

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Навчальний посібник

Укладачі: П.Д. Мар'янчук, І.П. Козярський

Чернівці
Чернівецький національний університет
2016

ББК 22.379.23я73
УДК 537.311.322(075.8)
Е 502

Е 502 Електронні процеси в напівпровідниках / Укл.:
П.Д. Мар'янчук, І.П. Козярський — Чернівці, 2016. – 132 с.

У посібнику викладено основи будови матеріалів, види хімічного зв'язку, типи кристалічних ґраток, дефекти упаковки, елементи зонної теорії твердого тіла та фізики явищ, що протікають у напівпровідникових та магнітних матеріалах, їх електричні та магнітні властивості.

Для студентів фізико-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

ББК 22.379.23я73
УДК 537.311.322(075.8)

© Чернівецький національний
університет, 2016

Зміст

Вступ	4
1. Основні відомості про матеріали електронної техніки	6
§ 1.1. Класифікація матеріалів	6
§ 1.2. Види хімічного зв'язку	9
§ 1.3. Особливості будови твердих тіл	17
§ 1.4. Елементи зонної теорії твердого тіла	22
2. Фізичні процеси в напівпровідниках і їх властивості	33
§ 2.1. Власні й домішкові напівпровідники.	34
§ 2.2. Температурна залежність концентрації носіїв заряду	45
§ 2.3. Механізми розсіювання й рухливість носіїв заряду в напівпровідниках	48
§ 2.4. Температурна залежність питомої провідності напівпровідників	53
§ 2.5. Нерівноважні носії заряду і механізми рекомбінації	56
§ 2.6. Оптичні й фотоелектричні явища в напівпровідниках	61
§ 2.7. Термоелектричні явища й ефект холла в напівпровідниках	77
§ 2.8. Електропровідність напівпровідників у сильному електричному полі	82
3. Контактні явища	92
§ 3.1. Електронно-дірковий перехід	92
§ 3.2. Двохелектродні тиристори (диністори)	96
4. Фізичні процеси в магнітних матеріалах і їх властивості	101
§ 4.1. Загальні відомості про магнетизм	101
§ 4.2. Класифікація речовин за магнітними властивостями	102
§ 4.3. Природа феромагнітного стану	106
§ 4.4. Процеси при намагнічуванні феромагнетиків	112
§ 4.5. Вплив температури на магнітні властивості феромагнетиків	120
§ 4.6. Особливості феромагнетиків	123
Список літератури	132

Вступ

Винахід радіо великим російським ученим А. С. Поповим відкрило нову еру в розвитку науки і техніки.

У 20-ті роки ХХ ст. були побудовані лише поодинокі радіостанції, потужність яких становила всього десятки ват, а нині територія світу вкрита широкою мережею великих радіомовних станцій.

Однак значення сучасної радіотехніки не обмежується тільки радіомовленням і зв'язком. На базі радіотехніки розвивається радіофізика, радіонавігація, радіолокація, радіотелемеханіка, радіоастрономія, радіоспектроскопія, радіометеорологія, електронна автоматика, обчислювальна та ядерна прискорювальна техніка. Все перераховане об'єднується під загальним терміном радіоелектроніка.

Щоб забезпечити розвиток радіоелектроніки, потрібна величезна кількість радіодеталей і радіокомпонентів. В останні десятиліття резистори, конденсатори, індуктивні котушки, електронні лампи й напівпровідникові прилади стали виготовлятися у мільйонних і мільярдних кількостях.

Зібрана з різномірних деталей електронна апаратура в багатьох випадках була громіздкою, важкою і недостатньо надійною. Так, середній телевізор містив майже тисячу радіодеталей та електронних приладів, займаючи об'єм близько 20л. Щільність монтажу в ньому становила 0,05 дет/см³, а надійність з'єднань була невисока головним чином через те, що здійснювалася за допомогою паяння. При такій щільності радіоелектронне устаткування великого літака або балістичної ракети мало б зайняти об'єм у декілька кубометрів. Крім того, створення сучасних електронних обчислювальних машин із величезної кількості «старих» деталей і «старими» методами виявилось неможливим, оскільки не забезпечувалась надійність їх експлуатації.

У конструюванні та виробництві електронного устаткування виникло і інтенсивно розвивається новий напрям - мікроелектроніка.

Науковим завданням мікроелектроніки є забезпечення можливості створення найскладніших кібернетичних систем для

використання в народному господарстві, при освоєнні космосу, в галузі біології, медицини і т. ін.

Економічне завдання мікроелектроніки полягає в істотному скороченні споживаних матеріалів, трудомісткості та капітальних вкладень у виробництво електронної апаратури і приладів, а також у зменшенні енергетичних витрат при виробництві та експлуатації, тобто в суттєвому здешевленні випуску продукції та її використанні.

Технічне завдання мікроелектроніки зводиться до скорочення розмірів і маси електронної апаратури при одночасному збільшенні її надійності і довговічності. Здійснити це можна тільки за рахунок мінімізації енергетичних процесів в електронних схемах. Для розв'язання даної задачі існують різні шляхи: зменшення розмірів деталей і елементів, створення нових елементів (напівпровідників, активних діелектриків, феритів), раціональне розміщення елементів, заміна навісних з'єднань друкованим монтажем (методами фотолітографії, вакуумним напиленням і т. п.), надання елементам однакової форми і розмірів (модулі та мікромодулі), створення елементів, вузлів і цілих (інтегральних) схем на основі нових принципів плівкової технології або шляхом обробки об'єму напівпровідникового матеріалу - отримання твердої схеми. Використовуючи різні властивості речовини, вдається підвищувати функціональність елементів і схем і замінювати прилад, що складався в минулому з декількох резисторів, конденсаторів та інших елементів, спеціально вирошеною і легованою кристалічною системою.

У даний час при планарній технології вдається на підкладці в 1 см^2 розмістити до 600 000 функціональних елементів, але і це теоретично ще не межа.

1. Основні відомості про матеріали електронної техніки

У твердому тілі внаслідок обмінної електронної взаємодії дискретні енергетичні рівні, властиві ізольованим атомам, розщеплюються в енергетичні зони. Дозволені енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергії. Поблизу країв дозволеної зони щільність станів залежно від енергії змінюється за параболічним законом.

§ 1.1. Класифікація матеріалів

Матеріали, використовувані в електронній техніці, поділяють на електротехнічні, конструкційні й спеціального призначення.



Рис. 1.1. Класифікація матеріалів електронної техніки

Електротехнічними (рис. 1.1) називають матеріали, що характеризуються певними властивостями стосовно електромагнітного поля й застосовувані в техніці з урахуванням цих властивостей.

Практично різні матеріали піддаються впливам як окремо електричних або магнітних полів, так й їхньої сукупності.

За поведінням в магнітному полі електротехнічні матеріали поділяють на *сильномагнітні* (магнетики) і *слабомагнітні*. Перші знайшли особливо широке застосування в техніці завдяки їхнім магнітним властивостям.

За поведінням в електричному полі матеріали поділяють на провідникові, напівпровідникові й діелектричні.

Більшість електротехнічних матеріалів можна віднести до слабомагнітних або практично немагнітних. Однак і серед магнетиків варто розрізняти провідні, напівпровідні й практично непровідні, що визначає частотний діапазон їхнього застосування.

Провідниковими називають матеріали, основною електричною властивістю яких є сильно виражена електропровідність. Їхнє застосування в техніці зумовлено в основному цією властивістю, що визначає високу питому електричну провідність при нормальній температурі.

Напівпровідниковими називають матеріали, що є за питомою провідністю проміжними між провідниковими та діелектричними матеріалами й характерною властивістю яких є сильна залежність питомої провідності від концентрації й виду домішок або різних дефектів, а також у більшості випадків – від зовнішніх енергетичних впливів (температури, освітленості й т.п.).

Діелектричними називають матеріали, основною електричною властивістю яких є здатність до поляризації і в яких можливе існування електростатичного поля. Реальний (технічний) діелектрик тим більше наближається до ідеального, чим менше його питома провідність і чим слабше в нього виражені вповільнені механізми поляризації, пов'язані з розсіюванням електричної енергії й виділенням теплоти.

При застосуванні діелектриків - одного з найбільш великих класів електротехнічних матеріалів – досить чітко визначилася

необхідність використання як пасивних, так і активних властивостей цих матеріалів.

Пасивні властивості діелектричних матеріалів використовуються, коли їх застосовують як електроізоляційні матеріали і діелектрики конденсаторів звичайних типів. Електроізоляційними матеріалами називають діелектрики, які не допускають витoku електричних зарядів, тобто з їхньою допомогою відокремлюють електричні ланцюги один від одного або струмопровідні частини пристроїв, приладів й апаратів від провідних, але не струмопровідних частин (від корпусу, від землі). У цих випадках діелектрична проникність матеріалу не відіграє особливої ролі або вона повинна бути якомога меншою, щоб не вносити у схеми паразитних ємностей. Якщо матеріал використовується як діелектрик конденсатора певної ємності й найменших розмірів, то за певних однакових умов бажано, щоб цей матеріал мав більшу діелектричну проникність.

Активними (керованими) діелектриками є сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, піроелектрики, електролюмінофори, матеріали для випромінювачів і затворів у лазерній техніці, електрети та ін.

Умовно до провідників відносять матеріали з питомим електричним опором $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а до діелектриків — матеріали, в яких $\rho > 10^8$ Ом·м. При цьому треба зазначити, що питомий опір хороших провідників може становити всього 10^{-8} Ом·м, а в кращих діелектриків перевершувати 10^{16} Ом·м. Питомий опір напівпровідників залежно від будови й сполуки матеріалів, а також від умов їхньої експлуатації може змінюватися в межах 10^{-5} – 10^8 Ом·м. Хорошими провідниками електричного струму є метали. Зі 105 хімічних елементів лише 25 є неметалами, причому 20 елементів можуть проявляти напівпровідникові властивості. Але крім елементарних речовин існують тисячі хімічних сполук, сплавів або композицій із властивостями провідників, напівпровідників або діелектриків. Чітку межу між значеннями питомого опору різних класів матеріалів провести досить складно. Наприклад, багато напівпровідників при низьких температурах поведуться подібно діелектрикам. У той же час діелектрики при сильному нагріванні можуть проявляти властивості напівпровідників. Якісне розходження полягає в

тому, що для металів провідний стан є основним, а для напівпровідників і діелектриків - збудженим.

Розвиток радіотехніки викликав створення матеріалів, в яких специфічні високочастотні властивості поєднуються з необхідними фізико-механічними параметрами. Такі матеріали називають *високочастотними*.

Для розуміння електричних, магнітних і механічних властивостей матеріалів, а також причин старіння потрібні знання їх хімічної й фазової сполуки, атомної структури й структурних дефектів.

Сукупність науково-технічних знань про фізико-хімічну природу, методи дослідження й виготовлення різних матеріалів становлять основу матеріалознавства, провідна роль якого в цей час широко визнана в багатьох галузях техніки й промисловості. Досягнення в галузі матеріалознавства дозволили перейти від використання вже відомих до цілеспрямованого створення нових матеріалів із заздалегідь заданими властивостями.

§ 1.2. Види хімічного зв'язку

Основними елементарними частинками, з яких побудовані всі відомі нам речовини, є **протони, нейтрони і електрони**.

Із протонів і нейтронів складаються атомні ядра; електрони заповнюють оболонки атома, компенсуючи позитивний заряд ядра.

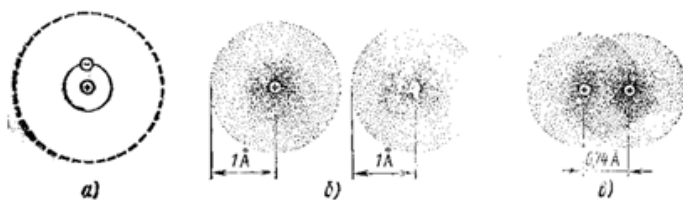


Рис. 1.2. Будова атома і молекули водню:

а – елементарна планетарна модель атома водню (пунктиром вказана дозволена, але не зайнята електроном у незбудженому стані атома, орбіта); б – квантово-механічна модель електронної будови двох окремих атомів водню; в – те саме для молекули водню (крапками вказана густина заряду електрона)

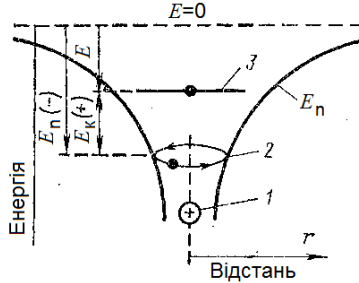


Рис. 1.3. Енергетичні співвідношення для елементарної моделі атома водню: 1 – ядро; 2 – орбіта з електроном (для наочності показана із нахилом); 3 – енергетичний рівень електрона

Атом водню складається з одного протона й одного електрона. У найпростішій планетарній моделі атома цей електрон обертається по орбіті навколо ядра атома (рис. 1.2,а). У квантовій механіці рух електрона описується хвильовою функцією, що володіє в ізольованому атомі водню сферичною симетрією так, що заряд електрона дифузно розподілений, утворюючи розмиту хмаринку (рис. 1.2,б).

Скористаємося наближеною моделлю атома водню. Графік енергії залежно від радіуса орбіти, на якій перебуває електрон, у такій моделі зображений на рис. 1.3. Негативна потенціальна енергія E_n при знаходженні електрона на певній орбіті графічно зображується відстанню по вертикалі вниз до орбіти від верхнього горизонтального пунктиру ($E = 0$). Позитивна кінетична енергія електрона E_k вказана стрілкою, спрямованою вгору від орбіти. Для систем, в яких сили обернено пропорційні квадрату радіуса, значення позитивної кінетичної енергії частинок на стабільній круговій орбіті завжди дорівнює половині негативної потенціальної енергії. Повна енергія системи E зображена стрілкою, спрямованою вниз від рівня $E = 0$.

В атомі дозволеними для електронів орбітами є тільки ті, на довжині яких ($2\pi r$) укладається ціле число довжин хвиль Де-Бройля λ :

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}.$$

Виходячи із цього постулату, визначимо радіус стаціонарних орбіт і відповідні їм енергетичні рівні електронів:

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2}, \quad (1.1)$$

$$E_n = -\frac{m Z^2 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (1.2)$$

де ε_0 — електрична стала ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); Z -заряд ядра.

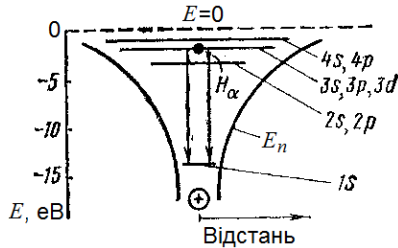


Рис. 1.4. Енергетичні рівні атома водню

Енергія електрона на будь-якій з дозволених орбіт атома водню, тобто спектр дозволених енергетичних рівнів цього елемента вказаний на рис. 1.4, де рівні мають відповідно спектроскопічні позначення, а атом перебуває в такому енергетичному стані, що визначається знаходженням електрона на третьому знизу енергетичному рівні. Відповідно до закону про мінімум потенціальної енергії системи електрон переходить у стан найбільш низької енергії або одним стрибком, або послідовними переходами із затримками на проміжних рівнях (обидва випадки зображені на рис. 1.4). При переходах випромінюються кванти енергії, що дорівнюють різниці енергій відповідних рівнів.

Сpektри окремих атомів характеризуються цілком визначеними лініями й називаються **лінійними**.

Дискретна (лінійна) природа енергетичного спектра ізольованих атомів підтверджується численними експериментами по дослідженню поглинання й випромінювання парів різних речовин.

Атоми, іони, молекули. Гази, рідкі й тверді тіла можуть складатися з атомів, молекул або іонів. Розміри атомів порядку

одного або декількох ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), розміри позитивних іонів — атомів, позбавлених частини електронів (менше, ніж атомів), і розміри негативних іонів, що приєднали додаткові електрони (більше, ніж розміри відповідних атомів) декількох елементів, зображені на рис. 1.5.

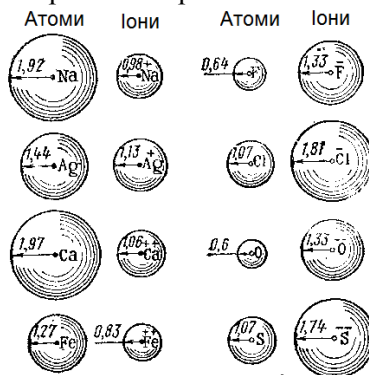


Рис. 1.5. Розміри атомів негативних та позитивних іонів деяких елементів в ангстремах

При зближенні атомів на відстані порядку декількох ангстрем між ними виникають сили взаємодії. Залежно від характеру руху електронів у сусідніх атомах ці сили можуть бути силами відштовхування або притягання. В останньому випадку атоми можуть з'єднуватися з виділенням енергії, утворюючи стійкі хімічні сполуки. Електрони внутрішніх повністю заповнених оболонок міцно пов'язані з ядром і не беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Хімічні властивості атомів визначаються будовою зовнішньої, не повністю заповненої електронами оболонки. Електрони, що перебувають у зовнішній оболонці, називають валентними.

Розрізняють кілька видів хімічного зв'язку.

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

Приклад молекули H_2 даний на рис. 1.2, в. Такий зв'язок називають гомеоплярним або ковалентним.

Слід зазначити, що перекриття електронних хмар, яке приводить до усупільнення електронів, не зводиться до простого накладення один на одного двох електронних орбіт, а супроводжується істотним перерозподілом електронної щільності й зміною енергії системи. При усупільненні електронів відбувається втягування електронних хмар у простір між ядрами. Поява стану з підвищеною щільністю електронного заряду в між'ядерному просторі й призводить до виникнення сил притягання.

В основі гомеоплярного зв'язку лежить обмінна взаємодія або обмінний ефект, зумовлений обміном атомів електронами, що володіє чисто квантовою природою. Сили такої взаємодії називають обмінними силами, а їхня енергія - обмінною енергією. Найважливішою особливістю обмінних сил є їхня сильна залежність від напрямку спінів електронів, що здійснюють зв'язок між взаємодіючими атомами. Зв'язок буде сильним тільки в тому випадку, якщо спіни антипаралельні. Гомеоплярні зв'язки певним чином орієнтовані в просторі й утворюються тільки між найближчими сусідніми атомами.

Молекули з гомеоплярним зв'язком бувають неполярними або полярними (дипольними) відповідно до симетричної або асиметричної будови. Молекули, в яких центри позитивних і негативних зарядів збігаються, називають *неполярними*. Якщо ж у молекулах центри протилежних за знаком зарядів не збігаються й перебувають на деякій відстані один від одного, то такі молекули називають *полярними* або *дипольними*. Приклади неполярної й полярної молекул зображені на рис. 1.6.

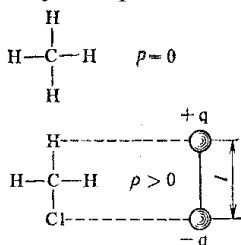


Рис. 1.6. Приклади неполярної (симетричної) та полярної (несиметричної) молекул

Дипольна молекула характеризується дипольним моментом, що визначається добутком заряду на відстань між центрами позитивних і негативних зарядів:

$$p = ql.$$

Заряд $q \approx 2 \cdot 10^{-19}$ Кл, відстань $l = (1 - 3) \cdot 10^{-10}$ м. Тому зазвичай дипольні моменти молекул $p = 5 \cdot 10^{-29} - 10^{-30}$ одиниць СІ.

Гомеополарний зв'язок типовий для органічних молекул. Водночас він може спостерігатися й у твердих речовин неорганічного походження, якщо їхні кристалічні ґратки складаються з атомів. Прикладами подібних речовин є алмаз, кремній, германій, карбід кремнію (SiC) та ін. Структура алмаза зображена на рис. 1.7, з якого видно, як кожен атом утворює чотири зв'язки зі своїми найближчими сусідами.

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

Гетерополарний (іонний) зв'язок виникає внаслідок переходу валентних електронів від металевого атома до металоїдного й електростатичного притягання різнойменно заряджених іонів один до одного. Цей вид хімічного зв'язку реалізується в іонних кристалах. Типовим прикладом іонних кристалів є галоїдні солі лужних металів. На рис. 1.8 зображено структури кристалів хлористого натрію й хлористого цезію. Іонні ґратки характеризуються високим координаційним числом, що показує кількість найближчих іонів протилежного знака. Наприклад, для кристалів NaCl координаційне число дорівнює 6, а для кристалів CsCl – 8.

В іонному кристалі комбінації протилежно заряджених іонів не можна ототожнювати з індивідуальними молекулами внаслідок регулярного чергування у вузлах ґратки іонів різного сорту. Правильніше вважати весь монокристал іонної сполуки однією гігантською молекулою, в якій кожен іон відчуває сильний вплив з боку всіх сусідніх частинок.

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

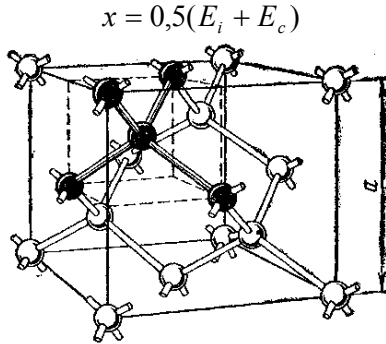


Рис. 1.7. Будова алмаза (германій, кремній)

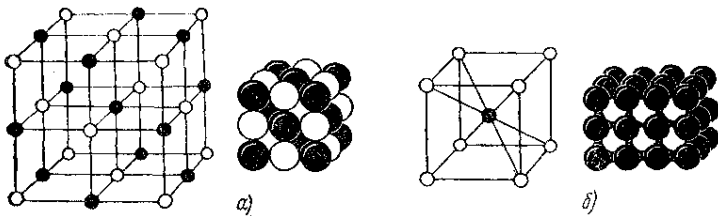


Рис. 1.8. Будова та щільна упаковка іонів хлористого натрію (а) та будова і нещільна упаковка іонів хлористого цезію (б)

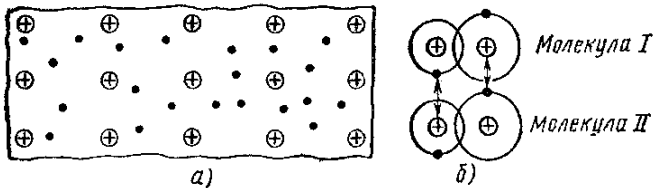


Рис. 1.9. Схема створення металевго провідника (а) і утворення міжмолекулярного зв'язку Ван-дер-Ваальса (б)

Найменшою електронегативністю володіють атоми лужних металів, які легко віддають електрон і відрізняються малою енергією спорідненості. Навпаки, найбільшу електронегативність мають атоми галогенів, які охоче приймають електрон для завершення зовнішньої електронної оболонки. Чим більша різниця електронегативності атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тим більший ступінь іонності сполуки.

Металевий зв'язок існує в системах, побудованих з позитивних атомних остовів, що перебувають у середовищі вільних колективізованих електронів (рис. 1.9,а). Притягання між позитивними атомними остовами й електронами зумовлює цілісність металу.

Металевий зв'язок можна розглядати певною мірою як ковалентний зв'язок, оскільки в його основі лежить усуспільнення зовнішніх валентних електронів. Специфіка металевого зв'язку полягає в тому, що в усуспільненні електронів беруть участь усі атоми кристала, і усуспільнені електрони не локалізуються поблизу своїх атомів, а вільно переміщуються всередині всієї ґратки, утворюючи «електронний газ». Не маючи локалізованих зв'язків, металеві кристали (на відміну від іонних) не руйнуються при зміні положень атомів, тобто їм властива пластичність (ковкість) при деформаціях. Завдяки наявності вільних електронів метали володіють високими електро- і теплопровідністю.

Молекулярний зв'язок, або зв'язок Ван-дер-Ваальса, спостерігається в деяких речовин між молекулами з ковалентним характером внутрішньомолекулярної взаємодії. Наявність міжмолекулярного притягання в цьому випадку можлива при погодженому русі валентних електронів у сусідніх молекулах (рис. 1.9, б). У будь-який момент часу електрони повинні бути максимально віддалені один від одного й максимально наближені до позитивних зарядів (ядер). Тоді сили притягання валентних електронів ядром сусідньої молекули виявляються сильнішими від сил взаємного відштовхування електронів оболонки цих молекул. Подібне притягання між флюктуючими електричними диполями одержало назву дисперсійної взаємодії. Зв'язок Ван-дер-Ваальса є найбільш універсальним, він виникає між будь-якими частинками, але це найбільш слабкий зв'язок, енергія якого приблизно на два порядки нижча енергії іонного й ковалентного зв'язків. Оскільки дисперсійна взаємодія виявляється дуже слабкою, молекулярні зв'язки чітко проявляються лише в тих випадках, коли вони виникають між атомами або молекулами. Молекулярний зв'язок легко руйнується тепловим рухом. Тому молекулярні кристали мають

низькі температури плавлення (наприклад, у парафіну $T_{пл} = 50 \div 52^\circ\text{C}$).

§ 1.3. Особливості будови твердих тіл

Більшістю електротехнічних матеріалів є тверді тіла. Тому далі особлива увага приділяється будові речовини в цьому стані.

Кристали. Уявленню про порядок у світі атомів відповідає кристалічна ґратка, що зумовлює періодичне електростатичне поле. Періодичність структури є найбільш характерною властивістю кристалів. У періодичній ґратці завжди можна виділити елементарну комірку, транслюючи яку в просторі легко одержати уявлення про структуру всього кристала. Утворення яким-небудь елементом або сполукою певної просторової ґратки в основному залежить від розмірів атомів й електронної конфігурації їхніх зовнішніх оболонок.

Російський учений Е.С. Федоров майже за 40 років до того, як були знайдені методи рентгеноструктурного аналізу, розрахував можливі розташування частинок у кристалічних ґратках різних речовин. Геометрично можливі лише 14 різних просторових ґраток, що є основою шести кристалічних систем, наведених на рис. 1.10 й у табл. 1.1.

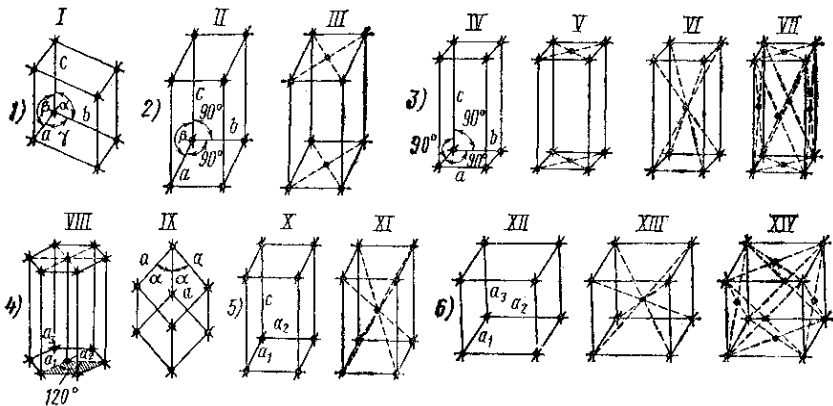


Рис. 1.10. Просторові ґратки шести кристалічних систем, що відповідають табл. 1.1

Іноді вважають ромбоедричну, або тригональну, систему ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) самостійною сьомою системою.

Геометрична класифікація кристалів недостатня для поділу структур, що здаються тотожними. Вони можуть розрізнятися за подвійною променезаломлюваністю, за п'єзо- і піроелектричними властивостями і т.п. Це зумовлено різними видами симетрії, які нараховують 32 класи, а всього існує 230 можливих просторових груп.

Таблиця 1.1. Просторові ґратки кристалічних систем

Кристалічна система	Просторова ґратка	Співвідношення між осьовими одиницями та кутами
1. Триклінна	I – проста	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$
2. Моноклінна	II – проста III – базоцентрична	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
3. Ромбічна (орторомбічна)	IV – проста V – базоцентрична VI – об'ємцентрична VII – гранецентрична	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Гексагональна	VIII – проста IX – ромбоедрична	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
5. Тетрагональна	X – проста XI – об'ємцентрична	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. Кубічна	XII – проста XIII – об'ємцентрична XIV – гранецентрична	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Кристалічні тіла можуть бути у вигляді окремих великих кристалів - монокристалів або складатися із сукупності великої кількості дрібних кристаликів (зерен). У випадку полікристала в межах кожного зерна атоми розташовані періодично, але при переході від одного зерна до іншого на межах поділу періодичність розташування частинок порушується. Монокристали характеризуються анізотропією властивостей. У полікристалічних тілах анізотропія в більшості випадків не спостерігається, однак за допомогою спеціальної обробки можуть бути отримані текстуровані матеріали з орієнтованим розташуванням кристалів. Проміжним є блокова будова твердого тіла. Оскільки монокристали анізотропні, то при визначенні

електричних, механічних та інших властивостей необхідно вказувати розташування кристалографічних площин і напрямку в кристалах. Для цього використовують індекси Міллера.

