действием внешней силы  $F$  в кинетическую энергию переходит не только вся работа внешней силы, но и часть потенциальной энергии электрона  $U'$ , так что  $E''_k=A+U$ . У такого электрона  $E'_k$  и скорость  $v$  будут расти быстрее, чем у свободного электрона. Он становится как бы *легче* свободного электрона, обладая эффективной массой  $m_{эф} < m$ .

У дна зоны (вблизи  $k=0$ ), пока с увеличением  $k$  энергия  $E(k)$  электрона растет примерно пропорционально  $k^2$ , скорость поступательного движения электрона  $v \sim \frac{dE}{dk}$  увеличивается пропорционально  $k$ , ускорение движения положительно и эффективная масса  $m_{эф} \sim \frac{1}{d^2E/dk^2}$  сохраняет постоянное положительное значение  $m_n$ . В точке  $A$  перегиба кривой  $E(k)$  вторая производная  $d^2E/dk^2=0$ , а первая производная  $dE/dk$  достигает максимума. Поэтому при приближении к этой точке  $m_{эф} \rightarrow \infty$ , а  $v \rightarrow v_{макс}$ . За точкой перегиба  $dE/dk$  начинает убывать, поэтому

убывает и  $v$ ; ускорение становится, таким образом, отрицательным, что при сохранившемся направлении действия внешней силы  $F$  эквивалентно изменению знака эффективной массы с положительного на отрицательный. При этом может измениться и абсолютная величина  $m_{эф} \sim \frac{1}{d^2E/dk^2}$ , если меняется кривизна кривой  $E(k)$ , пропорциональная  $d^2E/dk^2$ . У вершины зоны  $E(k)$  снова становится квадратичной функцией  $k$  и эффективная масса достигает постоянного отрицательного значения  $m'_n$ .

#### 4.5. Заполнение зон электронами у металлов, диэлектриков и полупроводников

Каждая энергетическая зона содержит ограниченное число энергетических уровней. В соответствии с принципом Паули на каждом уровне может разместиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. При ограниченном числе электронов, содержащихся в твердом теле, заполненными окажутся лишь несколько наиболее низких энергетических зон. Все остальные зоны будут пусты.

По характеру заполнения зон электронами все тела можно разделить на две группы.

1. Тела, у которых над целиком заполненными зонами располагается зона, заполненная лишь частично (рис. 4.10, а). Такая зона возникает в том случае, когда атомный уровень, из которого она образуется, заполнен в атоме неполностью, как это имеет место, например, у щелочных металлов.

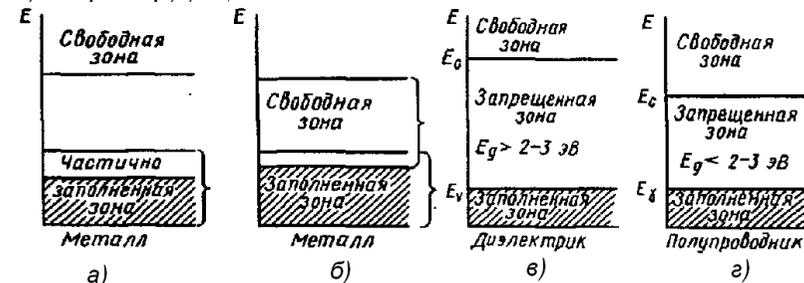


Рис.4.10. Заполнение зон электронами:  $E_V$  – граница валентной зоны;  $E_C$  – граница зоны проводимости;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны

Частично заполненная зона может образоваться также и вследствие наложения заполненных зон на пустые или частично заполненные, как это имеет место у бериллия и щелочноземельных элементов (рис. 4.10б).

Наличие зоны, заполнения лишь частично, характерно для металлов.

2. Тела, у которых над целиком заполненными зонами располагаются пустые зоны (рис. 4.10, в, з). Типичным примером таких тел являются химические элементы IV группы таблицы Менделеева – углерод в модификации алмаза, кремний, германий и серое олово, имеющее структуру алмаза. Валентная зона этих элементов, заполнена четырьмя валентными электронами, а зона проводимости оказывается пустой. К этой же группе тел относятся многие химические соединения – окислы металлов, нитриды, карбиды, галогениды щелочных металлов и т. д., которые являются или полупроводниками или диэлектриками.

Согласно зонной теории твердых тел, электроны внешних энергетических зон имеют практически одинаковую свободу движения во всех телах независимо от того, являются они металлами или диэлектриками. Движение осуществляется путем туннельного перехода электронов от атома к атому. Несмотря на это, электрические свойства этих тел, в частности удельное сопротивление, различаются у них на много порядков: у металлов эта величина составляет примерно,  $10^{-7}$  Ом·м, у хороших диэлектриков достигает  $10^{16}$  Ом·м, у полупроводников при комнатной температуре лежит в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{10}$  Ом·м.

Таким образом, наличие свободных электронов, способных перемещаться по кристаллу, является лишь необходимым условием появления у тел проводимости, но еще не достаточным.

**Металлы.** При наложении внешнего электрического поля к кристаллу происходит нарушение симметрии в распределении электронов по скоростям (торможение электронов, движущихся против поля и ускорение электронов, движущихся по полю). Это приводит к изменению энергии электронов, т.е. к переходу в новые квантовые состояния с большей или меньшей энергией. Такие переходы могут осуществляться очевидно, лишь в том случае, если в энергетической зоне, к которой принадлежат данные электроны, имеются незанятые состояния, т. е. если зона укомплектована неполностью, как в металлах. В этом случае уже слабое

электрическое поле способно сообщить электронам достаточный добавочный импульс, чтобы перевести их на близлежащие свободные уровни. В теле появится преимущественное движение электронов против поля, обуславливающее возникновение электрического тока. Такие тела должны быть хорошими проводниками, что и имеет место в действительности.

**Полупроводники и диэлектрики.** У этих веществ валентная зона кристалла заполнена целиком и отделена от близлежащей свободной зоны широкой энергетической щелью  $E_g$  (рис. 4.10, в). Внешнее поле, приложенное к такому кристаллу, не в состоянии изменить характер движения электронов в валентной зоне, так как оно не способно поднять электроны в вышележащую свободную зону. Внутри же самой валентной зоны, не содержащей ни одного свободного уровня, оно может вызывать лишь перестановку электронов местами, что не нарушает симметрии распределения их по скоростям. Поэтому в таких телах внешнее электрическое поле не способно привести к появлению направленного движения электронов, т. е. к появлению электрического тока, вследствие чего они должны обладать практически нулевой электропроводностью.

Таким образом, достаточным условием появления у тел высокой проводимости является наличие у них частично заполненных зон, как это имеет место у типичных металлов (рис. 4.10, а, б). Отсутствие же таких зон в энергетическом спектре твердых тел второй группы делает их *непроводниками*, несмотря на наличие в них свободных электронов, способных двигаться по всему кристаллу.

По ширине запрещенной зоны тела второй группы условно делят на диэлектрики и полупроводники. К *диэлектрикам* относят тела, имеющие относительно широкую запрещенную зону. У типичных диэлектриков  $E_g > 3$  эВ. Так, например, у нитрида бора  $E_g = 4,6$  эВ; у  $Al_2O_3$   $E_g = 7$  эВ и т. д.

К *полупроводникам* относят тела, имеющие сравнительно узкую запрещенную зону (рис. 4.10, г). У типичных полупроводников  $0,05 < E_g < 3$  эВ. Так, у германия  $E_g = 0,66$  эВ; у кремния  $E_g = 1,08$  эВ; у арсенида галлия  $E_g = 1,43$  эВ и т. д.

В полупроводниках за счет тепловой энергии заметное число электронов оказывается переброшенным в зону проводимости.

При очень низких температурах любой полупроводник становится хорошим диэлектриком.

Таким образом, между металлами и диэлектриками существует качественное различие, а между диэлектриками и полупроводниками – только количественное.

Электрические, механические, оптические и, отчасти, тепловые и магнитные свойства твердых тел обусловлены валентными электронами. Поэтому зонная теория, трактующая законы движения валентных электронов в кристаллах, играет фундаментальную роль в физике твердого тела, хотя и опирается на определенные допущения и приближения:

1) кристалл идеально периодичен;

2) движение ядер (или атомных остатков) сводится только к малым колебаниям около неизменных положений равновесия;

3) межэлектронное взаимодействие может быть описано неким усредненным периодическим стационарным полем, и многоэлектронная задача может быть сведена к одноэлектронной.

Поэтому ряд явлений, таких как ферромагнетизм, сверхпроводимость, безызлучательные электронные переходы и другие, не может быть последовательно рассмотрен в зонной теории. Поскольку с точки зрения зонной теории физические свойства кристаллических, аморфных стеклообразных веществ определяются характером и величиной энергии межатомной связи, а в твердом теле атомы связаны валентными электронами, в первом приближении их поведение определяется потенциалом ионизации (работой, которую необходимо затратить для удаления валентных или занимающих самый верхний уровень электронов). После ионизации на месте нейтрального атома появляется ион, внешняя оболочка которого соответствует оболочке соответствующего благородного газа.

Атомы с малым потенциалом ионизации (до  $5 \cdot 10^{-18}$  Дж) в твердом состоянии образуют плотно упакованные структуры, валентные электроны в них обобщены и образуют электронный газ. При образовании химической связи индексы в химических формулах оказываются простыми малыми числами. Характер межатомных сил иногда берут за основу классификации твердых тел и разделяют их на четыре типа: молекулярные, ионные, ковалентные и металлические кристаллы.

## Контрольные вопросы

1. Что определяет волновая функция? Какое состояние электрона называется стационарным?

2. Какими квантовыми числами определяется состояние электрона в изолированном атоме? Что они определяют?

3. Приведите и прокомментируйте схему энергетических уровней многоэлектронного изолированного атома. Рассмотрите число состояний на энергетических уровнях атома.

4. Что происходит с энергетическими зонами атомов при образовании кристалла? Приведите и объясните схему образования энергетических зон в кристалле.

5. Какие зоны называют валентной, зоной проводимости, запрещенной зоной?

6. Что такое волновой вектор электрона? Приведите и объясните закон дисперсии и соответствующий график для свободно движущихся электронов.

7. Что называют функцией Блоха? Объясните дисперсионные кривые для электронов, движущихся в периодическом поле кристалла.

8. Что такое зоны Бриллюэна? Укажите их на расширенной зонной схеме.

9. Что называют дном энергетической зоны и вершиной или потолком зоны? В чем физическая природа разрывов в энергетическом спектре электрона?

10. Объясните понятие эффективной массы электрона.

11. Чем различаются зонные структуры металлов, полупроводников и диэлектриков? Чему равна ширина запрещенной зоны этих веществ?

## 5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектриками называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электрического поля. Поляризация это – процесс смещения и упорядочения связанных зарядов под действием внешнего электрического поля. К диэлектрикам относятся материалы, у которых ширина запрещенной зоны превышает 3 эВ.

К пассивным диэлектрическим материалам относятся материалы, в которых диэлектрическая проницаемость не зависит от напряженности внешнего электрического поля. Эти диэлектрики применяются в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков в конденсаторах.

Активные диэлектрики – это диэлектрики, в которых наблюдается заметная нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля. Поэтому активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий. Активные диэлектрики позволяют осуществлять генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, преобразование информации.

К числу активных диэлектриков относятся сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты и материалы квантовой электроники, жидкие кристаллы и др.

Основными параметрами и характеристиками диэлектрических материалов являются диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , удельное сопротивление  $\rho$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$ , электрическая прочность  $E_{\text{пр}}$ .

### 5.1. Диэлектрическая проницаемость и виды поляризации диэлектриков

Для характеристики способности различных материалов поляризоваться в электрическом поле служит *относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$* . Эта величина представляет собой отношение заряда  $Q$ , полученного при некотором напряжении на конденсаторе, содержащем данный диэлектрик, к заряду  $Q_0$ , который можно было бы получить, если бы между электродами находился вакуум

$$\epsilon = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q_g}{Q_0} = 1 + \frac{Q_g}{Q_0}, \quad (5.1)$$

где  $Q_g$  – заряд, который обусловлен поляризацией диэлектрика.

Из выражения следует, что  $\epsilon$  любого вещества больше единицы и равно единице только в вакууме.

*Относительную диэлектрическую проницаемость* можно определить как отношение емкости конденсатора с диэлектриком  $C_q$  к емкости конденсатора в вакууме  $C_0$   $\epsilon = C_q / C_0$ .

При этом емкость конденсатора  $C$  определяется из выражения

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S/h, \quad (5.2)$$

где  $S$  – площадь электродов конденсатора;  $h$  – расстояние между электродами;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,854 \cdot 10^{-12}$  ф/м.

Величина емкости конденсатора с диэлектриком и накопленный в нем электрический заряд, а значит, и диэлектрическая проницаемость обуславливаются различными видами поляризации, которые в зависимости от структуры диэлектрика разделяются на два вида:

- поляризации, совершающиеся в диэлектрике под действием электрического поля *мгновенно*, без рассеивания энергии, т.е. без выделения тепла – это электронная и ионная поляризации;

- поляризации, совершающиеся под действием электрического поля не мгновенно, а нарастают и убывают *замедленно* и сопровождаются рассеиванием энергии – это дипольно-релаксационная, ионно-релаксационная, электронно-релаксационная, миграционная (структурная) и спонтанная поляризации.

*Электронная поляризация* представляет собой упругое смещение электронных оболочек атомов и ионов. Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков на всех частотах, вплоть до  $10^{14}$ - $10^{16}$  Гц. Этот вид поляризации характерен для неполярных органических диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость материалов с чисто электронной поляризацией численно равна квадрату показателя преломления *света*  $\epsilon = n^2$ .

*Ионная поляризация* обусловлена смещением упруго связанных ионов на расстояние, меньше периода решетки. Этот вид поляризации характерен для твердых тел с ионной структурой.

*Дипольно-релаксационная поляризация* обусловлена тем, что дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, ориентируются под действием внешнего электрического поля. Поворот диполей в направлении поля требует некоторого сопротивления, поэтому этот вид поляризации связан с потерями энергии и нагревом материала. Процесс установления дипольной поляризации после включения электрического напряжения и процесс ее исчезновения после снятия напряжения требует определенного времени.

После снятия электрического поля ориентация частиц постепенно ослабевает. Поляризованность диэлектрика  $\rho_{др}$  от времени  $t$  выражается по формуле

$$\rho_{др}(t) = \rho_{др}(0)\exp(-t/\tau), \quad (5.3)$$

где  $t$  – время, прошедшее после выключения электрического поля;  $\tau$  – постоянная времени (время релаксации).

Время релаксации – это промежуток времени, в течение которого упорядоченность ориентированных диполей уменьшается в 2,7 раз от первоначального состояния после снятия электрического поля. Дипольно-релаксационная поляризация характерна для полярных жидкостей и твердых полярных органических диэлектриков. Но в последних поляризация обусловлена поворотом не самой молекулы, а полярных радикалов по отношению к молекуле или смещением отдельных фрагментов макромолекулы.

*Ионно-релаксационная поляризация* обусловлена смещением слабо связанных ионов под действием электрического поля на расстояние, превышающее постоянную решетки. После выключения электрического напряжения ионы постепенно возвращаются в исходное состояние к центрам равновесия в течение определенного времени. Поэтому этот вид поляризации можно отнести к релаксационной. На преодоление взаимодействия ионов при их ориентации расходуется энергия электрического поля, которая рассеивается в виде тепла. Ионно-релаксационная поляризация проявляется в диэлектриках с ионной структурой с неплотной упаковкой ионов, например в неорганических стеклах, и в некоторых кристаллических материалах.

*Электронно-релаксационная поляризация* возникает за счет возбуждения тепловой энергией избыточных дефектных электронов и дырок. При этом наблюдается относительно высокое значение диэлектрической проницаемости на частотах  $10^{14}$  -  $10^{15}$  Гц.

*Резонансная поляризация* наблюдается в диэлектриках в области световых частот. Этот вид поляризации зависит от структурных особенностей материалов и относится к собственной частоте электронов или ионов. При резонансе сильно увеличивается поглощение энергии.

*Миграционная поляризация* – неупругое перемещение слабо связанных примесных ионов на расстояние, превышающее параметр решетки, часто до границ зерен. Причинами возникновения такой поляризации являются проводящие или полупроводящие механические включения и примеси в технических диэлектриках, наличие слоев с различной проводимостью. Этот вид поляризации проявляется на очень низких частотах ( $1-10^4$  Гц).

*Спонтанная поляризация* – это поляризация, которая проявляется самопроизвольно без каких-либо внешних воздействий. Она проявляется у группы твердых диэлектриков, получивших название сегнетоэлектриков.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  при всех видах поляризации изменяется с частотой внешнего электрического поля. При увеличении частоты диэлектрическая проницаемость снижается, поскольку проявляется инерционность процесса ориентации. Изменение  $\epsilon$  с изменением частоты называют диэлектрической дисперсией. Поэтому при характеристике диэлектриков всегда указывают, на какой частоте измерена диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . На рис. 5.1 представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при различных видах поляризации.

Из рисунка видно, что каждый вид поляризации и диэлектрическая проницаемость, характерная для этого вида поляризации, существуют в определенной области частот.



Рис. 5.1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при различных видах поляризации:  $\epsilon_M$  – миграционной;  $\epsilon_P$  – дипольно- и ионно-релаксационных;  $\epsilon_и$ ,  $\epsilon_э$  – резонансных видов поляризаций

Диэлектрическая проницаемость при любом виде поляризации зависит от температуры и характеризуется температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости  $\alpha_\varepsilon$ , выраженной в  $K^{-1}$

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T}. \quad (5.4)$$

На рис. 5.2 приведены графики изменения  $\varepsilon$  при электронной, ионно-релаксационной и дипольно-релаксационной поляризациях

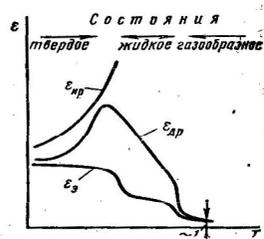


Рис. 5.2. Кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости при электронной ( $\varepsilon_э$ ), дипольно-релаксационной ( $\varepsilon_{др}$ ) и ионно-релаксационной ( $\varepsilon_{ир}$ ) поляризациях

Из рисунка видно, что при электронной поляризации  $\varepsilon$  почти не изменяется при нахождении вещества в одном агрегатном состоянии, но резко снижается при переходе из одного агрегатного состояния в другое. При замедленных видах поляризации диэлектрическая проницаемость возрастает с ростом температуры в твердом состоянии материала, что обусловлено увеличением подвижности поляризуемых частиц. В жидком состоянии диэлектрическая проницаемость уменьшается, так как превалирующее значение приобретает движение молекул, а не ориентирующее действие поля.

В зависимости от влияния электрического напряжения на относительную диэлектрическую проницаемость все диэлектрические материалы подразделяют на линейные и нелинейные. На рис. 5.3 приведена зависимость заряда конденсатора  $Q$  от напряжения  $U_n$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от  $E$  ( $E=U/n$ ) для линейных диэлектриков с малыми потерями и для нелинейных

диэлектриков. Емкость конденсатора с линейным диэлектриком зависит только от его геометрических размеров, а в нелинейных она становится управляемой электрическим полем. Поэтому в классификации диэлектриков линейные диэлектрики относят к пассивным диэлектрикам, а нелинейные к активным (управляемым).

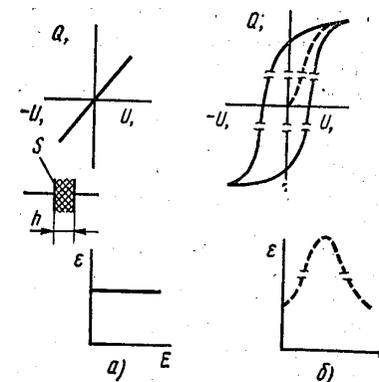


Рис. 5.3. Зависимость заряда конденсатора от напряжения и диэлектрической проницаемости от напряженности поля ( $E=U/n$ ) для линейных диэлектриков (а) и нелинейных диэлектриков (сегнетоэлектриков) (б)

Линейные диэлектрики в зависимости от механизма поляризации можно подразделить на:

- неполярные диэлектрики – газы, жидкости и твердые вещества в кристаллическом и аморфном состоянии, обладающие в основном электронной поляризацией; к ним относятся водород, бензол, парафин, полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен и др.;

- полярные (дипольные) диэлектрики – органические жидкие, полужидкие и твердые вещества, имеющие одновременно дипольно-релаксационную и электронную поляризацию; к ним относятся канифольные компаунды, феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы, поливинилхлорид, целлюлоза, капрон и др.;

- ионные соединения – это твердые неорганические диэлектрики с ионной, электронной, ионно-релаксационной поляризациями (стекла, керамика).