Індекси Міллера. Припустимо, необхідно фіксувати в кристалі площину, що перетинає три осі X, Y, Z у точках A, B, C . Позначимо відстані OA, OB і OC (виміряні в одиницях періоду ґратки) через H, K і L , а зворотні їм величини — через H', K' і L' . Найменші цілі числа з тими ж відношеннями, що й між H', K', L' , позначають символами h, k, l і називають індексами Міллера. Оскільки період ґратки прийнятий за одиницю, всі атомні площини представляються цілими числами або нулями. Нехай, наприклад, значення H, K і L дорівнюють відповідно 1, 4 і 2, тоді числа H', K' і L' — 1, $1/4$ й $1/2$, і індекси Міллера даної площини будуть (412).

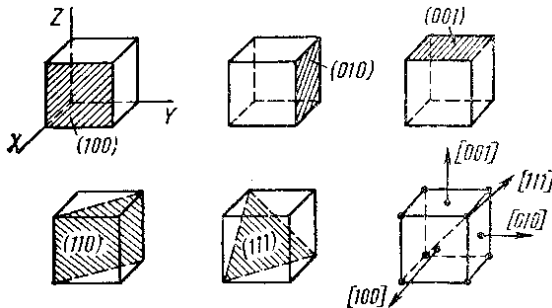


Рис. 1.11. Приклади позначення кристалографічних граней і напрямків у кубічних кристалах із допомогою індексів Міллера

У кубічних кристалах індекси (100) відносяться до площини, паралельної осям Y і Z ; індекси (010) — до площини, паралельної осям X і Z , а (001) — до площини, паралельної осям X і Y . У кристалах з ортогональними осями ці площини разом з тим перпендикулярні відповідно осям X, Y і Z .

Для позначення напрямків у кристалі застосовують індекси у вигляді найменших цілих чисел, що співвідносяться між собою як компоненти вектора, паралельного даному напрямку. На відміну від позначення площин їх пишуть у квадратних дужках.

У кубічних кристалах ці напрямки перпендикулярні площинам з тими ж індексами. Позитивний напрямок осі X позначають $[100]$, позитивний напрямок осі Y — $[010]$,

негативний напрямок осі Z — $[001]$, діагональ куба — $[111]$ і т.д. Позначення кристалографічних площин і напрямків наведені на рис. 1.11.

Дефекти в будові кристалічних тіл. Кристалів з ідеально правильною будовою в природі не існує. У реальних умовах завжди спостерігаються ті або інші відхилення від регулярного розташування частинок. Такі відхилення прийнято називати дефектами структури. Їх умовно поділяють на динамічні (тимчасові) і статичні (постійні). Динамічні дефекти виникають при механічних, теплових або електромагнітних впливах на кристал, при проходженні через нього потоку частинок високої енергії й т.ін. Найпоширенішим видом динамічних дефектів є фонони - тимчасові викривлення регулярності ґратки, викликані тепловим рухом атомів.

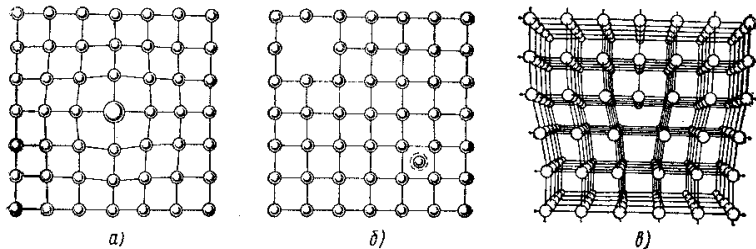


Рис. 1.12. Дефекти кристалічної ґратки:

а – сторонній атом у вузлі кристалічної ґратки; б – порожній вузол (вакансія) і власний атом у міжвузлі; в – зображення в перспективі розташування атомів біля крайової дислокації

Серед статичних дефектів розрізняють атомні (точкові) і протяжні недосконалості структури. Атомні дефекти можуть проявлятися у вигляді незайнятих вузлів ґратки - вакансій, у вигляді зсувів атома з вузла в міжвузля, у вигляді впровадження в ґратку чужорідного атома або іона. До протяжних дефектів відносяться дислокації, пори, тріщини, межі зерен, мікрровключення іншої фази. Слова «дислокація» у перекладі на українську мову означає «зсув». Найпростішими видами дислокацій є крайова й гвинтова дислокації. Деякі різновиди дефектів показані на рис. 1.12.

Хоча відносна концентрація атомних дефектів може бути невеликою, але зміни фізичних властивостей кристала,

спричинені ними, можуть бути величезними. Наприклад, тисячні частки атомного відсотка деяких домішок можуть змінювати електричний опір чистих напівпровідникових кристалів в 10^5 – 10^6 разів. Протяжні дефекти структури впливають на механічні властивості кристалів.

Поліморфізм. Деякі тверді речовини мають здатність утворювати не одну, а дві й більше кристалічні структури, стійкі при різних температурах і тисках. Таку властивість матеріалів називають поліморфізмом, а кристалічні структури, що відповідають їм, називають поліморфними формами або алотропними модифікаціями речовини. Модифікацію, стійку при нормальній і більш низькій температурі, прийнято позначати буквою α ; модифікації, стійкі при більш високих температурах, позначають відповідно буквами β , γ і т.д.

Поліморфізм широко розповсюджений серед технічних матеріалів і має важливе значення для їхньої обробки й експлуатації. Класичним прикладом поліморфізму є низькотемпературне перетворення білого олова (β -Sn) у сіре (α -Sn), відоме в техніці як «олов'яна чума».

Практичний інтерес являє поліморфізм вуглецю — існування його у вигляді алмаза або графіту. У звичайних умовах графіт є більш стійкою модифікацією, ніж алмаз. Однак при підвищенні тиску стійкість алмаза зростає, а графіту зменшується, і при досить високих тисках алмаз стає більш стійким. Якщо при цьому підвищити температуру, щоб збільшити рухливість атомів, то графіт можна перевести в алмаз. На цьому принципі базується одержання штучних алмазів. У Радянському Союзі їхнє промислове виробництво почалося в 1961 р. Синтез проводився під тиском порядку 10^{10} Па при температурі на рівні 2000 °С. Одержувані в такий спосіб штучні алмази мають більш високу міцність і твердість, ніж природні кристали.

Скло й інші аморфні тіла. Не всі тверді тіла мають кристалічну структуру, хоча кристалічний стан більшості твердих тіл є природним, тому що енергія при впорядкованому розташуванні атомів менша, ніж у випадку їхнього неупорядкованого розташування, а будь-яка система прагне перейти в стан з мінімальною вільною енергією. Однак атоми не

завжди мають можливість розташовуватися впорядковано в процесі затвердіння. Перешкодою цьому може бути різке зменшення швидкості дифузії атомів при охолодженні середовища. Тверді тіла, які характеризуються випадковим хаотичним розташуванням частинок, називають аморфними. На відміну від кристалів, аморфні тіла ізотропні за своїми властивостями, не мають певної температури плавлення й характеризуються досить широким температурним інтервалом розм'якшення. Наочним прикладом аморфних речовин можуть служити скло й багато пластиків. У склі при відсутності періодичності в будові можна спостерігати певний *ближній порядок*, тобто закономірне розташування найближчих сусідів щодо кожного атома. Склоподібний стан можна розглядати як стан сильно переохолодженої рідини, тобто рідини з дуже високою в'язкістю. Саме висока в'язкість обмежує дифузійну активність атомів і перешкоджає утворенню кристалічної фази. Однак такий стан термодинамічно нестабільний. Тому при відпалі може відбуватися «розстіклення» матеріалу, тобто перехід у більш стійкий кристалічний стан.

§ 1.4. Елементи зонної теорії твердого тіла

Зонна теорія є основою сучасних уявлень про механізми різних фізичних явищ, що відбуваються у твердій кристалічній речовині при впливі на нього електромагнітного поля. Зонна теорія твердого тіла - це теорія валентних електронів, що рухаються в періодичному потенціальному полі кристалічної ґратки.

Як відзначалося, *окремі атоми* мають *дискретний енергетичний спектр*, тобто електрони можуть займати лише цілком визначені енергетичні рівні.

Частина цих рівнів заповнена при нормальному, незбудженому стані атома, на інших рівнях електрони можуть перебувати тільки тоді, коли атом піддається зовнішньому енергетичному впливу, тобто коли він збуджений. Прагнучи до стійкого стану, атом випромінює надлишок енергії в момент переходу електронів зі збуджених рівнів на рівні, на яких його

енергія мінімальна. Сказане характеризується енергетичною діаграмою атома (рис. 1.13, а).

Якщо є система з N однакових атомів, досить віддалених один від одного (наприклад газоподібна речовина), то взаємодія між атомами практично відсутня й енергетичні рівні електронів залишаються без змін.

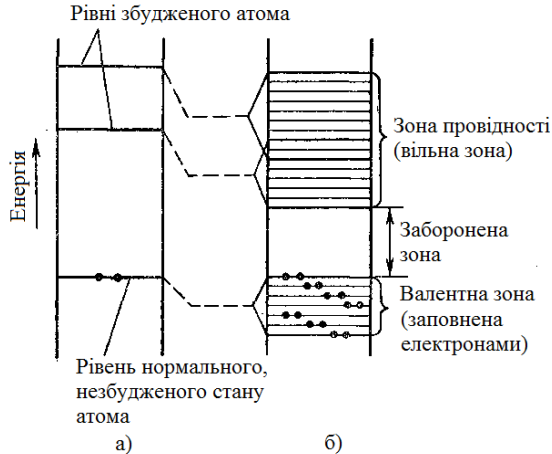


Рис. 1.13. Схема розташування енергетичних рівнів:
а – одного атома; неметалевого твердого тіла

Обмінна взаємодія. При конденсації газоподібної речовини в рідину, а потім при утворенні кристалічної ґратки твердого тіла всі наявні в атомів даного типу електронні рівні (як заповнені електронами, так і незаповнені) трохи зміщуються внаслідок дії сусідніх атомів один на одного. Зокрема, притягання електронів одного атома ядром сусіднього знижує висоту потенціального бар'єра, що розділяє електрони у відокремлених атомах. Головне полягає в тому, що при зближенні атомів відбувається перекриття електронних оболонок, а це у свою чергу істотно змінює характер руху електронів. Завдяки перекриттю оболонок електрони можуть без зміни енергії за допомогою обміну переходити від одного атома до іншого, тобто переміщатися по кристалу. Обмінна взаємодія має чисто квантову природу і є наслідком нерозрізненості електронів. У цьому випадку вже не можна говорити про

приналежність того або іншого електрона певному атому - кожен валентний електрон належить всім атомам кристалічної ґратки одночасно. Іншими словами, при перекритті електронних оболонок відбувається усупільнення електронів.

Енергетичні зони. Внаслідок обмінної взаємодії дискретні енергетичні рівні ізольованого атома розщеплюються в енергетичні зони, як це показано для неметалевого твердого тіла на рис. 1.13, б. Дозволені енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергії. Ширина дозволених енергетичних зон не залежить від розмірів кристала, а визначається лише природою атомів, що утворюють тверде тіло, і симетрією кристалічної ґратки. Позначимо через E_A енергію обмінної взаємодії між двома сусідніми атомами. Тоді для кристалів із простою кубічною ґраткою, де кожен атом має 6 найближчих сусідів, розщеплення рівнів у зони складе $12 E_A$; для гранецентрованої ґратки (перша координаційна сфера складається з 12 атомів) ширина енергетичної дозволеної зони складе $24 E_A$, а в об'ємцентрованої (у кожного атома 8 сусідів) — $16 E_A$. Оскільки обмінна енергія E_A залежить від ступеня перекриття електронних оболонок, то рівні енергії внутрішніх оболонок, які сильніше локалізовані поблизу ядра, розщеплюються менше, ніж рівні валентних електронів. Розщепленню в зону піддаються не тільки нормальні (стаціонарні), але й збуджені енергетичні рівні. Ширина дозволених зон при переміщенні вгору по енергетичній шкалі зростає, а величина заборонених енергетичних зазорів відповідно зменшується.

Кожна зона складається з безлічі енергетичних рівнів. Очевидно, їхня кількість визначається числом атомів, що утворюють тверде тіло. А це значить, що в кристалі кінцевих розмірів відстань між рівнями обернено пропорційна числу атомів. У кристалі об'ємом в 1 см^3 міститься 10^{22} – 10^{23} атомів. Експериментальні дані показують, що енергетична довжина зони валентних електронів не перевищує одиниць електронвольт. Звідси можна зробити висновок, що рівні в зоні віддалені один від одного по енергії на 10^{-22} – 10^{-23} eВ, тобто енергетична зона характеризується квазінеперервним спектром. Досить мізерно

малого енергетичного впливу, щоб викликати перехід електронів з одного рівня на інший, якщо там є вільні стани.

Розподіл електронів. Відповідно до принципу Паулі, на кожному енергетичному рівні може перебувати не більше двох електронів, причому з протилежним напрямком спінового магнітного моменту. Тому число електронних станів у зоні виявляється кінцевим і дорівнює числу відповідних атомних станів. Кінцевим виявляється й число електронів, що заповнюють дану енергетичну зону, що відіграє важливу роль у формуванні енергетичного спектра кристала.

Подібно до енергетичних рівнів в ізолюваних атомах енергетичні зони можуть бути повністю заповненими, частково заповненими і вільними. Внутрішні оболонки в ізолюваних атомах заповнені, тому відповідні їм зони також виявляються заповненими.

Найвищу із заповнених електронами зон називають *валентною*. Ця зона відповідає енергетичним рівням електронів зовнішньої оболонки в ізолюваних атомах. Найближчу до неї вільну, незаповнену електронами зону називають *зоною провідності*. Взаємне положення цих двох зон визначає більшість процесів, що відбуваються у твердому тілі.

Енергетична діаграма вуглецю. На рис. 1.14 зображена схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів для алмаза - однієї з модифікацій чистого вуглецю (елемента IV групи таблиці Д. І. Менделєєва).

У відокремлених атомах вуглецю чотири валентних електрони розташовуються по два на рівнях $2s$ й $2p$. При зближенні атомів рівні розщеплюються спочатку у відособлені зони з місткістю 2 й 6 електронів. При подальшому зближенні до відстані X_0 утвориться одна об'єднана не повністю заповнена зона з місткістю 8 електронів на атом. Таке тверде тіло (наприклад графіт) проводить електричний струм. Нарешті, при зменшенні міжатомних відстаней до значень, що відповідають періоду ґратки алмаза a_0 , ця об'єднана зона розщеплюється на дві зони, кожна з місткістю 4 електрони на атом. Тому що ці дві зони розділені великою забороненою зоною ($\sim 5,3$ eV) і 4 валентних електрони вуглецю розміщуються в нижній зоні, заповнюючи її

повністю, а верхня вільна, то кристал алмаза не містить вільних електронів і виявляється діелектриком.

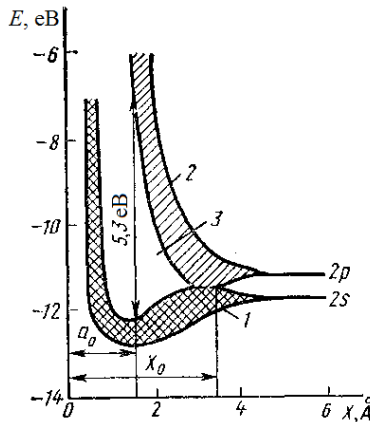


Рис. 1.14. Схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів вуглецю: 1 – об’єднана валентна зона; 2 – об’єднана зона провідності; 3 – заборонена зона; a_0 – відстань між атомами в ґратці алмаза; X_0 – відстань між атомами, при якому спостерігається збіг зон

Аналогічно відбувається процес утворення зон у напівпровідників кремнію й германію, які мають ґратку типу алмаза. Різниця полягає лише в ширині забороненої зони: у кремнію й германію вона істотно менша, ніж в алмаза.

Висновки зонної теорії. Характер енергетичного спектра в металевих провідниках, напівпровідників і діелектриках істотно різний. У металевих провідниках валентна зона заповнена повністю і перекривається із зоною провідності. У напівпровідниках і діелектриках зона провідності й валентна зона розділені деяким енергетичним зазором, що називається забороненою зоною. Формально до напівпровідників відносять речовини, в яких заборонена зона менше 3 еВ. Речовини з більш широкою забороненою зоною відносять до діелектриків. У реальних діелектриків ширина забороненої зони може досягати 10 еВ. Різницю в положенні енергетичних зон в діелектриках, напівпровідниках і металевих провідниках зображено на рис. 1.15.

Відповідно до зонної теорії, електрони валентної зони мають практично однакову свободу руху у всіх твердих тілах незалежно від того, чи є вони металами або діелектриками. Рух здійснюється шляхом тунельного переходу електронів від атома до атома. Для пояснення різниць в електричних властивостях матеріалів треба взяти до уваги різну реакцію на зовнішнє електричне поле електронів заповненої й незаповненої зон. Зовнішнє електричне поле прагне порушити симетрію в розподілі електронів по швидкостях, прискорюючи електрони, що рухаються в напрямку діючих електричних сил і сповільнюючи частинки із протилежно спрямованим імпульсом. Однак подібне прискорення й уповільнення пов'язане зі зміною енергії електронів, що повинне супроводжуватися переходом їх у нові квантові стани. Очевидно, такі переходи можуть здійснюватися лише в тому випадку, якщо в енергетичній зоні є вільні рівні. У типових випадках додаткова енергія, що здобувається електронами на довжині вільного пробігу під дією електричного поля, становить 10^{-8} – 10^{-4} еВ, тобто набагато перевершує відстань між підрівнями в зоні.

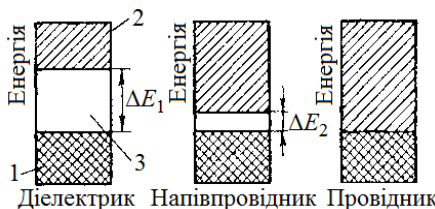


Рис. 1.15. Енергетична відмінність діелектриків від напівпровідників і металевих провідників з погляду теорії твердого тіла: 1 – заповнена електронами зона; 2 – зона вільних енергетичних рівнів; 3 – заборонена зона (з шириною ΔE)

У металах, де зона не повністю укомплектована електронами, навіть слабке поле здатне надати електронам достатній імпульс, щоб викликати їхній перехід на прилеглі вільні рівні. Із цієї причини метали є гарними провідниками електричного струму.

У напівпровідниках і діелектриках при температурі 0 К всі електрони перебувають у валентній зоні, а зона провідності абсолютно вільна. Електрони повністю заповненої зони не

можуть брати участі у створенні електричного струму. Для появи електропровідності необхідно частину електронів перевести з валентної зони в зону провідності. Енергії електричного поля недостатньо для здійснення такого переходу, потрібен більш сильний енергетичний вплив, наприклад нагрівання твердого тіла.

Середня кінетична енергія теплових коливань атомів у кристалічній ґратці приблизно дорівнює $(3/2)kT$. При кімнатній температурі ця величина становить приблизно 0,04 еВ, що в загальному випадку істотно менше ширини забороненої зони ΔE . Однак варто мати на увазі, що тепла енергія нерівномірно розподіляється між частинками. У кожен момент часу є невелика кількість атомів, в яких амплітуда й енергія теплових коливань значно перевищують середнє значення. У процесі теплових коливань атоми взаємодіють не тільки один з одним, але й з електронами, передаючи їм частину теплової енергії. Саме за рахунок таких теплових флуктуацій деякі з електронів можуть перейти з валентної зони в зону провідності. Очевидно, чим вища температура й менша заборонена зона, тим більша інтенсивність міжзонних переходів. У діелектриків заборонена зона може бути настільки великою, що електронна електропровідність не відіграє визначальної ролі.

При кожному акті збудження й переходу електронів у зону провідності з'являються енергетичні вакансії в розподілі електронів по станах валентної зони, названі «дірками». При наявності дірок електрони валентної зони можуть робити естафетні переходи з рівня на рівень. У зовнішньому електричному полі дірка рухається протилежно руху електрона, тобто поводить себе як деякий позитивний заряд із негативною ефективною масою. Таким чином, дірки забезпечують участь валентних електронів у процесі електропровідності.

Процес переходу електронів у вільний стан супроводжується й зворотним явищем, тобто поверненням електронів у нормальний стан. У результаті в речовині при будь-якій температурі настає динамічна рівновага, тобто кількість електронів, що переходять у вільну зону, дорівнює кількості електронів, що повертаються назад у нормальний стан. З підвищенням температури кількість вільних електронів у

напівпровіднику зростає, а зі зниженням температури до абсолютного нуля - зменшується аж до нуля.

Отже, речовина, що являє собою при одних температурах діелектрик, при інших, більш високих – здобуває провідність, тобто настає новий якісний стан речовини.

Різниця між провідностями двох типів матеріалів - металів і неметалів - найбільш значна при температурах, що наближаються до абсолютного нуля; різниця ж між двома класами неметалів - напівпровідниками й діелектриками - зникає в міру наближення температури до абсолютного нуля.

Електрони, що перебувають у зоні провідності, не можна вважати абсолютно вільними. Такі електрони неминуче будуть взаємодіяти з періодичним потенціальним полем кристалічної ґратки. При математичному описі поведінки електронів у зоні провідності користуються поняттям ефективної маси. Ефективна маса не визначає ні інерційних, ні гравітаційних властивостей електрона. Однак вводячи поняття ефективної маси, можна рух реального електрона в кристалі з масою m_0 описувати як рух абсолютно вільного електрона, тобто ефективна маса враховує складний характер взаємодії електрона із кристалічною ґраткою при його русі під дією сили зовнішнього електричного поля. Ефективна маса може в багато разів відрізнятись від маси вільного електрона.

Спрощена діаграма (рис. 1.13, б) не враховує ту обставину, що стани всередині енергетичної зони розподілені нерівномірно. За допомогою квантової механіки можна показати, що щільність станів $N(E)$ буде найбільшою всередині енергетичної зони (рис. 1.16). Крім того, щільність станів, тобто їхня кількість на одиничний інтервал енергії, поблизу країв зони зі збільшенням енергії зростає за параболічним законом:

$$N(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_n^*)^{3/2} E^{1/2}, \quad (1.3)$$

де m_n^* — ефективна маса електрона.

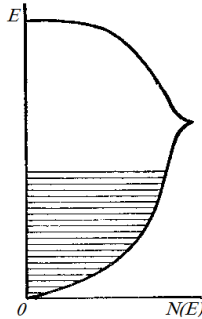


Рис. 1.16. Розподіл густини станів в енергетичній зоні

Ширина забороненої зони змінюється зі зміною температури. Це відбувається по двох основних причинах: через зміну амплітуди теплових коливань атомів ґратки й через зміну міжатомних відстаней, тобто об'єму тіла. Зі збільшенням температури зростає амплітуда теплових коливань атомів, збільшується ступінь їхньої взаємодії й ступінь розщеплення енергетичних рівнів. Тому дозволені зони стають ширшими, а заборонені - відповідно вужчими.

При зміні міжатомних відстаней залежно від характеру розщеплення рівнів ширина забороненої зони може як збільшуватися, так і зменшуватися (рис. 1.14). Аналогічні зміни ширини зони відбуваються під дією тиску на кристал, оскільки при цьому змінюються міжатомні відстані.

Енергію, необхідну для переходу електрона у вільний стан або для утворення дірки, може дати не тільки тепловий рух, але й інші джерела енергії, наприклад поглинена матеріалом енергія світла, енергія потоку електронів і ядерних частинок, енергія електричних і магнітних полів, механічна енергія й т.ін. Збільшення ж кількості вільних електронів або дірок під впливом якого-небудь виду енергії сприяє підвищенню електропровідності, збільшенню струму, появі електрорушійних сил.

Електричні властивості визначаються умовами взаємодії й відстанями між атомами речовини й не є неодмінною особливістю даного атома. Як було зазначено, вуглець у вигляді

алмаза є діелектриком, а у вигляді графіту має велику провідність.

Домішки й точкові дефекти, що порушують строгу періодичність структури, створюють особливі енергетичні рівні, які розташовуються в забороненій зоні ідеального кристала. Якщо домішкові атоми або дефекти розташовані досить далеко один від одного, то взаємодія між ними відсутня, а відповідні їм енергетичні рівні виявляються дискретними. Оскільки тунельні переходи електронів між віддаленими домішковими атомами практично неможливі, то додаткові електронні стани локалізовані в певному місці ґратки, тобто на дефекті структури. При досить високій концентрації домішкових атомів відстані між ними порівнянні з розмірами атомів, завдяки чому можливе перекриття електронних оболонок найближчих атомів домішки. У цьому випадку дискретні енергетичні рівні домішок розщеплюються в енергетичну зону домішкових станів, здатну забезпечити провідність, якщо не всі рівні в цій зоні заповнені електронами.

Таким чином, електричні властивості всіх твердих тіл визначають теоретично з єдиного погляду: енергія збудження носіїв заряду або енергія активації електропровідності дорівнює нулю в металах і безупинно зростає в ряді напівпровідників, що умовно переходять при збільшенні цієї енергії в ряд діелектриків; добре провідні метали й добре ізолюючі діелектрики являють собою крайні члени того безперервного ряду, в якому можна розташувати тверді тіла за цією ознакою. Отже, зонна теорія застосовується суто до твердих тіл з ковалентними й металевими зв'язками.

Поділ твердих тіл на напівпровідники й діелектрики має значною мірою умовний характер. В міру того, як в якості напівпровідників починають використовуватися матеріали з усе більш широкою забороненою зоною, розподіл тіл на напівпровідники й діелектрики поступово втрачає свій споконвічний зміст.

Контрольні запитання та завдання

1. Наведіть загальну класифікацію матеріалів, що використовуються в електронній техніці.
2. Які основні види хімічного зв'язку в матеріалах і чим вони обумовлені?
3. У чому різниця між монокристалами, полікристалічними й аморфними речовинами?
4. Наведіть приклади точкових і протяжних дефектів структури в реальних кристалах.
5. Охарактеризуйте явище поліморфізму. Наведіть приклади поліморфних речовин.
6. Чому при утворенні твердого тіла енергетичні рівні атомів розщеплюються в енергетичні зони?
7. Від чого залежить ширина дозволеної зони й кількість рівнів у ній?
8. Чим відрізняються зонні структури провідника, напівпровідника й діелектрика?
9. У чому відмінність між електронами провідності й вільними електронами?

2. Фізичні процеси в напівпровідниках і їх властивості

Електропровідність напівпровідників зумовлена рухом електронів і дірок. При введенні домішок у напівпровідника змінюється положення рівня Фермі й концентрація носіїв заряду обох знаків. Залежно від валентності домішкови атоми проявляють властивості донорів (віддають електрони) або акцепторів (приймають електрони). Рівноважні концентрації електронів і дірок зв'язані між собою співвідношенням «діючих мас». При досить високих температурах у напівпровіднику домінує власна електропровідність, коли $n_i = p_i$.

До напівпровідників відноситься велика кількість речовин з електронною електропровідністю, питомий опір яких при нормальній температурі перебуває між значеннями питомого опору провідників і діелектриків. Основною особливістю напівпровідників є їхня здатність змінювати свої властивості під впливом різних зовнішніх впливів (зміна температури й освітлення, прикладення електричних і магнітних полів, зовнішнього тиску й т.д.). На відміну від металів, напівпровідники мають у широкому інтервалі температур негативний температурний коефіцієнт питомого опору. Факт зменшення питомого опору при нагріванні твердих тіл уперше був встановлений Фарадеєм ще в 1833р. при дослідженні властивостей сірчаного срібла. Тому Фарадея можна вважати першовідкривачем класу напівпровідникових матеріалів.

Властивості напівпровідників дуже сильно залежать від вмісту домішок, навіть у малих кількостях присутніх у кристалі. При введенні домішки змінюється не тільки значення провідності, але й характер її температурної залежності. У цьому також складається якісна відмінність напівпровідників від металів, в яких домішки, незалежно від їхньої природи, завжди знижують провідність, не роблячи істотного впливу на характер температурної залежності.

Висока «чутливість» напівпровідників до домішок, вимога високого ступеня чистоти й структурної досконалості кристалів є однією з головних причин того, що тривалий час (більше 100 років)

потенціальні можливості напівпровідників не використовувалися. Лише значний прогрес у технології одержання надчистих речовин і вирощування монокристалів дозволив усунути принципові бар'єри на шляху цілеспрямованого вивчення специфічних властивостей напівпровідників і їх широкого практичного застосування. Особливо бурхливий розвиток переживає напівпровідникова електроніка в останні три десятиліття. Винахід транзистора в 1948 р. ознаменував нову еру в електроніці, сприяв розвитку фундаментальних досліджень в галузі фізики напівпровідників і напівпровідникових приладів. Масове застосування напівпровідників викликало докорінне перетворення в радіотехніці, кібернетиці, автоматиці, телемеханіці. Вдосконалювання напівпровідникової технології дозволило вирішити завдання мікромініатюризації й інтеграції електронної апаратури.

У цей час теорія напівпровідників досягла такого рівня, при якому можна свідомо керувати властивостями матеріалів і приладів на їхній основі, заздалегідь передбачати їхнє поведіння в конкретних умовах експлуатації.

§ 2.1. Власні й домішкові напівпровідники.

Основні й неосновні носії заряду.

Як і в металах, електричний струм у напівпровідниках пов'язаний із дрейфом носіїв заряду. Але якщо в металах наявність вільних електронів зумовлена самою природою металевого зв'язку, то поява носіїв заряду в напівпровідниках визначається низкою факторів, найважливішими з яких є хімічна чистота матеріалу й температура. Залежно від ступеня чистоти напівпровідники поділяють на власні й домішкові.

Власний - це такий напівпровідник, в якому можна знехтувати впливом домішок при даній температурі. Відповідно до зонної теорії твердого тіла (§ 1.4), для напівпровідників характерна наявність не дуже широкої забороненої зони на енергетичній діаграмі. У власному напівпровіднику при температурі абсолютного нуля валентна зона повністю заповнена електронами, а зона провідності абсолютно вільна. Через блокуючу дію забороненої зони власний напівпровідник при 0 К не має

електропровідності, тобто поводитья подібно ідеальному діелектрику.

При температурах, відмінних від абсолютного нуля, є кінцева ймовірність того, що деякі з електронів за рахунок теплової флуктуації (нерівномірного розподілу теплової енергії між частинками) подолають потенціальний бар'єр і опиняться в зоні провідності. У власному напівпровіднику кожний перехід електрона в зону провідності супроводжується утворенням дірки у валентній зоні. Завдяки діркам електрони валентної зони також беруть участь у процесі електропровідності за рахунок естафетних переходів під дією електричного поля на більш високі енергетичні рівні, що звільнилися. Сукупне поведження електронів валентної зони можна представити як рух дірок, що володіють позитивним зарядом і деякою ефективною масою.

Чим вища температура й менша ширина забороненої зони, тим вища швидкість теплової генерації носіїв заряду (електронів і дірок). Одночасно з генерацією в напівпровіднику безупинно йде й зворотний процес — рекомбінація носіїв заряду, тобто повернення електронів у валентну зону зі зникненням пари носіїв заряду. У результаті протікання двох конкуруючих процесів у напівпровіднику при будь-якій температурі встановлюється деяка рівноважна концентрація електронів n_0 і дірок p_0 . Специфіка власного напівпровідника полягає в тому, що в ньому рівноважна концентрація електронів n_i дорівнює рівноважній концентрації дірок p_i :

$$n_i = p_i; \quad n_i + p_i = 2n_i. \quad (2.1)$$

Індекс i походить від англ. *intrinsic* — власний.

Як зазначалося, розподіл електронів по енергіях у твердому тілі в загальному випадку відповідає статистиці Фермі—Дірака. При цьому ймовірність знаходження електрона на рівні з енергією E визначається функцією

$$F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (2.1')$$

Будь-який енергетичний рівень може або бути зайнятий електроном, або залишатися вільним (зайнятий діркою). Сума ймовірностей цих двох подій повинна дорівнювати одиниці:

$$F_n(E) + F_p(E) = 1.$$

Тоді ймовірність заповнення енергетичного рівня діркою

$$F_p(E) = \frac{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)}, \quad (2.2)$$

де E_F — рівень Фермі.

З (2.2) випливає, що функція ймовірності для дірок аналогічна функції ймовірності для електронів [див. (2.1')]. Різниця полягає лише в тім, що для дірок енергія зростає при русі вниз від рівня Фермі, тобто чим «глибше» перебуває дірка, тим більша її енергія.

Зазвичай у напівпровідниках електрони й дірки мають енергію, що значно відрізняється від енергії Фермі. Різниця $E - E_F$, як правило, більш ніж у три рази перевищує значення kT . Тому в знаменниках формул (2.1') і (2.2) одиницею можна знехтувати:

$$F_n(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right); \quad F_p(E) \approx \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right).$$

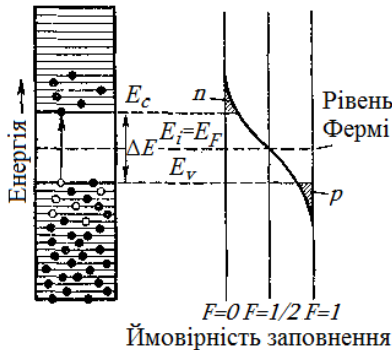


Рис. 2.1. Енергетична діаграма і функція ймовірності заповнення енергетичних рівнів для власного напівпровідника

Зроблене припущення означає перехід від квантового розподілу Фермі—Дірака до класичної статистики Максвела—Больцмана. На відміну від металів, електронний газ у більшості напівпровідників є *невиродженим*. Ймовірність заповнення

енергетичних рівнів електронами й дірками у власному напівпровіднику зображена на рис. 2.1.

Для визначення концентрації електронів у напівпровіднику треба проінтегрувати по енергії добуток функції розподілу густини енергетичних рівнів у зоні провідності [див. $N(E)=2\pi/h^3 \cdot (2m_n^*)^{3/2} E^{1/2}$ (2.2')] і ймовірності заповнення цих рівнів електронами. Інтегрування потрібно проводити від нижнього (E_C) до найвищого рівня зони провідності. Якщо ж врахувати мізерно малу ймовірність заповнення рівнів, віддалених від нижнього краю («дна») зони провідності, то можна верхню межу інтегрування вважати такою, що дорівнює нескінченності, тобто

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} N(E)F_n(E)dE = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (2.3)$$

де N_C — ефективна густина станів у зоні провідності, енергія яких приведена до дна зони провідності.

Аналогічно для рівноважної концентрації дірок у будь-якому невідродженому напівпровіднику одержимо

$$p_0 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right), \quad 2.4$$

де N_V — ефективна густина станів у валентній зоні, енергія яких приведена до стелі валентної зони (E_V).

З урахуванням (2.1) для власного напівпровідника маємо

$$N_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) = N_V \exp\left(+\frac{E_V - E_F}{kT}\right).$$

Звідси шляхом логарифмування легко знайти положення рівня Фермі

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C}. \quad (2.5)$$

З огляду на близькість значень N_V і N_C , доходимо висновку про те, що у власному напівпровіднику рівень Фермі розташований приблизно посередині забороненої зони (див. рис. 2.1):

$$E_F \approx (E_C + E_V) / 2 = E_i.$$

Після підстановки (2.5) в (2.3) неважко одержати вираз для власної концентрації носіїв заряду:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (2.6)$$

де $\Delta E = E_C - E_V$ — ширина забороненої зони.

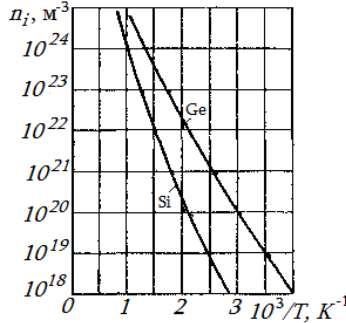


Рис. 2.2. Температурна залежність власної концентрації носіїв заряду в кремнії та германії

Для графічного зображення температурної залежності n_i вираз (2.6) зручно подати у вигляді

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_C N_V} - \frac{\Delta E}{2k} \frac{1}{T}.$$

Добуток $N_C N_V$ є слабкою функцією від температури; тому залежність логарифма концентрації носіїв заряду від зворотної температури близька до лінійної, причому нахил прямої характеризує ширину забороненої зони напівпровідника.

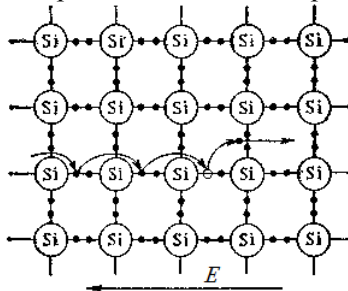


Рис. 2.3. Схематичне зображення власної електропровідності напівпровідника

Для прикладу на рис. 2.2 показана температурна зміна власної концентрації носіїв заряду кремнію й германію.

Механізм власної електропровідності ковалентних напівпровідників пояснює рис. 2.3, на якому у вигляді плоскої моделі зображена кристалічна ґратка кремнію. Кремній і германій, будучи елементами IV групи системи Менделєєва, кристалізуються в структурі алмаза. У цій структурі кожний атом перебуває в тетраедричному оточенні чотирьох найближчих сусідів, з якими взаємодіє силами ковалентних зв'язків. Чотири валентних електрони будь-якого атома йдуть на утворення чотирьох ковалентних зв'язків. Усі хімічні зв'язки виявляються замкненими й повністю насиченими. Станам зв'язаних електронів відповідають енергетичні рівні у валентній зоні. Фактично плоска сітка (рис. 2.3) є проєкцією кристалічної ґратки на площину (100).

Валентні електрони, що здійснюють хімічні зв'язки, не можуть відірватися від своїх атомів без значних витрат енергії. Енергетичні витрати на розрив зв'язку й звільнення електрона кількісно виражають шириною забороненої зони. Атоми, що втратили електрони, перетворюються в позитивно заряджені іони, а незаповнений валентний зв'язок містить енергетичну вакансію для електронів, тобто проявляє себе як дірка. Позитивно заряджений іон може запозичити електрон від будь-якого сусіднього атома, що приведе до переміщення дірки по кристалу. Електрони, що утворилися, і дірки провідності безладно блукають по ґратці доти, доки не рекомбінують при зустрічі.

Під дією зовнішнього електричного поля рух носіїв заряду набуває спрямованого характеру. При цьому переміщення дірки до негативного полюса джерела можна зобразити як естафетний перехід валентних електронів від одного атома до іншого в напрямку проти поля.

Розглянутий випадок власної електропровідності становить теоретичний інтерес, оскільки дозволяє оцінити потенціальні можливості матеріалу. Робота більшості напівпровідникових приладів порушується з появою власної електропровідності.

Домішковий — це такий напівпровідник, електрофізичні властивості якого в основному визначаються домішками. Як правило, домішки створюють додаткові рівні в забороненій зоні напівпровідника. При малій концентрації домішок відстань між

домішковими атомами велика, їхні електронні оболонки не взаємодіють одна з одною. Внаслідок цього домішкові енергетичні рівні є дискретними, тобто не розщеплюються в зону, як це має місце для рівнів основних атомів кристалічної ґратки.

Якщо домішкові атоми перебувають у вузлах кристалічної ґратки, то їх називають *домішками заміщення*, якщо в міжвузлях — *домішками впровадження*.

Роль домішок можуть відігравати й усілякі дефекти структури. До таких дефектів відносяться, у першу чергу, вакансії й міжвузлові атоми.

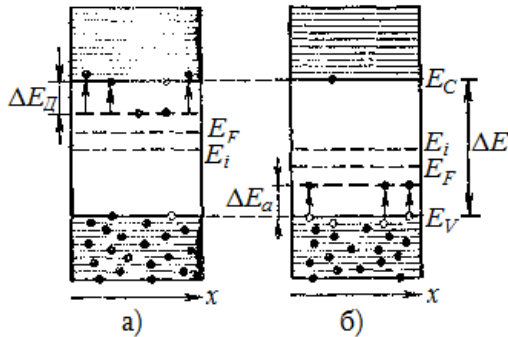


Рис. 2.4. Енергетичні діаграми напівпровідників електронного (n) та діркового (p) типів при $T > 0$:

ΔE_D – енергія іонізації донорів; ΔE_A – енергія іонізації акцепторів;
 x – просторова координата

Донори й акцептори. При малій концентрації домішок імовірність безпосереднього переходу електронів від одного домішкового атома до іншого мізерно мала. Однак домішки можуть або постачати електрони в зону провідності напівпровідника, або приймати їх з рівнів його валентної зони. На рис. 2.4 зображені ці два випадки, що мають найбільше практичне значення.

1. Домішкові рівні, заповнені електронами при відсутності зовнішніх енергетичних впливів, розташовані в забороненій зоні поблизу нижнього краю зони провідності. При зовнішньому збудженні електрони із домішкових рівнів можуть легко переходити у вільну зону й брати участь у процесі електропровідності. Енергія, необхідна для таких переходів,

значно менша за енергію іонізації власних атомів напівпровідника, тобто ширини забороненої зони. Домішки, що постачають електрони в зону провідності напівпровідника, називають *донорами*. При відносно невисоких температурах переходи електронів з валентної зони в зону провідності не відіграють істотної ролі. У таких матеріалах концентрація електронів перевищує концентрацію дірок, внаслідок чого вони одержали назву напівпровідників n-типу. Мінімальну енергію, яку необхідно надати електрону для переходу його з донорного рівня в зону провідності, називають енергією іонізації донора (рис. 2.4,а).

2. У протилежному випадку домішка може внести незаповнені рівні, що розташовуються в забороненій зоні поблизу від верхнього краю («стелі») валентної зони. Завдяки тепловому збудженню електрони з валентної зони напівпровідника закидаються на ці вільні домішкові рівні. Через роз'єднаність атомів домішки електрони на домішковому рівні не беруть участь в електричному струмі. Напівпровідник із такою домішкою має концентрацію дірок більшу, ніж концентрація електронів, що перейшли з валентної зони в зону провідності, і його називають напівпровідником р-типу, а домішки, що захоплюють електрони з валентної зони напівпровідника, — *акцепторами*.

Мінімальну енергію, яку необхідно надати електрону валентної зони, щоб перевести його на акцепторний рівень, називають енергією іонізації акцептора (рис. 2.4,б).

Розглянемо, як впливає валентність домішкових атомів заміщення на характер їхнього поведіння в ковалентних напівпровідниках типу кремнію й германію. Припустимо, що в кристалічній ґратці кремнію частина основних атомів заміщена атомами арсену (елемента V групи), в якого на зовнішній оболонці розташовано п'ять валентних електронів. Вбудовуючись у вузол ґратки, атом арсену віддає чотири електрони на утворення зв'язків з найближчими сусідами, а п'ятий електрон виявляється зайвим, тобто не бере участь у створенні ковалентних зв'язків. Через велику діелектричну проникність середовища (напівпровідника) кулонівське притягання цього зайвого електрона ядром значною мірою ослаблено. Тому радіус електронної орбіти виявляється більшим, охоплює декілька міжатомних відстаней (рис. 2.5). Досить невеликого теплового збудження, щоб відірвати

надлишковий електрон від домішкового атома. Для цього необхідно затратити енергію, що дорівнює ΔE_D . Атом домішки, що втратив електрон, перетворюється в позитивно заряджену частинку, нерухомо закріплену в даному місці ґратки.

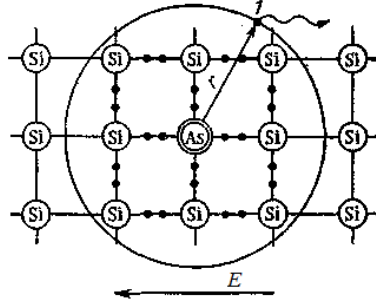


Рис. 2.5. Схематичне зображення донорної домішки в ковалентному напівпровіднику (1 – надлишковий електрон домішкового атома)

Таким чином, домішки заміщення, валентність яких перевищує валентність основних атомів ґратки, проявляють властивості донорів. Крім арсену, типовими донорами в кремнії й германії є фосфор і сурма.

Оскільки надлишковий електрон домішкового атома рухається по круговій орбіті в кулонівському полі однократно зарядженого позитивного іона, донор можна розглядати як водневоподібний атом, поміщений у середовище з діелектричною проникністю ϵ . Тому для оцінки енергії іонізації донорів можна використовувати формулу, аналогічну

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (2.6')$$

тобто

$$\Delta E_D = \frac{e^4 m_n^*}{8\epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2}, \quad (2.7)$$

де m_n^* — ефективна маса електрона.

З порівняння (2.7) з (2.6') легко прийти до наступного результату:

$$\Delta E_D = E_0 \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right),$$

де E_0 — енергія іонізації атома водню ($E_0 = 13,52$ еВ).

Для германія $\varepsilon = 16$, для кремнію $\varepsilon = 12$, тому енергія іонізації домішки в них відповідно в 256 і 144 разів менше енергії іонізації атома водню. Оскільки m_n^*/m_0 трохи менше одиниці, то енергія іонізації донорів у германії становить менше 0,05 еВ, а в кремнії — менше 0,10 еВ.

Тепер припустимо, що в кристалічну ґратку кремнію введені домішки якого-небудь тривалентного елемента, наприклад алюмінію. Для встановлення хімічних зв'язків із чотирма сусідніми атомами ґратки в домішкового атома не вистачає одного електрона, внаслідок чого один ковалентний зв'язок виявляється незаповненим. Потреба у встановленні чотирьох хімічних зв'язків приводить до того, що атом алюмінію може захопити відсутній електрон в одного із сусідніх атомів кремнію. У результаті домішковий атом перетворюється в негативно заряджений іон. Для здійснення такого акту треба затратити енергію, що дорівнює енергії іонізації акцепторів. Захоплений електрон локалізується на домішковому атомі й не бере участі у створенні електричного струму. У свою чергу, атом кремнію, що втратив електрон, стає позитивно зарядженим іоном, поблизу якого є вільний енергетичний стан - дірка. За рахунок естафетного переходу електронів від одного атома до іншого дірка може переміщатися по кристалу (рис. 2.6).

Таким чином, домішки заміщення, що мають валентність, меншу за валентність основних атомів ґратки, у ковалентних напівпровідниках є акцепторами. Крім алюмінію акцепторні властивості в кремнії й германії проявляють бор, галій, індій. Енергія іонізації акцепторів чисельно близька до енергії іонізації донорів.

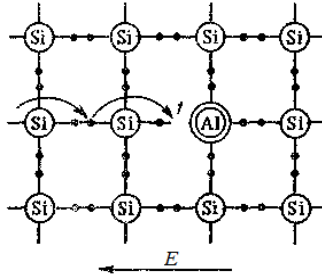


Рис. 2.6. Схематичне зображення акцепторної домішки (1 – незаповнений зв'язок) в ковалентному напівпровіднику

Основні й неосновні носії заряду. Носії заряду, концентрація яких у даному напівпровіднику більша, називають *основними*, а носії, концентрація яких менша, — *неосновними*. Так, у напівпровіднику n-типу електрони є основними носіями, а дірки - неосновними; у напівпровіднику p-типу дірки - основними носіями, а електрони - неосновними. При зміні концентрації домішок у напівпровіднику змінюється положення рівня Фермі й концентрація носіїв заряду обох знаків, тобто електронів і дірок. Однак добуток концентрацій електронів і дірок у невідродженому напівпровіднику при заданій температурі в умовах термодинамічної рівноваги є величина постійна, що не залежить від вмісту домішок. Дійсно, з (2.3) і (2.4) маємо:

$$\begin{aligned}
 n_0 p_0 &= N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) = \\
 &= N_C N_V \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = n_i^2
 \end{aligned}$$

де n_i — власна концентрація носіїв заряду при даній температурі.

Якщо, наприклад, у напівпровіднику n-типу збільшити концентрацію донорів, то зросте кількість електронів, що переходять в одиницю часу із домішкових рівнів у зону провідності. Відповідно зросте швидкість рекомбінації носіїв заряду й зменшиться рівноважна концентрація дірок.

Вираз

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (2.8)$$

часто називають *співвідношенням «діючих мас»* для носіїв заряду. З його допомогою завжди можна знайти концентрацію неосновних носіїв заряду, якщо відома концентрація основних.

§ 2.2. Температурна залежність концентрації носіїв заряду

Елементи статистики електронів. У широкому діапазоні температур і для різного вмісту домішок мають місце температурні залежності концентрації носіїв заряду в напівпровіднику *p*-типу (рис. 2.7).

Розглянемо характер кривої, що відповідає малій концентрації донорів $N_{Д1}$. В області низьких температур збільшення концентрації електронів при нагріванні напівпровідника зумовлене зростанням ступеня іонізації донорів (ділянка кривої між точками 1 і 4). Кожний іонізований донор можна розглядати як центр, що захопив дірку. З огляду на те, що загальне число енергетичних станів на донорних рівнях розраховуючи на одиниці об'єму дорівнює $N_{Д1}$, для концентрації іонізованих донорів $p_{Д}$ запишемо такий вираз:

$$p_{Д} = N_{Д1} \exp\left(\frac{E_{Д1} - E_{F}}{kT}\right),$$

де $E_{Д1}$ — положення донорного рівня на енергетичній шкалі. При низькій температурі концентрація іонізованих донорів дорівнює концентрації електронів

$$p_{Д} = n_0 = N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{F}}{kT}\right). \quad (2.9)$$

Звідси

$$p_{Д} n_0 = n_0^2 = N_{C} N_{Д1} \exp\left(\frac{E_{Д1} - E_{F}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{F}}{kT}\right)$$

і відповідно

$$n_0 = \sqrt{N_{C} N_{Д1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{Д1}}{2kT}\right), \quad (2.10)$$

де $\Delta E_{Д1} = E_{C} - E_{Д1}$.

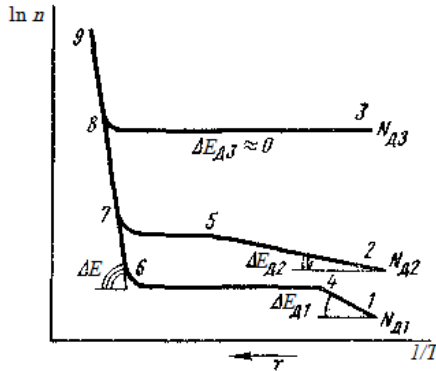


Рис. 2.7. Типові залежності концентрації носіїв заряду в напівпровіднику від температури при різних концентраціях донорної домішки: $N_{Д1} < N_{Д2} < N_{Д3}$

З виразу (2.10) слідує, що нахил прямої на ділянці 1—4 (рис. 2.7) характеризує *енергію іонізації домішок*. У процесі подальшого нагрівання при деякій температурі, що відповідає точці 4, всі електрони із домішкових рівнів потрапляють в зону провідності. При цьому ймовірність іонізації власних атомів напівпровідника ще мізерно мала. Тому в досить широкому температурному діапазоні (ділянка 4—6) концентрація носіїв заряду залишається постійною й практично дорівнює концентрації донорів. Цю ділянку температурної залежності прийнято називати *областю виснаження домішок*.

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

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

Зі збільшенням концентрації домішки ділянки кривих, що відповідають домішковій електропровідності, зміщуються вверх. Причину цього зсуву легко зрозуміти за допомогою формули (2.10). Крім того, треба взяти до уваги, що зі збільшенням концентрації домішкових атомів зменшується відстань між ними. Це приводить до більш сильної взаємодії електронних оболонок домішкових атомів і розщепленню дискретних енергетичних рівнів у домішкові зони. Відповідно зменшується енергія іонізації домішок. Внаслідок зазначеної причини $\Delta E_{D1} > \Delta E_{D2} > \Delta E_{D3}$. Чим більша концентрація домішок, тим вища температура їхнього виснаження.

При досить великій концентрації донорів (N_{D3}) їхня енергія іонізації перетворюється в нуль, оскільки утворена домішкова зона перекривається зоною провідності. Такий напівпровідник є *виродженим*. Температурна залежність концентрації носіїв заряду в цьому випадку характеризується ламаною лінією із двома прямолінійними відрізками 3—8 і 8—9. Концентрація електронів у виродженому напівпровіднику n-типу постійна у всьому діапазоні домішкової електропровідності. Вироджений напівпровідник здатний проводити електричний струм навіть при дуже низьких температурах. Перераховані властивості зближують вироджені напівпровідники з металами. Тому їх іноді називають напівметалами.

Положення рівня Фермі. Рівень Фермі є одним з основних параметрів, що характеризують електронний газ у напівпровідниках. Положення рівня Фермі в невиродженому напівпровіднику при низьких температурах можна знайти шляхом логарифмування рівняння (2.9):

$$\ln p_D = \ln N_D + \frac{E_D - E_F}{kT} = \ln n_0 = \ln N_C - \frac{E_C - E_F}{kT},$$

звідси

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C}.$$

Як видно, при дуже низьких температурах рівень Фермі в напівпровіднику n-типу знаходиться посередині між дном зони провідності й донорним рівнем. З підвищенням температури ймовірність

заповнення донорних станів зменшується, і рівень Фермі переміщується вниз. При високих температурах напівпровідник за властивостями близький до власного, а рівень Фермі спрямовується до середини забороненої зони (рис. 2.8, а).

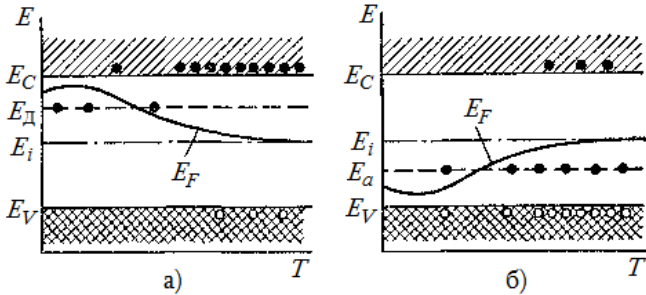


Рис. 2.8. Температурна зміна положення рівня Фермі в домішковому напівпровіднику: а – n-типу; б – р-типу

Всі розглянуті закономірності аналогічно проявляються й у напівпровідниках р-типу. Температурна залежність рівня Фермі для діркового напівпровідника зображена на рис. 2.8, б.

§ 2.3. Механізми розсіювання й рухливість носіїв заряду в напівпровідниках

Визначення рухливості. Як зазначалося, під дією зовнішнього електричного поля носії заряду здобувають деяку швидкість спрямованого руху (швидкість дрейфу) і створюють електричний струм. Відношення середньої сталої швидкості спрямованого руху до напруженості електричного поля називають рухливістю носіїв заряду:

$$\mu = \bar{v} / E.$$

У напівпровідниках варто розрізняти рухливість електронів μ_n і рухливість дірок μ_p . З урахуванням двох типів носіїв заряду вираз

$$J = en\bar{v} \quad (2.10')$$

для густини струму набуває вигляду:

$$J = en_0\mu_n E + ep_0\mu_p E, \quad (2.11)$$

де n_0 й p_0 - рівноважні концентрації електронів і дірок у напівпровіднику.

За допомогою закону Ома з (2.11) легко одержати формулу для питомої провідності напівпровідника:

$$\sigma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p. \quad (2.12)$$

У домішкових напівпровідниках, як правило, одним з доданків у виразі (2.12) можна знехтувати. Наприклад, при досить великій концентрації донорів у напівпровіднику внесок дірок в електропровідність мізерно малий. У більшості випадків рухливість дірок менша за рухливість електронів.

Фактори, що визначають рухливість. Згідно з експериментальними даними в деяких напівпровідників і навіть діелектриків - речовин зі значно меншою питомою провідністю, ніж у металів, рухливість носіїв заряду може бути на кілька порядків більша, тобто електрони в кристалах з поганою провідністю можуть рухатися більш вільно, ніж у металах.

Дрейфова швидкість, а значить, і рухливість носіїв заряду, тісно пов'язані з їхньою довжиною вільного пробігу в кристалі:

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau_0 = \frac{e}{m^*} \bar{l}, \quad (2.13)$$

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

Більша рухливість може бути зумовлена малою ефективною масою носія заряду m^* і більшим значенням часу вільного пробігу або, точніше, часу релаксації τ_0 . У напівпровідниках ефективна маса носіїв заряду може бути як більша, так і менша за масу вільного електрона.