Ввиду существенного различия электрических характеристик ионных соединений их целесообразно разделить на две подгруппы материалов:

- диэлектрики с ионной и электронной поляризацией. К ним относятся кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов – кварц, слюда, корунд ( $Al_2O_3$ ), рутил ( $TiO_2$ ) и др.;

- диэлектрики с ионной, электронной и релаксационными поляризациями; к ним относятся неорганические стекла, ситаллы, многие виды керамик.

## 5.2. Электропроводность диэлектриков

К диэлектрикам относят материалы с большой шириной запрещенной зоны (около 3 эВ), поэтому концентрация свободных электронов в них ничтожно мала. Малая концентрация свободных зарядов определяет высокое удельное сопротивление диэлектрических материалов, находящееся в пределах  $10^6$ - $10^{16}$  Ом м. Если подключить к диэлектрику с нанесенными на поверхность металлическими электродами постоянное напряжение, то через него будет протекать электрический ток, который называют током утечки  $J_{ут}$ . Ток утечки представляют в виде суммы двух токов: сквозного тока  $J_{ск}$  и абсорбционного тока  $J_{аб}$

$$J_{ут} = J_{аб} + J_{ск}. \quad (5.5)$$

Величина сквозного тока обусловлена движением свободных зарядов - ионов и реже электронов. Природа абсорбционного тока  $J_{аб}$  связана с мгновенными и замедленными поляризационными процессами, протекающими во времени до момента установления и получения равновесного состояния. При постоянном напряжении ток абсорбции возникает при включении напряжения и затем снижается. На рис. 5.4 показана зависимость тока от времени при приложении постоянного напряжения. По истечении определенного времени, когда поляризационные процессы заканчиваются, через диэлектрик будет протекать только сквозной ток. Обычно измерение проводимости диэлектрика определяют по сквозному току через 1 мин, после включения напряжения. При переменном напряжении проводимость диэлектрика будет

определяться не только сквозным током, но и активной составляющей тока абсорбции.

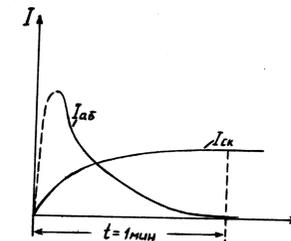


Рис. 5.4. Зависимость тока от времени в диэлектрике при постоянном напряжении

В диэлектриках электрический ток может протекать не только по объему, но и по поверхности. Поэтому для характеристики диэлектриков вводят удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  и удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$ .

По величине удельного объемного сопротивления определяют удельную объемную проводимость  $\gamma_v = 1/\rho_v$  (См  $m^{-1}$ ) и соответственно удельную поверхностную проводимость  $\gamma_s = 1/\rho_s$  (См). Полная проводимость складывается из объемной и поверхностной проводимостей.

Электропроводность твердых диэлектриков обуславливается как движением ионов самого диэлектрика, так и ионов случайных примесей. Электронная электропроводность твердых диэлектриков вносит незначительный вклад в проводимость, так как при обычных температурах эксплуатации радиоэлектронных средств концентрация электронов очень мала.

Электропроводность твердых диэлектриков при ионной проводимости выражается зависимостью

$$\gamma = q N_T M_T, \quad (5.6)$$

где  $q$  – заряд иона, Кл;  $N_T$  – концентрация ионов в единице объема,  $m^{-3}$ ;  $M_T$  – подвижность носителей,  $m^2/Vc$ .

Концентрация ионов от температуры  $T$  оценивается из выражения

$$N_T = N \exp(-W_q/kT), \quad (5.7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $W_q$  – энергия диссоциации ионов.

Подвижность ионов так же выражается экспоненциальной зависимостью от температуры  $T$

$$\mu_T = \mu_{\max} \exp(-W_{\text{пер}}/kT), \quad (5.8)$$

где  $\mu_{\max}$  – постоянная, имеющая размерность подвижности;  $W_{\text{пер}}$  – энергия перемещения иона.

Общее выражение для электропроводности приобретает при подстановке значений  $N_T$  и  $\mu_T$  следующий вид

$$\gamma = q \cdot N_T \cdot \mu_{\max} \exp(-(W_q + W_{\text{пер}})/kT). \quad (5.9)$$

Обозначив  $\gamma_0 = q \cdot N_T \cdot \mu_{\max}$  и  $W = W_q + W_{\text{пер}}$ , получим

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-W/kT). \quad (5.10)$$

В технических диэлектриках ток может быть обусловлен не только собственными ионами, но и слабо связанными ионами примесей. Для графического представления электропроводности от температуры используют координаты Аррениуса -  $\ln \gamma$  и  $1/T$ , в которых эта зависимость выражается прямыми (рис. 5.5).

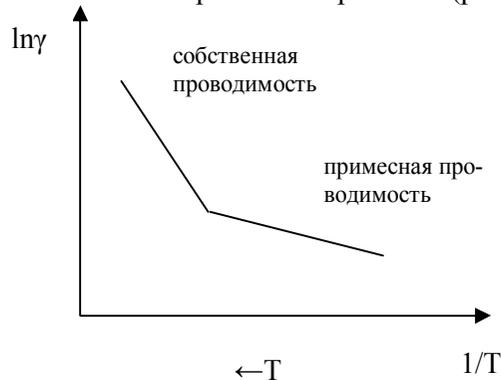


Рис. 5.5. Зависимость удельной проводимости  $\ln \gamma$  от температуры  $1/T$

Если линии имеют изломы, то это свидетельствует о смене перехода от примесной проводимости к собственной. Так как

энергия активации электропроводности ионов примесей меньше энергии активации электропроводности собственных ионов, то при низких температурах электропроводность будет примесная, а при высоких температурах - собственная. В некоторых случаях излом кривой температурной зависимости электропроводности объясняется тем, что ионы основного вещества имеют различные энергии активации.

Ионная проводимость в твердых диэлектриках, в отличие от электронной, связана с переносом вещества. В процессе длительной эксплуатации при воздействии постоянного электрического поля возможно изменение химического состава, следствием которого может быть постепенная деградация диэлектрика и его разрушение. Это может происходить в структуре диэлектрических пленок, применяемых в производстве интегральных схем.

При рассмотрении ионной электропроводности твердых диэлектриков мы имеем в виду объемную электропроводность, которая при постоянной температуре практически не зависит от внешних атмосферных условий.

Поверхностная электропроводность  $\gamma_s$  твердых диэлектриков зависит от дефектов поверхности диэлектрика, наличие влаги и загрязнений.

Вода обладает значительной электропроводностью, поэтому наличие ее на поверхности диэлектрика приводит к заметному снижению удельного сопротивления  $\rho_s$ .

В последние годы большой интерес вызывает особый класс твердых тел, обладающих высокой ионной проводимостью (до  $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Такие вещества получили название *суперионных проводников*. Их проводимость по порядку величины близка к проводимости расплавов и концентрированных растворов электролитов. Поэтому суперионные проводники, называют также *твердыми электролитами*. Одним из наиболее изученных твердых электролитов является  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ .

Аномально высокая ионная проводимость появляется при некоторой температуре  $T_{кр}$ , характерной для каждого вещества. Такое увеличение проводимости обусловлено, в конечном счете, скачкообразным разупорядочением («плавлением») подрешетки, образованной одним из сортов ионов. Другая подрешетка, т. е. объемная структура, образованная другим сортом (или сортами)

ионов, сохраняет при этом «жесткость» и обеспечивает тем самым механическую прочность кристалла как целого.

Таким образом, суперионные кристаллы могут находиться в двух качественно различных фазах. При  $T < T_{кр}$  они ведут себя аналогично обычным ионным кристаллам (*диэлектрическая фаза*), а при  $T > T_{кр}$  переходят в особое состояние – суперионное (*электролитическая фаза*).

Одной из областей применения твердых электролитов является использование их в батареях, предназначенных для работы в космических условиях.

### 5.3. Диэлектрические потери

Диэлектрическими потерями называют электрическую мощность, рассеиваемую в диэлектрике, находящегося в электрическом поле. Эта электрическая мощность идет на нагрев материала. Потери энергии при постоянном напряжении обусловлены протеканием сквозного тока, величина которого зависит от значения объемного и поверхностного удельных сопротивлений. В переменном поле на величину потерь, кроме сквозного тока, влияет активная составляющая абсорбционного тока, вызванного различными поляризационными процессами.

Для характеристики способности диэлектрического материала рассеивать электрическую мощность служит *тангенс угла диэлектрических потерь*  $\text{tg}\delta$ . Определение  $\text{tg}\delta$  следует из векторной диаграммы между током и напряжением на примере параллельной эквивалентной схемы включения идеального конденсатора  $C_p$  с активным сопротивлением потерь  $R$  (рис. 5.6).

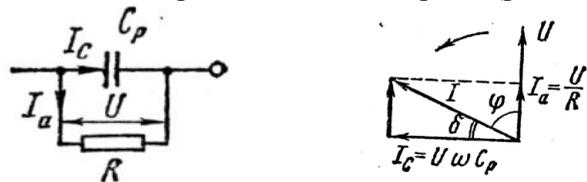


Рис.5.6. Параллельная эквивалентная схема диэлектрика с потерями и векторная диаграмма между током и напряжением

Углом *диэлектрических потерь*  $\delta$  называют угол, дополняющий до  $90^\circ$  угол сдвига фаз  $\varphi$  между током  $I$  и напряжением  $U$

в емкостной цепи, а  $\text{tg}\delta = P_a/P_p$ . Независимо от эквивалентной схемы включения (параллельной или последовательной) активная рассеиваемая мощность в диэлектрике определяется из выражения

$$P_a = U^2 \cdot \omega C_p \text{tg}\delta, \quad (5.11)$$

где  $\omega$  – угловая частота;  $C_p$  емкость диэлектрика  $U$  – напряжение.

Практическое значение  $\text{tg}\delta$ , как параметра диэлектрика в том, что он определяет потери мощности в диэлектрике.

На переменном токе на величину диэлектрических потерь будет влиять и значение диэлектрической проницаемости. Это видно из выражения для удельных диэлектрических потерь  $\rho = P_a/V$ , где  $V$  – объем диэлектрика между электродами конденсатора. Подставив в выражение 5.11 значение емкости конденсатора  $C$  из (5.2), получим

$$\rho = \frac{P_a}{V} = \frac{U^2 \omega C \text{tg}\delta}{Sh} = \frac{U^2 \omega \epsilon_0 \epsilon S \text{tg}\delta}{Sh} = \omega \epsilon_0 \epsilon \text{tg}\delta E^2 \text{ Вт/м}^3, \quad (5.12)$$

где  $E = U/h$  – напряженность электрического поля, В/м;  $S$  – площадь диэлектрика,  $\text{м}^2$ ;  $h$  – толщина диэлектрика, м.

Произведение  $\epsilon \text{tg}\delta$  называют *коэффициентом диэлектрических потерь*. Из выражения (5.12) видно, что на определенной частоте удельные диэлектрические потери пропорциональны коэффициенту диэлектрических потерь.

В диэлектрических материалах в зависимости от структуры могут проявляться четыре основных вида диэлектрических потерь:

- потери на электропроводность;
- релаксационные потери;
- резонансные потери;
- ионизационные потери.

*Потери на электропроводность* обусловлены прохождением сквозного тока в диэлектриках с заметной поверхностной или объемной электропроводностью. Эти потери ничтожно малы в материалах с высоким удельным сопротивлением, но в диэлектриках с небольшим удельным сопротивлением или в полярных или материалах, эксплуатируемых например во влажной среде, их следует учитывать.

С ростом частоты тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  уменьшается по гиперболическому закону и увеличивается по экспоненциальному закону с возрастанием температуры  $T$  (рис. 5.7).

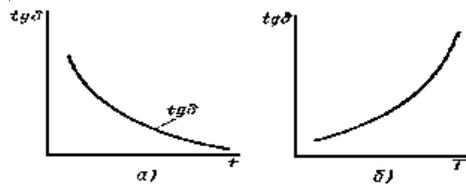


Рис. 5.7. Частотная (а) и температурная (б) зависимости  $\operatorname{tg}\delta$  при потерях на электропроводность

*Релаксационные потери* характерны для диэлектриков, обладающих замедленными видами поляризации и проявляются на достаточно высоких частотах, когда сказывается явление гистерезиса, т.е. отставание поляризации от изменения электрического поля. Диэлектрические потери обусловлены активными составляющими поляризационных токов.

Релаксационные потери наблюдаются в диапазоне частот  $10^5 - 10^{10}$  Гц. На достаточно низких частотах, когда время релаксации  $\tau \ll 1/\omega$  ( $\omega$  – угловая частота внешнего электрического поля), релаксационные потери будут малы, а при возрастании частоты они будут увеличиваться. На частоте, когда выполняется условие  $\tau = 1/\omega$ , наблюдается резонанс, и потери будут резко возрастать. При дальнейшем увеличении частоты внешнего электрического поля, когда  $\tau > 1/\omega$ , будет сказываться инерционность релаксационных видов поляризации и  $\operatorname{tg}\delta_p$ , характеризующий диэлектрические потери, будет уменьшаться. На частотной зависимости  $\operatorname{tg}\delta_p$  наблюдается максимум (рис. 5.8а), положение которого определяется из условия  $\omega \tau = 1$ ; на рис. 5.8б приведено изменение  $\operatorname{tg}\delta$  с учетом потерь на электропроводность.

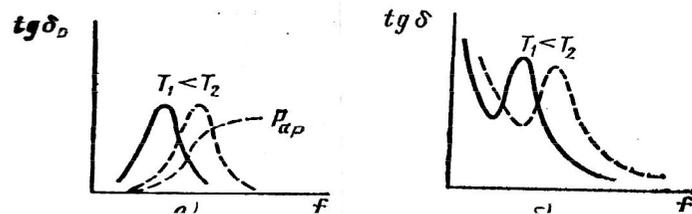


Рис. 5.8. Частотная зависимость  $\operatorname{tg}\delta$  при релаксационных потерях (а) и с учетом потерь на электропроводность (б)

На высоких частотах, несмотря на уменьшение  $\operatorname{tg}\delta_p$  с ростом частоты, активная мощность  $P_a$ , выделяемая в диэлектрике, остается практически постоянной, так как число циклов поляризации возрастает, что находится в согласии с формулой (5.11). С повышением температуры максимум  $\operatorname{tg}\delta_p$  будет смещаться в область высоких частот. Это обусловлено тем, что время релаксации  $\tau$  становится меньше времени периода изменения напряжения электрического поля.

*Резонансные потери* в диэлектрических материалах обусловлены процессами ионной и электронной поляризации при совпадении частоты внешнего электрического поля с собственной частотой колебаний ионов или электронов. При ионной поляризации наблюдается максимум  $\operatorname{tg}\delta$  на частотах  $10^{13}-10^{14}$  Гц, т.е. в инфракрасном диапазоне частот. Резонансные потери при электронной поляризации имеют максимум  $\operatorname{tg}\delta$  в оптическом диапазоне частот  $10^{14} - 10^{16}$  Гц: инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра. При совпадении частоты внешнего электрического поля с собственной частотой колебаний электронов наблюдаются узкие максимумы потерь, которые показывают оптическими спектрами поглощения света.

*Ионизационные потери* свойственны диэлектрикам в газообразном состоянии и проявляются также в твердых диэлектриках, содержащих газовые включения: бумага, пористая керамика. Эти потери проявляются на радиочастотах при напряжении внешнего электрического поля выше порога ионизации. В этом случае происходит ионизация газовых включений, приводящих к резкому возрастанию диэлектрических потерь, разогреву материала и постепенному его разрушению. Порог ионизации зависит от конкретного материала и определяется по началу роста  $\operatorname{tg}\delta$ .

#### 5.4. Электрическая прочность

Электрическая прочность это способность диэлектрического материала сохранять свое высокое удельное сопротивление под действием напряженности электрического поля. Электрическая прочность  $E_{np}$  определяется из выражения

$$E_{np} = \frac{U_{np}}{h}, \text{ МВ/м}, \quad (5.13)$$

где  $h$  – толщина диэлектрика;  $U_{пр}$  – пробивное напряжение, приложенное к диэлектрику, приводящее к долговременному или кратковременному образованию каналу сквозной проводимости под действием электрического поля. Диэлектрик при этом теряет свои электроизоляционные свойства.

На рис. 5.9 приведена типичная вольтамперная характеристика, которая показывает изменение тока при пробое диэлектрика. При напряжении, большем напряжения пробоя  $U > U_{пр}$ , на вольтамперной характеристике появляется участок АВ с отрицательной проводимостью, что обусловлено образованием канала сквозной проводимости. В результате этого падение напряжения уменьшается, электрический ток резко возрастает, и диэлектрик в месте пробоя становится проводником

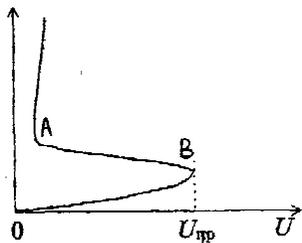


Рис. 5.9. Вольтамперная характеристика диэлектрика при пробое

Электрическая прочность зависит не только от агрегатного состояния диэлектриков (газ, жидкость, твердый диэлектрик) и их структуры, но может изменяться в зависимости от толщины диэлектрика, формы электродов и условий теплоотвода.

В твердых диэлектриках возможны три основных вида пробоя: электрический, тепловой, электрохимический. Все эти виды пробоя могут иметь место в одном диэлектрическом материале в зависимости от характера внешнего электрического поля – постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты, наличия дефектов, условия охлаждения.

*Электрический пробой* проявляется в диэлектриках при кратковременном (импульсном) воздействии напряжения. Электрический пробой по своей природе является чисто электрическим процессом, когда немногие электроны от катода ускоряются электрическим полем и создают электронную лавину от катода к

аноду. Развитие лавины ускоряет образование проводящего канала, в котором создается высокое давление, приводящее к появлению трещин или полному разрушению изоляционного материала. Чисто электрический пробой наблюдается у однородных диэлектриков с высокой температурой плавления, таких как окислы, щелочно-галогидные соединения и некоторые органические полимеры. Электрическая прочность таких диэлектриков при электрическом пробое может достигать до 1000 МВ/м.

Электрическая прочность при электрическом пробое является характеристикой материала.

Тонкие пленки из диэлектрических материалов обладают более высокой электрической прочностью по сравнению с массивными образцами. Тонкие диэлектрические пленки, особенно аморфной структуры, широко используются в качестве изоляции при изготовлении микроэлектронных элементов и устройств.

*Тепловой пробой* возникает в том случае, когда количество тепла, выделяемое в переменном поле в диэлектрике вследствие диэлектрических потерь, повышает количество тепла рассеиваемого в окружающее пространство. Тепловой пробой характерен для полярных диэлектриков и диэлектриков с полярными включениями. Электрическая прочность при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия из него. Кроме того, электротепловое и пробивное напряжение зависит от нагревостойкости материала. Органические диэлектрики с низкой температурой плавления, например полистирол, полихлорвинил, имеют меньшее значение теплового пробивного напряжения, чем неорганические материалы (керамика, кварцевое стекло).

Напряжение теплового пробоя для плоского диэлектрика с нанесенными электродами, находящимися в переменном электрическом поле частотой  $f$ , определяются по следующей приближенной формуле

$$U_{пр} = k \sqrt{\frac{\lambda h}{f \epsilon \alpha \operatorname{tg} \delta_0}}, \text{ В}, \quad (5.14)$$

где  $\lambda$  – суммарный коэффициент теплоотдачи с поверхности диэлектрика во внешнюю среду;  $\alpha$  – температурный коэффициент тангенса угла диэлектрических потерь;  $\operatorname{tg} \delta_0$  – тангенс угла диэлектрических потерь при температуре окружающей среды;  $h$  –

толщина диэлектрика;  $k$  - числовой коэффициент, равный  $1,5 \cdot 10^5$ , если размерность всех величин в системе СИ.