Час релаксації, що характеризує зменшення струму після зняття поля, визначається процесами розсіювання електронів, що рухаються в напівпровідниках. Чим більша частота зіткнень і чим вони інтенсивніші, тим менший час релаксації, а отже, і рухливість.

При кімнатній температурі середня швидкість теплового руху вільних електронів \bar{l} в невідродженому напівпровіднику й у діелектрику (якщо вони в ньому є) близько 10^5 м/с. Відповідно до виразу

$$\lambda = \frac{h}{(m_0 u)} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E}}, \quad (2.13')$$

еквівалентна довжина хвилі електрона складе близько 70 Å, тоді як у металах вона становила порядку 5 Å.

Таким чином, внаслідок більшої довжини хвилі електрона в напівпровіднику й діелектрику порівняно з металом неоднорідності порядку атомних розмірів мало впливають на розсіювання електронів. У деяких чистих напівпровідників рухливості дуже великі й навіть перевищують $10 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Причинами розсіювання носіїв заряду в напівпровідниках, що по-різному впливають на температурну залежність рухливості, є: 1) теплові коливання атомів або іонів кристалічної ґратки; 2) домішки в іонізованому або в нейтральному стані; 3) дефекти ґратки (порожні вузли, перекручування, викликані атомами впровадження, дислокації, тріщини, межі кристалів і т.д.).

Взаємним розсіюванням електронів через малу концентрацію електронного газу в теорії напівпровідників нехтують.

Рухливість носіїв у напівпровідниках з атомною ґраткою. У напівпровідниках з атомною ґраткою розсіювання носіїв заряду відбувається на теплових коливаннях ґратки й на іонізованих домішках. Ці два механізми розсіювання призводять до появи двох ділянок температурної залежності рухливості. Позначимо через μ_t рухливість, обмежену розсіюванням носіїв заряду тільки на теплових коливаннях вузлів ґратки. При такому механізмі розсіювання довжина вільного пробігу l однакова для носіїв заряду з різними швидкостями й обернено пропорційна абсолютній температурі напівпровідника. Це впливає з того, що розсіювання носіїв заряду повинно бути прямо пропорційним поперечному перерізу того об'єму, в якому коливається атом, а воно пропорційне квадрату амплітуди коливання атома, що визначає енергію ґратки, яка зростає, як відомо, з ростом температури за лінійним законом [див. $\frac{1}{2}k_{\text{yup}}(\Delta a)^2 = kT$ (4.13'')]. На відміну від металів, електронний газ у напівпровіднику є невиродженим, тому, відповідно до класичної статистики, для теплової швидкості носіїв заряду маємо:

$$\bar{u} = \sqrt{3kT/m^*}.$$

3 (2.13) впливає, що $\mu_T \sim \frac{\bar{l}}{u} \sim \frac{1/T}{\sqrt{T}} = T^{-3/2}$, тобто

рухливість зменшується зі збільшенням температури.

Розсіювання на теплових коливаннях ґратки відіграє домінуючу роль при підвищених температурах. В області низьких температур основне значення має розсіювання на іонізованих домішкових атомах. Цей механізм розсіювання часто називають резерфордівським, оскільки за своєю природою він ідентичний відомому з фізики розсіюванню α -частинок на ядрах хімічних елементів, що вперше вивчив Е. Резерфорд. Позначимо рухливість носіїв заряду, обмежену розсіюванням тільки на іонізованих домішках, символом μ_i .

Через малу енергію іонізації більша частина домішкових атомів перебуває в іонізованому стані навіть при досить низькій температурі. Кожний іонізований атом створює навколо себе кулонівське поле, ослаблене порівняно з вакуумом в ϵ разів. Рухомі носії заряду, потрапляючи в область дії цього поля, відчувають кулонівське притягання або відштовхування, внаслідок чого викривляють свою початкову траєкторію. Чим більша сумарна швидкість руху носія заряду, тим менше часу він перебуває поблизу зарядженого атома, тим нижча ефективність розсіювання. Довжина вільного пробігу носіїв зростає зі збільшенням швидкості їхнього руху за законом $l_i \sim \bar{u}^4$.

Істотно впливає на розсіювання і концентрацію заряджених домішок. Чим більша кількість іонів, тим менша відстань між ними й тим ближче повинні проходити електрон або дірка щодо зарядженого центра. Тому довжина вільного пробігу обернено пропорційна концентрації домішок. З урахуванням викладених міркувань для рухливості носіїв заряду одержуємо

$$\mu_i \sim \frac{\bar{l}_i}{u} \sim \frac{\bar{u}^4}{(N_i u)} \sim \frac{T^{-3/2}}{N_i},$$

де N_i — концентрація іонізованих домішок.

Таким чином, у випадку переваги розсіювання носіїв заряду на іонізованих домішках рухливість зростає з ростом температури.

Якщо в розсіюванні носіїв заряду беруть участь обидва механізми, то результуюча рухливість за аналогією з $1/l=1/l_r+1/l_i$ (2.13''') може бути знайдена за допомогою співвідношення $1/\mu = 1/\mu_r + 1/\mu_i$.

Її температурна залежність виражається кривою із чітко вираженим максимумом (рис. 2.9) для різних концентрацій домішкових атомів. Зі збільшенням концентрації домішок максимум рухливості зменшується й зміщується у бік більш високих температур.

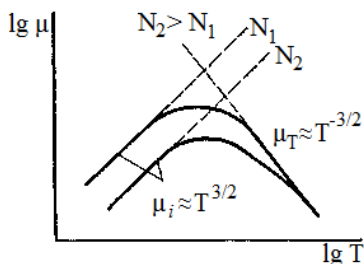


Рис. 2.9. Температурна залежність рухливості носіїв заряду для невідродженого напівпровідника при різних концентраціях домішки

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

Рухливість носіїв заряду може сильно відрізнятись від зразка до зразка залежно від його сполуки й досконалості кристалічної структури. Значення рухливості носіїв заряду для конкретних напівпровідників, що наводяться в довідниках, зазвичай належать найбільш чистим і досконалим монокристалом.

Рухливість носіїв в іонних кристалах. Взаємодія носіїв заряду з іонами, що коливаються, в іонних кристалах набагато сильніша, ніж їхня взаємодія з нейтральними атомами в матеріалах з атомною ґраткою. Тому розсіювання носіїв заряду в результаті теплових коливань іонів набагато інтенсивніше, і рухливість у цієї групи напівпровідників у більшості випадків більш низька.

Якісна характеристика температурної залежності рухливості в іонних кристалах така ж, як і в атомних кристалах.

§ 2.4. Температурна залежність питомої провідності напівпровідників

Розглянувши вплив температури на концентрацію й рухливість носіїв заряду, можна представити й загальний хід зміни питомої провідності при зміні температури. У напівпровідниках з атомною ґраткою (а також в іонних при підвищених температурах) рухливість змінюється при зміні температури порівняно слабо (за степеневим законом), а концентрація дуже сильно (за експоненційним законом). Тому температурна залежність питомої провідності схожа на температурну залежність концентрації (рис. 2.10).

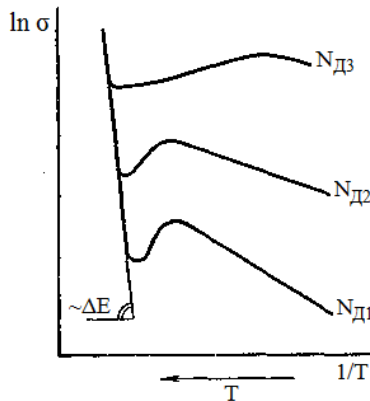


Рис. 2.10. Температурні залежності питомої провідності напівпровідника при різній концентрації домішок: $N_{Д3} < N_{Д2} < N_{Д1}$

У діапазоні температур, що відповідають виснаженню домішок, коли концентрація основних носіїв заряду залишається практично незмінною, температурні зміни питомої провідності зумовлені температурною залежністю рухливості. Зниження питомої провідності в області низьких температур пов'язано, з одного боку, зі зменшенням концентрації носіїв заряду, що постачаються домішковими атомами (донорами або акцепторами), а

з іншого боку - зменшенням рухливості за рахунок зростаючого розсіювання на іонізованих домішках. Різке зростання питомої провідності при підвищених температурах відповідає області власної електропровідності, що характеризується рівністю концентрацій електронів і дірок. Для цієї області $\gamma_i = en_i(\mu_n + \mu_p)$.

За нахилом прямої на ділянці власної електропровідності можна визначити ширину забороненої зони напівпровідника.

На рис. 2.10 наведені криві для різних значень концентрації домішок, аж до виродження напівпровідника. Чим більша концентрація донорів, тим більше електронів постачається в зону провідності при даній температурі, тим вище значення питомої провідності. Зі зміною вмісту домішок зміщується й температура переходу до власної електропровідності. Підвищуючи ступінь чистоти матеріалу, можна домогтися настання власної електропровідності навіть при кімнатній температурі.

У виродженого напівпровідника ($N_{ДЗ}$) концентрація носіїв заряду не залежить від температури, а температурна залежність питомої провідності в області домішкової електропровідності якісно подібна до температурної зміни питомої провідності металів.

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

Якщо це розходження велике, то значення власної провідності не відповідає мінімуму провідності напівпровідникового матеріалу при даній температурі. Меншою провідністю може володіти домішковий напівпровідник в області змішаної електропровідності. Так, у зразках р-типу при досить низьких температурах внеском електронної складової провідності у формулі (2.12) можна знехтувати. З підвищенням температури концентрація дірок залишається незмінною (ділянка виснаження), а їхня рухливість трохи зменшується, що призводить до зниження діркової провідності. У міру наближення до власної електропровідності різко зростає концентрація електронів і якщо

їхня рухливість істотно перевищує рухливість дірок, то при деякій температурі T_1 (рис. 2.11) буде виконуватися умова

$$\mu_n n_0 = \mu_p p_0.$$

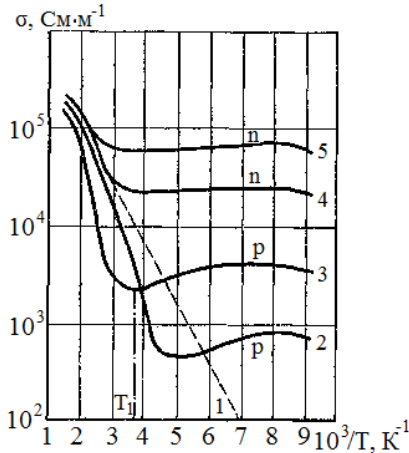


Рис. 2.11. Температурні залежності питомої провідності для антимоніду індію з електропровідністю різного типу: 1 – власний InSb; 2 – $N_a = 2,2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$; 3 – $N_a = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$; 4 – $N_D = 1,3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$; 5 – $N_D = 10^{23} \text{ м}^{-3}$

Температура T_1 відповідає мінімуму провідності, оскільки із зростанням температури електронна складова струму зростає, а діркова — зменшується. Мінімальне значення провідності

$$\sigma_{\min} = en_0 \mu_n + ep_0 \mu_p = 2ep_0 \mu_p.$$

З урахуванням (2.8) знаходимо

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_{\min}} = \frac{en_i (\mu_n + \mu_p)}{2ep_0 \mu_p} = \frac{\sqrt{p_0 p_0 \mu_p / \mu_n} (\mu_n + \mu_p)}{2p_0 \mu_p} = \frac{\mu_n + \mu_p}{2\sqrt{\mu_n \mu_p}}.$$

В антимоніді індію $\mu_n/\mu_p \approx 100$. Цьому відношенню рухливостей відповідає відношення $\sigma_i/\sigma_{\min} = 5$ (рис. 2.11). При кімнатній температурі мінімальній провідності відповідає концентрація дірок $p_0 = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Таким чином, провідність InSb p-типу при певному рівні легування може бути істотно меншою, ніж провідність власного напівпровідника.

У кремнії й германії відношення рухливостей електронів і дірок набагато менше, ніж в антимоніді індію. Тому розходження між σ_1 і σ_{\min} становить одиниці відсотків.

§ 2.5. Нерівноважні носії заряду і механізми рекомбінації

При будь-якій температурі, відмінній від абсолютного нуля, у напівпровіднику за рахунок теплового збудження відбувається генерація вільних електронів і дірок. Якби цей процес був єдиним, то концентрація носіїв заряду безупинно зростала б із часом аж до повної іонізації атомів. Однак разом із процесом генерації завжди протікає зустрічний процес — рекомбінація носіїв заряду. Між цими двома процесами встановлюється рівновага, якій відповідають рівноважні концентрації електронів n_0 й дірок p_0 . Тільки до рівноважних концентрацій можна застосувати закон «діючих мас» для носіїв заряду [див. (4.8)].

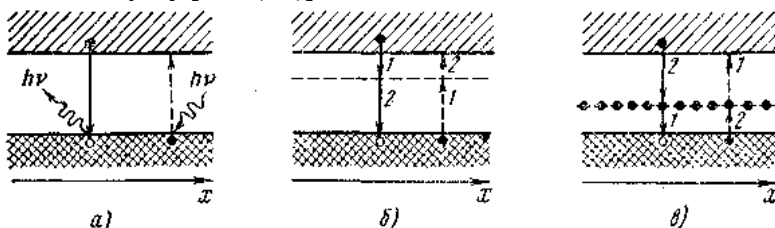


Рис. 4.12. Можливі шляхи рекомбінації і генерації носіїв: суцільними вертикальними стрілками вказаний шлях рекомбінації, пунктирними – генерації

Крім теплової генерації, можливі й інші механізми появи носіїв заряду: при опроміненні світлом, при впливі сильного електричного поля, при інжекції через контакт та ін. Дія таких факторів приводить до появи додаткових, нерівноважних носіїв заряду. Їхня концентрація є надлишковою стосовно рівноважної: $\Delta n = n - n_0$; $\Delta p = p - p_0$, де n і p — повні (нерівноважні) концентрації електронів і дірок, що виникають під дією теплоти й інших факторів. Після припинення нетеплового збудження напівпровідник вертається в рівноважний стан, при цьому надлишкова концентрація носіїв заряду за рахунок процесу рекомбінації спадає до нуля.

Процес генерації носіїв характеризують швидкістю генерації g , що виражає число носіїв (або число пар носіїв), щомиті збуджуваних в одиниці об'єму напівпровідника.

Процес рекомбінації характеризують швидкістю рекомбінації r , що дорівнює числу носіїв (пар носіїв), які щомиті рекомбінують в одиниці об'єму напівпровідника:

$$r_n = -dn / dt = -d(\Delta n) / dt. \quad (2.14)$$

Розрізняють кілька механізмів рекомбінації.

Міжзонна, або пряма, рекомбінація відбувається при переході вільного електрона із зони провідності у валентну зону на один із вільних енергетичних рівнів, що відповідає зникненню пари носіїв заряду - вільного електрона й дірки (рис. 2.12,а).

Однак такий процес прямої рекомбінації малоімовірний. Для його здійснення електрон і дірка повинні виявитися одночасно в тому самому місці кристала. Крім того, повинен виконуватися закон збереження імпульсу, тобто рекомбінація електрона й дірки може відбутися тільки в тому випадку, якщо і електрон, і дірка мають спочатку однакові, але протилежно спрямовані імпульси. Останнє приводить до того, що, наприклад, у германії на 10 тис. рекомбінацій лише одна відбувається в результаті безпосередньої анігіляції заряджених частинок.

Рекомбінація за участю пасток схематично наведена на рис. 2.12, б, в. Цей процес непрямої рекомбінації відбувається через енергетичні рівні, названі пастками. *Рекомбінаційними пастками* є домішки й дефекти, що створюють у забороненій зоні енергетичні рівні, достатньо віддалені від її країв. Рекомбінація через пастки відбувається у два етапи. Якщо у вихідному стані рівень пастки виявляється вільним, то першим етапом рекомбінації є захоплення електрона із зони провідності (рис. 2.12, б).

У результаті електрон вибуває із процесу електропровідності. У цьому стані пастка буде перебувати доти, доки до неї не підійде дірка. Тоді відбудеться другий етап рекомбінації – електрон перейде на вільний рівень у валентній зоні.

Якщо у вихідному стані рівень пастки зайнятий електроном, то першим етапом рекомбінації буде захоплення дірки з валентної зони, що еквівалентно переходу електрона з

рівня пастки на вільний стан валентної зони (рис. 2.12, в). На другому етапі рекомбінації пастка приймає носій заряду протилежного знака, тобто електрон із зони провідності. У результаті послідовних переходів 1 і 2 також зникає пара носіїв заряду. Двоступінчастий процес рекомбінації більш імовірний, тому що він не вимагає одночасної наявності в даній точці електрона й дірки. Пастка також сприймає кількість руху, необхідну для дотримання закону збереження імпульсу, і частину енергії, що звільняється в процесі рекомбінації.

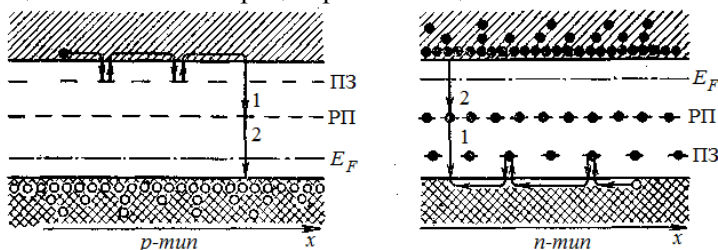


Рис. 2.13. Схеми розташування рівнів пасток захоплення ПЗ та рекомбінаційних пасток РП

Рекомбінаційними пастками можуть бути будь-які недосконалості в кристалах: домішкові атоми або іони, різні включення, незаповнені вузли в ґратці, тріщини й інші дефекти об'єму або поверхні. У зв'язку з тим, що на поверхні кристала перерахованих дефектів значно більше, ніж в об'ємі, процес рекомбінації на поверхні повинен відбуватися значно інтенсивніше. Звичайно його оцінюють окремо, вважаючи поверхневу рекомбінацію різновидом рекомбінації за участю пасток.

Пастка захоплення. Крім рекомбінаційних пасток, у забороненій зоні напівпровідника існують рівні, які можуть захоплювати носії тільки одного якого-небудь типу. Такі рівні називають пастками захоплення. Носій заряду, що перебуває на такому рівні, через якийсь час звільняється й знову бере участь в електропровідності. Цей процес може повторюватися. Таким чином, для пасток захоплення процес теплового звільнення захоплених носіїв заряду більш імовірний, ніж процес рекомбінації. Пастками захоплення є домішки або дефекти, що створюють дрібні

рівні в забороненій зоні (рис. 2.13). Характерна риса пасток захоплення полягає в тому, що вони взаємодіють тільки з однією зоною – зоною провідності або валентною зоною. Нерівноважні носії заряду, що переходять на рівні дрібних пасток, на якийсь час вибувають із процесу рекомбінації. Тому присутність пасток захоплення зтягує швидкість рекомбінації, тому що зменшується інтенсивність переходів носіїв заряду на рівні рекомбінаційних пасток.

Роль тих самих пасток може змінюватися залежно від зовнішніх умов, зокрема від температури й рівня нетеплового збудження напівпровідника. З ростом температури зростає ймовірність теплового звільнення захоплених носіїв заряду. Тому частина рекомбінаційних пасток може перетворитися в пастки захоплення. Навпаки, при зростанні надлишкової концентрації носіїв заряду, наприклад за рахунок збільшення рівня інжекції, зменшується ймовірність іонізації дрібних пасток і частина з них перетворюється в центри рекомбінації.

Надлишкова енергія, що звільняється при рекомбінації електронів і дірок, або випромінюється у вигляді фотона, або безвипромінювальним шляхом передається кристалічній ґратці у вигляді теплоти (фононів). У першому випадку рекомбінацію називають випромінювальною, у другому - безвипромінювальною (фононною). Як показують розрахунок і дослід, міжзонна випромінювальна рекомбінація може мати істотне значення для напівпровідників з вузькою забороненою зоною при відносно високих температурах (від кімнатної й вище). Для напівпровідників із широкою забороненою зоною характерною є рекомбінація через домішкові рівні. Однак за певних умов і в таких напівпровідниках можна досягти відносно високої ефективності випромінювальної рекомбінації. Цьому сприяє, зокрема, досягнення високої досконалості структури матеріалу, зменшення кількості залишкових домішок, підвищення надлишкової концентрації носіїв заряду. Найцікавішим матеріалом щодо цього є арсенід галію (GaAs), в якому частка випромінювальних переходів при оптимальних умовах збудження може досягати 80% і більше від загальної кількості актів рекомбінації. Завдяки таким властивостям арсенід галію є одним з основних матеріалів для виготовлення

напівпровідникових джерел випромінювання (світлодіодів, лазерів).

Основними характеристиками процесу рекомбінації є час життя й дифузійна довжина нерівноважних носіїв заряду.

Час життя. Часом життя нерівноважних носіїв заряду називають відношення надлишкової концентрації (Δn або Δp) нерівноважних носіїв заряду до швидкості зміни цієї концентрації внаслідок рекомбінації:

$$\tau_n = \frac{|\Delta n|}{|d(\Delta n)/dt|}; \tau_p = \frac{|\Delta p|}{|d(\Delta p)/dt|}. \quad (2.15)$$

Розглянемо найбільш простий і частий випадок, коли концентрація носіїв заряду одного знака постійна. Цей випадок реалізується в напівпровідниках з явно вираженою домішковою електропровідністю при збудженні в них невеликої надлишкової концентрації нерівноважних носіїв заряду. Поява нерівноважних носіїв заряду не викликає істотної зміни концентрації основних носіїв заряду. За цих умов швидкість рекомбінації пропорційна надлишковій концентрації неосновних носіїв, а час життя виявляється постійним, тобто не змінюється при зміні надлишкової концентрації носіїв заряду. Таку рекомбінацію називають *лінійною*. З (2.14) і (2.15) випливає

$$r_n = -d(\Delta n)/dt = \Delta n / \tau_n. \quad (2.16)$$

Перетворюючи й інтегруючи (2.16), легко знайти наступне рішення, що визначає зміну надлишкової концентрації носіїв заряду після відключення джерела збудження:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t / \tau_n), \quad (2.17)$$

де Δn_0 — початкова надлишкова концентрація носіїв заряду (у момент часу $t=0$).

З (2.17) видно, що час життя — це характеристичний час, після завершення якого надлишкова концентрація носіїв заряду при лінійній рекомбінації зменшується в e разів. Фактично τ являє собою середній час існування надлишкової концентрації.

Час життя визначається кількістю й типом рекомбінаційних пасток. Тому він є чутливою характеристикою хімічної чистоти й структурної досконалості напівпровідникового матеріалу. Час життя нерівноважних носіїв заряду максимальний у власному

напівпровіднику. Оскільки роль пасток у процесі рекомбінації залежить від ряду зовнішніх факторів, ці ж фактори впливають і на час життя нерівноважних носіїв заряду. Зокрема, час життя залежить від температури. З підвищенням температури ускладнюється захоплення носіїв заряду на рівні пасток, тому час життя зростає.

У реальних напівпровідниках час життя нерівноважних носіїв заряду може становити 10^2 – 10^{10} с.

Якщо генерація нерівноважних носіїв заряду відбувається не у всьому об'ємі, а тільки в якійсь частині напівпровідника, то утвориться локальна область із підвищеною концентрацією носіїв заряду, що викличе появу дифузійного струму. Дифузійний струм існує навіть під час відсутності зовнішнього електричного поля й зумовлений градієнтом концентрації носіїв заряду. У процесі дифузії нерівноважні носії заряду рекомбінують. Тому надлишкова концентрація зменшується при віддаленні від джерела збудження.

Дифузійна довжина — це відстань, на яку в однорідному напівпровіднику при одномірній дифузії під час відсутності електричних і магнітних полів надлишкова концентрація носіїв заряду зменшується внаслідок рекомбінації в e разів, тобто це середня відстань, на яку носій дифундує за час життя. Розв'язуючи рівняння дифузії, можна одержати вираз, що зв'яже дифузійну довжину із часом життя:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} ; L_p = \sqrt{D_p \tau_p} ,$$

де D — коефіцієнт дифузії носіїв заряду відповідного типу.

Для германія $\tau \approx 10 \div 500$ мкс, $L \approx 0,2 \div 3$ мм, для кремнію вони менші. Чим менше домішок і дефектів у напівпровіднику, тим більший час життя і, відповідно, дифузійна довжина нерівноважних носіїв заряду.

§ 2.6. Оптичні й фотоелектричні явища в напівпровідниках

Поглинання світла

Світло, проникаючи в напівпровідник, вступає із кристалічною решіткою у взаємодію, пов'язану з обміном енергій. Позначимо через I інтенсивність світла, тобто кількість світлової енергії, що проходить в одиницю часу через нормальний до

світлового потоку одиничний перетин напівпровідника. Частина світлового потоку відбивається від межі поділу. Частка відбитої енергії характеризується коефіцієнтом відбиття $R = I_R/I_0$.

Інтенсивність світла, що проходить через напівпровідник, послаблюється внаслідок процесу поглинання. Виділимо на глибині x від поверхні напівпровідника нескінченно тонкий шар dx . Кількість світлової енергії dI , поглинена шаром dx , пропорційна інтенсивності світла, що падає на цей шар, і його товщині (рис. 2.14):

$$dI = -\alpha I dx. \quad (2.18)$$

Знак мінус указує на зменшення енергії; коефіцієнт пропорційності α називається *показником поглинання*. Він характеризує відносну зміну інтенсивності випромінювання на одиниці довжини. Інтегруючи (2.18), одержимо:

$$I(x) = I_1 \exp(-\alpha x), \quad (2.19)$$

де $I_1 = I_0(1 - R)$ — інтенсивність світла, що входить через поверхню зразка.

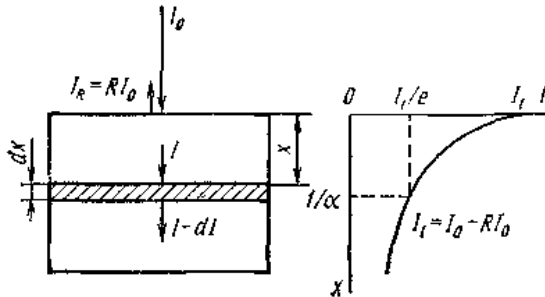


Рис. 2.14. Поглинання світла в напівпровіднику

Формула (2.19) відома у фізиці як закон Бугера–Ламберта. З неї випливає, що величина, зворотня показнику поглинання α^{-1} , чисельно дорівнює товщині шару, на якій інтенсивність падаючого світла зменшується в e разів. Таким чином, показник поглинання має розмірність, зворотню довжині, тобто m^{-1} .

При нормальному падінні світлових променів для слабопоглинаючих середовищ коефіцієнт відбивання може бути розрахований за відомою формулою

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2,$$

де n — показник заломлення напівпровідника.

Для більшості напівпровідників $n=3\div 4$. Цим значенням відповідає коефіцієнт відбивання $R = 25\div 36\%$.

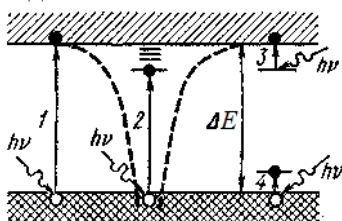


Рис. 2.15. Схема оптичних переходів при різних механізмах оптичного поглинання: 1 – власне поглинання; 2 – екситонне поглинання; 3, 4 – домішкове поглинання

Залежність показника поглинання α від довжини хвилі або енергії фотонів називають спектром поглинання речовини. Поглинання випромінювання в напівпровідниках може бути пов'язане зі зміною стану як вільних, так і зв'язаних електронів, а також зі зміною коливної енергії атомів ґратки. У зв'язку із цим у напівпровідниках розрізняють кілька механізмів оптичного поглинання. Кожному з них відповідає певна область спектра.

Власне поглинання світла зумовлене переходами електронів з валентної зони в зону провідності, тобто енергія квантів світла йде на іонізацію атомів напівпровідника (рис. 2.15). Власне поглинання можливе в тому випадку, якщо енергія фотонів перевищує ширину забороненої зони. Залежно від ширини забороненої зони воно проявляється у видимій або ближній інфрачервоній області спектра.

Із квантової теорії випливає, що при оптичних переходах електронів з однієї енергетичної зони в іншу існують певні правила відбору. Дозволеними оптичними переходами є лише ті, для яких хвильовий вектор (квазіімпульс) електрона залишається незмінним. Іншими словами, електрон і залишена ним дірка у момент утворення повинні мати однакові квазіімпульси. Такі переходи одержали назву *прямих*.

Можливі переходи й не дозволені правилами відбору. Однак імовірність їх істотно менша. При таких переходах закон збереження імпульсу виконується завдяки тому, що в кожному акті

поглинання беруть участь не дві, а три «частинки»: фотон, електрон і фонон, тобто квант теплового поля. Останній саме й компенсує різницю значень імпульсу електрона в початковому й кінцевому станах. Такі переходи за участю фонових одержали назву *непрямих*. У цьому випадку надлишковий імпульс передається кристалічній ґратці. Оскільки для здійснення непрямих переходів необхідна взаємодія не двох, а трьох «частинок» з відповідними параметрами, то їхня ймовірність менша, ніж ймовірність прямих переходів. Відповідно менше й показник поглинання.

На рис. 4.16 як приклад показаний спектр власного поглинання германія при двох різних температурах. Як видно, при більших енергіях фотонів показник поглинання досягає досить високих значень — порядку 10^6 м^{-1} . За цих умов все світло поглинається в тонкому поверхневому шарі напівпровідника товщиною від одного до декількох мікрометрів.

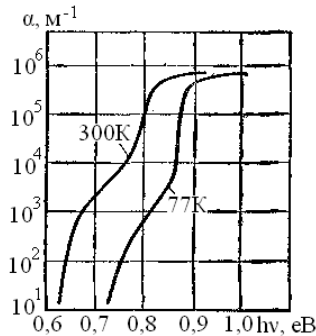


Рис. 2.16. Спектр власного поглинання германія при двох різних температурах

По краю власного поглинання можна визначити ширину забороненої зони напівпровідника (в еВ):

$$\Delta E = h\nu_{cp} = h \frac{c}{\lambda_{cp}} = \frac{1,24}{\lambda_{cp}(\text{мкм})}, \quad (2.20)$$

де ν_{cp} і λ_{cp} — граничні відносно міжзонних переходів електронів значення частоти й довжини хвилі падаючого монохроматичного випромінювання; c — швидкість світла у вакуумі.

Для точного визначення ширини забороненої зони за оптичними спектрами необхідно враховувати конкуруючі процеси поглинання. Цим зумовлена досить складна процедура обчислень.

Ширина забороненої зони залежить від температури. У більшості напівпровідників ширина забороненої зони при нагріванні зменшується. Це пояснюється тим, що з підвищенням температури підсилюються теплові коливання вузлів ґратки; відповідно, сильніше перекриваються електронні оболонки сусідніх атомів, що приводить до більш сильного розширення дозволених енергетичних зон. Винятки з зазначеної закономірності становлять халькогеніди свинцю, в яких з підвищенням температури спостерігається збільшення ширини забороненої зони.

У широкому температурному діапазоні залежність $\Delta E(T)$ має лінійний характер:

$$\Delta E = \Delta E_0^* - bT.$$

Коефіцієнт « b » для більшості напівпровідників лежить у межах $(2 \div 6) \cdot 10^{-4}$ еВ/К. На рис. 2.17 наведено температурну зміну ширини забороненої зони германія. Вище 150 К залежність можна апроксимувати прямою лінією з кутовим коефіцієнтом $b = 3,9 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. Наслідком температурної зміни ширини забороненої зони є зсув краю власного поглинання (див. рис. 2.16).

Екситонне поглинання. У деяких напівпровідниках при поглинанні фотонів утворюються особливі збуджені стани електронів валентної зони, названі екситонами. *Екситон* — це система із взаємозалежних власними електростатичними полями електрона й залишеної ним дірки. Він нагадує атом водню, в якому роль ядра відіграє позитивна дірка. Енергетичні рівні збудженого електрона, що входить до складу екситону й перебуває в центральному електростатичному полі дірки, лежать трохи нижче краю зони провідності (див. рис. 2.15). Таким чином, енергія утворення екситону менша за ширину забороненої зони, оскільки остання являє собою мінімальну енергію, необхідну для створення розділеної електронно-діркової пари. У напівпровідниках через відносно велику діелектричну проникність кулонівське притягання мале, тому енергія зв'язку в екситоні становить усього лише близько

4 меВ, а екситонні орбіти охоплюють кілька елементарних осередків кристала (радіус орбіти порядку 15 нм).

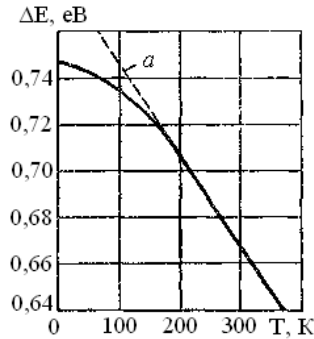


Рис. 2.17. Температурна залежність ширини забороненої зони германія: а – $\Delta E = 0,782 - 3,9 \cdot 10^{-4} T$ (eВ)

Екситон може блукати по кристалі, передаючись від одного атома (що приходить до нормального стану) до іншого. Оскільки екситон являє собою в цілому нейтральне сполучення електрона з діркою, то накладання слабкого зовнішнього електричного поля, не здатного порушити зв'язок між ними, не впливає й на хаотичний рух екситонів по кристалічній ґратці й, отже, не створює електричного струму. Екситон при зіткненні із домішковими центрами може або «розірватися» й утворити два носії заряду (електрон і дірку), або рекомбінувати і перевести атом у незбуджений стан. Перше вимагає надання екситону теплової енергії, необхідної для переходу електрона з екситонного рівня в зону провідності; друге супроводжується або випромінюванням кванта енергії, або найчастіше віддачею енергії екситону ґратці напівпровідника у вигляді теплоти.

Поглинання світла носіями заряду. Цей механізм поглинання зумовлений переходами електронів і дірок з одного рівня на інший під впливом квантів світла всередині енергетичних зон (відповідно зони провідності й валентної зони). Під дією електричного поля світлової хвилі носії заряду роблять коливний рух синхронно з полем. Прискорюючись полем на довжині вільного пробігу, електрони при зіткненні з вузлами ґратки віддають накопичену кінетичну енергію. У результаті енергія світлової хвилі перетворюється в теплову енергію ґратки. Такий вид

поглинання істотний тоді, коли час вільного пробігу електронів набагато менший, ніж період електромагнітних коливань. У протилежному випадку електрон повертає електромагнітній хвилі накопичену енергію. Тому інтенсивність поглинання збільшується зі збільшенням довжини хвилі падаючого світла (теоретичний розгляд показує, що $\alpha \sim \lambda^2$). При фіксованій λ показник поглинання тим більший, чим вища концентрація носіїв заряду в напівпровіднику, тобто чим менше питомий опір матеріалу.

Домішкове поглинання світла зумовлене іонізацією або збудженням домішкових атомів у кристалічній ґратці. При цьому механізмі енергія квантів світла, що поглинаються, витрачається або на перехід електронів із донорних рівнів у зону провідності, або на перехід електронів з валентної зони на акцепторні рівні (див. рис. 2.15). Оскільки енергія іонізації домішок зазвичай набагато менша за ширину забороненої зони, домішкове поглинання зміщене від краю власного поглинання в далеку інфрачервону область спектра й експериментально може спостерігатися лише при низьких температурах, коли більша частина атомів домішки не іонізована. Взаємодія фотонів із домішковими атомами має резонансний характер, тобто ймовірність поглинання істотно падає, якщо енергія фотонів значно відрізняється від енергії іонізації домішки.

Поглинання світла ґраткою відбувається в результаті взаємодії електромагнітного поля із рухомими (коливними) зарядами вузлів кристалічної ґратки. Ґраткове поглинання пов'язане зі зміною коливної енергії атомів. Воно проявляється в далекій інфрачервоній області спектра й накладається на домішкове поглинання й поглинання носіями заряду.

Повний спектр поглинання напівпровідника схематично наведений на рис. 2.18. Показник поглинання круто падає зі збільшенням λ за довгохвильовим порогом власного поглинання. Значення α в мінімумі поглинання визначається концентрацією носіїв заряду, тобто залежить від температури й концентрації домішок. Тип і концентрація домішок визначають величину й положення максимумів домішкового поглинання. Показник домішкового поглинання, як правило, істотно нижче

показника власного поглинання, тому що концентрація домішкових атомів набагато менша за концентрацію основних атомів ґратки.

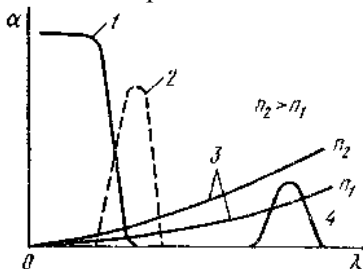


Рис. 2.18. Залежність показника поглинання від довжини хвилі падаючого випромінювання: 1 – власне поглинання; 2 – екситонне поглинання; 3 – поглинання світла носіями заряду; 4 – домішкове поглинання

З усіх розглянутих механізмів оптичного поглинання світла лише власне й домішкове поглинання супроводжуються генерацією додаткових носіїв заряду. За рахунок оптичної генерації нерівноважних носіїв заряду повинні змінюватися електричні властивості напівпровідника при його освітленні. Тому два виділені механізми поглинання називають *фотоактивними*.

Спектральна область між власним і ґратковим поглинаннями в більшості напівпровідників з малою концентрацією домішок і структурних дефектів характеризується високою прозорістю, що дозволяє використовувати їх як оптичні вікна й світлофільтри.

Фотопровідність

Зміна електричної провідності (питомого опору) речовини під впливом електромагнітного випромінювання називають *фотопровідністю* (фоторезистивним ефектом).

При фотопровідності первинним є процес поглинання фотонів. Якщо немає поглинання, то немає й фотопровідності. Однак протилежне твердження несправедливе, тому що не будь-яке, а тільки фотоактивне поглинання світла викликає зміну питомого опору. Фотопровідність $\Delta\lambda$ дорівнює різниці провідностей напівпровідника на світлі і в темряві

$$\Delta\sigma = \sigma_c - \sigma_m = e\Delta n\mu_n + e\Delta p\mu_p,$$

де Δn і Δp — концентрації нерівноважних носіїв заряду, що виникли внаслідок оптичної генерації.

Швидкість оптичної генерації носіїв заряду g_0 визначається інтенсивністю падаючого світла й показником поглинання

$$g_0 = \eta_0 \alpha I, \quad (2.21)$$

де η_0 - квантовий вихід внутрішнього фотоефекта.

Квантовим виходом внутрішнього фотоефекту називають кількість пар носіїв заряду, що припадають на один поглинений квант. У фотоелектрично активній області електромагнітного спектра квантовий вихід найчастіше дорівнює одиниці, тобто кожний фотон створює при збудженні ґратки одну пару носіїв заряду. Експериментально це підтверджується, наприклад, для германія, в якому кожний фотон із довжиною хвилі від 1 до 1,8 мкм утворює одну пару електрон - дірка.

Релаксація фотопровідності. Зміна електричних властивостей напівпровідників під впливом електромагнітного випромінювання має тимчасовий характер. Після припинення опромінення провідність більш-менш швидко вертається до того значення, що вона мала до опромінення. В одних напівпровідниках це триває мікросекунди, в інших – вимірюється хвилинами й навіть годинами. Знання інерційності фотопровідності різних напівпровідникових речовин важливо при розробці, наприклад, фоторезисторів, до яких висуваються високі вимоги відносно їх швидкодії.

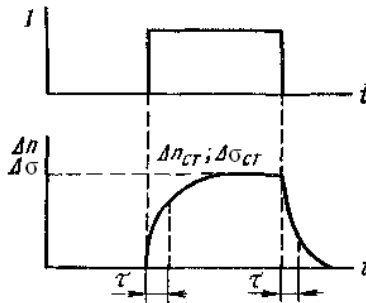


Рис. 2.19. Релаксація фотопровідності при збудженні напівпровідника прямокутним імпульсом світла

Розглянемо процеси, що відбуваються в напівпровіднику при впливі на нього прямокутного світлового імпульсу (рис. 2.19). Зменшення або нагромадження нерівноважних носіїв заряду визначається різницею швидкостей генерації й рекомбінації носіїв:

$$d(\Delta n) / dt = g_0 - \Delta n / \tau, \quad (2.22)$$

де τ - час життя нерівноважних носіїв заряду.

Інтегруючи (2.22) з використанням початкової умови $\Delta n = 0$ при $t = 0$, знайдемо закон зростання надлишкової концентрації носіїв заряду при ввімкненні освітлення:

$$\Delta n = \Delta n_{cm} [1 - \exp(-t / \tau)], \quad (2.23)$$

де $\Delta n_{cm} = \tau g_0$.

За таким самим законом відбувається й зростання фотопровідності:

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_{cm} [1 - \exp(-t / \tau)].$$

При вимкненні світла зміна провідності визначається тільки швидкістю рекомбінації. Розв'язком кінетичного рівняння є вираз (2.17), з якого випливає, що

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_{cm} \exp(-t / \tau).$$

У такий спосіб крутість фронтів зростання й спаду фотопровідності перебуває в тісному зв'язку із часом життя нерівноважних носіїв заряду.

Залежність фотопровідності від інтенсивності опромінення. При впливі на напівпровідник світлового пучка незмінної інтенсивності в ньому після закінчення деякого часу встановлюється стаціонарне значення надлишкової концентрації носіїв заряду й фотопровідності. З (2.21) і (2.23) для області власного поглинання маємо:

$$\Delta n = \Delta p = \tau \eta_0 \alpha I;$$

$$\Delta \sigma = e \eta_0 \alpha I (\mu_n + \mu_p) \tau.$$

Чим більший час життя нерівноважних носіїв заряду, тим менша швидкість рекомбінації й більша фотопровідність. Звідси випливає, що fotocутливість і швидкодія напівпровідникових приймачів випромінювання зв'язані між собою через параметр τ : чим більша fotocутливість, тим нижча швидкодія й навпаки.

При слабких світлових потоках час життя τ можна вважати величиною постійною, що не залежить від рівня збудження (випадок лінійної рекомбінації). Тому залежність фотопровідності від інтенсивності опромінення має лінійний характер. Зі збільшенням інтенсивності світла частина пасток захоплення почне перетворюватися в рекомбінаційні центри, що повинно привести до збільшення швидкості рекомбінації й зменшення τ (див. § 2.5). При цьому порушується лінійна залежність між фотопровідністю й інтенсивністю світла (рис. 2.20). У вузькому діапазоні інтенсивностей світлова характеристика може бути апроксимована залежністю виду

$$\Delta\sigma = BI^x,$$

де B — постійна, що характеризує напівпровідник; x — коефіцієнт, що задовольняє умову $1 > x > 0,5$.

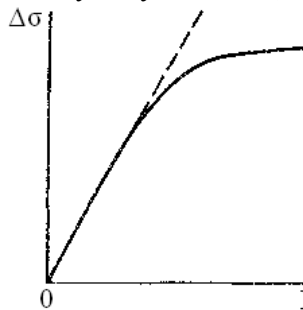


Рис. 2.20. Залежність фотопровідності напівпровідника від інтенсивності опромінення

Спектральна залежність фотопровідності відповідає спектрам оптичного поглинання напівпровідника (рис. 2.21). Домішковому поглинанню в довгохвильовій частині спектра відповідає домішкова фотопровідність (максимум D). По обидві сторони від максимуму D фотопровідність може дорівнювати нулю. Відсутність фотопровідності в області, більших ніж довжини хвиль, відображає той факт, що енергії фотонів недостатньо для іонізації домішкових атомів. Спад домішкової фотопровідності з боку більш коротких довжин хвиль зумовлений резонансним характером оптичного поглинання (крива 4, рис. 2.18).

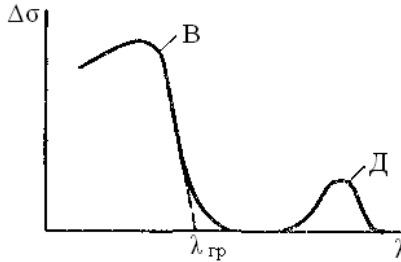


Рис. 2.21. Спектральна залежність фотопровідності напівпровідників: В – власна; Д – домішкова фотопровідність

Положення межі власної фотопровідності відповідає межі власного поглинання ($\lambda_{гр}$). Однак зі збільшенням енергії фотонів спектральна крива внутрішнього фотоефекта проходить через максимум і спадає в області малих λ , незважаючи на сильне поглинання світла. Цей спад пояснюється тим, що при більших енергіях фотонів поглинання відбувається в тонкому поверхневому шарі, де утворюється основна кількість нерівноважних носіїв заряду. Швидкість поверхневої рекомбінації істотно більша, ніж в об'ємі напівпровідника (див. § 2.5). Тому збуджені світлом носії заряду рекомбінують на поверхні раніше, ніж встигають проникнути в об'єм напівпровідника. Зі зменшенням λ зменшується глибина проникнення світла й підсилюється роль поверхневої рекомбінації. Чим більша швидкість поверхневої рекомбінації, тим гостріший спектральний максимум власної фотопровідності.

У механізмі власної фотопровідності домішкові атоми також можуть відігравати істотну роль, оскільки від природи й концентрації домішок залежить час життя нерівноважних носіїв заряду, що визначає фоточутливість і швидкість фотовідповіді. Важливий не тільки донорний або акцепторний характер домішкових атомів, але й приналежність їх до центрів рекомбінації або пасток захоплення. Введенням спеціальних домішок, так званих *центрів сенсibiliзації*, можна істотно підсилити власну фотопровідність. Такі домішки повинні легко захоплювати неосновні носії заряду й набагато складніше - основні. У результаті різко зростає час життя основних носіїв заряду, що сприяє їхньому нагромадженню при фотозбудженні.

Положення спектрального максимуму власної фотопровідності визначається шириною забороненої зони напівпровідника. Для виготовлення власних фоторезисторів використовують халькогеніди елементів II і IV груп. Серед них варто виділити сульфід (CdS) і селенід (CdSe) кадмію (чутливі до видимого випромінювання), сульфід свинцю (PbS) і тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (область спектральної чутливості від 1 до 15 мкм). Високою чутливістю в ІЧ-області спектра володіють також вузькозонні напівпровідники $A^{III}B^V$ — арсенід (InAs) і антимонід (InSb) індію.

Люмінесценція

Люмінесценцією називають електромагнітне нетеплове випромінювання, що володіє тривалістю, що значно перевищує період світлових коливань. Це визначення відокремлює люмінесценцію від теплового рівноважного випромінювання нагрітих тіл, від процесів розсіювання й відбиття світла, гальмівного випромінювання, випромінювання Вавілова–Черенкова й т.ін. Оскільки люмінесценція належить до розряду нерівноважних явищ, то для її спостереження речовину необхідно вивести зі стану термодинамічної рівноваги, тобто збудити. При люмінесценції акти збудження й випромінювання світла розділені в часі (а іноді й у просторі) проміжними процесами, що зумовлює відносно тривалий час існування світіння речовини після припинення збудження.

Речовини, в яких спостерігаються такі процеси, називаються *люмінофорами*. Кристалічні неорганічні люмінофори іноді називають кристалофосфорами. Серед них найбільш численну групу утворюють напівпровідники з досить широкою забороненою зоною.

Залежно від виду збудження люмінофора розрізняють фотолюмінесценцію (збудження світлом), катодолюмінесценцію (збудження електронним променем) і електролюмінесценцію (світіння під дією електричного поля).

Фотолюмінесценція підкоряється закону Стокса–Ломмеля, експериментально встановленому майже 100 років тому. Відповідно до цього закону, максимум спектра випромінювання завжди зміщений стосовно максимуму спектра поглинання люмінофора в бік більш довгих хвиль. Звідси випливає, що частина енергії при збудженні фотолюмінесценції незворотно розсіюється в речовині, перетворюючись у теплоту (так звані стоксівські втрати).

Дослідження останніх років показують, що при високій щільності оптичного збудження, що досягається, наприклад, за допомогою лазера, у деяких матеріалах можуть спостерігатися істотні відступи від закону Стокса–Ломмеля. Такі люмінофори одержали назву антистоксових. З їхньою допомогою можна перетворити інфрачервоне випромінювання лазерів у видиме світло.

Люмінесцентні властивості твердих тіл багато в чому визначаються концентрацією домішок і дефектів структури. Домішкові атоми, що утворюють локальні рівні в забороненій зоні напівпровідника й відповідають за світіння матеріалу, називають *активаторами люмінесценції*. Часто тип активатора, що вводиться, визначає спектр випромінювання люмінофора.

У загальному випадку люмінесценція може мати внутрішньоцентровий або рекомбінаційний характер. При внутрішньоцентровій люмінесценції всі процеси поглинання енергії й випромінювання фотонів відбуваються всередині іонів-активаторів, а кристалічна ґратка відіграє пасивну роль (роль матриці). У цьому випадку збудження люмінофора не супроводжується іонізацією центра світіння, оскільки й основному, і збудженому стану активного іона відповідають локальні рівні, що лежать усередині забороненої зони. Такий механізм люмінесценції характерний для матеріалів із широкою забороненою зоною. Як приклад можна вказати $\text{ZnS}(\text{Mn})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr})$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Nd})$ та ін.

У напівпровідниках люмінесценція в більшості випадків зумовлена рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду, із цієї причини її часто ототожнюють із рекомбінаційним випромінюванням. Безпосередньо процесу рекомбінації можуть передувати дифузія носіїв заряду, прискорення їх полем, захоплення на пастки, утворення екситонів та ін. Випромінювання квантів світла з напівпровідника може відбуватися в результаті міжзонної рекомбінації, тобто при переході електронів із зони провідності на вільний стан валентної зони, рекомбінації екситонів або при рекомбінації за участю рекомбінаційних пасток (див. рис. 2.12).

Далеко не кожний з актів рекомбінації робить внесок у люмінесценцію, тому що не кожний домішковий атом або дефект структури є центром випромінювальної рекомбінації. У більшості

випадків у напівпровідниках переважає безвипромінювальна рекомбінація, при якій звільняється енергія, що у вигляді теплоти передається кристалічній ґратці.

Для досягнення високої ефективності люмінесценції необхідно управляти механізмами рекомбінації, що є досить складним фізичним й технологічним завданням. Генерація видимого випромінювання можлива лише в напівпровідниках із шириною забороненої зони більше 1,7 еВ. Деякі із широкозонних напівпровідників мають настільки високий питомий опір, що формально їх можна віднести до класу діелектриків.

Випромінювальні квантові переходи можуть відбуватися спонтанно (довільно) і вимушено. При спонтанних переходах випромінювання фотонів не залежить від зовнішніх впливів на систему. Акти спонтанного випромінювання відбуваються незалежно один від одного в різні моменти часу. Тому *спонтанне випромінювання* є некогерентним. Змушені квантові переходи відбуваються під дією зовнішнього електромагнітного поля певної частоти, що відповідає частоті збуджуваного випромінювання. Особливість *вимушеного* або *стимульованого* випромінювання полягає в тому, що випускаються фотони, що мають ту ж частоту, поляризацію й фазу, що й фотони, які стимулюють випромінювання, збігаються й напрямки поширення фотонів. Таким чином, вимушене випромінювання є когерентним.

Різні види люмінесценції знаходять різноманітні практичні застосування. За допомогою люмінофорів можна перетворити невидиме випромінювання у видиме світло. Наприклад, у так званих лампах денного світла невидиме оку ультрафіолетове випромінювання електричного розряду в парах ртуті перетвориться у видиме світло, спектральний склад якого можна змінювати підбором люмінофора, що вкриває стінки лампи (фотолюмінесценція). Світіння люмінофорів при бомбардуванні їх потоком швидких електронів використовується в електронно-променевих трубках і в електронних мікроскопах (катодолюмінесценція). Однак найбільший практичний інтерес викликає явище електролюмінесценції, що певною мірою обумовлений швидким розвитком оптоелектроніки.

Розрізняють два основних види електролюмінесценції: інжекційну і передпробійну. *Інжекційна електролюмінесценція*

спостерігається при включенні $p-n$ -переходу в пряму напрямку. Вона лежить в основі принципу дії світлодіодів і напівпровідникових лазерів. Інжекційна електролюмінесценція була відкрита О.Лосєвим в 1923 р. при вивченні кристалічних детекторів на основі карбиду кремнію.

Передпробійна електролюмінесценція виникає в сильних електричних полях, близьких до тих, при яких утвориться пробій. Під дією сильного поля розвиваються процеси ударної іонізації, що приводить до збільшення концентрації нерівноважних носіїв заряду. Передпробійна електролюмінесценція може спостерігатися як у змінному, так і в постійному електричному полі. Зокрема вона характерна для порошкоподібних люмінофорів, уведених у діелектрик і поміщених між обкладинками конденсатора в сильне електричне поле. Передпробійна електролюмінесценція ізольованого порошку сульфїду цинку у змінному електричному полі вперше була досліджена італійським ученим Дестріо в 1936 р. Тому її іноді називають ефектом Дестріо. При збудженні люмінесценції змінним електричним полем не потрібно наскрізного протікання носіїв заряду через люмінофор: електролюмінесцентна комірка працює в смісному режимі.

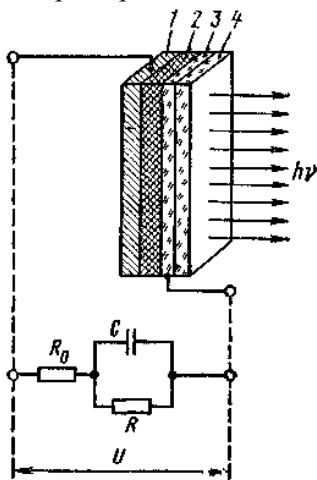


Рис. 2.22. Будова та еквівалентна схема електролюмінесцентного конденсатора:
1 – металевий електрод; 2 – електролюмінофор; 3 – прозоре провідне покриття; 4 – скло

Електролюмінесцентний конденсатор. Для використання явища електролюмінесценції спеціально приготовлений порошок електролюмінофора зі зв'язкою наносять на скло із прозорим провідним покриттям або напиляють електролюмінофор на це скло у вакуумі. На поверхню активного шару нарощують металевий електрод. Прикладаючи постійну або змінну напругу між металевим електродом і провідним прозорим покриттям, спостерігають через скло світіння електролюмінофора. Яскравість світіння зростає зі збільшенням напруги й частоти струму. Порошкові покриття для одержання достатньої яскравості світіння вимагають напруги в кілька десятків або сотень вольт при частотах 400-600 Гц; сублімовані плівки можуть світитися при напругах 25-35 В постійного струму. Конструкція й еквівалентна схема електролюмінесцентного конденсатора подані на рис. 2.22. Наносячи шар електролюмінофора через трафарети, можна одержати світні цифри, букви, схеми й т.ін.

§ 2.7. Термоелектричні явища й ефект холла в напівпровідниках

Термоерс

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

Нерівномірне нагрівання однорідного напівпровідника приводить до градієнта середньої енергії носіїв заряду в різних частинах кристала. Крім того, перепад температури може впливати на зміну концентрації носіїв заряду, чого не спостерігається в металах. Внаслідок зазначених причин виникає дифузійний потік носіїв заряду з нагрітої в більш холодну область кристала. Внутрішнє електричне поле, що утвориться, перешкоджає подальшому поділу зарядів і сприяє встановленню рівноваги.

У напівпровідниках у загальному випадку у створенні термоерс беруть участь носії заряду двох типів - електрони й дірки. Обумовлені ними складові термоерс протилежні за знаком. При відсутності виродження електронного газу значення диференціальної термоерс, тобто віднесеної до одиничної різниці температур, визначається виразом:

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

де перший доданок характеризує внесок електронів, а другий - дірок. Для домішкових напівпровідників формула спрощується, оскільки одним із доданків можна знехтувати.

У напівпровіднику n-типу основними носіями заряду є електрони. Їхній потік від гарячого кінця до холодного буде більшим, ніж у протилежному напрямку. У результаті дифузії на холодному кінці накопичується негативний заряд надлишкових електронів, а на гарячому кінці утвориться некомпенсований позитивний заряд іонізованих донорів. У напівпровіднику p-типу в процесі дифузії беруть участь дірки, тому полярність виникаючої термоерс змінюється на протилежну (рис. 2.23, а). Різна реакція домішкових напівпровідників на неоднорідності теплового поля дозволяє використовувати термоелектричний ефект для експресного визначення типу електропровідності матеріалу. Найпростіший пристрій, призначений для цих цілей, одержав назву термозонда. Чисельне значення диференціальної термоерс напівпровідників залежно від температури й концентрації домішкових атомів коливається в межах 10^2 – 10^4 мкВ/К, тобто на 2–4 порядки вище, ніж у металів. Таке розходження у властивостях матеріалів приводить до того, що в замкненому колі, складеному з напівпровідника й металу, термоерс слабо залежить від природи металевого провідника. Тому, наводячи значення α_T для напівпровідників, зазвичай не вказують, для якого металу вона визначена.