Из формулы (5.14) следует, что величина напряжения при тепловой пробе увеличивается с ростом толщины образца и коэффициента теплоотдачи от диэлектрика во внешнюю среду и снижается при высоких частотах, большом коэффициенте диэлектрических потерь  $\epsilon_{tg}$  и большом температурном коэффициенте тангенса угла диэлектрических потерь  $\alpha$ .

*Ионизационный пробой* является разновидностью теплового пробоя и происходит в диэлектриках с воздушными включениями, например, в пористой керамике. Пробой в этом случае обусловлен ионизационными процессами в воздушных включениях, приводящих к постепенному растрескиванию материала. Так как электрическая прочность газов меньше по сравнению с твердыми диэлектриками, то наличие воздушных включений в твердых диэлектриках приводит к снижению электрической прочности.

*Поверхностный пробой* диэлектриков возникает вследствие возникновения больших поверхностных токов, обусловленных снижением поверхностного сопротивления  $R_s$ . Причиной этого является наличие на поверхности загрязнений, влаги, шероховатости, трещин. Чем выше выражены гидрофильные свойства диэлектрика, тем сильнее снижается поверхностное пробивное напряжение; электрическая прочность при этом может снижаться до 0,1 МВ/м. При достаточной мощности источника тока поверхностный пробой может перейти в дуговой, т.е. развиваться по воздуху. Для повышения напряжения поверхностного пробоя принимают ряд методов: нанесение на поверхность диэлектрических пленок с гидрофобными свойствами (кремнеорганических лаков), увеличение длины разрядного пути по поверхности диэлектрика за счет гофрирования.

*Электрохимический пробой* возникает при постоянном и переменном напряжении низкой частоты, при длительной эксплуатации изделия во влажной среде и повышенной температуре. Этот вид пробоя обусловлен такими процессами в диэлектрике, как электролиз, электромиграция, перенос ионов. Электрохимический пробой чаще наблюдается в конденсаторной керамике, содержащей окислы с переменной валентностью, например, диоксид титана  $TiO_2$ , чем в керамике, содержащей окислы  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $Al_2O_3$ .

## 5.5. Сегнетоэлектрики

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

Впервые спонтанная поляризация была обнаружена в кристалле *сегнетовой соли* ( $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ) и поэтому материалы, обладающие эффектом спонтанной поляризации называют сегнетоэлектриками.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики состоят из доменов – макроскопических областей размером 0,01-1 мкм, обладающих спонтанной поляризацией. Направление электрических моментов у разных доменов различно, поэтому суммарная поляризованность сегнетоэлектрика может быть равна нулю. Внешнее электрическое поле изменяет направление электрических моментов доменов, что обуславливает эффект сильной поляризации. Поэтому сегнетоэлектрики обладают очень большим значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

Сегнетоэлектрикам присущи следующие основные свойства.

1. Высокое и сверхвысокое значение диэлектрической проницаемости, которое может достигать величины  $10^5$ .
2. Сильная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры с максимумом при определенной температуре, называемой точкой Кюри. Выше этой температуры сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние (рис.5.10). Переход сегнетоэлектрика в параэлектрическое состояние сопровождается резким уменьшением  $tg\delta$ . Значение точки Кюри для различных сегнетоэлектриков находятся в пределах  $-170^\circ C \div +1200^\circ C$ .
3. Нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля (Рис.5.11).
4. Достаточно резко выраженная зависимость  $\epsilon$  и  $tg\delta$  от частоты, особенно в области сверхвысоких частот.
5. Наличие диэлектрического гистерезиса, который обусловлен отставанием поляризации от приложенного поля. Площадь гистерезисной петли пропорциональна энергии, рассеиваемой в диэлектрике за период. Вследствие потерь на гистерезис сегнетоэлектрики характеризуются большим  $tg\delta$ , достигающим до 0.1 (рис. 5.12).

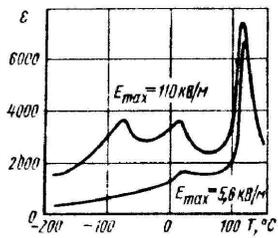


Рис.5.10. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры при двух значениях напряженности поля для титаната бария

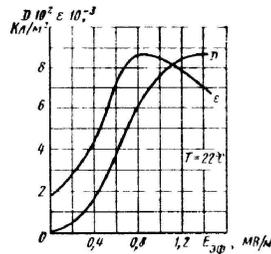


Рис.5.11. Зависимость электрической индукции  $D$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от напряженности поля для титаната бария

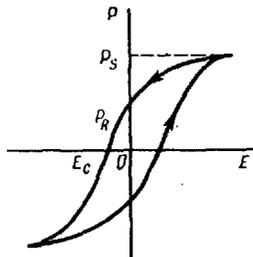


Рис. 5.12. Петля гистерезиса сегнетоэлектрика

Существование гистерезиса связано с наличием *сегнетоэлектрических доменов* – объемных областей в каждой из которых дипольные моменты фиксированы одинаково, но в соседних доменах векторы  $p$  направлены различно.

Из рис. 5.12 видно, что при определенном значении напряженности  $E$  поляризация достигает насыщения  $P_s$ . Если после достижения насыщения поле уменьшается до нуля, то сохраняется поляризация  $P_R$ , называемая *остаточной*. Для того, чтобы эту поляризацию свести к нулю, необходимо приложить внешнее поле обратного направления. Это поле  $E_C$  называют *коэрцитивной силой*. Остаточная поляризация и коэрцитивная сила зависят как от природы материала, так и от факторов, влияющих на движение доменных стенок, - размеров кристаллитов, примесей, дефектов.

Поскольку поляризация  $P$  сегнетоэлектриков зависит от внешнего поля  $E$  нелинейно, определить диэлектрическую проницаемость таких материалов нельзя так просто, как это было

сделано выше для несегнетоэлектриков. В этом случае  $\epsilon$  сама является функцией напряженности поля. Поэтому для сегнетоэлектриков вводится понятие *дифференциальной относительной диэлектрической проницаемости*:

$$\epsilon_{\text{диф}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial D}{\partial E}. \quad (5.15)$$

Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков сильно зависит от температуры. С повышением температуры  $P$  уменьшается и при некоторой температуре  $T_K$ , называемой *сегнетоэлектрической точкой Кюри*,  $P$  обращается в нуль. Таким образом, при  $T > T_K$  тепловое движение разрушает сегнетоэлектрическое состояние и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. В параэлектрической области зависимость  $\epsilon$  от температуры описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_K}, \quad (5.16)$$

где  $C$  – постоянная Кюри.

По типу химической связи и физическим свойствам все сегнетоэлектрические материалы подразделяют на две группы: ионные кристаллы; дипольные кристаллы.

**Ионные сегнетоэлектрики** представляют из себя кристаллические материалы со структурой типа перовскита  $\text{CaTiO}_3$  (исключение составляют сегнетоэлектрики  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ). Структурным элементом кристаллической решетки ионных сегнетоэлектриков является кислородный октаэдр, в центре которого расположены ионы  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{4+}$ , благодаря чему эти сегнетоэлектрики называют сегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа. В ионных сегнетоэлектриках не содержатся атомные группы, обладающие постоянным дипольным моментом. Фазовый переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое происходит в результате смещения ионов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$  или  $\text{Ta}$  из симметричного состояния в центре кислородного октаэдра в другое, приводящее к появлению электрических моментов и возникновению спонтанной поляризации. Сегнетоэлектрики этого типа имеют большое значение спонтанной поляризованно-

сти и обладают высокой механической прочностью; получают в виде поликристаллов по керамической технологии. Температура перехода из состояния спонтанной поляризованности в параэлектрическое состояние (температура Кюри) для различных сегнетоэлектриков находится в пределах  $120^{\circ} - 1200^{\circ}\text{C}$ . К ионным сегнетоэлектрикам относятся титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  ( $T_k = 120^{\circ}\text{C}$ ), титанат свинца  $\text{PbTiO}_3$  ( $T_k = 493^{\circ}\text{C}$ ), танталат натрия  $\text{NaTaO}_3$  ( $T_k = 660^{\circ}\text{C}$ ), ниобат калия  $\text{KNbO}_3$  ( $T_k = 435^{\circ}\text{C}$ ), ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$  ( $T_k = 1200^{\circ}\text{C}$ ) и другие.

**Дипольные сегнетоэлектрики.** К ним относятся кристаллические материалы, в которых существуют постоянные электрические диполи или дипольные группы, образованные атомами, связанными между собой ковалентной связью. В сегнетоэлектрическом состоянии диполи занимают упорядоченное расположение, то есть существует дальний порядок, а при переходе в параэлектрическое состояние выше точки Кюри дальний порядок в расположении диполей нарушается. Дипольные сегнетоэлектрики в большинстве имеют более низкое значение точки Кюри, чем сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа, меньшую механическую прочность и растворимы в воде. К дипольным сегнетоэлектрикам относятся сегнетовая соль  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $T_k = 24^{\circ}\text{C}$ ), триглицинсульфат  $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $T_k = 49^{\circ}\text{C}$ ), дигидрофосфат калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $T_k = -150^{\circ}\text{C}$ ), нитрит натрия  $\text{NaNO}_3$  ( $T_k = 163^{\circ}\text{C}$ ) и другие.

Сегнетоэлектрические материалы применяются для изготовления различных компонентов и устройств радиоэлектронных средств: малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, варикондов – электрически управляемых конденсаторов, электрооптических кристаллов для генерации, модуляции, отклонения и преобразования частоты лазерного излучения.

## 5.6. Пьезоэлектрики

К пьезоэлектрикам относятся диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом. Различают прямой и обратный пьезоэффект.

*Прямой пьезоэлектрический эффект* называют поляризацию диэлектрика под действием внешних механических напряжений. Возникающий при поляризации на поверхности диэлек-

трика электрический заряд пропорционален механическому напряжению и определяется из выражения

$$q = d\sigma, \text{ Кл/м}^2, \quad (5.17)$$

где  $q$  – заряд, который приходится на единицу площади ( $q = Q/s$ );  $\sigma$  – механическое напряжение в сечении диэлектрика;  $d$  – пьезомодуль, значение которого зависит от вида пьезоэлектрика и составляет  $10^{-11} - 10^{-12}$  Кл/Н.

Пьезоэлектрический модуль определяет поляризацию пьезоэлектрика (или плотность заряда) при заданном приложенном механическом напряжении  $\sigma$ .

*Обратный пьезоэлектрический эффект* заключается в изменении размеров пьезоэлектрика  $\Delta l/l$  в зависимости от напряженности электрического поля  $E$  по линейному закону

$$\Delta l/l = \delta = d E, \quad (5.18)$$

где  $\delta$  – относительная деформация.

Величина пьезомодуля  $d$  при прямом и обратном пьезоэффекте для одного и того же пьезоматериала равны между собой.

Итак, пьезоэлектрики являются электромеханическими преобразователями, преобразующими механическую энергию в электрическую и наоборот.

Различают продольный и поперечный пьезоэлектрические эффекты. *При продольном* пьезоэффекте заряды или механическая деформация возникают на противоположных гранях пьезопластинки в направлении приложенного механического усилия или электрического поля соответственно. *При поперечном* пьезоэффекте заряды или деформация возникают в направлении, перпендикулярном направлению механических усилий или приложенного электрического поля соответственно. В случае приложения переменного электрического напряжения к пьезоэлектрику в нем будут возникать переменные механические деформации той же частоты. При этом, при продольном пьезоэффекте образуются волны сжатия и растяжения (продольные волны), а при поперечном пьезоэффекте сдвиговые колебания (поперечные волны). Максимальная амплитуда механических колебаний будет в том случае, когда частота переменного электрического поля будет

равна собственной (резонансной) частоте пьезоэлектрика, которая определяется по формуле

$$f_{\text{рез}} = \frac{V}{h}, \quad (5.19)$$

где  $h$  – толщина пластины пьезоэлектрика;  $V$  – скорость распространения механических волн. Скорости распространения продольной  $V_e$  и поперечной  $V_t$  волн определяется из выражений

$$V_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}}; \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (5.20)$$

где  $E$ ,  $G$  – модуль упругости и модуль сдвига пьезоэлектрика;  $\rho$  – плотность.

Поскольку модуль сдвига  $G < E$ , то  $V_t < V_l$ . Величины этих скоростей связаны соотношением  $V_l = V_t \sqrt{2(1 + \mu)}$ , где  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

Эффективность преобразования электрической энергии пьезопреобразователя в механическую при обратном пьезоэффекте определяется коэффициентом электромеханической связи

$$K_m^2 = P_a / P_s, \quad (5.21)$$

где  $P_s$  – электрическая мощность, подводимая к пьезоэлектрическому преобразователю;  $P_a$  – мощность механических колебаний, развиваемая пьезоэлектриком. Коэффициент электромеханической связи зависит от вида пьезоэлектрика и колеблется в пределах 0,01-0,3.

Пьезоэлектрический эффект наблюдается в кристаллических материалах с ионной или ковалентной связью, не имеющих центра симметрии. Кроме того, хорошими пьезоэлектрическими свойствами обладают пьезоэлектрики с высоким удельным сопротивлением, так как в проводящих материалах поляризация компенсируется свободными носителями заряда. В настоящее время известно очень большое количество материалов, (в том числе все сегнетоэлектрики), обладающих пьезоэлектрическими свойствами. Все пьезоэлектрики по структуре можно подразделить на монокристаллические и поликристаллические.

**Монокристаллические пьезоэлектрики.** К этим материалам относятся кристаллы кварца  $\text{SiO}_2$ ; пьезоэлектрики на основе ионных сегнетоэлектриков, например, ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ ,

танталата лития  $\text{LiTaO}_3$ , германата висмута  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и на основе дипольных сегнетоэлектриков: сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , дигидрофосфата аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_4$  и другие.

Кварц является наиболее применяемым пьезоэлектрическим материалом, сохраняющим свои пьезоэлектрические свойства до  $T = 573^\circ\text{C}$ , выше которой пьезоэлектрические свойства исчезают, так как структура его переходит в симметричную  $\beta$ -форму.

Плоскопараллельная пластина из кварца с нанесенными электродами представляет собой пьезоэлектрический резонатор. Частоту собственных колебаний пластин различных срезов можно определить по следующим приближенным формулам:

$$f_{AT} = \frac{1,67}{h}, \text{ МГц}; \quad f_{BT} = \frac{2,56}{h}, \text{ МГц}; \quad f_{CT} = \frac{3,09}{h}, \text{ МГц}, \quad (5.22)$$

где  $h$  – толщина пластины определенного типа среза.

Кварцевые резонаторы с собственной резонансной частотой  $f$  выше 10 МГц изготовить трудно ввиду того, что пластины толщиной менее 0,2 мм мало прочны. Поэтому в резонаторах на более высоких частотах используют нечетные гармоники 3  $f$ , 5  $f$  и т.д. Благодаря высокой добротности кварцевые резонаторы широко используют для стабилизации и эталонирования частоты генераторов. Кварц и сегнетоэлектрики на основе ниобата и тантала лития применяются в качестве электрических фильтров на поверхностных акустических волнах (ПАВ).

**Поликристаллические пьезоэлектрики** получают на основе керамических сегнетоэлектриков поляризацией их в сильном электрическом поле при температуре, близкой к  $T_k$ . Из пьезокерамики можно изготовить пьезоэлементы любой формы и размеров с возможностью возбуждения в них как продольных, так и поперечных акустических колебаний. Благодаря высокому значению коэффициента электромеханической связи  $K$  пьезокерамику широко используют в качестве пьезопреобразователей для объемных ультразвуковых линий задержки, мощных ультразвуковых излучателей для целей гидроакустики, дефектоскопии, механической обработки материалов, для очистки поверхностей деталей перед нанесением различных покрытий. Пьезокерамические дат-

чики применяют в качестве датчиков давлений, деформаций, вибраций.

Прямой и обратный пьезоэффекты используются при конструировании пьезотрансформаторов высокого напряжения (рис. 5.13) в диапазоне 10-500 кГц.

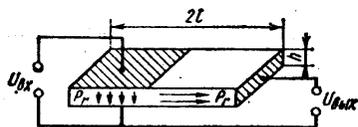


Рис. 5.13. Схематическое изображение пьезоэлектрического трансформатора напряжения

Коэффициент трансформации по напряжению зависит от геометрии пластин и пропорционален отношению  $2l/h$ . Пьезокерамические трансформаторы могут быть использованы для генерирования высоковольтных импульсов, для питания электронно-лучевых трубок, газоразрядных приборов. Поликристаллические пьезокерамики применяют для изготовления устройств на ПАВ.

**Пленочные пьезоэлектрики** получают на основе монокристаллических соединений  $AlN$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$  и окиси цинка  $ZnO$  с определенной кристаллографической ориентацией. Пьезоэлектрическими свойствами обладают также некоторые полимерные материалы в виде механически ориентированных и поляризованных в электрическом поле пленок. Наилучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают пленки, на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) со структурной формулой  $CH_2-CF_2$ ; коэффициент электромеханической связи его составляет 0,16.

Пленочные пьезоматериалы находят применение при создании различных акустоэлектронных устройств.

## 5.7. Электреты

Электретом называют диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризацию и создающий в окружающем пространстве электрическое поле после окончания внешнего воздействия, вызвавшего поляризацию. Свойство длительно сохранять электризованное состояние (в течение нескольких лет) называют электретным эффектом. Электреты являются формальным аналогом постоянного магнита. Способ внешнего воздействия для получе-

ния электретного состояния диэлектрика определяет название электретов.

*Термоэлектреты* получают нагревом диэлектриков до температуры, превышающей комнатную и охлаждением в постоянном электрическом поле.

*Фотоэлектреты* получают одновременным воздействием постоянного электрического поля и воздействием света.

*Коронноэлектреты* – воздействием коронного разряда в окружающей газовой среде.

*Радиоэлектреты* – воздействием пучка заряженных частиц высокой энергии.

Электроэлектреты получают воздействием постоянного электрического поля при комнатной температуре.

Образование электретного состояния в диэлектрике можно пояснить с помощью рис. 5.14.

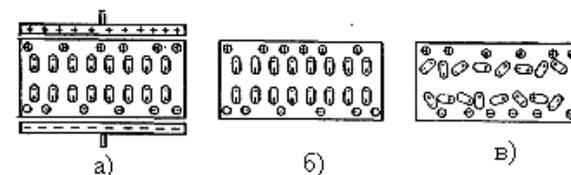


Рис. 5.14. Схема образования электретного состояния диэлектрика

Получение электретов сводится к электризации диэлектрика под действием сильного электрического поля. Электрическое поле выбирают настолько большим, что над поверхностью материала возникает газовый разряд, но нет пробоя диэлектрика. Ионы, ускоренные полем, бомбардируют поверхность диэлектрика, создавая структурные дефекты и образуя поверхностный заряд. На каждой из поверхностей электрета, находящегося под поляризующими электродами, образуются заряды обоих знаков (рис. 5.14 а). Заряды на поверхности твердого диэлектрика, имеющие тот же знак, что и на поляризующих электродах называют гомозарядами. А заряды, возникающие за счет различных релаксационных механизмов поляризации, имеющие противоположный знак с поляризующими электродами, называют гетерозарядами. Сразу после окончания процесса поляризации преобладающее влияние на электрическое поле электрета оказывают гетерозаря-

ды. Но спустя некоторое время за счет теплового движения и релаксационных процессов значение гетерозарядов уменьшается (рис. 5.14 в) и преобладают гомозаряды. Гомозаряды определяют долговременную стабильность электретного эффекта, так как они не свободны, а захвачены нейтральными ловушками (дефектами структуры). Время жизни электретов в нормальных условиях может сохраняться в течение десятков лет, но оно уменьшается при наличии большой влажности и повышенной температуры. Электретный эффект более стабилен от времени в диэлектриках с очень высоким удельным сопротивлением. Если электрет поместить между двумя электродами как показано на рис.5.15 (случай соответствует монтажу электрических мембран в электретном микрофоне), то на электродах будет индуцироваться заряд  $Q_{\text{инд}}$

$$Q_{\text{инд}} = \frac{Q}{\epsilon h_1/h_2 + 1}, \quad (5.23)$$

где  $Q$  – заряд на поверхности электрета;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика;  $h_1$  – зазор между электродом и электретом;  $h_2$  – толщина электрета.