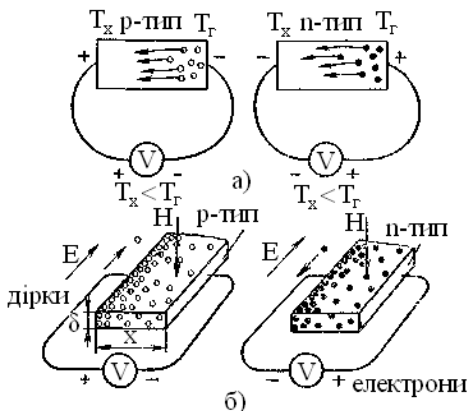


Рис. 2.23. Методи визначення типу електропровідності напівпровідника

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

Ефект Холла

Фізичні явища, що виникають у напівпровіднику при одночасному впливі на нього електричного й магнітного полів, називають гальваномагнітними ефектами. Серед гальваномагнітних ефектів одним із найважливіших є ефект Холла. Його суть полягає в наступному. Якщо пластину напівпровідника, по якій проходить електричний струм, помістити в магнітне поле, перпендикулярне струму, то на бічних гранях пластини в напрямку, перпендикулярному струму й магнітному полю, виникне різниця потенціалів. Остання одержала назву ерс Холла.

Поява ерс Холла зумовлена тим, що на носії заряду, що рухаються зі швидкістю \mathbf{v} , у магнітному полі з індукцією \mathbf{B} діє сила Лоренца $\mathbf{F}_L = e[\mathbf{v}\mathbf{B}]$, що відхиляє їх до однієї з бічних граней пластини. Напрямок дії сили Лоренца можна визначити за відомим

правилом лівої руки, відносячи його до технічного напрямку струму.

З урахуванням (4.13) неважко одержати вираз

$$F_L = e\mu[EB] = \frac{e^2\tau_0}{m^*}[EB],$$

де τ_0 – час релаксації; m^* — ефективна маса носіїв заряду.

Звідси випливає, що напрямок сили Лоренца не залежить від знака носіїв заряду, а визначається лише напрямками електричних і магнітних полів. При заданих напрямках \mathbf{E} і \mathbf{B} електрони й дірки в напівпровідниках відхиляються в ту саму сторону. Тому полярність ерс Холла в напівпровіднику n-типу виявляється протилежної полярності, одержуваної в матеріалі p-типу, що й використовується для визначення типу електропровідності напівпровідників (рис. 2.23,б).

За результатами вимірювання ерс Холла можна визначити не тільки знак носіїв заряду, але й розрахувати їхню концентрацію, а при відомому значенні питомої провідності напівпровідника знайти й рухливість носіїв заряду.

Напівпровідники з носіями заряду одного типу. Зсув носіїв заряду в поперечному напрямку в напівпровіднику припиниться, коли сила Лоренца зрівноважиться силою поперечного електричного поля зарядів, що змістилися. Якщо поверхня пластини напівпровідника перпендикулярна лініям магнітної індукції, то відображенням такої динамічної рівноваги є рівність

$$evB = eE_H. \quad (2.24)$$

де E_H – напруженість холлівського поля.

Вважаючи електричне поле однорідним, одержимо:

$$E_H x = U_H. \quad (2.25)$$

Площа поперечного перерізу пластини

$$S = x\delta, \quad (2.26)$$

де x — ширина; δ — товщина пластини.

Використовуючи вирази (2.10'), (2.24)-(2.26), для напівпровідника p-типу одержимо:

$$U_H = \frac{1}{ep} \frac{IB}{\delta} = R_H \frac{IB}{\delta}. \quad (2.27)$$

Поперечну ерс U_H , струм I , магнітну індукцію B и товщину напівпровідникової пластини можна легко виміряти, що дозволить знайти чисельне значення коефіцієнта Холла R_H .

Для напівпровідника n-типу результат аналогічний з тією лише різницею, що концентрація дірок заміняється концентрацією електронів. Крім того, напрямок напруженості поперечного поля E_H буде протилежним. Умовно прийнято відносити знак ерс Холла до коефіцієнта Холла. Тому коефіцієнт Холла в напівпровідника n-типу негативний.

Вираз (2.27) строго справедливий тільки для вироджених напівпровідників, коли можна не враховувати розподіл носіїв заряду за швидкостями, що й допускалося при виводі. Більш точне значення R_H буде відрізняться від наявного у виразі (2.27) множителем A . Для напівпровідників різних груп (з атомною або іонною ґраткою) чисельне значення A змінюється залежно від механізму розсіювання при різних температурах усього від 1 до 2. Наприклад, для ковалентних напівпровідників у випадку переважного розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях вузлів решітки $A = 1,18$. Якщо ж домінуючим є механізм розсіювання на іонізованих домішках, то $A = 1,93$.

$$\begin{aligned} \text{Для напівпровідника p-типу } R_H &= A/(ep), \\ \text{для напівпровідника n-типу } R_H &= -A/(en) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Як видно з рівнянь (2.28), значення R_H залежить від концентрації носіїв заряду, а отже, і від температури. Вимірюючи ерс Холла в деякому діапазоні температур, одержують експериментальні дані для побудови залежності концентрації носіїв заряду від температури, за якою можна обчислити енергію іонізації донорів або акцепторів, концентрацію електрично активної домішки. Якщо при цьому одночасно вимірювати питомий опір матеріалу, то за допомогою формули $\mu_n = \gamma/(en) = R_H/\rho$ можна знайти рухливість носіїв заряду й побудувати її температурну залежність.

Розраховану в такий спосіб рухливість називають холлівською. Чисельне значення її може розходитися з рухливістю, визначеною в того ж матеріалу іншими методами, наприклад, за часом переміщення збудженої хмари носіїв заряду на певну відстань у зразку з відомим прискорювальним полем. Останню називають дрейфовою рухливістю. Холлівська рухливість може бути більша з

дрейфову внаслідок тимчасових затримок рухомих носіїв заряду на пастках захоплення.

Напівпровідник із носіями заряду двох типів. Раніше наведені формули належали до напівпровідників явно вираженого p - або n -типу, в яких концентрація неосновних носіїв заряду дуже мала порівняно з концентрацією основних. Якщо концентрація неосновних носіїв така, що вони починають помітно впливати на рух частинок у напівпровіднику, що перебуває в магнітному полі, то необхідно враховувати обидва типи носіїв. Розрахунок коефіцієнта Холла з урахуванням носіїв двох типів є більш складним:

$$R_H = -\frac{A}{e} \frac{n(\mu_n / \mu_p)^2 - p}{[n(\mu_n / \mu_p) + p]^2}. \quad (2.29)$$

Підставивши або $n = 0$, або $p = 0$, з виразу (2.29) можна одержати вираз (2.28). У германії й кремнії рухливість електронів помітно перевищує рухливість дірок. У зразка p -типу будь-якого із цих матеріалів із великою концентрацією домішок, при низькій температурі R_H буде позитивним [при $n \approx 0$ з виразу (2.29)]. При підвищенні температури до стану компенсації ($p\mu_p^2 = n\mu_n^2$) знак коефіцієнта Холла стає негативним згідно з тим же рівнянням через більшу рухливість електронів, хоча концентрація дірок все-таки перевищує концентрацію електронів. Ефект Холла цікавий не тільки як метод визначення характеристик напівпровідникових матеріалів, але і як принцип дії ряду напівпровідникових приладів, які знайшли технічне застосування. До їхнього числа належать, зокрема, датчики магнітної індукції, безконтактні датчики струму, фазочутливі детектори, аналізатори спектра, модулятори та т.ін.

§ 2.8. Електропровідність напівпровідників у сильному електричному полі

Нахил енергетичних зон в електричному полі

Рух електрона в зовнішньому електричному полі можна показати на картині зон. По горизонтальній осі відкладемо координату x електрона, а по вертикальній — значення енергії електрона E при русі його в періодичному полі частинок кристала.

Енергетичні рівні зобразимо горизонтальними лініями. Рухаючись в електричному полі, електрон змінює й свою координату, і енергію, переходячи з одного рівня на іншій (рис. 2.24, а). При цьому кінетична енергія його збільшується на величину eU (де U — пройдена електронем різниця потенціалів), а потенціальна енергія зменшується на ту ж величину, так що повна енергія не змінюється. Накопичену енергію електрон може втратити при розсіюванні, повернувшись на більш низький рівень (електрон 1).

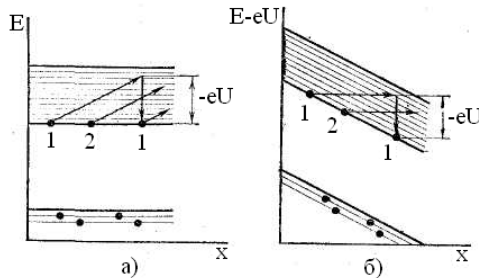


Рис. 2.24 Рух електрона в зовнішньому електричному полі

Іноді зручніше відкладати по вертикальній осі повну енергію електрона із врахуванням зовнішнього електричного поля. Тоді рух електрона варто зображувати горизонтальною лінією, а енергетичні рівні - похилими (рис. 2.24, б). Тангенс кута нахилу енергетичних рівнів при цьому виявляється пропорційним напруженості електричного поля. Відхилення рівня від його положення, що відповідає відсутності електричного поля, пропорційно електричному потенціалу в даній точці, тобто хід рівнів повторює хід електричного потенціалу. Енергетичні рівні, що відповідають певному значенню повної енергії електрона, залишаються горизонтальними.

Відступ від закону Ома

У сильних електричних полях порушується пропорційність між щільністю струму в напівпровіднику й напруженістю зовнішнього електричного поля [див. вираз

$$J = \frac{e^2 n \bar{v}}{2m_0 \bar{v}} E = \gamma E \quad (2.29'').$$

Це є наслідком фізичних процесів, що

викликають зміну питомої провідності напівпровідника.

Напруженість поля, яку можна умовно прийняти за межу між областю слабких I і сильних II полів, називають критичною $E_{кр}$ (рис. 2.25). Ця межа не є різкою і визначеною й залежить від природи напівпровідника, концентрації домішок і температури навколишнього середовища. Для з'ясування фізики явища зміни питомої провідності напівпровідника від напруженості поля розглянемо попередньо вплив поля окремо на рухливість і концентрацію носіїв заряду в об'ємі напівпровідника.

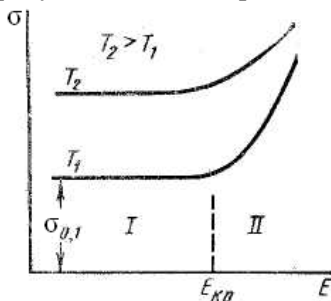


Рис. 2.25. Залежність питомої електропровідності напівпровідника від напущення електричного поля при різних температурах

Вплив напруженості поля на рухливість носіїв заряду.

Для дотримання закону Ома необхідно, щоб рухливість носіїв заряду і їхня концентрація не залежали від напруженості електричного поля.

Незалежність рухливості визначається нехтувано малою зміною теплових швидкостей (u) носіїв заряду в напівпровіднику, що перебуває в електричному полі, від напруженості поля. Швидкість носіїв заряду - величина векторна й в електричному полі може змінюватися як її абсолютне значення, так і напрямок:

$$u_0 = u + v,$$

де v - швидкість дрейфу.

В області слабких полів, коли справедливий закон Ома, вплив поля в основному зводиться до зміни тільки напрямку швидкостей носіїв заряду. При достатньо великих напруженостях збільшення абсолютного значення швидкості, одержуване на довжині вільного

пробігу носіїв заряду, стане порівняним з початковим значенням теплової швидкості, тобто $v \approx u$.

Відповідно до виразу (2.13), це повинно привести до зменшення часу вільного пробігу й зміни рухливості носіїв заряду. Таким чином, критерієм слабкого поля є виконання нерівності $v \ll u$.

Додаткова кінетична енергія, що здобувається носіями заряду під дією електричного поля, визначається добутком

$$E_{\text{дод}} = e\bar{l}E,$$

де \bar{l} - середня довжина вільного пробігу.

Умову слабкого поля можна записати у вигляді зіставлення $E_{\text{дод}}$ з енергією теплового руху частинок:

$$e\bar{l}E \ll \frac{3}{2}kT.$$

Прирівнюючи обидві складові енергії, оцінимо критичну напруженість поля, при якій можливі істотні відхилення від закону Ома:

$$E_{\text{кр}} = \frac{3}{2} \frac{kT}{e\bar{l}}.$$

Приймаючи $\bar{l} \approx 10^{-8}$ м і $T = 300$ К, знайдемо $E_{\text{кр}} \approx 10^6$ В/м.

Вплив сильного поля на зміну рухливості носіїв заряду залежить від механізму розсіювання. У випадку розсіювання на теплових коливаннях вузлів ґратки l не залежить від швидкості носіїв заряду. Тому $\mu \sim 1/u_0(E)$, тобто рухливість буде зменшуватися зі збільшенням напруженості поля. При розсіюванні на іонізованих домішках $\bar{l} \sim u_0^4$, звідси випливає, що $\mu \sim u_0^3(E)$.

Таким чином, в області сильних полів рухливість носіїв заряду може як зменшуватись, так і зростати зі збільшенням напруженості електричного поля E .

На практиці, однак, далеко не завжди вдається спостерігати зменшення провідності напівпровідників у сильному електричному полі внаслідок зниження рухливості носіїв заряду. Це пояснюється

тим, що в більшості випадків зростання напруженості поля приводить до значного збільшення концентрації носіїв заряду.

Вплив напруженості поля на концентрацію носіїв заряду.

При напруженості електричного поля більше 10^6 В/м у напівпровіднику починають з'являтися надлишкові носії заряду й питома провідність його зростає. Розрізняють кілька механізмів збільшення концентрації носіїв.

Термоелектронна іонізація. Зовнішнє електричне поле змінює вид потенціальних бар'єрів між атомами кристалічної ґратки. Якщо зовнішнє поле відсутнє, то в кристалі між атомами діє періодичне поле, вид якого для однієї комірки зображений пунктирною гіперболічною кривою (рис. 2.26). Під дією сильного поля трохи зменшується висота потенціального бар'єра для електронів у напрямку, протилежному напрямку поля. Якщо розглянути бар'єр наежить до домішкового атома, наприклад, донорові, то зменшення енергії іонізації на величину δE приведе до збільшення концентрації електронів у зоні провідності:

$$n = \sqrt{N_C N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_D - \delta E}{2kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{\delta E}{2kT}\right).$$

Незначні зміни δE викликають істотні зміни концентрації носіїв заряду.

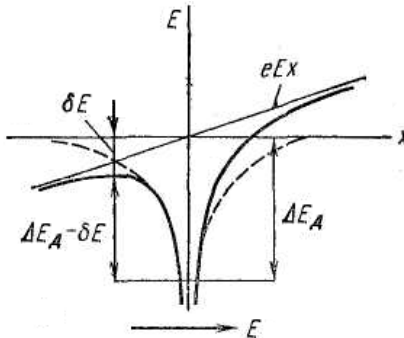


Рис. 2.26. Схема, що пояснює механізм термоелектронної іонізації

Розглянутий ефект проявляється при напруженостях поля близько 10^6 В/м. Його теорія вперше була розвинена Я.І. Френкелем.

Ударна іонізація. Вільний електрон, прискорюючись під дією великої напруженості електричного поля на довжині вільного пробігу, може накопичити енергію, достатню для іонізації домішки або власного атома напівпровідника. Іонізацію можуть викликати й дірки, тому що рух дірок є лише способом опису руху сукупності електронів валентної зони. Ударна іонізація супроводжується розмноженням носіїв заряду, оскільки знову народжувані електрони й дірки теж прискорюються полем.

Зрівноважування процесів збудження й рекомбінації приводить до встановлення деякої стаціонарної підвищеної концентрації носіїв заряду, що зростає зі збільшенням напруженості електричного поля.

Здатність носія заряду утворювати електронно-діркові пари характеризується *коефіцієнтом іонізації*, що визначається як число електронно-діркових пар, утворених носієм заряду на одиниці шляху. Коефіцієнт іонізації залежить від напруженості електричного поля й різний для різних матеріалів.

Тунельний ефект (або **електростатична іонізація**). Сильному електричному полю в напівпровіднику відповідає великий нахил енергетичних зон (рис. 2.27). За цих умов електрони можуть проходити крізь вузький потенціальний бар'єр (товщиною Δx) без зміни своєї енергії — тунелювати завдяки своїм квантово-механічним властивостям. Явище тунелювання певною мірою аналогічно холодній емісії електронів з металів.

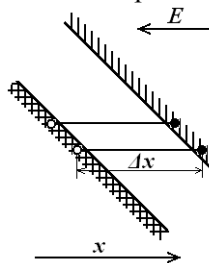


Рис. 2.27. Тунелювання електронів з валентної зони в зону провідності під дією сильного поля

Напруженості електричного поля, при яких проявляється тунельний ефект, різні для різних матеріалів, тому що товщина потенціального бар'єра Δx залежить від ширини забороненої зони. У типових випадках ці напруженості поля перебувають на рівні 10^8 В/м. Необхідно зазначити, що за аналогічним механізмом можуть тунелювати і електрони із домішкових рівнів, розташованих у забороненій зоні, причому для цього потрібні менші напруженості поля.

З викладеного зрозуміло, що залежність провідності напівпровідників внаслідок впливу напруженості електричного поля як на рухливість, так і на концентрацію носіїв заряду в області сильних полів може бути складною.

Ефект Ганна

До ефектів сильного поля, зумовлених зміною рухливості носіїв заряду, відноситься також ефект Ганна, відкритий в 1963р. Суть його полягає в появі високочастотних коливань електричного струму при впливі на напівпровідник постійного електричного поля високої напруженості. Уперше ефект Ганна спостерігався на зразках з арсеніду галію GaAs і фосфіду індію InP з електропровідністю n-типу. Гранична напруженість поля для GaAs становить 0,3 МВ/м, а для InP - близько 0,6 МВ/м.

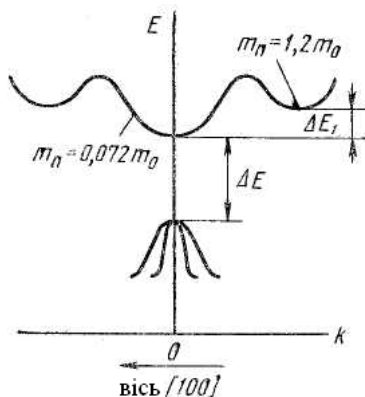


Рис. 2.28. Будова енергетичних зон арсеніду галію у кристалографічному напрямку $[100]$

Для пояснення ефекту Ганна необхідно врахувати складну будову зони провідності напівпровідників, що не відображають

найпростіші енергетичні діаграми. Кожний напівпровідник характеризується специфічною залежністю енергії електронів від хвильового вектора k . Останній пов'язаний із квазіімпульсом P частинок у твердому тілі співвідношенням

$$P = \hbar k = \frac{h}{2\pi} k.$$

На енергетичній діаграмі арсеніду галію (рис. 2.28), побудованої в просторі квазіімпульсів, можна виділити кілька мінімумів (долин) зони провідності, розділених потенціальним бар'єром ΔE_1 . У центральному мінімумі, що відповідає точці $k = 0$, електрони мають істотно меншу ефективну масу й більшу рухливість, ніж у бічних долинах. При впливі слабкого поля електрони заселяють нижню долину, оскільки їхні дрейфові швидкості й квазіімпульси малі. У сильних електричних полях, що перевищують деяке граничне значення, більшість електронів здобуває додаткову енергію, більшу ніж ΔE_1 , і переходить у бічну долину.

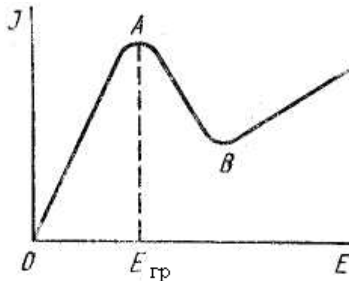


Рис. 2.29. Залежність густини струму через напівпровідник з моноклінною структурою зони провідності від напруженості поля

Такий перехід супроводжується зменшенням рухливості носіїв заряду, а оскільки щільність струму пропорційна рухливості, то на вольт-амперній характеристиці (рис. 2.29) з'являється ділянка негативної диференціальної провідності (ділянка AB). Наявність цієї ділянки й зумовлює генерацію високочастотних електромагнітних коливань.

Через неоднорідність зразка гранична напруженість поля, при якій відбувається перехід електронів з нижнього мінімуму у верхній, досягається не по всьому об'ємі напівпровідника, а в

локальній області з підвищеним опором. У результаті в області неоднорідності утвориться зона «важких» електронів, що під дією електричного поля починає переміщатися до анода. Праворуч і ліворуч від цієї зони рухаються «легкі» електрони, що володіють більшою дрейфовою швидкістю. За рахунок відходу швидких електронів поблизу пакета повільних електронів, з боку анода утвориться дефіцит негативного заряду. Навпаки, з боку катода поблизу цього пакета виникає надлишок негативного заряду, оскільки «легкі» електрони наздоганяють «важкі» у своєму русі до анода. За рахунок перерозподілу електронів у міжелектродному просторі формується шар об'ємного заряду, що прийнято називати *електричним доменом* (рис. 2.30). Час руху домена від місця його зародження до анода визначає період коливань. При виготовленні електродів навмисно створюють неоднорідність в області катода, завдяки чому зародження доменів відбувається в тому самому місці, а період коливань задається товщиною зразка.

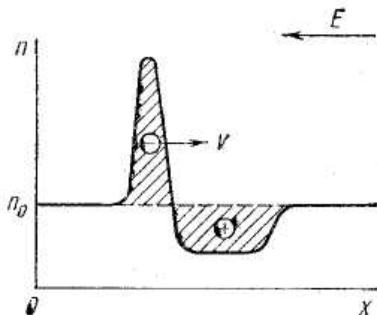


Рис. 2.30. Розподіл електронів в околі електричного домена

На основі ефекту Ганна розроблені прилади, що генерують у діапазоні частот до сотень гігагерц. Наприклад, при товщині кристалів арсеніду галію між електродами близько 100 мкм частота генерації становить приблизно 1 ГГц при граничній напрузі в кілька десятків вольт.

Контрольні запитання та завдання

1. Що таке власний напівпровідник? Якими властивостями він володіє? Чи може домішковий напівпровідник мати власну електропровідність?
2. Які домішки в ковалентних напівпровідниках є донорами, а які - акцепторами?
3. Яким співвідношенням зв'язані між собою концентрації електронів і дірок у невиродженому напівпровіднику при термодинамічній рівновазі?
4. Поясніть температурну залежність концентрації носіїв заряду в напівпровіднику.
5. Які основні механізми розсіювання обмежують рухливість носіїв заряду в ковалентних напівпровідниках?
6. Чи може провідність напівпровідників зменшуватися при підвищенні температури?
7. Яким чином у напівпровіднику можна створювати нерівноважні носії заряду?
8. У чому відмінність рекомбінаційних пасток від пасток захоплення?
9. Від яких факторів залежать час життя й дифузійна довжина нерівноважних носіїв заряду?
10. Назвіть основні механізми поглинання світла в напівпровідниках. Які з них є фотоактивними?
11. У чому розходження між прямими й непрямыми оптичними переходами?
12. Що розуміють під фоторезистивним ефектом?
13. Які причини зумовлюють нелінійну зміну фотопровідності напівпровідників залежно від інтенсивності опромінення?
14. Назвіть основні види електролюмінесценції напівпровідника.
15. Як за допомогою ефекту Холла визначити тип електропровідності напівпровідника?
16. Які фізичні фактори зумовлюють порушення закону Ома в напівпровідниках при впливі на них сильного електричного поля?
17. В яких напівпровідниках можна спостерігати ефект Ганна?

3. Контактні явища

§ 3.1. Електронно-дірковий перехід

Утворення електронно-діркового переходу

При ідеальному контакті двох напівпровідників із різним типом електропровідності через градієнта концентрації носіїв заряду виникає їх дифузія в області з протилежним типом електропровідності через площину металургійного контакту (площина, де змінюється тип домішок, що переважають у напівпровіднику). У результаті дифузії носіїв заряду порушується електрична нейтральність примикаючих до металургійного контакту частин монокристала напівпровідника. У р-області поблизу металургійного контакту після дифузії з неї дірок залишаються некомпенсовані іонізовані акцептори (негативні нерухомі заряди), а в n-області - некомпенсовані іонізовані донори (позитивні нерухомі заряди). Утворюється область об'ємного заряду, що складається з двох різнойменно заряджених шарів. Між некомпенсованими різнойменними зарядами іонізованих домішок виникає електричне поле, спрямоване від n-області до р-області, що називається дифузійним електричним полем (рис. 3.1, а). Утворене дифузійне електричне поле перешкоджає подальшій дифузії основних носіїв через металургійний контакт - встановлюється рівноважний стан. Між n- і р-областями при цьому існує різниця потенціалів, що називається контактною різницею потенціалів. Потенціал n-області позитивний по відношенню до потенціалу р-області.

Таким чином, електронно-дірковий перехід (р–n-перехід) - це перехідний шар між двома областями напівпровідника з різною електропровідністю, в якому існує дифузійне електричне поле.

Енергетична діаграма електронно-діркового переходу

Розглянемо енергетичну діаграму електронно-діркового переходу (рис. 3.1, г). Далеко від контакту двох областей електричне поле відсутнє (якщо відповідні області леговані рівномірно) або відносно мале порівняно з полем в р–n-переході. Тому енергетичні зони в цих областях зображені

горизонтальними. Взаємне розташування дозволених зон та рівня Фермі за межами р-п-переходу залишається таким же, яким було у відповідних напівпровідниках.

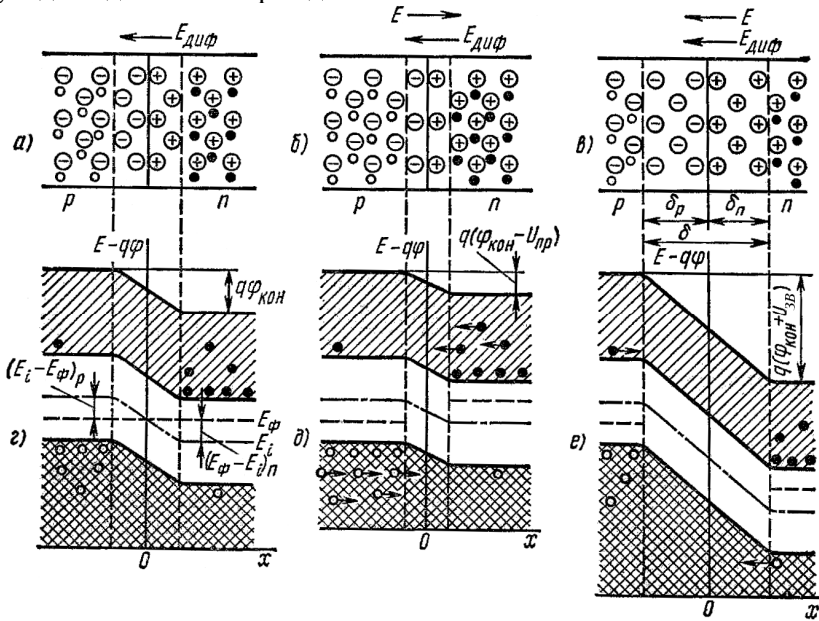


Рис. 3.1. Просторовий розподіл зарядів (а, б, в) і енергетичні діаграми електронно-діркового переходу (г, д, е):

- а, г – зовнішня напруга відсутня ($U=0$); б, д – зовнішня напруга пряма ($U>0$); в, е – зовнішня напруга зворотна ($U<0$)

Оскільки напруженість дифузійного електричного поля в р-п-переході спрямована від електронного напівпровідника до діркового, на діаграмі відповідні енергетичні зони для n-області повинні бути нижче, ніж для р-області. Величина такого зсуву зон визначається тим, що в рівноважному стані рівень Фермі повинен бути розташований на одній висоті енергетичної діаграми всієї системи. Величина цього зсуву зон відповідає також контактній різниці потенціалів ($\varphi_{\text{кон}}$) або висоті потенціального бар'єра ($q\varphi_{\text{кон}}$) електронно-діркового переходу.