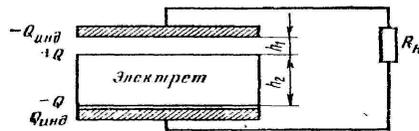


Рис. 5.15. Схема включения электрета в электрическую цепь

В расчет заряда не входит зазор между второй поверхностью электрета и электродом, так как он бесконечно мал. При изменении зазора  $h_1$  под действием различных внешних сил, в электрической цепи будет проходить переменный электрический ток, частота которого будет равна частоте изменения зазора  $h_1$ .

Для получения электретов в настоящее время наибольшее применение нашли полимерные пленки толщиной 3-100 мкм с малым значением диэлектрической проницаемости и с высоким удельным сопротивлением – полиэтилентерефталат (лавсан), поликарбонат, политетрафторэтилен и другие.

Наиболее стабильным электретным эффектом обладают электреты на основе политетрафторэтилена.

Электреты нашли применение для изготовления микрофонов, сейсмических датчиков, датчиков механических вибраций,

измерителей атмосферного давления, клавишей вычислительных машин и т.п.

### Контрольные вопросы

1. Какие материалы называют диэлектрическими?
2. Что называют поляризацией? Какие виды поляризации считают мгновенными и какие замедленными и в чем их различие?
3. Какие виды поляризации наблюдаются в неполярных и полярных органических диэлектриках и в диэлектриках ионной структуры?
4. Что характеризует относительная диэлектрическая проницаемость диэлектриков и как она изменяется от температуры и частоты?
5. Каков механизм электропроводности твердых диэлектриков и почему электропроводность диэлектриков мала? Какими токами определяется проводимость диэлектриков при постоянном и переменном напряжениях?
6. Приведите определения удельного, объемного и поверхностного сопротивлений, в каких единицах их измеряют?
7. Как влияет влажность на величину удельного поверхностного сопротивления твердых диэлектриков различной структуры?
8. Что называют диэлектрическими потерями, и какие существуют механизмы диэлектрических потерь?
9. Чем характеризуют способность диэлектриков рассеивать энергию в электрическом поле? Какой угол называют углом диэлектрических потерь?
10. Каков характер изменения  $\text{tg}\delta$  в зависимости от частоты при наличии релаксационных потерь в диэлектриках?
11. Какие значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  должны иметь диэлектрики, применяемые в области высоких и сверхвысоких частот?
12. Что понимается под явлением пробоя в диэлектриках? Как определяется электрическая прочность диэлектриков?
13. Какие существуют механизмы пробоя твердых диэлектриков? Каковы условия проявления каждого из них?
14. Какие диэлектрики называют активными и почему?

15. Какие диэлектрики называют сегнетоэлектриками? Как изменяется диэлектрическая проницаемость в сегнетоэлектриках от температуры и напряженности электрического поля?

16. Приведите классификацию сегнетоэлектриков по химическому составу.

17. Приведите примеры практического использования сегнетоэлектрических материалов в устройствах РЭС. На каких свойствах материалов основано их применение?

18. Что такое прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты? В каких диэлектриках наблюдается пьезоэффект?

19. Какими основными параметрами характеризуются пьезоматериалы?

20. Какие основные срезы существуют в монокристаллическом кварце? Какой из срезов обладает наибольшей температурной стабильностью.

21. Приведите примеры применения кварцевых резонаторов в устройствах РЭС.

22. Какие пьезоэлектрические материалы применяются при изготовлении различных функциональных устройств на поверхностных акустических волнах? Каким требованиям должны отвечать эти материалы?

23. Назовите основные поликристаллические материалы, обладающие пьезоэлектрическим эффектом. В чем преимущества поликристаллических пьезоэлектриков перед монокристаллическими и в чем их недостаток?

24. Что такое электретное состояние диэлектрика и каким способом его получают?

25. Назовите основные материалы, используемые при изготовлении твердотельных лазеров.

## 6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Любое вещество, помещенное во внешнее магнитное поле, приобретает магнитный момент  $M$ . Магнитный момент единицы объема  $V$  вещества называют *намагниченностью*  $J_m$ :  $J_m = M/V$ .

*Магнетики* – это материалы способные заметно изменять свою намагниченность при воздействии на него внешнего магнитного поля. Влияние напряженности внешнего магнитного поля на намагниченность определяется выражением

$$J_m = k_m H, \text{ А/м}, \quad (6.1)$$

где  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля (А/м);  $k_m$  – безразмерная величина, характеризующая способность данного вещества намагничиваться в магнитном поле и называемая *магнитной восприимчивостью*.

Магнитная индукция в веществе, находящемся во внешнем магнитном поле, определяется алгебраической суммой индукции внешнего  $B_0$  и внутреннего  $B_i$  полей

$$B = B_0 + B_i = \mu_0 H + \mu_0 J_m, \quad (6.2)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – магнитная постоянная в системе СИ.

Подставляя выражение (6.1) в (6.2) получим

$$B = \mu_0 H + \mu_0 k_m H = \mu_0 (1 + k_m) H, \quad (6.3)$$

где  $\mu = 1 + k_m$  – *статическая относительная магнитная проницаемость*, показывающая во сколько раз магнитная индукция  $B$  поля в данной среде больше, чем магнитная индукция  $B_0$  в вакууме.

Заменяя значение  $\mu = 1 + k_m$  в формуле (6.3) получим выражение, связывающее напряженность магнитного поля с индукцией магнитного поля  $B$  в веществе, измеряемое в теслах (Тл)

$$B = \mu_0 \mu H_1 T. \quad (6.4)$$

Тогда значение статической относительной магнитной проницаемости  $\mu$  определяется выражением

$$\mu = B/\mu_0. \quad (6.5)$$

### 6.1. Классификация твердых тел по магнитным свойствам

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества можно подразделить на пять групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Перечисленным пяти группам веществ соответствуют следующие типы магнитного состояния: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм.

**Диамагнетики** – это вещества, у которых магнитная восприимчивость  $k_m$  отрицательна и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля  $H$ . Диамагнитный эффект является результатом воздействия внешнего магнитного поля на молекулярные токи и проявляется в том, что возникает магнитный момент, направленный в сторону, противоположную внешнему полю. Следовательно магнитная восприимчивость  $k_m$  отрицательна, по величине она мала ( $k_m \approx -10^{-5}$ ) и в большинстве случаев не зависит от напряженности поля.

Из формулы (6.1) следует, что намагниченность диамагнетиков носит отрицательный характер и линейно возрастает с увеличением напряженности внешнего поля  $H$  (рис. 6.1 а). Магнитные моменты отдельных атомов  $M_i$  ориентированы в пространстве произвольно, но суммарный магнитный момент вещества в целом противоположен направлению внешнего магнитного поля, ослабляя его. Так как магнитная восприимчивость является отрицательной величиной, то магнитная проницаемость меньше единицы. Поскольку диамагнетики намагничиваются в направлении, противоположном внешнему магнитному полю, то они выталкиваются из этого поля.

К диамагнетикам относятся: инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и ее производные), ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, висмут, ртуть, галлий и др.), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения  $A^{III}$ ,  $B^V$ ,  $A^{II}B^{IV}$  и др.), органические соединения, щелочно-галогенидные кристаллы, неорганические стекла и др.

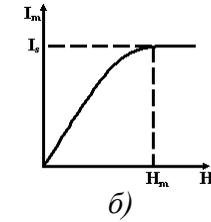
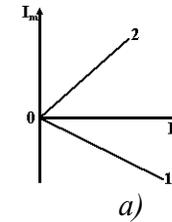


Рис. 6.1. Зависимость намагниченности  $J_m$  от напряженности поля  $H$ : а – для диамагнетиков (1) и для парамагнетиков (2) при не слишком сильных полях и при обычных и высоких температурах; б – для парамагнетиков при низких температурах или очень сильных полях

Диамагнетизм существует во всех веществах, независимо от структуры их атомов и видов связи. Однако, в чистом виде, этот эффект проявляется только в тех веществах (диамагнетиках), в которых имеет место полная взаимная компенсация как орбитальных, так и спиновых магнитных моментов. Для веществ, в которых собственный суммарный магнитный момент атомных образований не равен нулю, на диамагнетизм накладывается значительно больший по величине нескомпенсированный магнитный момент электронов. В этом случае наблюдаются другие типы магнитного состояния, подавляющие диамагнетизм.

**Парамагнетики** – это вещества, из которых магнитная восприимчивость  $|k| \leq 1$ , но она *положительна* и при комнатной температуре составляет  $10^{-2} - 10^{-5}$ . Поэтому магнитная проницаемость парамагнетиков незначительно отличается от единицы. Намагниченность парамагнетиков характеризуется линейной зависимостью (рис. 6.1 а) в области небольших магнитных полей при высоких температурах. В сильных полях при низких температурах  $J_m(H)$  асимптотически приближается к предельному значению  $J_s$ , соответствующему магнитному насыщению парамагнетиков (рис. 6.1 б).

Парамагнитный эффект наблюдается в веществах, атомы которых, как правило, имеют нечетное число электронов с нескомпенсированными спинами или с нескомпенсированными орбитальными моментами количества движения. В отсутствие внешнего магнитного поля векторы магнитных моментов под действием тепловой энергии распределены хаотично, в результате чего магнитный момент парамагнетика равен нулю (рис. 6.2 а).



Рис. 6.2. Схематическое изображение магнитных моментов атомов в парамагнитных (а), ферромагнитных (б), антиферромагнитных (в) и ферримагнитных веществах (г)

Под действием внешнего магнитного поля возникает направление преимущественной ориентации магнитных моментов, совпадающее с направлением поля, т.е. появляется положительная намагниченность. Тепловая энергия противодействует созданию магнитной упорядоченности. Поэтому парамагнитная восприимчивость сильно зависит от температуры. Для большинства твердых парамагнетиков магнитная восприимчивость выражается законом Кюри

$$k_M = C/T, \quad (6.6)$$

где  $C$  – постоянная Кюри;  $T$  – абсолютная температура, К.

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

**Ферромагнетики** – это вещества с *большой положительной магнитной восприимчивостью* (до  $10^6$ ), которая сильно зависит от напряженности внешнего магнитного поля и температуры. В ферромагнитных веществах атомы имеют большое количество неспаренных (нескомпенсированных) спиновых магнитных моментов. Ферромагнетикам присуща внутренняя магнитная упорядоченность, выражающаяся в существовании макроскопических областей (доменов) с параллельно ориентированными магнитными моментами атомов в них (рис. 6.2 б). Важнейшая особенность ферромагнетиков заключается в их способности намагничиваться до насыщения в относительно слабых магнитных полях. При определенной температуре  $T_K$  (*точка Кюри*) у ферромагнетиков атомный магнитный порядок разрушается, и вещества переходят в парамагнитное состояние.

К классу ферромагнетиков относятся элементы переходных групп Fe, Co, Ni, а также редкоземельные элементы: Gd (гадолиний), Dy (диспрозий), Ho (гольмий), Er (эрбий), Tm (тулий).

**Антиферромагнетики** – это вещества, у которых спонтанно возникает антипараллельная ориентация элементарных магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решетки (рис. 6.2 в); при этом суммарный магнитный момент антиферромагнетика равен нулю. Для антиферромагнетика характерна *небольшая положительная магнитная восприимчивость* ( $k_M = 10^{-3} - 10^{-5}$ ), которая сильно зависит от температуры. При нагревании антиферромагнетик испытывает фазовый переход, и вещество переходит в парамагнитное состояние. Температура такого перехода, при котором исчезает магнитная упорядоченность, получила название *точки Нееля*. Поскольку магнитная восприимчивость в антиферромагнетиках меньше единицы, то и магнитная проницаемость близка к единице. К антиферромагнетикам относятся металлы переходной группы – хром (Cr), марганец (Mn), а также простейшие химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, сульфидов, карбонатов и т.п. Антиферромагнитные свойства проявляют также атомы редкоземельных элементов – церия (Ce), неодима (Nd), самария (Sm), тербия (Tb).

**Ферримагнетики** – это вещества, магнитные свойства которых обусловлены *нескомпенсированным антиферромагнетизмом*. В ферримагнетиках соседние магнитные моменты выстроены антипараллельно друг другу, но величина их неодинакова (рис. 6.2 г). Поэтому они обладают большим нескомпенсированным суммарным магнитным моментом. Подобно ферромагнетикам они обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. При температуре выше точки Нееля у ферромагнетиков атомный магнитный порядок разрушается, и вещества переходят в парамагнитное состояние.

К ферромагнетикам относятся ферриты – сложные оксидные химические соединения, характеризующиеся антипараллельным расположением неравных магнитных моментов соседних атомов, представляющих различные химические элементы, входящих в состав феррита.

Диаманетики и парамагнетики иногда объединяют под названием *слабomagнитных веществ*, не обладающих атомным магнитным порядком, а ферромагнетики и ферримагнетики – под названием *сильномагнитных материалов*, обладающих атомным

магнитным порядком; для антиферромагнетиков характерен атомный магнитный порядок, но количественно этот эффект весьма мал.

## 6.2. Природа ферромагнетизма

**Спиновая природа ферромагнетизма.** Для объяснения ферроманитных свойств твердых тел русский физик Розинг и французский физик Вейсс предположили, что в ферромагнетиках существует внутреннее молекулярное поле, под действием которого они даже в отсутствие внешнего поля намагничиваются до насыщения. Внешне такая спонтанная намагниченность не проявляется потому, что тело разбивается на отдельные макроскопические области, в каждой из которых магнитные моменты расположены параллельно друг другу, а сами эти области ориентированы друг относительно друга хаотично, вследствие чего результирующий магнитный момент ферромагнетика в целом оказывается равным нулю. Такие области спонтанной намагниченности получили название *доменов*. Существует ряд экспериментальных методов наблюдения доменов и определения направления их намагниченности.

Введение внутримолекулярного поля объясняет явления, наблюдаемые в ферромагнетиках. При этом рядом ученых доказано (Эйнштейн, Барнет, Иоффе, Капица), что ферромагнетизм обусловлен спиновыми магнитными моментами атомов. Спиновые магнитные моменты электронов, не скомпенсированные в атомах, и являются элементарными носителями ферромагнетизма. Так как магнитные моменты заполненных оболочек атомов равны нулю, а внешние валентные электроны обобществляются в металле, то ферромагнетизмом могут обладать лишь элементы с недостроенными внутренними оболочками. Такими элементами являются переходные элементы Fe, Ni, Co, имеющие недостроенную 3d-оболочку, и редкоземельные элементы с недостроенной 4f-оболочкой.

Согласно теории Френкеля магнитные моменты электронов внутри макроскопических областей (доменов) выстраиваются параллельно друг другу, намагничивая домены до насыщения, в результате сил внутренних недостроенных оболочек атомов. Энергия обменного взаимодействия  $U_{обм}$  определяется выражением

$$U_{обм} = -A(S_i S_j), \quad (6.7)$$

где  $A$  – так называемый *обменный интеграл*, имеющий размерность энергии;  $S_i, S_j$  – результирующие спиновые моменты взаимодействующих атомов.

Обменный интеграл  $A$  может быть как положительным, так и отрицательным. Это зависит от соотношения размеров электронных оболочек  $d$ , участвующих в образовании обменной связи, и расстояний между атомами  $a$  (параметра решетки).

На рис. 6.3 показана зависимость обменного интеграла  $A$  от отношения  $a/d$  для элементов, содержащих недостроенные внутренние оболочки.

Из рис. 6.3 видно, что у элементов, для которых  $a/d > 1,5$  (Fe, Ni, Co) интеграл  $A$  положительный, а у элементов с  $a/d < 1,5$  (Mn, Cr) – обменный интеграл отрицательный и тем больший по абсолютной величине, чем меньше отношение  $a/d$ .

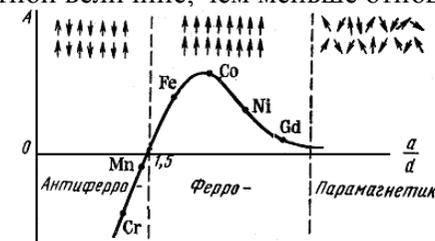


Рис. 6.3. Зависимость обменного интеграла  $A$  от соотношения магнитного расстояния  $a$  к диаметру электронной оболочки

Знак обменного интеграла  $A$  определяет, какая ориентация спинов у элементов, участвующих в образовании обменной связи, является выгодной – параллельная или антипараллельная. При положительном знаке интеграла ( $A > 0$ ) обменная энергия  $U_{обм}$  будет отрицательной и энергия системы в целом будет уменьшаться в том случае, если спиновые моменты атомов  $S_i$  и  $S_j$  будут параллельны друг другу.

Как видно из рис. 6.3 параллельное состояние спиновых магнитных моментов имеет место у железа, кобальта и никеля. Спинам электронов недостроенных 3d-оболочки этих атомов энергетически выгодно выстраиваться параллельно друг другу, вызывая предельное и магнитное насыщение домена. Поэтому Fe, Co, Ni являются ферромагнитными. Кроме указанных элементов такое состояние наблюдается у редкоземельных элементов с не-

достроенными 4f-оболочками: гадолиния, диспозиция, гольмия, эрбия, тербия и туллия. Редкоземельные элементы проявляют ферромагнитные свойства при пониженных температурах.

При отношении  $a/d > 3$  обменный интеграл  $A$  больше нуля. Однако из-за относительно больших расстояний между соседними атомами значение энергии обменного взаимодействия  $U_{обм}$  мало. В этом случае обменные силы не могут противодействовать тепловому движению и вызывать упорядоченное расположение спинов. Соответственно такие материалы должны проявлять свойства парамагнетиков.

При сближении атомов, когда  $a/d < 1,5$  обменный интеграл  $A$  изменяет знак. При отрицательном знаке обменного интеграла энергетически выгодно становится антипараллельное расположение спиновых моментов соседних атомов. Поэтому Mn и Cr, у которых  $A < 0$ , являются антиферромагнетиками.

Если постоянную решетки Mn увеличить так, чтобы отношение  $a/d$  оказалось порядка 1,5, то марганец станет ферромагнитным. Например, насыщение марганца азотом приводит к увеличению параметра кристаллической решетки твердого раствора Mn-N, который обладает ферромагнитными свойствами, так как отношение  $a/d$  становится больше 1,5. На основе марганца получены также ферромагнитные сплавы  $Cu_2MnAl$  (сплав Гейслера), MnSb, MnBi и др., получившие широкое практическое применение. В этих сплавах атомы марганца находятся на расстояниях, больших, чем в решетке кристалла чистого марганца.

Таким образом, условиями, при которых возникает ферромагнетизм, являются: наличие в атоме внутренних недостроенных электронных оболочек; положительный знак обменного интеграла, обуславливающий параллельную ориентацию спинов.

Если спины взаимодействующих атомов равны по величине и образуют друг с другом угол  $\Theta$ , то выражение (6.7) имеет вид

$$U_{обм} = -A S^2 \cos\Theta. \quad (6.8)$$

**Доменная структура ферромагнетиков.** Несмотря на наличие в ферромагнетиках самопроизвольной намагниченности, опыт обычно показывает размагниченное состояние ферромагнитных тел. Как указывалось выше, для объяснения факта Вейс выдвинул гипотезу о существовании *доменов* (намагниченных до состояния насыщения отдельных областей), расположение векто-

ров магнитных моментов которых равновероятно. Существование доменов подтверждено экспериментально как прямыми магнитооптическими методами (метод Акулова-Биттнера), так и косвенными данными (скачки Баркгаузена). Причина деления ферромагнетика на домены состоит в следующем.

Ферромагнетик (для простоты он считается монокристаллом), помещенный в магнитное поле  $H$  и получивший однородную намагниченность  $J_m$ , обладает магнитной энергией

$$U_m = -\mu_0 H J_m \cos\Theta, \quad (6.9)$$

где  $\Theta$  – угол между векторами  $H$  и  $J_m$ .

При вынесении из магнитного поля ферромагнетик остается намагниченным. Наличие на его внешних поверхностях полюсов (рис. 6.4 а) приводит к возникновению внутреннего поля  $H_i$ , направленного против вектора намагниченности  $J_m$ . Это поле стремится размагнитить ферромагнетик, поэтому его называют размагничивающим. Напряженность размагничивающего поля пропорциональна  $J_m$  и зависит от формы и размера тела:

$$H_i = -N J_m, \quad (6.10)$$

где  $N$  – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму и размер тела и называемый размагничивающим фактором.

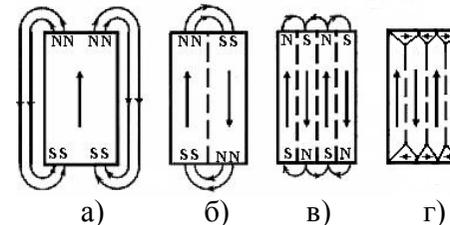


Рис. 6.4. Разделение монокристалла на домены

Магнитная энергия ферромагнетика, находящегося в собственном размагничивающем поле  $H_i$  равна

$$U_m = \frac{1}{2} N \mu_0 J_m^2. \quad (6.11)$$

Для монокристалла, показанного на рис. 6.4 а, эта энергия будет значительной. Поэтому, энергетически более выгодным оказывается деление его на области, в которых векторы намагни-

ченности направлены в противоположные стороны (рис. 6.4 б и в). Для структуры доменов, изображенной на рис. 6.4 б, магнитная энергия в 2 раза меньше, чем для структуры, показанной на рис. 6.4 а. Это обусловлено тем, что часть магнитного потока, выходящего из одной области, замыкается на другую, вследствие чего уменьшается размагничивающий фактор  $N$ , а следовательно и магнитная энергия. Для структуры доменов, представленной на рис. 6.4 в, магнитная энергия уменьшается в 4 раза. Еще меньшей магнитной энергией обладает структура с боковыми замыкающими доменами (рис. 6.4 г), так как магнитный поток замыкается внутри образца, а за его пределами магнитное поле практически равно нулю.

Таким образом, деление ферромагнитного кристалла на домены является следствием стремления системы уменьшить свою свободную энергию. Однако деление не может происходить беспредельно, так как появление границы между доменами, у которых угол  $\Theta$  между спинами возрастает до  $180^\circ\text{C}$ , должен привести к увеличению обменной энергии (см. 6.8). Деление протекает до тех пор, пока уменьшение магнитной энергии, вызванное делением, не компенсируется увеличением обменной энергии границ раздела между доменами (доменных границ). *Доменная граница* представляет собой переходную область называемую *стенкой Блоха*, размером около  $0,1\ \mu\text{м}$ . Блох показал, что энергетически выгодно иметь доменную границу, в которой осуществляется постепенный поворот спинов на  $180^\circ\text{C}$  и направления намагниченности в соседних доменах оказываются противоположным (рис. 6.5).

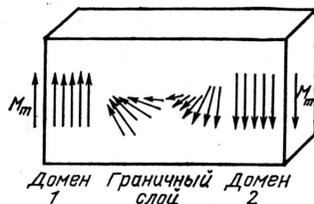


Рис. 6.5. Структура переходного слоя между доменами

Чем толще доменная граница  $\delta$ , тем на меньшую суммарную величину изменяется обменная энергия при переходе от одного домена к другому. По этой причине толщина стенки Блоха

должна, казалось бы, возрасти. Однако этому препятствует магнитная анизотропия.

**Магнитная анизотропия.** Ферромагнитные вещества могут находиться в виде поликристаллических и монокристаллических материалов. Магнитные свойства поликристаллических ферромагнитных материалов не зависят от ориентации их относительно внешнего магнитного поля. В монокристаллах ферромагнитных материалов существуют направления *легкого* и *трудного намагничивания*. Число таких направлений определяется симметрией кристаллической решетки. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты доменов самопроизвольно ориентируются вдоль осей легкого намагничивания.

На рис. 6.6 показаны направления легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристалле трех основных ферромагнитных материалов: железа, никеля и кобальта.

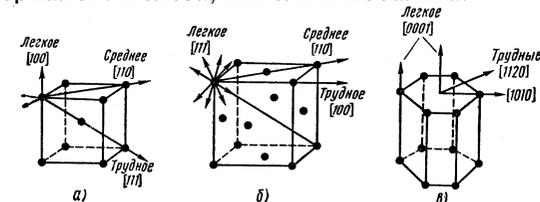


Рис. 6.6. Направление легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристаллах: а – железа; б – никеля; в – кобальта

Элементарная ячейка железа представляет собой объемно-центрированный куб (ОЦК). Направление легкого намагничивания совпадает с ребром куба  $[100]$  (рис. 6.6 а). Следовательно, в монокристалле железа можно выделить шесть эквивалентных направлений легкого намагничивания. Направление пространственной диагонали куба  $[111]$  соответствует направлению трудного намагничивания; следовательно, в монокристалле железа существуют шесть эквивалентных направлений трудного намагничивания (рис. 6.6 б); симметрия решетки определяет восемь таких эквивалентных направлений. Направление трудного намагничивания монокристалла никеля совпадает с ребрами и характеризуется индексами  $[100]$ . Кобальт, кристаллизующийся в гексагональной структуре (ГПУ), имеет лишь два направления легкого намагничивания, совпадающих с осью призмы, т.е. кобальт, является материалов с одноосной магнитной анизотропией. Направлениями

трудного намагничивания для кобальта являются направления [1120] и [1010], перпендикулярные оси призмы.

Для намагничивания монокристаллического образца для насыщения вдоль одной из осей легкого намагничивания нужно затратить значительно меньшую энергию, чем для такого же намагничивания вдоль оси трудного намагничивания.

**Влияние механической и термической обработки, состава на магнитные свойства.** При механической обработке ферромагнитных материалов (прокатке, протяжке, штамповке, ковке и т.п.) кристаллические зерна дробятся, вытягиваются, вследствие чего возникает сложная система внутренних напряжений. Внутренние напряжения препятствуют при намагничивании росту доменов и ориентации их магнитных моментов в направлении внешнего поля. В результате этого магнитная проницаемость уменьшается, коэрцитивная сила возрастает и растут потери на гистерезис. Для восстановления магнитных свойств после механической обработки магнитомягкие материалы подвергают термической обработке – отжигу, который снимает внутренние напряжения и ведет к рекристаллизации зерен (укрупнению размеров зерен).

Существенное влияние на магнитные свойства ферромагнетиков оказывают искажения строения кристаллической решетки. Нарушение правильности строения кристаллов, в первую очередь, происходит из-за примесей. При внедрении примесных атомов в кристаллическую решетку около них возникают напряжения (радиальное сжатие и растяжение), которое вызывают изменения в магнитоупругих взаимодействиях, кроме того, примеси приводят к неравновесному распределению электронной плотности в кристаллической решетке магнитных материалов, вследствие чего изменяются магнитные свойства. Степень влияния примесей определяется их видом и процентным содержанием. Коэрцитивная сила в железе увеличивается при введении углерода, хрома, кобальта, вольфрама; отрицательное влияние на магнитные свойства оказывают растворенные в железе кислород, азот и водород.

Используя примеси, усложняющие кристаллическую структуру, вводя технологическую операцию закалки, а иногда добиваясь ориентации структуры доменов в магнитном поле, получают магнитотвердые материалы.

### 6.3. Процессы при намагничивании ферромагнетиков

**Кривая намагничивания.** Магнитные свойства ферромагнетиков и ферримагнетиков характеризуются зависимостью магнитной индукции  $B$  от напряженности внешнего магнитного поля  $H$ . График зависимости  $B = \varphi(H)$  называют *кривой намагничивания*. Для получения кривых намагничивания в качестве исходного принимают различное состояние ферромагнитного образца, при котором в отсутствие внешнего магнитного поля индукция равна нулю, поскольку магнитные моменты доменов статистически равномерно распределяются по всем возможным направлениям легкого намагничивания.

При получении кривой намагничивания образец ферромагнитного материала помещают внутри соленоида и пропускают по нему ток. Напряженность магнитного поля  $H$ , которое создается при пропускании тока по проводу соленоида, определяется из формулы

$$H = \frac{IN}{l}, \text{ А/м}, \quad (6.12)$$

где  $I$  – величина тока;  $N$  – число витков соленоида;  $l$  – длина соленоида.

На рис. 6.7 приведена типичная кривая намагничивания поликристаллического ферромагнетика. Возрастание индукции под действием внешнего магнитного поля обусловлено двумя основными процессами: смещением доменных границ и поворотом магнитных моментов доменов. На кривой  $B = \varphi(H)$  можно выделить четыре характерных области.

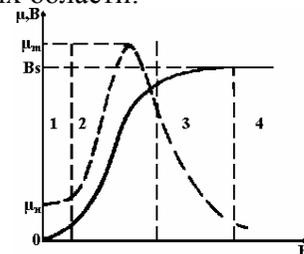


Рис. 6.7. Зависимость магнитной индукции и магнитной проницаемости  $\mu$  ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля

Область 1. Представляет собой область *упругого (обратимого) смещения доменных границ*. При этом происходит увеличение объема тех доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направлением внешнего поля, а домены с неблагоприятной ориентацией уменьшаются. Суммарная намагниченность образца становится отличной от нуля, что приводит к появлению магнитной индукции  $B$  и росту магнитной проницаемости  $\mu$ . После снятия слабого внешнего поля доменные границы возвращаются в исходное состояние. При стремлении напряженности поля к нулю материал характеризуется *начальной магнитной проницаемостью  $\mu_n$* .

Область 2. Эта область характеризуется тем, что в области сильных полей смещение доменных границ носит необратимый характер. Процесс намагничивания идет более интенсивно, чем на начальном участке; кривая намагничивания имеет наибольшую крутизну (участок сильного роста  $B$ ). Этот участок кривой намагничивания характеризуется и ростом магнитной проницаемости вплоть до ее максимального значения  $\mu_{\max}$ . При этом на кривой намагничивания появляются маленькие ступеньки. Процесс ступенчатого намагничивания ферромагнитного материала сопровождается излучением слабого электромагнитного поля и получил название эффекта Баркгаузена.

Область 3. По мере дальнейшего увеличения напряженного поля возрастает роль второго механизма намагничивания – *механизма вращения*, при котором магнитные моменты доменов из направления легкого намагничивания, образующего небольшой угол с полем, постепенно поворачиваются в направлении поля. Материал переходит в состояние технического насыщения ( $B \rightarrow B_s$ ). Поскольку на этом участке при увеличении напряженности поля индукция меняется слабо, то магнитная проницаемость уменьшается.

Область 4. Эта область *технического насыщения*. Магнитные моменты всех доменов в этой области ориентируются вдоль направления внешнего магнитного поля. Незначительное возрастание индукции на участке насыщения обусловлено увеличением намагниченности самого домена.

Явление незначительного увеличения магнитной индукции с ростом напряженности поля получило название *парапроцесса*. Значение индукции, соответствующее ее максимальному значению

в области технического насыщения, называется индукцией насыщения  $B_s$ . Основные стадии технического намагничивания ферромагнетика схематически изображены на рис. 6.8.

Зависимость магнитной индукции предварительно размагниченного ферромагнитного материала от напряженности поля называют *начальной кривой намагничивания*.

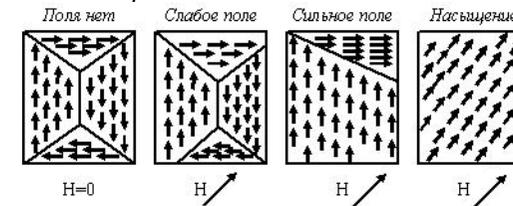


Рис. 6.8. Схема ориентации спинов и изменения доменных границ при намагничивании ферромагнетика

**Магнитный гистерезис.** Если ферромагнетик намагничивать до насыщения, а затем уменьшать напряженность внешнего поля до нуля, то индукция не падает до нуля, а будет равна некоторому значению, называемому остаточной индукцией  $B_r$  или остаточным магнетизмом (рис. 6.9). Явление отставания  $B$  от  $H$  называют *магнитным гистерезисом*. Для того, чтобы полностью размагнитить материал, т.е. добиться состояния, при котором  $B = 0$ , необходимо приложить некоторое магнитное поле, направленное противоположно первоначальному. Напряженность размагничивающего поля  $H_c$ , при котором индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения, обращается в нуль, называют *коэрцитивной силой  $H_c$* .

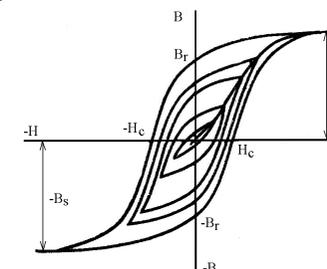


Рис. 6.9. Петли гистерезиса при различных значениях амплитуды переменного магнитного поля и основная кривая намагничивания ферромагнетика

Увеличение напряженности поля до значений больших  $-H_c$ , вызывают перемагничивание ферромагнетика до насыщения ( $-B_s$ ). При намагничивании ферромагнитного материала изменяющимся по направлению магнитным полем зависимость  $B = f(H)$  имеет форму замкнутой кривой, которая называется *петлей гистерезиса*. При различных амплитудных значениях напряженности внешнего поля  $H$  можно получить семейство петель гистерезиса. Петля гистерезиса, полученная при индукции насыщения, называется *предельной*. Петля гистерезиса называется частной, если она получена при измерениях в слабых циклических магнитных полях, когда максимальное значение  $B$  не достигает предельного значения  $B_s$ . Совокупность вершин петель гистерезиса образует *основную кривую намагничивания* ферромагнетика.

Причинами гистерезиса в основном являются необратимые процессы смещения доменных границ и вращения векторов намагниченности. Коэрцитивная сила определяется тем наибольшим энергетическим барьером, который надо преодолеть в процессе размагничивания образца.

Для материалов с малым значением  $H_c$  характерны однородность структуры, незначительная анизотропия и магнитострикция, отсутствие механических напряжений, немагнитных включений, дефектов и т.д. Намагничивание слабыми переменными магнитными полями осуществляется в основном процессами смещения доменных границ. При этом границы совершают малые колебания около положения равновесия в своих энергетических минимумах. Для создания материалов с большими значениями  $H_c$  особое значение имеет образование однородных структур, для которых намагничивание в основном определяется процессами вращения, что требует очень большим намагничивающих и размагничивающих сил.

По форме кривых гистерезиса и величине  $H_c$  различают три группы магнитных материалов: магнитомягкие, магнитотвердые и материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (рис. 6.10).

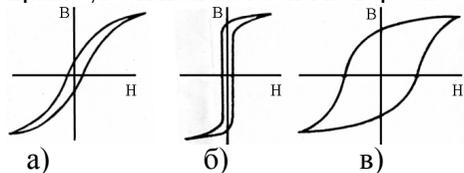


Рис. 6.10. Предельные петли гистерезиса: а - магнитомягких материалов; б - материалов с ППГ; в- магнитотвердых материалов

*Магнитомягкие материалы* – это материалы, обладающие коэрцитивной силой  $H_c = 0,4 - 4000$  А/м, и характеризующиеся узкой петлей гистерезиса (рис. 6.10 а). Они способны намагничиваться до насыщения ( $B_s = 0,5 - 1,5$  Тл) в слабых магнитных полях. Различают низкочастотные (для частот до 1 кГц) магнитомягкие материалы и высокочастотные, для работы на частотах выше 1 кГц. Магнитомягкие материалы используют в качестве сердечников катушек индуктивности, дросселей, магнитопроводов трансформаторов, сердечников электромагнитов, магнитных систем электроизмерительных приборов и т.п.

*Магнитотвердые материалы* (рис. 6.10 в) обладают большой коэрцитивной силой ( $H_c > 4$  аА/м) и широкой петлей гистерезиса. Они перемагничиваются лишь в очень сильных магнитных полях; современные магнитотвердые материалы имеют коэрцитивную силу  $H_c \geq 500$  кА/м. Это обуславливает использование их для постоянных магнитов и магнитной записи информации.

Магнитные материалы с *прямоугольной петлей* гистерезиса (ППГ) имеют форму петли гистерезиса близкую к прямоугольной (рис. 6.10 б). Параметром материалов с ППГ является коэффициент прямоугольности  $K_n$ , определяемый из соотношения  $K_n = B_r/B_s$ ; величина  $K_n$  магнитных материалов, применяемых в импульсных устройствах, составляет  $K_n \approx 0,9$ .

*Магнитная проницаемость.* Магнитные материалы, используются в различных устройствах РЭС, могут эксплуатироваться при воздействии как статических, так и динамических (переменных, импульсных) магнитных полей. Поэтому при выполнении расчетов в различных устройствах с магнитными сердечниками пользуются различными понятиями магнитной проницаемости, основанными на определении *статической магнитной проницаемости* (6.5) и общей зависимости  $\mu(H)$ , показанной на рис.6.7. Относительную магнитную проницаемость определяют по основной кривой намагничивания, например, для точки А (рис. 6.11)

$$\mu = \frac{B_A}{\mu_0 H_A} = \frac{1}{\mu_0} \frac{m_B}{m_H} \operatorname{tg} \alpha, \quad (6.13)$$

где  $\alpha$  – угол наклона секущей ОА к оси абсцисс;  $m_B$  и  $m_H$  – масштабы по осям соответственно  $B$  и  $H$ . Наиболее часто используют понятия начальной  $\mu_H$ , максимальной  $\mu_{\max}$ , дифференциальной

$\mu_{\text{диф}}$ , обратимой (реверсивной)  $\mu_p$  и импульсной  $\mu_n$  магнитной проницаемости.

Начальная и максимальная магнитная проницаемости представляют собой частные случаи статической магнитной проницаемости

$$\mu = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{\mu_0 H} = \frac{1}{\mu_0} \frac{m_B}{m_H} \operatorname{tg} \alpha_H, \quad (6.14)$$

$$\mu_{\text{max}} = \frac{B_{\text{max}}}{\mu_0 H_{\text{max}}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{m_B}{m_H} \operatorname{tg} \alpha_m, \quad (6.15)$$

где  $\alpha_H$  – угол наклона касательной на начальном участке кривой  $B = f(H)$ ;  $\alpha_m$  – угол наклона прямой, проведенной из начала координат в точку перегиба кривой намагничивания (рис. 6.11).

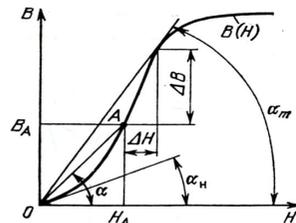


Рис. 6.11. К объяснению различных понятий магнитной проницаемости

Параметр  $\mu_n$  является справочным, так как используется в расчетах многих устройств с магнитными сердечниками. Экспериментально начальную магнитную проницаемость определяют в слабых полях с напряженностью около 0,1 А/м.

*Дифференциальную* магнитную проницаемость  $\mu_{\text{диф}}$  определяют как производную от магнитной индукции по напряженности поля любой точки кривой намагничивания  $B = f(H)$ , т.е. она представляет собой угол наклона между осью абсцисс и касательной к кривой намагничивания в этой точке

$$\mu_{\text{диф}} = \left( \frac{1}{\mu_0} \right) \frac{dB}{dH}. \quad (6.16)$$

*Обратимая* (реверсивная) магнитная проницаемость представляет собой отношение приращения переменной составляю-

щей индукции  $\Delta B$  к приращению переменной составляющей напряженности поля  $\Delta H$  при фиксированном подмагничивающем поле  $H$ -

$$\mu_p = \left( \frac{1}{\mu_0} \right) \frac{\Delta B}{\Delta H} \Big|_H. \quad (6.17)$$

Импульсная магнитная проницаемость

$$\mu_n = \left( \frac{1}{\mu_0} \right) \frac{\Delta B_n}{\Delta H_n}, \quad (6.18)$$

где  $\Delta B_n$  – максимальное изменение магнитной индукции при намагничивании импульсным полем;  $\Delta H_n$  изменение напряженности импульсного магнитного поля.

Значение  $\mu_n$  используется при расчетах импульсных трансформаторов, в области которых действуют однополярные импульсы.