Висота потенціального бар'єра і контактна різниця потенціалів

Як видно з рис. 3.1, г, висота потенціального бар'єра р–п-переходу

$$q\varphi_{\text{кон}} = (E_F - E_i)_n + (E_i - E_F)_p \quad (3.1)$$

Беручи до уваги

$$\ln \frac{n_{n0}}{n_i} = \frac{E_F - E_i}{kT} \quad \text{та} \quad \ln \frac{p_{p0}}{n_i} = \frac{E_i - E_F}{kT}.$$

Отже, висота потенціального бар'єра

$$q\varphi_{\text{кон}} = kT \ln \frac{n_{n0} p_{p0}}{n_i^2} \quad (3.2)$$

або

$$q\varphi_{\text{кон}} = kT \ln \frac{p_{p0}}{p_{n0}} = kT \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}}. \quad (3.3)$$

Усі наведені вирази для висоти потенціального бар'єра рівносильні, але зручніше користуватися (3.2), оскільки концентрація основних носіїв заряду практично дорівнює концентрації легуючої домішки або легко може бути визначена з питомої провідності прилеглих до р–п-переходу областей. Значення власної концентрації носіїв n_i для однієї температури подається в літературі, а температурна залежність власної концентрації визначається шириною забороненої зони напівпровідника.

Для зручності аналізу врахуємо, що концентрація основних носіїв заряду значно менша за щільність можливих станів у відповідних зонах, $n_{n0} p_{p0} \ll 4N_C N_V$. Тоді

$$q\varphi_{\text{кон}} = \Delta E - kT \ln \frac{4N_C N_V}{n_{n0} p_{p0}}. \quad (3.4)$$

Зі співвідношення (3.4) для висоти потенціального бар'єра можна зробити наступні висновки:

1) при одних і тих же концентраціях домішок висота потенціального бар'єра більша в р–п-переходах, створених в напівпровідниках з більшою шириною забороненої зони;

2) висота потенціального бар'єра зростає при збільшенні концентрації домішок у відповідних областях;

3) із збільшенням температури висота потенціального бар'єра зменшується.

Струми через електронно-дірковий перехід

При порушенні рівноваги зовнішнім електричним полем через р–п-перехід починає проходити струм. Якщо зовнішня напруга прикладена так, що створювана ним напруженість електричного поля протилежна за напрямком дифузійній напруженості (рис. 3.1, б), то сумарна напруженість поля в р–п-переході зменшується, висота потенціального бар'єра зменшується (рис. 3.1, д). Частина основних носіїв, що мають найбільші значення енергії, може тепер подолати потенціальний бар'єр, що знизився, переходячи через р–п-перехід. Це призводить до появи порівняно великого струму через р–п-перехід. Напругу розглянутої полярності називають прямою і вважають позитивною.

Подолавши потенціальний бар'єр, носії заряду стають в сусідній області неосновними. Таким чином, через р–п-перехід відбувається інжекція неосновних носіїв заряду в область, що прилягає до р–п-переходу. Ту область, в яку відбувається інжекція неосновних носіїв, називають базою напівпровідникового приладу.

Зі збільшенням зовнішньої прямої напруги зменшується сумарна напруженість електричного поля в р–п-переході. Зі зменшенням напруженості електричного поля зменшується глибина проникнення цього поля в області напівпровідника, прилеглі до контакту. Тому зменшується товщина р–п-переходу або ширина області об'ємного заряду.

Якщо створене зовнішнім джерелом електричне поле в р–п-переході збігається за напрямком з дифузійним (рис. 3.1, в), то висота потенціального бар'єра для основних носіїв збільшується (рис. 3.1, е). Однак для неосновних носіїв, точніше, для дірок в п-області і для електронів в р-області, потенціальний бар'єр в р–п-переході взагалі відсутній. Неосновні носії заряду

втягуватимуться електричним полем в р–n-перехід і проходити через нього в сусідню область – відбуватиметься так звана екстракція. При цьому через р–n-перехід буде йти зворотний струм, який відносно малий через малу концентрацію неосновних носіїв заряду в прилеглих до р–n-переходу областях.

Напруга, що має розглянуту полярність, називають зворотною і вважають негативною. Товщина р–n-переходу зі збільшенням зворотної напруги за абсолютним значенням збільшується, оскільки при цьому збільшується сумарна напруженість електричного поля в р–n-переході і збільшується глибина проникнення цього поля в прилеглі до контакту області.

§ 3.2. Двохелектродні тиристри (динистри)

Двохелектродний тиристор (динистор) - це тиристор, що має два зовнішніх виводи.

Структура двухелектродного тиристора складається з чотирьох шарів кристала напівпровідника з почергово змінним типом електропровідності (рис. 3.2). Зовнішня напруга (пряма) на такий прилад подається мінусом на крайню область з електропровідністю n-типу (на катодний електрод) і плюсом на крайню область з електропровідністю p-типу (на анодний електрод). У цьому випадку крайні р–n-переходи під'єднані в прямому напрямку, тому їх називають емітерними; середній р–n-перехід під'єднаний у зворотному напрямку, тому його називають колекторним. Відповідно в такому приладі існують дві емітерні області (n- і p-емітери) і дві базові (p- і n-базис).

Велика частина зовнішньої напруги падає на колекторному переході, тому першу ділянку вольт-амперної характеристики тиристора аналогічний зворотній гілці вольт-амперної характеристики діода (див. рис. 3.2). Зі збільшенням анодної напруги, прикладеної до тиристора між анодом і катодом, збільшується пряма напруга і на емітерних переходах.

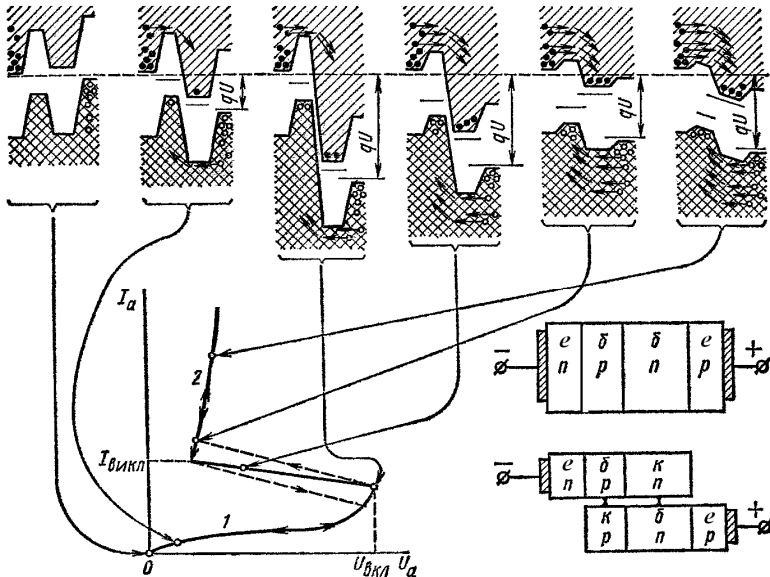


Рис. 3.2. Структура, вольт-амперна характеристика та енергетичні діаграми двохелектродного тиристора

Електрони, інжектвані з n-емітера в р-базу, дифундують до р–n-переходу колектора, проходять колекторний перехід і потрапляють в n-базу. Подальшому проходженню електронів по тиристорній структурі перешкоджає невеликий потенціальний бар'єр правого емітерного переходу (рис. 3.2). Тому частина електронів, опинившись у потенціальній ямі n-базу, утворює надлишковий негативний заряд, який, знижуючи висоту потенціального бар'єра правого емітерного переходу, викликає збільшення інжекції дірок з р-емітера в n-базу. Інжектвані дірки дифундують до р–n-переходу колектора, проходять через цей перехід і потрапляють в р-базу. Подальшому їх просуванню по тиристорній структурі перешкоджає невеликий потенціальний бар'єр лівого емітерного переходу. Отже, в р-базі відбувається накопичення надлишкового позитивного заряду, що зумовлює збільшення інжекції електронів з n-емітера. У результаті накопичення надлишкового позитивного заряду в р-базі і негативного в n-базі при напрузі на тиристорі $U_{вкл}$ (напрузі

включення) відбувається різке збільшення струму, що проходить через тиристор, і одночасне зменшення падіння напруги на тиристорі. Друга ділянка вольт-амперної характеристики тиристора аналогічна прямій гілці вольт-амперної характеристики р–п-переходу (рис. 3.2). У режимі, що відповідає другій ділянці, напруга на колекторному переході виявляється прямою через великий заряд, накопичений у базах.

Таким чином, тиристор може знаходитися у двох станах: вимкненому, чи закритому, який характеризується великим падінням напруги на тиристорі та проходженням малих струмів через нього, тобто великим опором, і увімкненому, або відкритому, який характеризується малим падінням напруги на тиристорі і проходженням великих струмів через нього, тобто малим опором.

У відкритому стані тиристор знаходиться доти, доки за рахунок протікаючого струму підтримується кількість надлишкових зарядів у базах, необхідна для зниження висоти потенціального бар'єра колекторного переходу до величини, що відповідає прямому його увімкненню. Якщо ж струм через тиристор зменшити до деякої величини ($I_{\text{ВИКЛ}}$), то в результаті рекомбінації і розсмоктування кількість надлишкових зарядів у базах зменшиться, р–п-перехід колектора виявиться увімкненим у зворотному напрямку, відбудеться перерозподіл падінь напруги на р–п-переходах тиристорної структури, зменшиться інжекція з емітера і тиристор перейде в закритий стан (рис. 3.2).

Структуру тиристора можна розглядати як два еквівалентних транзистора, з'єднаних між собою (рис. 3.2). Постійний струм колектора цих транзисторів можна виразити через емітерні струми:

$$I_{П2} = \bar{\alpha}_1 I_{П1} + \bar{\alpha}_2 I_{П3} + I_{КБЗ},$$

де $I_{П1}$, $I_{П2}$ і $I_{П3}$ – відповідно струми першого, другого і третього р–п-переходів; $\bar{\alpha}_1$, і $\bar{\alpha}_2$ - коефіцієнти передачі постійних струмів емітера першого і другого еквівалентних транзисторів; $I_{КБЗ}$ – зворотний струм колектора першого і другого транзисторів при струмах емітера, що дорівнюють нулю.

Очевидно, що для двохелектродної структури

$$I_{П1} = I_{П2} = I_{П3} = I_a .$$

Тоді анодний струм

$$I_a = \frac{I_{КБЗ}}{(1 - \bar{\alpha})}, \quad (3.5)$$

де $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_1 + \bar{\alpha}_2$ - сумарний коефіцієнт передачі струму.

Таким чином, перемикаання тиристора у відкритий стан із різким збільшенням струму відбуватиметься за умови $\bar{\alpha} = 1$.

Нагадаємо, що коефіцієнт передачі струму емітера транзистора зростає із збільшенням струму емітера в результаті зменшення впливу рекомбінації в р-n-переході емітера і появи електричного поля в базі транзистора. Коефіцієнт передачі струму емітера також зростає при збільшенні напруги на колекторі через зменшення товщини бази та збільшення коефіцієнта множення в колекторному переході. Всі ці процеси відбуваються і в тиристорній структурі при збільшенні прямої напруги.

Для тиристора, що знаходиться в стані, відповідному перехідній ділянці вольт-амперної характеристики, сумарний коефіцієнт передачі струму прагне зрости через збільшення протікаючого струму. Але сумарний коефіцієнт передачі струму для перехідної ділянки вольт-амперної характеристики повинен дорівнювати одиниці. Подальше зростання сумарного коефіцієнта передачі струму забезпечується зменшенням напруги на колекторному переході і, отже, на всьому тиристорі, тобто ослабленням ударної іонізації або зменшенням коефіцієнта множення носіїв заряду. У кремнієвих транзисторах залежність коефіцієнта передачі струму емітера виражена сильніше, ніж у германієвих. Пояснюється це більшою шириною забороненої зони кремнію порівняно з шириною забороненої зони германія. Отже, в кремнієвому тиристорі також більш сильна залежність сумарного коефіцієнта передачі струму, ніж у германієвому.

Перевагою кремнію як вихідного матеріалу для виготовлення тиристорів порівняно з германієм є також менше значення струмів $I_{КБЗ}$, що зумовлює меншу потужність, що розсіюється в тиристорі в закритому стані, і, крім того,

підвищення значення напруги включення $U_{\text{вкл}}$. Тому тиристри виготовляють тільки з кремнію.

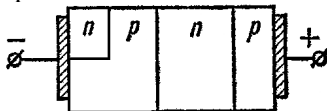


Рис. 3.3. Структура діодного тиристора з шунтованим емітерним переходом

Відповідно до (3.5), перемикання тиристора у відкритий стан відбувається при зростанні сумарного коефіцієнта передачі струму до одиниці. Водночас у кожній із транзисторних структур, що складають тиристор, коефіцієнти передачі струму емітера можуть бути близькі до одиниці вже при малих напругах і струмах. Для зменшення початкових величин коефіцієнта передачі одну з баз тиристора роблять досить товстою порівняно з дифузійною довжиною відповідних неосновних носіїв. Крім того, один з емітерних переходів шунтується об'ємним опором бази (рис. 3.3). Таке шунтування забезпечує малі значення коефіцієнта передачі струму при малих напругах на тиристорі, оскільки майже весь струм за цих умов йде по шунтуючому опору бази, минаючи лівий p - n -перехід емітера. При великих напругах у зв'язку зі зменшенням опору p - n -переходу лівого емітера майже весь струм буде проходити через p - n -перехід емітера, минаючи шунтуючий опір бази, що пов'язано з інжекцією і накопиченням нерівноважних носіїв заряду у відповідних базах, або, іншими словами, призводить до різкого збільшення сумарного коефіцієнта передачі струму.

Таким чином, шунтування емітерного переходу тиристора дає можливість отримати так звану жорстку характеристику перемикання тиристора, тобто у зв'язку з більш різкою залежністю коефіцієнта передачі струму від напруги і від струму тиристор буде переходити у відкритий стан кожного разу при одній і тій же напрузі увімкнення. Навпаки, при слабкій залежності коефіцієнта передачі струму від напруги і від струму тиристор може переходити у відкритий стан при дещо різних напругах на тиристорі, тобто матиме так звану м'яку характеристику перемикання.

4. Фізичні процеси в магнітних матеріалах і їх властивості

У феритах має місце непряма обмінна взаємодія, здійснювана за участі кисневих іонів. Його результатом є антипаралельна орієнтація магнітних моментів взаємодіючих катіонів. Енергія обмінної взаємодії залежить від відстані між іонами і їхньої просторової координації. У феритах зі структурою оберненої шпінелі головним є взаємодія між катіонами, що перебувають у різних кисневих міжвузлях. Спонтанна намагніченість феритів дорівнює різниці намагніченостей двох підгруп.

§ 4.1. Загальні відомості про магнетизм

Будь-яка речовина, будучи поміщена у магнітне поле, здобуває деякий магнітний момент M . Магнітний момент одиниці об'єму речовини називають *намагніченістю* J_M :

$$J_M = M/V.$$

При нерівномірному намагнічуванні тіла

$$J_M = dM/dV.$$

Намагніченість є векторною величиною; в ізотропних тілах вона спрямована або паралельно, або антипаралельно напруженості магнітного поля H . За СІ намагніченість виражається в одиницях напруженості магнітного поля (А/м).

Намагніченість пов'язана з напруженістю магнітного поля відношенням

$$J_M = k_M H, \quad (4.1)$$

де k_M — безрозмірна величина, що характеризує здатність даної речовини намагнічуватися в магнітному полі й названа *магнітною сприйнятливістю*.

Магнітна сприйнятливість чисельно дорівнює намагніченості при одиничній напруженості поля. Крім об'ємної магнітної сприйнятливості k_M , іноді використовують поняття

питомої й молярної магнітних сприйнятливостей, які відносять відповідно до одиниці маси або до моля речовини.

Намагнічене тіло, що перебуває в зовнішньому полі, створює власне магнітне поле, що в ізотропних матеріалах спрямовано паралельно або антипаралельно зовнішньому полю. Тому сумарна магнітна індукція в речовині визначається алгебраїчною сумою індукції зовнішнього й власного полів:

$$B = B_0 + B_i = \mu_0 H + \mu_0 J_M, \quad (4.2)$$

де $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнітна постійна за СІ.

З (4.1) і (4.2) випливає

$$B = \mu_0 H(1 + k_M) = \mu_0 \mu H, \quad (4.3)$$

де $\mu = 1 + k_M$ — *відносна магнітна проникність*, що показує, у скільки разів магнітна індукція B поля в даному середовищі більша, ніж магнітна індукція B_0 у вакуумі.

Першопричиною магнітних властивостей речовини є внутрішні сховані форми руху електричних зарядів, що являють собою елементарні кругові струми, що володіють магнітними моментами. Такими струмами є електронні спіни й орбітальне обертання електронів в атомах. Магнітні моменти протонів і нейтронів приблизно в тисячу разів менші, ніж магнітний момент електрона. Тому магнітні властивості атома визначаються цілком електронами, а магнітним моментом ядра можна знехтувати.

§ 4.2. Класифікація речовин за магнітними властивостями

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

До діамагнетиків відносять речовини, в яких магнітна сприйнятливість *негативна* й не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля.

Діамагнетизм зумовлений невеликою зміною кутової швидкості орбітального обертання електронів при внесенні атома

в магнітне поле. Діамагнітний ефект є проявом закону електромагнітної індукції на атомному рівні. Електронну орбіту можна розглядати як замкнений контур, що не володіє активним опором. Під дією зовнішнього поля в контурі змінюється сила струму й виникає додатковий магнітний момент. Згідно з законом Ленца, цей момент спрямований назустріч зовнішньому полю.

Якщо площина електронної орбіти розташована не перпендикулярно вектору H , то зовнішнє магнітне поле викликає прецесійний рух орбіти навколо напрямку H (рис. 4.1). При цьому вектор орбітального магнітного моменту ($M_{\text{орб}}$) описує конус. Кутова швидкість прецесії визначає значення негативного магнітного моменту ΔM .

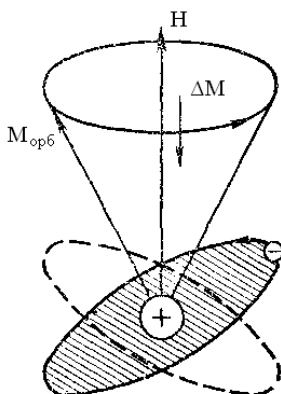


Рис. 4.1. Прецесія електронної орбіти під дією магнітного поля

Діамагнітний ефект є універсальним, властивим усім речовинам. Однак у більшості випадків він маскується більш сильними магнітними ефектами. Діамагнетизм електронних оболонок виступає на перший план, коли власний магнітний момент атомів дорівнює нулю (тобто спінові магнітні моменти попарно скомпенсовані).

До діамагнетиків відносяться інертні гази, водень, азот, багато рідин (вода, нафта і її похідні), ряд металів (мідь, срібло, золото, цинк, ртуть, галій та ін.), більшість напівпровідників (кремній, германій, сполуки $A^{III}B^V$, $A^{II}B^VI$) і органічних сполук, неорганічні стекла та ін. Діамагнетиками є всі речовини з

ковалентним хімічним зв'язком й речовини в надпровідному стані.

Чисельне значення магнітної сприйнятливості діамagnetиків становить — $(10^{-6} \div 10^{-7})$. Оскільки діамagnetики намагнічуються проти напрямку поля, для них виконується нерівність $\mu < 1$. Однак відносна магнітна проникність дуже незначно відрізняється від одиниці (за винятком надпровідників). Магнітна сприйнятливості діамagnetиків дуже слабо змінюється з температурою. Це пояснюється тим, що діамagnetичний ефект зумовлений внутрішньоатомними процесами, на які тепловий рух частинок не впливає.

Зовнішнім проявом діамagnetизму є виштовхування діамagnetиків із неоднорідного магнітного поля.

До парамагнетиків належать речовини з позитивною магнітною сприйнятливості, що не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля. У парамагнетиках атоми мають елементарний магнітний момент навіть під час відсутності зовнішнього поля, однак через тепловий рух ці магнітні моменти розподілені хаотично так, що намагніченість речовини в цілому дорівнює нулю. Зовнішнє магнітне поле викликає переважаючу орієнтацію магнітних моментів атомів в одному напрямку. Теплова енергія протидіє створенню магнітної впорядкованості. Тому парамагнітна сприйнятливості суттєво залежить від температури. Для більшості твердих парамагнетиків температурна зміна магнітної сприйнятливості підкоряється закону Кюрі–Вейсса

$$k_M = \frac{C}{T - \theta},$$

де C і θ — постійні величини для даної речовини.

При кімнатній температурі магнітна сприйнятливості парамагнетиків дорівнює $10^{-3} - 10^{-6}$. Тому їхня магнітна проникність незначно відрізняється від одиниці. Завдяки позитивній намагніченості парамагнетики, поміщені в неоднорідне магнітне поле, втягуються в нього. У дуже сильних полях і при низьких температурах у парамагнетиках може наступати стан магнітного насичення, при якому всі елементарні магнітні моменти орієнтуються паралельно H .

До числа парамагнетиків відносяться кисень, окис азоту, лужні й лужно-земельні метали, деякі перехідні метали, солі заліза, кобальту, нікелю й рідкоземельних елементів.

Парамагнітний ефект за фізичною природою багато в чому аналогічний дипольно-релаксаційній поляризації діелектриків.

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

Антиферомагнетиками є речовини, в яких нижче деякої температури спонтанно виникає антипаралельна орієнтація елементарних магнітних моментів однакових атомів або іонів кристалічної ґратки. Для антиферомагнетиків характерна невелика позитивна магнітна сприйнятливість ($k_m = 10^{-3} \div 10^{-5}$), що сильно залежить від температури. При нагріванні в антиферомагнетика відбувається фазовий перехід у парамагнітний стан. Температура такого переходу, при якій зникає магнітна впорядкованість, одержала назву *точки Нейля* (або антиферомагнітної точки Кюрі).

Антиферомагнетизм виявлений у хрому, марганцю й ряду рідкоземельних елементів (Ce, Nd, Sm, Tm й ін.). Типовими антиферомагнетиками є найпростіші хімічні сполуки на основі металів перехідної групи типу оксидів, галогенідів, сульфідів, карбонатів і т.п. Усього відомо майже тисяча сполук із властивостями антиферомагнетиків. На рис. 4.2 як приклад зображена магнітна структура оксиду марганцю, що кристалізується в ґратці NaCl. Магнітоактивні іони марганцю із протилежними напрямками магнітних моментів утворюють дві, вставлені одна в одну кубічні підґратки. Незважаючи на магнітну впорядкованість, сумарна намагніченість кристала при відсутності зовнішнього поля дорівнює нулю.

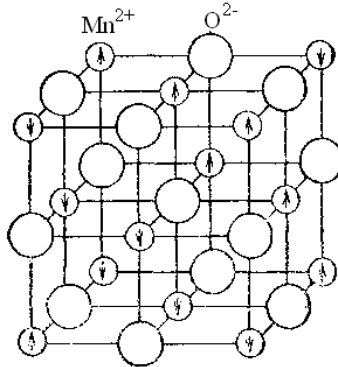


Рис. 4.2. Магнітна впорядкованість у структурі MnO

До феримагнетиків належать речовини, магнітні властивості яких зумовлені некомпенсованим антиферомагнетизмом. Подібно феромагнетикам, вони мають високу магнітну сприйнятливість, що істотно залежить від напруженості магнітного поля й температури. Поряд із цим феримагнетики характеризуються й рядом істотних відмінностей від феромагнітних матеріалів.

Властивостями феримагнетиків володіють деякі впорядковані металеві сплави, але переважно - різні оксидні сполуки, серед яких найбільший практичний інтерес являють ферити.

Діа-, пара- і антиферомагнетики можна об'єднати в групу *слабомагнітних речовин*, тоді як феро- і феримагнетики являють собою *сильномагнітні матеріали*. Фізичні процеси, що відбуваються в цих матеріалах, особливості їхніх властивостей й основних технічних застосувань розглянуті далі.

§ 4.3. Природа феромагнітного стану

Експериментально показано, що особливі властивості феромагнетиків зумовлені їхньою доменною будовою. Домени являють собою макроскопічні області, намагнічені практично до насичення навіть під час відсутності зовнішнього магнітного поля. Спонтанна намагніченість доменів зумовлена паралельною

орієнтацією магнітних моментів атомів. Як правило, відмінним від нуля магнітним моментом володіють ті атоми та іони, які у своїх електронних оболонках мають некомпенсовані спіни (наприклад, атоми заліза на внутрішній 3d-оболонці мають чотири некомпенсованих спіни). Пояснення причин спонтанної намагніченості феромагнетиків зводиться до розгляду природи сил, що викликають спінову магнітну впорядкованість.

У фізиці відомі два види сил, що відіграють істотну роль в атомних явищах - магнітні й електричні. Природно припустити, що між спіновими магнітними моментами проявляється звичайна магнітна взаємодія, подібно тій, яка має місце між близько розташованими магнітними стрілками. Однак теоретичні й експериментальні дані показують, що магнітні сили є занадто слабкими, щоб протидіяти тепловому руху при температурах вище декількох Кельвінів. Отже, феромагнітний стан виникає за рахунок електричних сил. Енергія електростатичної взаємодії валентних електронів може становити декілька електрон-вольт (див. § 1.4), так що навіть невеликої частки цієї енергії досить для досягнення необхідного орієнтуючого ефекту. Щоб підкреслити взаємозв'язок між електростатичною взаємодією в системі частинок та її магнітних властивостей, нагадаємо, що результатом електростатичної взаємодії електронів з ядром є антипаралельна орієнтація спінових магнітних моментів двох електронів, що перебувають на одному енергетичному рівні (тобто принцип Паулі).

Така попарна орієнтація спінів забезпечує мінімум електростатичної енергії атома.

Відповідно до теорії феромагнетизму, запропонованої Я. І. Френкелем і В. Гейзенбергом, вирішальну роль у створенні спонтанної намагніченості відіграють сили обмінної взаємодії, які мають суто квантовий характер, хоча і є електростатичними за своїм походженням. Для двох близько розташованих атомів (наприклад у молекулі водню) *енергія обмінної взаємодії* визначається виразом

$$\mathcal{E}_A = -A(s_1 s_2), \quad (4.4)$$

де A — так званий обмінний інтеграл, що має розмірність енергії; s_1 і s_2 — одиничні вектори, що характеризують напрямки спінових моментів взаємодіючих електронів.

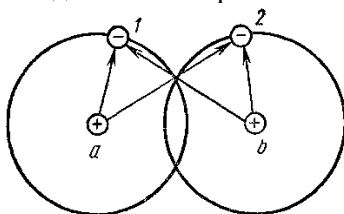


Рис. 4.3. Електростатична взаємодія ядер і електронів у двохатомній молекулі

На рис. 4.3 схематично показано розташування електронів і ядер у двохатомній молекулі. Електрон 1 перебуває в кулонівському полі ядра a й одночасно притягується ядром b . У свою чергу, електрон 2 відчуває кулонівське притягування з боку ядра b і частково — ядра a . Через перекриття електронних оболонок електрони 1 і 2 можуть помінятися місцями. При цьому внаслідок нерозрізненості (тотожності) електронів енергетичний стан молекули не зміниться. У результаті відбувається усупільнення електронів, тобто кожний із них буде однаково притягуватися атомами a й b . Завдяки обміну електронами й електростатичній взаємодії електронів з ядрами, між атомами виникають сили притягування (ковалентний зв'язок). Електростатична енергія молекули мінімальна при певній орієнтації спінів електронів. Як впливає з формули (4.4), при позитивному знаку обмінного інтеграла мінімуму електростатичної енергії відповідає *паралельна орієнтація спінів*, при якій $s_1 s_2 = 1$. Якщо ж обмінний інтеграл негативний, то енергетично вигідно *антипаралельне розташування спінів*, коли $s_1 s_2 = -1$. Таким чином, обмінний інтеграл характеризує вплив магнітної впорядкованості на енергію системи. Його чисельне значення й знак визначаються ступенем перекриття електронних оболонок, тобто залежать від відстані між атомами.