**Влияние температуры на магнитные свойства ферромагнетиков.** При нагревании ферромагнетика ослабляется роль обменного взаимодействия, что приводит к постепенной тепловой дезориентации спиновых магнитных моментов и уменьшению спонтанной намагниченности  $J_m$ . Выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры, т.е. спонтанная намагниченность исчезает и ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Температуру такого фазового перехода называют *магнитной точкой Кюри*. Вблизи точки Кюри наблюдаются и характерные изменения немагнитных свойств ферромагнетиков (удельного электрического сопротивления, температурного коэффициента линейного расширения, удельной теплоемкости и др.). На рис. 6.12 показано изменение магнитной проницаемости от температуры, измеренной в сильных и слабых магнитных полях. В слабых магнитных полях, соответствующих начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$ , на кривой  $\mu(T)$  наблюдается максимум при температуре несколько ниже точки Кюри.

В области насыщения магнитная проницаемость уменьшается с ростом температуры и качественно повторяет изменение намагниченности насыщения от температуры. Возрастание  $\mu_n$  от температуры обусловлено ослаблением сил, препятствующих смещению доменных границ и повороту магнитных доменов. При

температуре Кюри магнитная проницаемость ферромагнетика становится примерно равной единице.

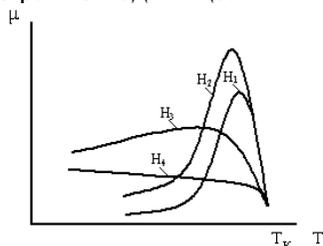


Рис. 6.12. Температурная зависимость магнитной проницаемости при различных значениях  $H$ :  $H_4 > H_3 > H_2 > H_1$  ( $H_4$  – область технического насыщения;  $H_1$  – соответствует  $\mu_n$ )

Изменение магнитной проницаемости при изменении температуры характеризуется температурным коэффициентом магнитной проницаемости  $\alpha_\mu$ , который определяется по формуле

$$\alpha_\mu = \frac{\mu_{T_2} - \mu_{T_1}}{\mu_{T_1}(T_2 - T_1)}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}, \quad (6.19)$$

где  $(T_2 - T_1)$  – заданный диапазон температур;  $(\mu_{T_2} - \mu_{T_1})$  – изменение магнитной проницаемости при заданном температурном диапазоне.

При этом в формулу можно подставлять различные значения  $\mu$  (начальную, максимальную, обратимую и т.п.). По аналогичной формуле могут быть определены температурные коэффициенты: коэрцитивной силы  $H_c$ , намагниченности  $J_m$ , остаточной магнитной индукции  $B_r$ .

**Магнитострикция** – это явление изменения формы и размера ферромагнитного материала при изменении его магнитного состояния. Различают спонтанную и линейную магнитострикцию.

*Спонтанная магнитострикция* возникает при переходе материала из парамагнитного состояния в ферромагнитное, в процессе охлаждения до температуры ниже точки Кюри при отсутствии внешнего поля. *Линейная магнитострикция* связана с искажением кристаллической решетки под действием намагничивающего поля при температуре ниже точки Кюри. При этом мало меняется объем намагничиваемого образца, но сильно меняются его размеры.

Линейную магнитострикцию оценивают *коэффициентом магнитострикции*

$$\lambda = \Delta l / l, \quad (6.20)$$

где  $\Delta l$  – абсолютное изменение размера образца;  $l$  – исходный размер образца.

При этом коэффициент магнитострикции может быть как положительным, так и отрицательным, т.е. размеры в направлении поля при намагничивании могут увеличиваться или уменьшаться. На рис. 6.13 представлена зависимость коэффициента линейной магнитострикции от напряженности магнитного поля для поликристаллических образцов электронных ферромагнетиков. Изменение размеров образцов ферромагнетиков при намагничивании внешним полем сопровождается появлением в них напряжений и деформаций, препятствующих смещению доменных границ. Поэтому магнитострикция, как и кристаллографическая анизотропия, затрудняет процесс намагничивания в слабых полях. Таким образом, высокой магнитной проницаемостью обладают те магнитные материалы, у которых наблюдаются малые значения магнитострикции и анизотропии. Из рис. 6.13 видно, что никель и железо при напряженности поля, меньше 10 кА/м, имеют разный знак коэффициента магнитострикции. Различное значение магнитострикции по знаку используется при получении сплавов Fe-Ni (пермаллоев) с большой начальной магнитной проницаемостью, в которых коэффициент магнитострикции в слабых магнитных полях близок к нулю.

Магнитострикционный эффект может быть *прямым и обратным*. Прямой магнитострикционный эффект заключается в том, что при действии возбуждающего магнитного поля в образце возникает механическая деформация.

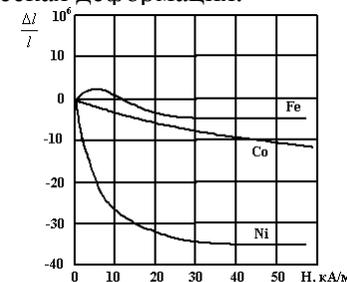


Рис. 6.13. Зависимость коэффициента магнитострикции поликристаллов Fe, Co и Ni

При обратном магнитострикционном эффекте механическая деформация ферромагнетика приводит к возникновению магнитного поля, которое может возбуждать в проводниках ЭДС самоиндукции.

#### 6.4. Поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях

**Потери энергии.** При перемагничивании магнитных материалов переменным полем петля гистерезиса, характеризующая затраты энергии на перемагничивание в течение одного цикла перемагничивания, расширяется (увеличивает свою площадь) за счет потерь на гистерезис, вихревые токи и магнитное последствие. Такую петлю гистерезиса называют *динамической*, а сумму составляющих потерь – *полными потерями*. Потери энергии, обусловленные перемагничиванием переменным полем, вызывают нагрев материала. Вкладом потерь на последствие в нагрев ферромагнетика обычно можно пренебречь.

*Потери энергии на гистерезис*  $\mathcal{E}_r$  за один цикл перемагничивания, отнесенной к единице объема материала, определяются на площади статической предельной (или частной) петли гистерезиса

$$\mathcal{E}_r = \oint HdB, \text{ Дж/м}^3. \quad (6.21)$$

Выражение, связывающее удельную мощность потерь на гистерезисе  $P_r$  и потери энергии на гистерезис, имеет следующий вид

$$P_r = f \mathcal{E}_r/d, \text{ Вт/кг}, \quad (6.22)$$

где  $f$  – частота перемагничивания, Гц;  $d$  – плотность материала  $\text{кг/м}^3$ .

Для практических целей при вычислении удельных потерь на гистерезис пользуются эмпирической формулой:

$$P_r = \eta f Bm^n, \quad (6.23)$$

где  $\eta$  – коэффициент, зависящий от свойств материала ( $\eta \approx 1$ );  $Bm$  – максимальная индукция, достигаемая в данном цикле Тл;  $n$  – показатель степени, принимающий значения от 1,6 до 2 в зависимости от  $Bm$ .

Потери энергии на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. При этом эти потери за один пе-

риод изменения внешнего поля остаются постоянными в достаточно широком диапазоне частот.

*Потери энергии на вихревые токи* обусловлены образованием вихревых токов в проводящей среде за счет ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока. Поэтому потери на вихревые токи возрастают пропорционально частоте.

Вихревые токи всегда возникают в плоскости, расположенной перпендикулярно магнитному потоку. Под действием переменного магнитного потока в любом контуре, ориентированном вдоль оси магнитного сердечника, возникает ЭДС самоиндукции, пропорциональная частоте и индукции возбуждающегося поля  $E \sim f Bm$ . По закону Джоуля-Ленца активная мощность, выделяющаяся в материале в виде тепла при возбуждении в нем вихревых токов, определяется выражением

$$P_b = \gamma E^2 \sim \gamma f^2 B^2 m, \quad (6.24)$$

где  $\gamma$  – удельная проводимость ферромагнетика.

При расчете удельных потерь на вихревые токи используют эмпирическую формулу

$$P_b = \xi f^2 B^2 m, \text{ Вт/кг}, \quad (6.25)$$

где  $\xi$  – коэффициент, пропорциональный удельной проводимости материала и зависящий от геометрической формы и размеров поперечного сечения магнитного сердечника.

Так как значение  $P_b$  квадратично зависит от частоты переменного магнитного поля, то для снижения потерь на вихревые токи необходимо использовать магнитный материал с высоким удельным сопротивлением (ферриты) или собирать магнитный сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга. Для листового образца удельные потери на вихревые токи находят из выражения

$$P_b = 164 \cdot h^2 \cdot f^2 B^2 m/\rho, \text{ Вт/м}^2, \quad (6.26)$$

где  $h$  – толщина листа, м;  $d$  – плотность материала,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом м.

*Потери на магнитное последствие* обусловлены отставанием магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля. Спад намагниченности ферромагнетиков после отключения внешнего поля происходит не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. Время установления стабильно-

го магнитного состояния возрастает с температурой. Одной из причин магнитного последствия является тепловая энергия, которая помогает слабо закрепленным доменным границам преодолевать энергетические барьеры, мешающие их свободному смещению. Явление отставания магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля, называют *магнитной вязкостью*.

#### Комплексная магнитная проницаемость и угол потерь.

В слабых магнитных полях и на высоких частотах динамическая петля гистерезиса вследствие отставания индукции от напряженности поля имеет форму эллипса. Отставание по фазе индукции от напряженности объясняется действием вихревых токов, препятствующих согласно закону Ленца, изменению индукции, гистерезисом и магнитной вязкостью. Угол отставания  $\delta_\mu$  называют *углом потерь*. Магнитную индукцию можно разложить на две составляющие:  $B_{m1} = B_m \cos \delta_\mu$  и  $B_{m2} = B_m \sin \delta_\mu$ . Первая составляющая  $B_{m1}$  совпадает по фазе с напряженностью поля и связана с обратимыми процессами превращения энергии при перемагничивании, а вторая ( $B_{m2}$ ) - отстает от  $H$  на угол  $\pi/2$  и обусловлена необратимыми процессами. Потери на перемагничивание обусловлены лишь составляющей  $B_{m2}$ .

Для характеристики магнитных свойств материалов, используемых в целях переменного тока, существуют следующие виды магнитной проницаемости: *упругая*  $\mu'$ , *проницаемость потерь*  $\mu''$ , определяющая величину необратимых потерь в общем случае на гистерезис, вихревые токи, магнитную вязкость и резонансное поглощение, и *комплексная*  $\dot{\mu}$ .

*Упругая магнитная проницаемость* определяется отношением

$$\mu' = B_{m1} / (\mu_0 H_{\max}) . \quad (6.27)$$

Введенная ранее относительная проницаемость  $\mu$  совпадает с  $\mu'$ .

*Проницаемость потерь* равна

$$\mu'' = B_{m2} / (\mu_0 H_{\max}) . \quad (6.28)$$

Наиболее полно описывает процессы намагничивания в переменных полях *комплексная проницаемость*  $\dot{\mu}$

$$\dot{\mu} = \mu' - j\mu'' . \quad (6.29)$$

Для характеристики потерь в магнитных материалах в переменных полях вводят параметр  $\operatorname{tg} \delta_\mu$  – *тангенс угла магнитных потерь*, который равен отношению

$$\operatorname{tg} \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} . \quad (6.30)$$

Он определяет отношение активной мощности электромагнитного поля  $P_a$ , выделяемой в виде тепла, к полной мощности возбуждающего магнитного поля  $P$  ( $\operatorname{tg} \delta = P_a/P$ ).

Практически тангенс угла магнитных потерь определяют по измеренным параметрам катушки индуктивности с магнитным сердечником по формуле

$$\operatorname{tg} \delta_\mu = r / \omega L , \quad (6.31)$$

где  $r$  – активное сопротивление потерь;  $\omega$  – угловая частота,  $L$  – индуктивность катушки с магнитным сердечником.

Обратную величину  $\operatorname{tg} \delta_\mu$  называют *добротностью* сердечника ( $Q = 1/\operatorname{tg} \delta_\mu$ ).

В диапазоне СВЧ при одновременном воздействии на материал взаимно перпендикулярных постоянного и переменного магнитных полей в ферромагнетиках обнаруживается интенсивное поглощение электромагнитной энергии – *ферромагнитный резонанс*. Ферромагнитный резонанс (максимум  $\operatorname{tg} \delta_\mu$ ) связан с явлением резонанса при совпадении частоты переменного поля с частотой прецессионного вращения электронных орбит вокруг вектора напряженности постоянного магнитного поля.

**Поверхностный эффект.** Вихревые токи, индуцируемые в ферромагнетике, согласно закону Ленца стремятся воспрепятствовать тем изменениям, которые их вызывают. Поэтому собственное магнитное поле вихревых токов всегда стремится ослабить изменение основного магнитного потока, что проявляется в уменьшении индукции и эффективной магнитной проницаемости. Размагничивающее действие вихревых токов наиболее резко выражено в центральной части магнитного сердечника. Поэтому переменный магнитный поток неравномерно распределяется по сечению магнитного сердечника; магнитная индукция имеет наименьшее значение в центральной части и наибольшее на поверхности. Вытеснение магнитного поля на поверхность, называемое

поверхностным эффектом, проявляется тем сильнее, чем больше частота его изменения. Изменение магнитной индукции по сечению сердечника вдоль нормали к его поверхности характеризуется выражением

$$\tilde{B}m = Bm_0 \exp(-x/\Delta), \quad (6.32)$$

где  $\tilde{B}m_0$  - магнитная индукция на поверхности сердечника;  $\Delta$  - глубина проникновения электромагнитного поля в ферромагнетик.

Значение  $\Delta$  рассчитывается по формуле

$$\Delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu}}, \quad (6.33)$$

где  $\rho$  - удельное электрическое сопротивление.

Например, для электротехнической стали, имеющей  $\mu = 1000$  и  $\rho = 10^{-7}$  мм,  $\Delta$  на частоте  $10^6$  Гц составляет - лишь 0,005 мм.

Поверхностный эффект используется при создании электромагнитных экранов, служащих для защиты электронных схем от внешних наводок. Для эффективной защиты толщина стенки экрана должна превышать глубину проникновения  $\Delta$  электромагнитного излучения в материал экрана. На радиочастотах практически непроницаемыми являются экраны из материалов с низким удельным сопротивлением (медь, алюминий, латунь). Но на низких частотах экраны из этих материалов неэффективны, поскольку необходимы очень толстые стенки (например, на частоте 50 Гц у меди  $\Delta \approx 10$  мм). В этих случаях используют экраны из магнитных материалов с высоким значением магнитной проницаемости.

По магнитным параметрам и применению магнитные материалы подразделяют на следующие группы:

магнитомягкие низкочастотные материалы, характерным признаком которых является высокая магнитная проницаемость и малые потери на перемагничивание; удельное электрическое сопротивление этих материалов составляет  $10^{-6} \div 10^{-7}$  Ом м;

магнитомягкие высокочастотные материалы, имеющие высокую магнитную проницаемость, малую коэрцитивную силу

(малые потери на перемагничивание); удельное электрическое сопротивление их велико и составляет  $10 - 10^8$  Ом м;

магнитотвердые материалы, характеризующиеся большой коэрцитивной силой (до 500 кА/м);

магнитные материалы специального назначения, к которым относятся: материалы с прямоугольной петлей гистерезиса, магнитострикционные материалы, материалы для устройств СВЧ диапазона, магнитные пленки с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД) и др.

## 6.5. Ферриты

Ферромагнитные материалы (электрическая сталь, пермаллой) не пригодны для работы на частотах выше  $10^3 - 10^4$  Гц вследствие их низкого удельного электрического сопротивления и высоких потерь на перемагничивание. Поэтому для работы в радиочастотном диапазоне применяются в основном два класса материалов - ферриты и магнитодиэлектрики.

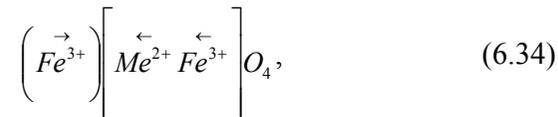
**Химический состав и строение ферритов.** Ферриты - это оксидные магнитные материалы, относящиеся к ферромагнетикам, основной особенностью которых является высокое удельное электрическое сопротивление, достигающее  $10^8$  Ом м, и широкий диапазон значений начальной магнитной проницаемости от 10 до 20000.

По составу ферриты представляют химические соединения окисла железа  $Fe_2O_3$  с окислами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным и электрическим свойствам.

Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой минерала *шпинели*. Химический состав ферритов-шпинелей отвечает формуле  $MeFe_2O_4$  ( $MeOFe_2O_3$ ), где  $Me$  - катион двухвалентного металла. Элементарная ячейка шпинели представляет собой куб с ребром  $a = 8,5 \text{ \AA}$ , в состав которого входит восемь структурных единиц типа  $MeFe_2O_4$ , т.е. 32 иона кислорода, 16 ионов трехвалентного железа и 8 ионов двухвалентного металла (рис. 6.14).

Ферриты-шпинели, обладающие высокими магнитными свойствами, имеют структуру, в которой катионы  $Me^{2+}$  находятся в позициях типа В, а катионы трехвалентного железа распреде-

ляются между позициями типа А и В. Такая структура получила название обращенной шпинели. Формулу обращенной шпинели с учетом распределения катионов можно записать в виде



где стрелки условно указывают направления магнитных моментов катионов в соответствующих подрешетках.

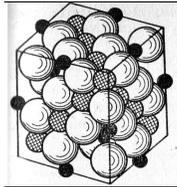


Рис. 6.14. Элементарная ячейка шпинели: белые шарики – ионы кислорода; черные – катионы в тетраэдрических положениях; заштрихованные – катионы в октаэдрических положениях

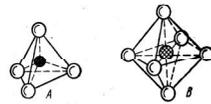


Рис. 6.15. Схематическое изображение кислородных междуузлий: тетраэдрических типа А; октаэдрических типа В (в центре – металлический катион)

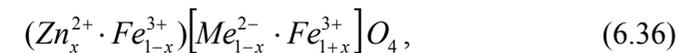
Высокие магнитные свойства феррошпинели проявляются, если в качестве Me используются металлы Ni, Mn. Худшие магнитные свойства проявляются у ферритов, у которых ионами Me служат Co, Cu, Mg. Феррит считается немагнитным, если в качестве ионов Me служат Zn и Cd. К феррошпинелям относятся и феррит одновалентного лития.

В ферритах магнитоактивные катионы находятся достаточно далеко друг от друга, поскольку они разделены анионами кислорода, не обладающими магнитным моментом. Поэтому прямое обменное взаимодействие между катионами оказывается очень слабым или отсутствует вообще. Согласно теории ферримагнетизма, предложенной Л.Неелем и развитой советскими и зарубежными учеными, в ферритах решающую роль в обеспечении магнитных свойств играет *косвенное обменное взаимодействие*, осуществляемое при участии кислородных ионов. Главным является взаимодействие по типу А-О-В, т.е. обменное взаимодействие между катионами, занимающими различные междуузлия. Катионы, находящиеся в междуузлиях одного типа, образуют свою

собственную подрешетку, в которой все ионы имеют одинаковые направления магнитного момента. Поэтому спонтанная намагниченность феррита-шпинели равна разности намагниченности двух подрешеток:

$$J_{MS} = J_{MA} - J_{MB}. \quad (6.35)$$

Из выражения следует, что магнетизм ферритов проявляется как не скомпенсированный антиферромагнетизм. Ферриты, обладающие наиболее ценными магнитными свойствами и нашедшие широкое применение, представляют собой твердые растворы замещения, образованные двумя ферритами, один из которых ( $Ni \cdot Fe_2 \cdot O_4$  или  $Mn \cdot Fe_2 \cdot O_4$ ) является ферримагнетиком, а другой ( $Zn \cdot Fe_2 \cdot O_4$ ) – немагнитен. В таких ферритах катионы цинка в структуре шпинели всегда занимают тетраэдрические кислородные междуузлия, а катионы трехвалентного железа находятся как тетра-, так и в октаэдрических промежутках. Состав твердого раствора с учетом распределения катионов по кислородным междуузлиям можно изобразить в виде формулы:



где  $x$  – концентрация цинка.

Из формулы видно, что вхождение цинка в кристаллическую решетку сопровождается вытеснением железа из тетраэдрической (А) подрешетки в октаэдрическую (В). Соответственно уменьшается намагниченность тетраэдрической (А) подрешетки и снижается степень компенсации магнитных моментов катионов, находящихся в различных подрешетках (А и В). В результате возрастает общая намагниченность материала. Следовательно, введение немагнитного компонента (Zn) в феррит приводит к увеличению намагниченности насыщения ( $B_s$ ), но при этом снижается температура перехода его из ферримагнитного состояния в парамагнитное (точка Кюри).

Ослабление обменного взаимодействия между катионами при введении немагнитного компонента приводит также к уменьшению магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции, что облегчает перемагничивание феррита в слабых магнитных полях, то есть возрастает начальная магнитная проницаемость.

Максимальному значению  $\mu_n$  отвечают ферриты с определенной концентрацией цинка. Например, для никель-цинкового феррита максимальному значению отвечает состав 50 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{NiO}$ , 35%  $\text{ZnO}$ , что соответствует твердому раствору  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с  $x \approx 0,7$ .

На значения величин начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы влияет не только состав ферритов, но и наличие дефектов в структуре (участки с дефектом кристаллической решетки, поры, включение побочных фаз и др.), которые мешают свободному перемещению доменных границ при воздействии слабых магнитных полей. Большое влияние на  $\mu_n$  оказывает размер кристаллических зерен. Например, марганец-цинковые ферриты с крупнозернистой структурой (с размером кристаллитов около 40 мкм) могут иметь  $\mu_n$  около 20000.

Ферриты получают в виде поликристаллической керамики и монокристаллов. В отличие от радиокерамики поликристаллические ферриты совершенно не содержат стеклообразной фазы.

Монокристаллические ферриты обладают рядом свойств (малая ширина кривой магнитного резонанса, высокая оптическая прозрачность, высокое удельное электрическое сопротивление, большая механическая износостойкость и другие), позволяющих применять их в приборах сверхвысоких частот и магнитной записи, в вычислительной технике и оптических приборах.

**Магнитные свойства.** В качестве магнитомягких материалов для радиочастот широко применяемой поликристаллические марганец-цинковые (система  $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ) и никель-цинковые (система  $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ) ферриты. Ферриты обычно применяются в слабых и средних полях, так как они имеют относительно низкую индукцию насыщения ( $B_s = 0,15-0,7$  Тл). Для ферритов, используемых в переменных полях, кроме начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$  важной характеристикой является тангенс угла магнитных потерь  $\text{tg}\delta_m$ . Так как ферриты имеют высокое удельное электрическое сопротивление, то составляющая потерь на вихревые токи очень мала и ею можно пренебречь. В слабых магнитных полях незначительными оказываются и потери на гистерезис. Поэтому  $\text{tg}\delta_m$  в ферритах на высоких частотах в основном определяется магнитными потерями, обусловленными релаксационными и резонансными явлениями. При повышении частоты  $\text{tg}\delta_m$  возрастает, а начальная магнитная проницаемость

уменьшается. Уменьшение  $\mu_n$  и возрастание  $\text{tg}\delta_m$  вне области резонанса может быть связано с инерционностью смещения доменных границ и размагничивающим действием вихревых токов. Для оценки допустимого частотного диапазона, в котором может использоваться данный феррит, вводят понятие *критической частоты*  $f_{кр}$ . Обычно под  $f_{кр}$  понимают такую частоту магнитного поля, при которой  $\text{tg}\delta_m$  достигает 0,1. Существует определенная связь между величиной  $\mu_n$  и критической частотой: чем выше  $\mu_n$ , тем ниже  $f_{кр}$  (рис. 6.16). При этом ферриты с большим значением начальной магнитной проницаемости обладают более высоким значением  $\text{tg}\delta_m$ , критическая частота их ниже.

В области частот до 1 МГц при одинаковом значении  $\mu_n$  марганец-цинковые ферриты имеют меньшее значение  $\text{tg}\delta_m$  по сравнению с никель-цинковыми. Это объясняется очень малыми потерями на гистерезис у них в слабых магнитных полях. Кроме того высоко проницаемые марганец-цинковые ферриты обладают повышенной индукцией насыщения и более высокой температурой Кюри ( $T_k$ ). Но марганец-цинковые ферриты вследствие более низкого удельного электрического сопротивления (у Mn-Zn ферритов  $\rho = 0,5 - 10$  Ом·м, у Ni-Zn ферритов -  $10^4 - 10^5$  Ом·м) применяются на частотах до единиц мегагерц, а никель-цинковые применяются как низкочастотные, так и высокочастотные (до сотен мегагерц). Кроме того марганец-цинковые ферриты характеризуются меньшей стабильностью магнитных свойств во времени.

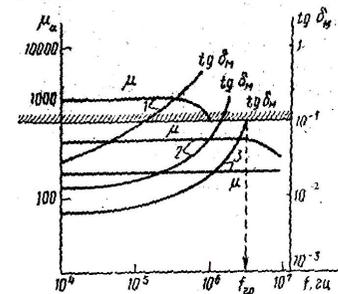


Рис. 6.16. Зависимость  $\mu_n$  и  $\text{tg}\delta_m$  от частоты ферритов: 1 – 1000НН; 2 – 600НН; 3 – 200НН (стрелкой показано значение  $\text{tg}\delta_m = 0,1$  для одного феррита)

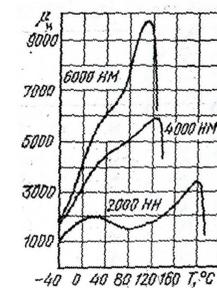


Рис. 6.17. Зависимость  $\mu_n$  от температуры для марганец-цинковых и никель-цинковых ферритов

Зависимость начальной магнитной проницаемости ферритов двух составов от температуры приведена на рис. 6.17.

Из рисунка видно, что  $\mu_n$  повышается с ростом температуры до точки Кюри, а затем резко падает. При этом, чем выше  $\mu_n$ , тем ниже точка Кюри для ферритов одной и той же системы окислов.

По электрическим свойствам ферриты относятся к классу полупроводников или даже диэлектриков.

Для ферритов характерна большая величина относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , которая зависит от состава и частоты. Наибольшее значение  $\epsilon$  присуще марганец-цинковым ферритам, у которых она достигает сотни и тысяч единиц.

Для характеристики магнитомягких ферритов различного назначения кроме основных параметров: начальной магнитной проницаемости, тангенса угла магнитных потерь, индукции насыщения, коэрцитивной силы, критической частоты и точки Кюри ( $\mu_n$ ,  $\text{tg}\delta_m$ ,  $V_s$ ,  $H_c$ ,  $f_{кр}$ ,  $T_k$ ), вводят ряд дополнительных параметров: относительный тангенс угла магнитных потерь  $\text{tg}\delta_m/\mu_n$ , относительный температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости  $\alpha_{\mu_n}/\mu_n$ , относительный коэффициент дезакомодации (спада) начальной магнитной проницаемости  $D/\mu_n$  (где  $D$  изменение  $\mu_n$  во времени) и другие.

Для маркировки магнитомягких ферритов введены следующие обозначения: цифры перед буквами обозначают номинальное значение начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$ , после цифры буква Н указывает низкочастотный диапазон применения, а буква В - высокочастотный; следующие за ними буквы М или Н отражают тип феррита (марганец-цинковый или никель-цинковый соответственно); если есть буквы Н или С, то они обозначают, что ферриты предназначены для работы в импульсном режиме (И) или сильных полях (С); цифры после букв - номер разработки.

**Магнитотвердые ферриты.** Наиболее известными магнитотвердыми ферритами являются бариевые ( $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), стронциевые ( $\text{SrO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и кобальтовые ( $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ферриты.

*Бариевые ферриты* выпускаются двух видов: изотропные (БИ) и анизотропные (БА). При изготовлении анизотропных ферритов прессование ведется в ориентированном магнитном поле. Бариевые ферриты характеризуются высокой стабильностью в отношении воздействия внешних магнитных полей и не боятся тряски и ударов. Удельное электрическое сопротивление барие-

вых ферритов составляет  $10^4 - 10^7$  Ом/м, т. е. в  $10^6$  выше литых металлических магнитотвердых сплавов, поэтому их можно использовать и на высоких частотах. По стоимости они почти в 10 раз дешевле магнитов из ЮНДК24. Недостатком их является низкая механическая прочность, большая хрупкость и сильная зависимость магнитных свойств от температуры; они обнаруживают необратимое изменение магнитных свойств при охлаждении ниже  $-60$  °С.

*Стронциевые ферриты* по физическим и магнитным свойствам подобны бариевым ферритам, но они характеризуются лучшей технологичностью в изготовлении.

*Кобальтовые ферриты* отличаются от бариевых более высокой температурной стабильностью, но стоимость их выше.

**Ферриты для устройств СВЧ.** Диапазон СВЧ соответствует частотам от сотен мегагерц до десятков гигагерц, т. е. длинам волн от метров до миллиметров. Для передачи электромагнитной энергии такой частоты применяют волноводы – полосковые линии передачи, полые металлические трубы различной конфигурации, коаксиальные линии передачи. Если поместить ферритовый элемент определенной конфигурации в электродинамическую систему, то в результате взаимодействия феррита с проходящей электромагнитной волной можно изменять структуру электромагнитного поля, скорость распространения волн и величину затухания, зависящие от магнитных и электрических свойств СВЧ-феррита. Так как магнитными параметрами феррита можно управлять внешним магнитным полем, то они являются основой создания различных приборов СВЧ-техники. Практическое применение ферритов СВЧ основано на: магнитооптическом эффекте Фарадея; эффекте ферромагнитного резонанса; изменении внешним магнитным полем значения магнитной проницаемости феррита.

*Магнитооптический эффект Фарадея* заключается в повороте плоскости поляризации высокочастотных колебаний в феррите, намагниченном внешним магнитным полем.

*Ферромагнитный резонанс* наблюдается при совпадении частоты внешнего возбуждающего поля с собственной частотой прецессии спинов электронов, которую можно изменять с помощью постоянного подмагничивающего (управляющего) поля  $H$  перпендикулярного возбуждающему полю. При резонансе резко

возрастает поглощение энергии электромагнитной волны, распространяющейся в волноводе в обратном направлении, а для волны прямого направления поглощение оказывается значительно меньшим. Чем уже линии ферромагнитного резонанса  $H$ , тем сильнее поглощение электромагнитной энергии, что положительно сказывается на характеристиках ряда устройств СВЧ (антенные переключатели и циркуляторы, которые служат для распределения энергии между отдельными волноводами; фазовращатели, модуляторы, фильтры).

К ферритам, применяемым в технике СВЧ, предъявляются ряд специфических требований, основными из которых являются: высокая чувствительность материала к управляющему полю (возможность управлять слабым внешним полем);

высокое объемное удельное электрическое сопротивление ( $10^6 - 10^8$  Ом м) и малая величина тангенса угла диэлектрических потерь ( $10^{-3} - 10^{-4}$ ), а также магнитных потерь вне области ферромагнитного резонанса;

узкая кривая ферромагнитного резонанса по значению напряженности управляющего поля (до 1 кА/м);

температурная стабильность свойств и возможно более высокое значение точки Кюри.

В технике СВЧ применяются три группы материалов: феррошпинели, феррогранаты и гексаферриты. Феррошпинели, как правило, применяются в приборах сантиметрового диапазона и длинноволновой части миллиметрового диапазона, гексаферриты – в миллиметровом диапазоне, а феррогранаты – дециметровом диапазоне и длинноволновой части СВЧ диапазона. В СВЧ технике применяются как поликристаллические, так и монокристаллические ферриты; последние имеют более узкую кривую ферромагнитного резонанса.

В оптической связи (передачи и обработки информации с помощью лазеров) применяются магнитооптические устройства, использующие эффект Фарадея (оптические вентиля, оптические циркуляторы, оптические модуляторы). Магнитные материалы, предназначенные для магнитооптических устройств должны иметь малую намагниченность насыщения и достаточно большое значение магнитооптической добротности. Этим требованиям удовлетворяют монокристаллы ферритов со структурой граната и ортоферриты.

**Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ).** Ферриты с ППГ применяют при конструировании магнитных запоминающих устройств ЭВМ, магнитных усилителей, линий задержки и т. д. Одним из основных параметров, характеризующих пригодность ферритов для этих целей, является коэффициент прямоугольности их петли гистерезиса, равный отношению остаточной индукции  $B_r$  к максимальной индукции  $B_{max}$ , измеренной при  $H = 5H_c$ :

$$K_{II} = B_r/B_{max}$$

Необходимо, чтобы  $K_{II}$  как можно меньше отличалось от единицы. Кроме того, феррит должен иметь низкую коэрцитивную силу. Такими свойствами обладают, в частности, магний-марганцевые ферриты, у которых  $K_{II} \approx 0,88 \div 0,96$  и  $H_c = 8 \div 40$  А/м.

Физический принцип, лежащий в основе магнитной «памяти», состоит в следующем. Предположим, что феррит с прямоугольной петлей гистерезиса намагничен до  $B_{max}$  полем  $H$ , направленным слева направо (рис. 6.18). При уменьшении этого поля до нуля индукция падает до значения  $B_r$ , которое для прямоугольной петли гистерезиса мало отличается от  $B_{max}$ . При изменении направления поля  $H$  на противоположное индукция сохраняется почти неизменной вплоть до  $H = -H_c$ . При  $H = -H_c$  индукция скачкообразно меняет знак на обратный, достигая при этом почти предельного значения  $-B_{max}$ , мало меняющегося при дальнейшем росте  $H$ . Если теперь это поле уменьшать, то при  $H = 0$  остаточная индукция феррита окажется равной  $-B_r$ . Таким образом при напряженности внешнего поля  $H = 0$  феррит может находиться в двух устойчивых состояниях: с  $B = +B_r$  и  $B = -B_r$  в зависимости от «предыстории» своего намагничивания. На этом свойстве ферритов «помнить» предшествующее состояние намагничивания и основывается действие магнитных запоминающих устройств.

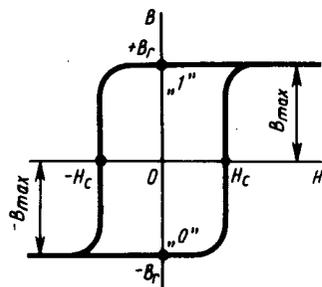


Рис. 6.18. Прямоугольная петля гистерезиса

Скорость перемагничивания материалов с ППГ характеризуют коэффициентом переключения  $S_q$ . Коэффициент переключения численно равен количеству электричества на единицу толщины сердечника, которое необходимо для перемагничивания его из состояния остаточной индукции в противоположное состояние максимальной индукции. Кроме того, материалы с ППГ должны обеспечивать малое время перемагничивания и большую температурную стабильность.

В качестве металлических материалов с ППГ применяют пермаллой, обладающий магнитной или кристаллографической текстурой. Сердечники из пермаллоя, изготовленные из ленты толщиной несколько микрометров, имеют лучшие магнитные свойства по сравнению с сердечниками из ферритов. Однако прокатка микронной ленты, ее термообработка, а также изготовление сердечников из ленты значительно сложнее, чем изготовление изделий из ферритов, и поэтому они значительно дороже.

**Магнитодиэлектрики** - это материалы, полученные пресованием порошкообразного ферромагнетика с изолирующей органической или неорганической связкой. На низких частотах в качестве связки применяется фенольно-формальдегидная смола, а на высоких частотах - полистирол, неорганическое стекло.

Магнитодиэлектрик должен иметь малые динамические потери и достаточно высокую стабильность магнитной проницаемости во времени. Суммарные потери мощности определяются потерями на гистерезис ( $P_r$ ), последствие ( $P_n$ ), вихревые токи ( $P_v$ ) и диэлектрическими потерями ( $P_d$ ) в электроизоляционной связке

$$P = P_r + P_n + P_v + P_d$$

Величина потерь магнитодиэлектрика в значительной мере зависит от размеров частиц порошка ферромагнетика и характера изоляции между зернами. Для уменьшения динамических потерь, особенно обусловленных вихревыми токами, необходимо применять более мелкий порошок ферромагнетика.

Магнитодиэлектрики характеризуются относительно невысокой магнитной проницаемостью ( $\mu_n = 10 - 250$ ), которая существенно ниже магнитной проницаемости монолитных ферромагнетиков, незначительными потерями на гистерезис, высоким удельным электрическим сопротивлением ( $\rho \approx 10^9$  Ом·м). Магнитная проницаемость магнитодиэлектриков практически не управляема внешним магнитным полем, что является следствием сильного внутреннего размагничивающего поля, так как магнитный материал разделен на мельчайшие, не соприкасающиеся друг с другом, частицы. Кривая намагничивания этих материалов имеет почти линейную зависимость  $B(H)$ . Основными достоинствами магнитодиэлектриков являются стабильные параметры при механических и температурных воздействиях, а также временная стабильность. Недостатком магнитодиэлектриков является сравнительно невысокое значение начальной магнитной проницаемости.

Наибольшее распространение в изделиях РЭС получили магнитодиэлектрики на основе карбонильного железа, частицы которого имеют размеры (от 0,5 до 3,5 мкм) и округлую форму, альсифера, пермаллоя и на основе ферритов. Магнитодиэлектрики на основе альсифера характеризуются отрицательным температурным коэффициентом магнитной проницаемости  $\alpha_{\mu}$ . Это позволяет создавать магнитодиэлектрики на основе смеси карбонильного железа и альсифера с необходимой величиной и знаком температурного коэффициента магнитной проницаемости.

Магнитодиэлектрики на основе карбонильного железа отличаются высокой стабильностью, малыми потерями, положительным температурным коэффициентом магнитной проницаемости и могут быть использованы в широком диапазоне частот.

В связи с широким выпуском ферритов различных марок, обладающих более высокими электромагнитными свойствами, область применения магнитодиэлектриков сужается. Они находят применение в качестве подстроечных сердечников высокочастотных катушек индуктивности; катушек с постоянной индуктивно-

стью, мало зависящей от напряженности поля, частоты перемангничивания и температуры; для изготовления магнитных экранов.

### 6.6. Тонкие магнитные пленки

**Магнитные пленки** представляют собой слои магнитного вещества толщиной 0,1 – 1 мкм, нанесенные на немагнитную подложку (стекло, ситалл, кварцевые пластины, немагнитные металлы) методами вакуумного термического испарения, катодного или ионноплазменного распыления. В качестве магнитного материала пленок применяются сплавы Fe-Ni, Fe-Ni-Co, Mn-Bi и др.

Если нанесение пленки на подложку производится в постоянном магнитном поле, действующем в плоскости пленки, то пленка приобретает одноосную магнитную анизотропию с осью легкого намагничивания, направленной вдоль поля. Пленка с одноосной магнитной анизотропией, намагниченная вдоль оси легкого намагничивания, имеет прямоугольную петлю гистерезиса с двумя устойчивыми состояниями  $+V_r$  и  $-V_r$  при  $V_r/V_s = 0,9$ . При намагничивании пленки вдоль оси трудного намагничивания гистерезис не имеет места.

Интерес к магнитным пленкам обусловлен тем, что на их основе могут быть разработаны запоминающие устройства (ЗУ) для ЭВМ, обладающие рядом преимуществ перед ЗУ на ферритовых сердечниках.

К таким преимуществам, в частности, относятся следующие: перемангничивание пленок требует гораздо меньшей энергии, чем перемангничивание сердечников; трудоемкая операция «называния» отдельных сердечников заменяется напылением одновременно большего числа ячеек со всеми необходимыми шинами и соединениями; использование когерентного вращения вектора намагниченности в одновременных по толщине пленках позволяет заметно увеличить быстродействие ЗУ.

**Магнитные пленки с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД)** представляют собой монокристаллическую магнитную пленку толщиной 0,1 – 10 мкм, нанесенную на подложку из немагнитного материала монокристаллической структуры. Если плоскость пленки перпендикулярна оси легкого намагничивания, то в отсутствие внешнего магнитного поля в пленке возникает лабиринтная доменная структура, в которой домены

(темные и светлые на рис 6.19, в) имеют противоположную направленность намагниченности  $J_s$  (рис. 6.19, а).

Внешнее магнитное поле, перпендикулярное плоскости пленки, изменяет геометрию доменной структуры. При включении внешнего магнитного поля  $H_a$  определенной величины, магнитные домены, в которых намагниченность  $J_s$  совпадает с направлением внешнего поля  $H_a$ , будут увеличиваться, а с противоположной уменьшаться. По мере увеличения напряженности поля сначала происходит разрыв лабиринтной структуры, а затем образуются *цилиндрические магнитные домены (ЦМД)*, или «магнитные пузырьки» (рис. 6.19, б).

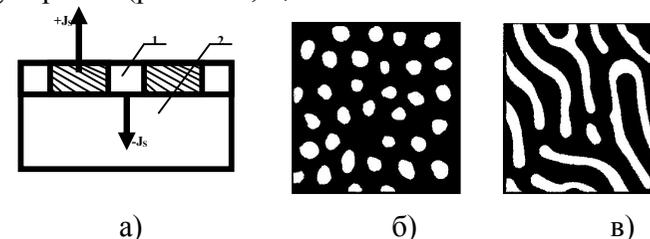


Рис. 6.19. Схема возникновения ЦМД в монокристаллических пленках: а – поперечный разрез пленки (1 – магнитная пленка; 2 – монокристаллическая немагнитная подложка  $J_s$  – направление намагниченности доменов); б – цилиндрические магнитные домены, возникающие под действием внешнего магнитного поля  $H_a$ ; в – лабиринтная структура пленки

При дальнейшем увеличении  $H_a$  размер ЦМД будет уменьшаться, а при некотором критическом значении напряженности внешнего поля цилиндрические домены исчезают и вся пленка становится однородно намагниченной. Если в плоскости пленки создать неоднородное магнитное поле, то можно перемещать ЦМД под действием этого поля. В настоящее время разработаны способы, позволяющие генерировать и уничтожать домены, управлять их перемещением, фиксировать их наличие или отсутствие в заданной точке. Это отвечает соответственно записи, передаче, хранению и стиранию информации. Для направленного перемещения ЦМД можно использовать:

последовательность токовых импульсов, подаваемых в систему проводников;

внешние вращающиеся магнитные поля, которые перемещают ЦМД по пермаллоевым пленкам (аппликациям);

взаимодействие пульсирующего ЦМД с пермаллоевыми пленочными структурами;

пермаллоевые аппликации и синусоидальный ток.

Считывание информации осуществляется с помощью датчиков Холла, магниторезисторов или оптических датчиков. Принцип действия последних основан на поляризации света, проходящего через датчик.

Впервые цилиндрические магнитные домены были обнаружены в *монокристаллах ортоферрита* с химической формулой  $MeFeO_3$ , где  $Me$  – трехвалентный ион иттрия или редкоземельного элемента. Диаметр ЦМД, полученный в эпитаксиальных пленках ортоферритов, составляет около 10 мкм, что ограничивает применение их в запоминающих устройствах из-за больших размеров доменов. Меньшие размеры доменов (1-5 мкм) получены в *монокристаллах феррита-граната* состава  $Me_3Fe_5O_{12}$ , где  $Me$  – элемент Y или редкоземельные металлы Sm, Eu, Ho, Er. Методом эпитаксиального выращивания пленок из жидкой фазы получают пленки площадью до  $40\text{ см}^2$  с коэрцитивной силой  $H_c$  около 24 А/м и размером ЦМД 1 мкм. В качестве подложки при этом применяют немагнитный монокристалл гадолиний-галлиевого граната ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ).

Для изготовления монокристаллических пленок с ЦМД применяют также гексаферриты  $BaFe_{12}O_{19}$  и феррошпинели  $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_3$ .

При диаметре доменов около 5 мкм при изготовлении пермаллоевых структур (аппликаций) для управления и регистрации ЦМД используются методы фотолитографии. При этом в запоминающих устройствах плотность записи информации составляет примерно  $10^5 - 10^6$  бит/см<sup>2</sup>. При использовании материалов с размером доменов около 1 мкм плотность записи доходит до  $10^7$  бит/см<sup>2</sup>. Но при этом необходимо применять методы электронно-лучевой литографии для получения необходимых размеров элементов схем.

В аморфных магнитных пленках на основе сплавов переходных металлов с редкоземельными элементами (сплавы типа GdCo, GdFe) получены ЦМД с диаметром доменов меньше 1 мкм, что позволяет получить плотность записи информации до  $10^9$  бит/см<sup>2</sup>.

## 6.7. Магнитный резонанс

Магнитный резонанс – это избирательное (резонансное) поглощение энергии переменного электромагнитного поля электронной или ядерной подсистемами вещества, находящегося в постоянном магнитном поле. Поглощение связано с квантовыми переходами между дискретными энергетическими уровнями, возникающими в этих подсистемах под действием постоянного магнитного поля.

*Электронный парамагнитный резонанс.* Его наблюдают во всех веществах, в которых имеются неспаренные (нескомпенсированные) электроны. Для выяснения физической природы ЭПР рассмотрим изолированный атом (или ион), обладающий результирующим магнитным моментом  $M_j$ , который складывается из спиновых магнитных моментов электронов и орбитальных магнитных моментов, связанных с движением электронов и орбитальных магнитных моментов, связанных с движением электронов вокруг ядра. Магнитный момент ядра, состоящего из протонов и нейтронов, примерно на три порядка меньше магнитного момента электрона. Спиновый и орбитальный магнитные моменты  $M_s$  и  $M_L$  связаны с соответствующими механическими моментами  $P_s$  и  $P_L$  гиромагнитными отношениями:

$$\frac{M_s}{P_s} = -\frac{\mu_0 e}{m}; \quad \frac{M_L}{P_L} = -\frac{\mu_0 e}{2m}. \quad (6.37)$$

Вследствие квантования механических моментов  $P_s$  и  $P_L$  квантованными оказываются и магнитные моменты. Квант магнитного момента равен магнетону Бора:  $\mu_B = e\hbar/(2m) = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ . Полному механическому моменту атома, определяемому как векторная сумма  $P_j = P_L + P_s$ , соответствует полный магнитный момент атома  $M_j$ , проекции которого на направление поля  $H$  определяются выражением  $M_j H = -m_j g \mu_B$ . Здесь  $m_j$  – *магнитное квантовое число* –  $j \leq m_j \leq j$ ;  $g$  – *фактор расщепления Ланде* ( $g$  – фактор), учитывающий различие гиромагнитных отношений орбитального и спинового моментов.

Для чисто спинового магнетизма  $g=2$ , для чисто орбитального  $=1$ . У всех атомов и ионов, имеющих полностью заполненные электронные оболочки, результирующие спиновые и орбитальные магнитные моменты равны нулю. Вследствие этого равен

нулю и полный магнитный момент. Атомы или ионы, обладающие недостроенными внутренними оболочками (переходные и редкоземельные элементы), а также содержащие нечетное число электронов в валентной оболочке, а также содержащие нечетное число электронов в валентной оболочке, имеют отличный от нуля результирующий магнитный момент.

При наложении на атом с полным моментом импульса  $j$  внешнего магнитного поля  $H_0$  происходит квантование магнитного момента атома. Каждый уровень с определенным квантовым числом  $j$  расщепляется на  $2j+1$  подуровня с разными значениями магнитного квантового числа  $m_j$  (зеemanовское расщепление):

$$E_m = g\mu_B\mu_0 H_0 m_j. \quad (6.38)$$

Расстояние между эквидистантными подуровнями

$$\Delta E_m = g\mu_B\mu_0 H_0. \quad (6.39)$$

Под действием переменного магнитного поля частоты  $\nu$  между подуровнями возможны квантовые переходы. Правила отбора для магнитного квантового числа ( $\Delta m_j = \pm 1$ ) допускают переходы только между соседними подуровнями. Таким образом,

$$h\nu = \Delta E_m = g\mu_B\mu_0 H_0. \quad (6.40)$$

Если частота  $\nu$  такова, что условие (6.40) выполняется, наблюдается интенсивное поглощение энергии электромагнитного поля. Формула (6.40) представляет собой *условие элементарного магнитного резонанса атома* (или иона). Из (6.40) следует что для полей  $H_0$ , обычно используемых в экспериментах, когда  $\mu_0 H \approx 1$  Тл, резонансная частота составляет примерно 30 000 МГц, что соответствует длине волны  $\approx 10^{-2}$  м.

Рассмотрим макроскопическое тело, содержащее большое число парамагнитных частиц.

Здесь очень важным является не только то, что имеется много магнитных моментов, но и то, что они взаимодействуют между собой и с окружением. Эти взаимодействия приводят к установлению термодинамического равновесия, если оно в силу каких-либо причин окажется нарушенным. Внутренние взаимодействия в парамагнетике влияют также на вид энергетического спектра, возникающего под действием поля  $H_0$ . Если бы такого

влияния не было, то система энергетических уровней по-прежнему определялась бы формулой (6.38) и существовала бы только одна линия поглощения, определяемая соотношением (6.40). Однако у многих парамагнетиков, в особенности у тех, где магнетизм не является чисто спиновым, система магнитных подуровней перестает быть эквидистантной. Вследствии этого вместо одной линии поглощения возникает несколько. В этом случае говорят, что проявляется тонкая структура спектра электронного парамагнитного резонанса.

Отметим также, что вследствие внутреннего взаимодействия могут изменяться правила отбора. Возможными становятся переходы не только между соседними зеemanовскими уровнями. Все это значительно усложняет вид спектра ЭПР. На энергетический спектр большое влияние оказывают, кроме того, внутренние электрические поля, связанные с неоднородностью вещества, дефекты структуры, примеси и т.д.

В настоящее время ЭПР используется как один из основных методов изучения твердого тела. На основе интерпретации спектров ЭПР получают информацию о дефектах, примесях в твердых телах и электронной структуре, о механизмах химических реакций и т. д.

С помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно изучать частицы, обладающие неспаренными электронами и процессы, в которых участвуют эти частицы. Такими частицами являются электроны проводимости, свободные и несвободные радикалы, многие атомы и ионы. ЭПР успешно применяются для исследования влияния ионизирующего излучения на вещество и живые ткани, для исследования электромагнитного состояния твердых тел – металлов, диэлектриков и полупроводников – и во многих других важных областях науки и техники.

**Ядерный магнитный резонанс** представляет собой избирательное поглощение энергии электромагнитного поля, связанное с квантовыми переходами в ядерной подсистеме вещества, находящейся в постоянном магнитном поле. Атомное ядро с отличным от нуля моментом  $I$ , помещенное в магнитное поле  $H_0$ , также испытывает пространственное квантование. Каждый энергетический уровень расщепляется на  $2I+1$  подуровней с энергиями

$$E = g_{яд}\mu_{яд}\mu_0 H_0 m_I. \quad (6.41)$$

Здесь  $\mu_{\text{яд}} = |e|\hbar/(4\pi M)$  - ядерный магнетон Бора;  $M$  - масса ядра.

Поглощение энергии электромагнитного поля частоты  $\nu$  наступает при выполнении условия

$$h\nu = g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \mu_0 H_0, \quad (6.42)$$

аналогичного условию (6.40) для ЭПР. Так как масса ядра примерно в  $10^3$  раз больше массы электрона,  $\mu_{\text{яд}} \approx 10^{-3} \mu_B$ . Это приводит к тому, что резонансная частота ЯМР заметно меньше частоты ЭПР. В случае протона, например, в поле  $\mu_0 H_0 = 1 \text{ Тл}$  она соответствует 42,6 МГц.

Метод ЯМР широко применяется для определения структуры сложных молекул.

Ядерный магнитный резонанс является основным и наиболее точным методом измерения магнитных моментов атомных ядер. С помощью ЯМР удалось собрать обширный материал по структуре жидкостей, диэлектрических кристаллов, металлов, полупроводников и полимеров. С его помощью впервые были исследованы состояния с инверсионным заполнением уровней, используемые в квантовой электронике и т.д.

Кроме ЭПР и ЯМР в твердых телах могут существовать еще и другие типы магнитных резонансов: циклотронный резонанс, электронный ферромагнитный резонанс, электронный антиферромагнитный резонанс.

#### Контрольные вопросы

1. Какие материалы называют магнитными?
2. Дайте определение *относительной магнитной проницаемости* и приведите выражение, связывающее относительную магнитную проницаемость с магнитной индукцией и напряженностью внешнего магнитного поля.
3. Как классифицируются вещества в зависимости от величины магнитной восприимчивости?
4. Как ориентируются векторы намагниченности относительно друг другу в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках? Приведите примеры материалов, обладающих ферро-, ферри- и антиферромагнитными свойствами.

5. Объясните природу ферромагнитного состояния, появление доменной структуры и магнитной анизотропии ферромагнетиков.

6. По графику основной кривой намагничивания объясните механизм намагничивания ферромагнитных материалов.

7. Изобразите кривую намагничивания при циклическом перемагничивании (петлю гистерезиса) и укажите на ней  $B_s$ ,  $B_r$  и  $H_c$ . Объясните значения этих величин.

8. Проведите классификацию ферромагнитных материалов по виду петли гистерезиса, величине коэрцитивной силы и функциональному назначению.

9. Какие бывают виды магнитной проницаемости, применяемые при расчетах различных устройств с магнитными материалами?

10. Какие виды потерь существуют в магнитных материалах и причины их возникновения? Каков характер изменения удельных магнитных потерь на гистерезис и вихревые токи в зависимости от частоты внешнего магнитного поля?

11. Дайте определение тангенса угла магнитных потерь и по какой формуле он определяется.

12. Что называют коэрцитивной силой?

13. Почему ферриты и магнитодиэлектрики могут применяться в высокочастотных магнитных полях?

14. Что представляют собой по структуре ферриты и магнитодиэлектрики?

15. Какую частоту внешнего магнитного поля называют критической частотой  $f_{\text{кр}}$  для ферритов?

16. Приведите химическую формулу феррита (например, никель-цинкового).

17. Какую величину коэрцитивной силы должны иметь магнитные материалы, применяемые для изготовления постоянных магнитов?

18. Какие магнитные запоминающие устройства Вы знаете?

19. Какие физические принципы лежат в основе магнитной «памяти» устройств на основе материалов с ППГ и ЦМД?

20. Что такое электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)?

21. Какое явление называется ядерным магнитным резонансом (ЯМР)? Приведите условие его проявления.

22. Приведите области применения ЭПР и ЯМР.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие современной науки и техники потребовало создания эффективно действующих сложных радиоэлектронных устройств, содержащих сотни тысяч, а порой десятки миллионов элементов, объединенных в схему сотнями тысяч соединений.

Создание столь сложных и дорогостоящих электронных устройств потребовало решения ряда трудных вопросов, прежде всего *значительного уменьшения массы, габаритов и потребляемой мощности, повышения надежности и уменьшения стоимости таких изделий*. Решение этих задач обеспечивает *микроэлектроника* – область электроники, охватывающая проблемы исследования, конструирования, изготовления и применения электронных изделий с высокой степенью интеграции – *интегральных микросхем*.

Целью настоящего учебного пособия являлось систематическое изложение *физических основ микроэлектроники*, включающих общие представления о строении кристаллов и аморфных веществ, методах исследования структуры, зонной теории твердого тела, а также различных свойствах: механических, тепловых, магнитных и др.

Будущее микрорэлектроники – освоение *нанотехнологий*, получение на их основе материалов, с параметрами, близкими к идеальным, создание приборов, работающих на совершенно новых принципах, а также освоение новых областей микроэлектроники. К ним относятся *функциональная электроника, акустоэлектроника, криотроника, бионика* и др.

*Нанотехнологии* – совокупность методов изготовления и обработки изделий имеющих протяженность 1 – 100 нм ( $1\text{мм} = 10^{19}\text{м} = 10^3\text{мкм} = 10\text{А}$ , атом имеет размер порядка 0.1 нм). Нанотехнологии в электронике – *наноэлектроника* – одно из наиболее судьбаносных для развития цивилизации научно-технологических направлений. Оно коренным образом изменит все важнейшие характеристики электронной аппаратуры, значительно ускорит создание эффективных систем управления, станет инструментальной базой реализации проектов искусственного интеллекта и позволит создавать «разумные» роботы микро- и наноразмеров.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Марголин В.И. Физические основы микроэлектроники: учебник / В.И. Марголин, В.А. Жабрев, В.А. Тупик. М.: Издательский центр «Академия», 2008. 400 с.
2. Бадаев А.С. Физические основы полупроводников и микроэлектронной техники: учеб. пособие / А.С.Бадаев. Воронеж: ВГТУ, 2009. 148 с.
3. Чернышов А.В. Радиоматериалы. Ч.1: Органические и неорганические материалы: учеб. пособие / А.В. Чернышов. – Воронеж: ВГТУ, 2007. 185 с.
4. Чернышов А.В. Радиоматериалы. Ч.2: Проводниковые, полупроводниковые и магнитные материалы: учеб. пособие / А.В. Чернышов, А.С. Бадаев. Воронеж: ВГТУ, 2008. 235 с.
5. Павлов П.В. Физика твердого тела: учебник / П.В. Павлов, А.Ф.Хохлов. 3-е изд., стер. М.:Высш.шк., 2000. 494 с.
6. Балашов Ю.С. Технологические операции в производстве РЭС: учеб. пособие / Ю.С. Балашов, А.С. Бадаев, В.П. Иевлев. Воронеж: ВГТУ, 2006. 147 с.
7. Чернышов А.В. Материаловедение в РЭС: учеб. пособие / А.В. Чернышов. Воронеж: ВГТУ, 2009. 150 с.
8. Иевлев В.М. Рост и структура конденсированных пленок: учеб. пособие / В.М. Иевлев, А.В. Бугаков, В.И. Трофимов. Воронеж: ВГТУ, 2000.386 с.
9. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: учеб. пособие / Г.И. Епифанов. 3-е изд., 2001. 279 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение		3
1	Микроэлектронные структуры и их строение	5
1.1.	Виды химической связи	5
1.2.	Основные свойства материалов, определяемые особенностями химических связей	16
1.3.	Особенности структуры твердых тел	21
1.3.1.	Кристаллические тела	23
1.3.2.	Дефекты кристаллической решетки	36
1.3.3.	Структура аморфных твердых тел	43
1.3.4.	Структура тонких металлических пленок	59
1.3.5.	Перспективные углеродные структуры	65
1.3.6.	Проблема атомных радиусов	84
2	Механические свойства твердых тел	90
2.1.	Деформация и механическое напряжение. Закон Гука	90
2.2.	Пластическая деформация кристаллов	95
2.3.	Прочность и разрушение твердых тел	99
3.	Тепловые свойства твердых тел	105
3.1.	Нормальные колебания кристаллической решетки	105
3.1.1.	Колебания в одномерной решетке	105
3.1.2.	Колебания трехмерной кристаллической решетки	108
3.1.3.	Энергия нормальных колебаний. Фононы	111
3.2.	Теплоемкость твердого тела	113
3.3.	Тепловое расширение твердых тел	122
3.4.	Теплопроводность твердых тел	129
3.5.	Диффузия в твердых телах	135
4	Основы зонной теории твердых тел	151
4.1.	Волновые свойства электронов	151
4.2.	Энергетические уровни электрона в изолированном атоме	153
4.3.	Энергетический спектр электронов в кристалле	157
4.4.	Эффективная масса электрона	167
4.5.	Заполнение зон электронами у металлов, диэлектриков и полупроводников	172
5.	Физические свойства диэлектриков	177
5.1.	Диэлектрическая проницаемость и виды поляризации диэлектриков	177
5.2.	Электропроводность диэлектриков	183
5.3.	Диэлектрические потери	187
5.4.	Электрическая прочность	190
5.5.	Сегнетоэлектрики	194
5.6.	Пьезоэлектрики	197
5.7.	Электреты	201
6.	Магнитные свойства твердых тел	206
6.1.	Классификация твердых тел по магнитным свойствам	207
6.2.	Природа ферромагнетизма	211
6.3.	Процессы при намагничивании ферромагнетиков	217
6.4.	Поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях	227
6.5.	Ферриты	232
6.6.	Тонкие магнитные пленки	242
6.7.	Магнитный резонанс	245
	Заключение	251
	Библиографический список	252

Учебное издание

Бадаев Андрей Станиславович  
Чернышов Александр Васильевич

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Часть 1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В авторской редакции

Компьютерный набор В.С. Рубан

Подписано в печать 30.09.2011.

Формат 60x84/16. Бумага для множительных аппаратов.

Усл. печ. л. 15,7. Уч.-изд. л. 12,8. Тираж 250 экз.

Заказ №

ФГБОУВПО «Воронежский государственный  
технический университет»  
394026 Воронеж, Московский просп., 14