Для системи, що містить N атомів, кожний з яких має в ґратці z найближчих сусідів, енергія обмінної взаємодії може бути виражена формулою

$$\mathcal{E}_A = -NzAy^2, \quad (4.5)$$

де A — обмінний інтеграл для сусідніх атомів; y — імовірність того, що даний атом має спін, паралельний обраному напрямку (відносна намагніченість).

Імовірність появи паралельних спінів у двох сусідніх атомів дорівнює y^2 . Формула (4.5) показує, що якщо обмінний інтеграл позитивний, то мінімуму енергії системи відповідає $y = \pm 1$, тобто намагнічений до насичення стан речовини. У цьому випадку повна енергія зменшується на значення енергії обмінної взаємодії. Якщо ж $A < 0$, то енергетично вигідним є розмагнічений стан речовини ($y = 0$), тобто з антипаралельною орієнтацією сусідніх спінів.

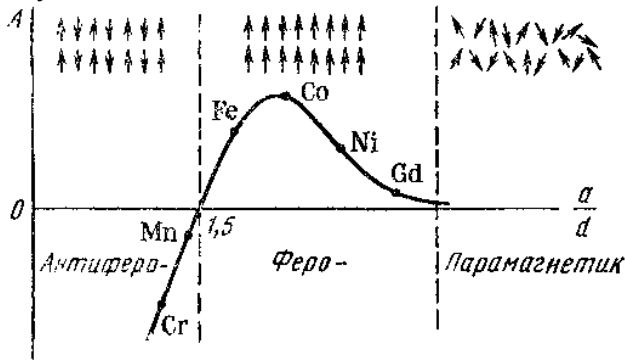


Рис. 4.4. Залежність обмінного інтеграла від відношення міжатомної відстані a до діаметра d незаповненої електронної оболонки

На рис. 4.4 наведена залежність обмінного інтеграла (тобто енергії обмінної взаємодії) від ступеня перекриття електронних оболонок сусідніх атомів, що характеризується відношенням a/d , де a — відстань між атомами, а d — діаметр оболонки, що містить некомпенсовані спіни. Енергія обмінної взаємодії виявляється занадто незначною, якщо відстань між атомами в 3–4 рази перевищує діаметр електронної оболонки. У цьому випадку обмінні сили не можуть протидіяти тепловому руху й викликати впорядковане розташування спінів. Відповідно, такі речовини повинні проявляти властивості парамагнетиків.

При зменшенні відстані між атомами обмінний інтеграл зростає, що вказує на посилення обмінної взаємодії, завдяки

якому стає можливою паралельна орієнтація спінів, характерна для феромагнетика. При подальшому зближенні атомів обмінний інтеграл змінює знак. Це говорить про те, що у випадку близькодії енергетично вигідним є антипаралельне розташування спінових моментів сусідніх атомів, тобто такі речовини повинні бути антиферомагнетиками.

На підставі викладеного критерій переходу від антиферомагнітного стану речовини до феромагнітного стану можна представити у вигляді

$$\frac{a}{d} > 1,5. \quad (4.6)$$

З елементарних речовин, атоми яких містять некомпенсовані спіни, критерій (4.6) задовольняють залізо, кобальт, нікель, а також шість рідкоземельних елементів: гадоліній, диспрозій, гольмій, ербій, тербій і тулій. Рідкоземельні елементи проявляють феромагнітні властивості при низьких температурах.

Водночас, феромагнетиками є багато сплавів на основі магнітних елементів, а також сплави магнітних елементів із немагнітними. Більш того, феромагнітні властивості виявлені в деяких сплавах, що складаються цілком з немагнітних елементів — так звані сплави Гейслера (наприклад Cu_2MnAl). Наявність феромагнітних властивостей у таких сплавах легко пояснити за допомогою

рис. 4.4. Антиферомагнітному стану марганцю відповідає точка на кривій обмінного інтеграла, що лежить дуже близько від точки інверсії ($a/d = 1,5$). Невелике збільшення відстані між іонами марганцю за рахунок впровадження в ґратку немагнітних компонентів приводить до появи феромагнетизму. Із цієї причини феромагнетиками є не тільки сплави Гейслера, але й такі сполуки, як MnBi , MnSb та ін.

Геометрія доменної структури феромагнетика, тобто характер поділу його на домени, також визначається з умови мінімуму вільної енергії системи. Однодомений стан енергетично невигідний, тому що в цьому випадку на кінцях феромагнетика виникають магнітні полюси, що створюють зовнішнє магнітне поле, що має певну

потенціальну енергію (рис. 4.5, а). Однодоменну структуру можна розглядати як сукупність декількох магнітів, що стикаються однойменними полюсами. Якщо кристал складається із двох доменів із протилежною орієнтацією магнітних моментів, то він володіє істотно меншою магнітостатичною енергією (рис. 4.5, б). Ще більш вигідною є структура з бічними, замикаючими доменами (рис. 4.5, в, г). У цьому випадку магнітний потік замикається усередині зразка, а за його межами магнітне поле практично дорівнює нулю.

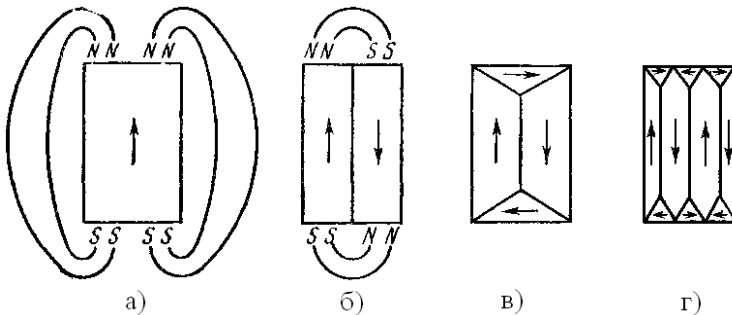


Рис. 4.5. Доменні структури феромагнетиків

Поділ на домени обмежується збільшенням *енергії доменних меж*. Для утворення доменної межі необхідно виконати роботу проти обмінних сил, які прагнуть викликати паралельну орієнтацію спінових моментів, і сил магнітної кристалографічної анізотропії (див. § 4.4). Найбільш стійким є такий стан феромагнетика, в якому зменшення магнітостатичної енергії внаслідок поділу на домени компенсується збільшенням енергії доменних меж. Кристали малих розмірів можуть складатися з одного домена (утворення межі енергетично не вигідно). Ілюстрацією цьому служить намагнічування обпилювань (лусочок) при обробці феромагнітних матеріалів.

Лінійні розміри доменів становлять 10^{-2} – 10^{-5} см. Перехідний шар, що розділяє два домени, намагнічені в протилежних напрямках, називають «стілкою Блоха». У межах такого шару відбувається поступова зміна орієнтації спінів; плавність переходу від одного напрямку магнітного моменту до протилежного забезпечує меншу питому енергію доменних меж.

Товщина «стінок Блоха» може досягати кількох сотень міжатомних відстаней (наприклад, у залозі вона становить майже 100 нм).

§ 4.4. Процеси при намагнічуванні феромагнетиків

Магнітна анізотропія. У монокристалах феромагнітних речовин існують напрямки *легкого* й *важкого* намагнічування. Кількість таких напрямків визначається симетрією кристалічної ґратки. Під час відсутності зовнішнього поля магнітні моменти доменів мимовільно орієнтуються уздовж однієї з осей легкого намагнічування. Відзначимо, що анізотропія магнітних властивостей не пов'язана з обмінною взаємодією. Обмінна енергія не змінюється при одночасному повороті спінових моментів на будь-який кут щодо кристалографічних осей.

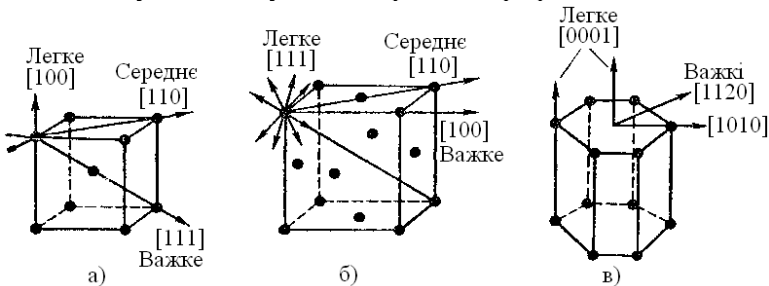


Рис. 4.6. Напрямки легкого, середнього та важкого намагнічування в монокристалах: а – залізо, б – нікель, в – кобальт

Елементарна комірка заліза являє собою об'ємцентрований куб. Напрямок легкого намагнічування збігається з ребром куба [100] (рис. 4.6, а). Отже, у монокристалі заліза можна виділити шість еквівалентних напрямків легкого намагнічування. Напрямок просторової діагоналі куба [111] відповідає напрямку важкого намагнічування. У нікелю, що має структуру гранецентрованого куба, діагональ [111], навпаки, є напрямком легкого намагнічування (рис. 4.6, б); симетрія ґратки визначає вісім таких еквівалентних напрямків. У той же час кобальт, що кристалізується в гексагональній структурі, має лише два напрямки легкого намагнічування, що збігаються з

віссю призми, тобто магнітні моменти доменів під час відсутності зовнішнього поля можуть бути орієнтовані лише у двох антипаралельних напрямках. Такі феромагнетики називають матеріалами з одноосьовою магнітною анізотропією.

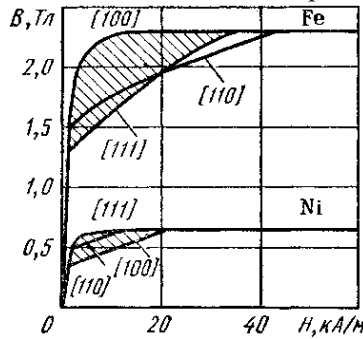


Рис. 4.7. Криві намагнічування кристалів заліза і нікелю вздовж різних кристалографічних напрямків

Для намагнічування монокристалічного зразка до насичення уздовж однієї з осей легкого намагнічування потрібно затратити значно меншу енергію, ніж для такого ж намагнічування уздовж осі важкого намагнічування (рис. 4.7). Енергію, затрачувану зовнішнім магнітним полем на поворот вектора намагнічування феромагнітного кристала з напрямку легкого намагнічування в напрямок важкого намагнічування, називають *енергією природної магнітної кристалографічної анізотропії*. Цю енергію можна обчислити за площею фігури, обмеженої кривими намагнічування в напрямках відповідних кристалографічних осей (заштриховані області на рис. 4.7). Для кристалів кубічної симетрії енергія магнітної анізотропії, віднесена до одиниці об'єму феромагнетика, визначається формулою:

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \quad (4.7)$$

де K_0 , K_1 , K_2 — константи магнітної кристалографічної анізотропії — мають розмірність Дж/м³; α_1 , α_2 , α_3 — косинуси кутів між напрямками вектора намагнічування й ребрами куба.

Чим більші константи K_0 , K_1 , K_2 , тим значніші внутрішньокристалічні сили орієнтації спінів щодо

кристалографічних осей. Для переважної більшості матеріалів константи магнітної анізотропії зменшуються з підвищенням температури.

Крива намагнічування. Залежність магнітної індукції макрооб'єму феромагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля називають кривою намагнічування. Для одержання кривих намагнічування як вихідний приймають розмагнічений стан зразка, при якому під час відсутності зовнішнього поля індукція дорівнює нулю, оскільки магнітні моменти доменів статистично рівномірно розподіляються за всіма можливими напрямками легкого намагнічування. На практиці розмагнічування феромагнетика найчастіше здійснюють шляхом впливу на нього змінним магнітним полем, амплітуду напруженості якого поступово зменшують до нуля.

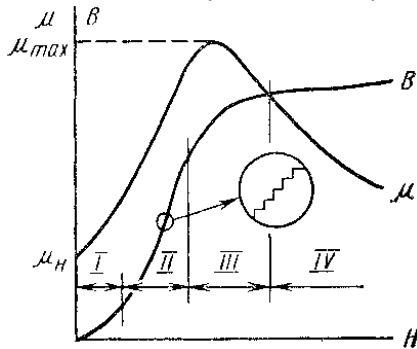


Рис. 4.8. Залежність магнітної індукції B та магнітної проникності μ феромагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля

Типова крива намагнічування полікристалічного феромагнетика наведена на рис. 4.8. Зростання індукції під дією зовнішнього поля зумовлено двома основними процесами: зсувом доменних меж і поворотом магнітних моментів доменів. Початковій ділянці кривої (область I) відповідає *оборотний (пружний) зсув доменних меж*. При цьому відбувається збільшення об'єму тих доменів, магнітні моменти яких утворюють найменший кут із напрямком зовнішнього поля, і, навпаки, зменшуються розміри доменів з несприятливою орієнтацією вектора спонтанної намагніченості. Після зняття

слабкого поля доменні межі повертаються в попереднє положення; залишкова намагніченість у зразку не виникає.

В області більш сильних полів (область II) зсув доменних меж має незворотний, стрибкоподібний характер. Якщо зразок, що намагнічується, помістити всередині котушки, під'єднаної через підсилювач до телефону, то можна прослуховувати окремі сигнали, зумовлені індукованою в котушці ерс при різкій зміні магнітного потоку. Східчастий характер процесу намагнічування одержав назву ефекту Баркгаузена. На ділянці *незворотного зсуву доменних меж* крива намагнічування має найбільшу крутість.

У міру подальшого збільшення напруженості магнітного поля зростає роль іншого механізму намагнічування — *механізму обертання*, при якому магнітні моменти доменів з напрямку легкого намагнічування, що утворить невеликий кут з полем, поступово повертаються в напрямку поля, тобто в напрямку більш важкого намагнічування (область III, рис. 4.8).

Коли всі магнітні моменти доменів орієнтуються уздовж поля, настає *технічне насичення* намагніченості (область IV). Незначне зростання індукції на ділянці насичення зумовлено складовою $\mu_0 H$ [див. формулу (4.3)] і збільшенням намагніченості самого домена. Останнє одержало назву *парапроцесу*, або справжнього намагнічування. Справа в тому, що строго паралельне розташування спінових моментів у домені, викликане обмінними силами, має місце лише при дуже низьких температурах, близьких до абсолютного нуля. При підвищенні температури за рахунок теплової енергії впорядкованість у розташуванні спінів трохи порушується. Однак зовнішнє поле переважає розорієнтовуючий вплив теплового руху й повертає «неправильно» орієнтовані спіни до паралельної орієнтації. Цим досягається ефект збільшення намагніченості. Роль парапроцесу зростає з підвищенням температури.

На відміну від справжнього намагнічування, зростання індукції за рахунок процесів зсуву доменних меж й обертання магнітних моментів часто називають технічним намагнічуванням феромагнетика. Основні стадії технічного намагнічування схематично зображені на рис. 4.9.

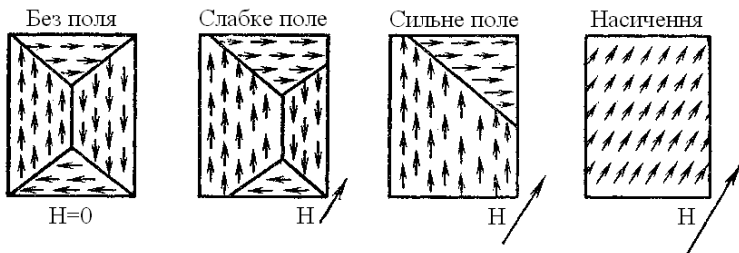


Рис. 4.9. Схема орієнтації спінів у доменах при намагніченні феромагнетика

Залежність магнітної індукції попередньо розмагніченого феромагнетика від напруженості магнітного поля, отриману при монотонному збільшенні H , називають початковою (нульовою) кривою намагнічування.

Магнітний гістерезис. Якщо феромагнетик намагнітити до насичення B_s , а потім від'єднати зовнішнє поле, то індукція в нуль не повернеться, а набуде деякого значення B_r , що називається *залишковою індукцією* (рис. 4.10). Щоб забрати залишкову індукцію, необхідно прикласти магнітне поле протилежного напрямку.

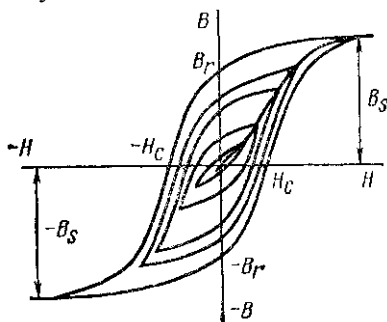


Рис. 4.10. Петлі гістерезису при різних значеннях амплітуди змінного магнітного поля та основна крива намагнічення феромагнетика

Напруженість розмагнічуючого поля $-H_c$, при якій індукція у феромагнетика, попередньо намагніченого до насичення, повертається в нуль, називають *коерцитивною силою*.

Збільшення напруженості поля до значень, більших – H_c , викликає перемагнічування феромагнетика аж до насичення ($-B_s$). Таким чином, зміна магнітного стану феромагнетика при його циклічному перемагнічуванні характеризується явищем гістерезису, тобто відставання індукції від напруженості поля. Магнітний гістерезис зумовлений незворотними процесами намагнічування. Для різних амплітудних значень напруженості зовнішнього поля можна одержати сімейство петель гістерезису. Петлю гістерезису, отриману при індукції насичення, називають *граничною*. При подальшому зростанні поля площа гістерезисної петлі залишається незмінною.

Залишкова індукція B_r і коерцитивна сила H_c є параметрами граничної петлі гістерезису. Сукупність вершин петель гістерезису утворює *основну криву намагнічування* феромагнетика. Основна крива намагнічування для магнітом'яких матеріалів (з малою H_c) практично не відрізняється від початкової кривої.

Магнітна проникність. Із кривої намагнічування феромагнетика легко побудувати залежність магнітної проникності від напруженості магнітного поля. Магнітну проникність, визначену з формулою $\mu = B/(\mu_0 H)$, називають *статичною магнітною проникністю*. Вона пропорційна тангенсу кута нахилу січної, проведеної з початку координат через відповідну точку на основній кривій намагнічування. Залежність $\mu(H)$ зображена на рис. 4.8. Висхідна ділянка цієї кривої зумовлена сильними змінами намагніченості при невеликому збільшенні H за рахунок незворотних процесів технічного намагнічування феромагнетика. Подальше зменшення μ в області більш сильних магнітних полів пояснюється технічним насиченням намагніченості.

Граничне значення магнітної проникності μ_n при напруженості магнітного поля, що прямує до нуля, називають *початковою магнітною проникністю*. Ця характеристика має найважливіше значення при технічному використанні багатьох магнітних матеріалів. Експериментально її визначають у слабких полях з напруженістю порядку 0,1 А/м.

В області зворотного намагнічування феромагнетика для магнітної проникності виконується емпірична формула Релея

$$\mu = \mu_H + \beta H,$$

де β - постійна, залежна від природи матеріалу.

Крутизна окремих ділянок кривої намагнічування й гілок петлі гістерезису характеризують *диференціальною магнітною проникністю*

$$\mu_{\text{диф}} = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{dB}{dH}.$$

У тому самому зразку

максимальне значення диференціальної проникності завжди перевищує максимальне значення статичної проникності μ_{max} .

Нерідко феромагнетик використовується при одночасному впливі сильного постійного й слабого змінного магнітного полів. Зміна магнітного стану феромагнетика в цих умовах характеризується невеликою частковою петлею гістерезису. Відношення збільшення індукції ΔB_{\sim} до збільшення напруженості поля ΔH_{\sim} при фіксованому підмагнічуючому полі H_{\sim} називають *зворотною*, або *реверсивною*, *магнітною проникністю*.

$$\mu_p = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\Delta B_{\sim}}{\Delta H_{\sim}} \Bigg|_{\substack{H_{\sim} \\ \Delta H_{\sim} \rightarrow 0}}.$$

Реверсивна магнітна проникність зменшується зі збільшенням напруженості постійного зміщуючого поля H_{\sim} (за винятком області дуже слабких полів).

Магніострикція. Зміна магнітного стану феромагнітного зразка супроводжується зміною його лінійних розмірів і форми; це явище називають магніострикцією. Розрізняють лінійну й спонтанну магніострикцію.

Спонтанна магніострикція виникає при переході речовини з парамагнітного у феромагнітний стан у процесі охолодження до температури нижче точки Кюрі (див. § 4.5). *Лінійна* (індукована) *магніострикція* пов'язана з перекручуваннями кристалічної ґратки під дією зовнішнього поля.

Лінійну магніострикцію оцінюють значенням відносної деформації зразка в напрямку магнітного поля: $\lambda = \Delta l/l$. Чисельне значення коефіцієнта магніострикції λ залежить від типу структури, кристалографічного напрямку, напруженості

магнітного поля й температури. При цьому лінійна магнітострикція може бути як позитивною, так і негативною, тобто розміри зразка в напрямку поля при намагнічуванні можуть як збільшуватися, так і зменшуватися. Як приклад на рис. 4.11 подана залежність коефіцієнта лінійної магнітострикції від напруженості магнітного поля для полікристалічних зразків елементарних феромагнетиків. Відносну магнітострикційну деформацію, що виникає при магнітному насиченні зразка, називають *константою магнітострикції* λ_s .

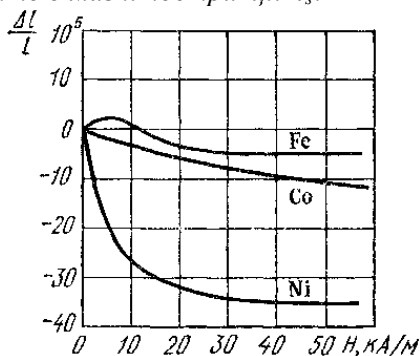


Рис. 4.11. Залежність магнітострикційної деформації полікристалів заліза, кобальту, нікелю від напруженості зовнішнього поля

Зміна розмірів феромагнетика при намагнічуванні супроводжується появою в ньому внутрішніх напружень і деформацій, які перешкоджають зсуву доменних меж. Таким чином, магнітострикція, як і кристалографічна анізотропія, утруднює процес намагнічування феромагнетика у слабких полях. Тому високою магнітною проникністю володіють ті магнітні матеріали, в яких малі константи анізотропії й магнітострикції.

Як видно з рис. 4.11, у слабких полях залізо й нікель мають різний знак коефіцієнта магнітострикції. Ця обставина використовується при одержанні залізонікелевих сплавів типу пермалой з великою початковою магнітною проникністю. У пермалоях із вмістом нікелю порядку 80% коефіцієнти

магнітострикції уздовж всіх основних кристалографічних напрямків стають близькими до нуля.

Константа магнітострикції зменшується при нагріванні феромагнетика й прямує до нуля при температурі переходу речовини в парамагнітний стан (точка Кюрі).

§ 4.5. Вплив температури на магнітні властивості феромагнетиків

При нагріванні феромагнетика послаблюється роль обмінної взаємодії, що приводить до поступової теплової розорієнтації спінових магнітних моментів і зменшенню спонтанної намагніченості. Вище деякої температури відбувається розпад доменної структури, тобто спонтанна намагніченість зникає й феромагнетик переходить у парамагнітний стан. Температуру такого фазового переходу називають *магнітною точкою Кюрі*. Поблизу точки Кюрі спостерігається ряд особливостей й у зміні немагнітних властивостей феромагнетиків.

На рис. 4.12 наведена типова залежність намагніченості насичення від температури. Експериментально така крива знімається в сильному магнітному полі, коли відбувається монодоменізація зразка. При низьких температурах намагніченість насичення J_{MS} змінюється відповідно до формули

$$\frac{J_{MS}}{J_{M0}} = (1 - \alpha_0 T^{3/2}), \quad (4.8)$$

де J_{M0} — намагніченість насичення при температурі абсолютного нуля; α_0 — постійна, залежна від природи матеріалу.

Намагніченість насичення різко падає в міру наближення до точки Кюрі, де виконується співвідношення:

$$\frac{J_{MS}}{J_{M0}} = \alpha_1 \sqrt{1 - \frac{T}{T_K}}, \quad (4.9)$$

де α_1 — константа для даного матеріалу.

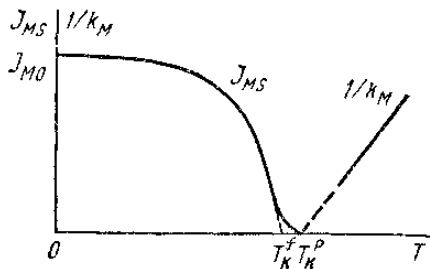


Рис. 4.12. Залежність намагніченості насичення та парамагнітної сприйнятливості феромагнетиків від температури

Прийнято визначати точку Кюрі перетином лінійного продовження найбільш крутої ділянки спаду кривої намагніченості з віссю температур (рис. 4.12). Щоб виключити «тепловий хвіст», для екстраполяції експериментальних даних використовують формулу (4.9). Обумовлену в такий спосіб температуру називають феромагнітною точкою Кюрі.

При температурі Кюрі магнітна проникність феромагнетика приблизно дорівнює одиниці. Вище точки Кюрі зміна магнітної сприйнятливості підкоряється закону Кюрі–Вейсса:

$$k_M = \frac{C}{T - T_K},$$

де C – постійна Кюрі–Вейсса.

Екстраполюючи прямолінійну залежність $1/k_M$ від T до перетину з віссю абсцис, одержимо точку, в якій парамагнітна сприйнятливість прямує до нескінченності (рис. 4.12). Знайдену таким способом температуру T_K^p називають парамагнітною точкою Кюрі. Зазвичай температури T_K^p й T_K^f трохи не збігаються. Цю розбіжність пояснюють існуванням у феромагнетика навіть при температурі вище T_K деякого ближнього порядку в розташуванні спінів.

Практичний інтерес викликає температурна залежність магнітної проникності феромагнетика. Характер цієї залежності виявляється неоднаковим для магнітної проникності, вимірної в слабких і сильних полях (рис. 4.13). Для початкової магнітної проникності спостерігається чіткий максимум при температурі трохи нижче точки Кюрі. У той же час температурна залежність

магнітної проникності, що відповідає сильним магнітним полям (області насичення), якісно повторює температурну зміну намагніченості насичення (порівн. з рис. 4.12).

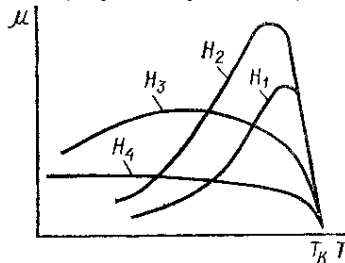


Рис. 4.13. Температурна залежність магнітної проникності феромагнетика при різних напруженнях зовнішнього поля: $H_4 > H_3 > H_2 > H_1$ (напруженість H_1 відповідає μ_H , H_4 – області насичення)

Зростання при підвищенні температури зумовлено, головним чином, зменшенням констант магнітострикції і магнітної кристалографічної анізотропії, тобто при нагріванні феромагнетика послаблюються сили, що перешкоджають зсуву доменних меж і повороту магнітних моментів доменів. Високотемпературний спад магнітної проникності пов'язаний із різким зменшенням спонтанної намагніченості доменів. У заліза $T_K = 769$ °С, але при 700 °С намагніченість насичення J_{MS} становить ще майже 50% від справжньої намагніченості J_{M0} , тоді як константа магнітної анізотропії вже практично дорівнює нулю.

За температурою Кюрі можна оцінити енергію обмінної взаємодії

$$E_A \approx \frac{kT_K}{2}.$$

Для $T_K = 1000$ К одержимо $E_A = 4,3 \cdot 10^{-2}$ еВ. У порівнянні з цим значенням енергія кристалографічної анізотропії й магнітострикційних деформацій на 2–5 порядків менша. З усіх феромагнетиків найбільш високою точкою Кюрі ($T_K = 1131$ °С) володіє кобальт. Для чистого нікелю вона відповідає температурі 358 °С.

§ 4.6. Особливості феримагнетиків

Будова феримагнетиків. Феримагнетики одержали свою назву від феритів, під якими розуміють хімічні сполуки оксиду заліза Fe_2O_3 з оксидами інших металів. Нині використовують сотні різних марок феритів, що відрізняються за хімічним складом, кристалічною структурою, магнітними, електричними й іншими властивостями.

Найбільш широке застосування знайшли ферити зі структурою природного мінералу *шпінелі*. Хімічний склад феритів-шпінелей відповідає формулі MeFe_2O_4 , де під Me розуміють який-небудь двовалентний катіон. На прикладі цих сполук розглянемо найбільш характерні особливості магнітних властивостей феримагнетиків. Дослідження показують, що наявність або відсутність магнітних властивостей визначається кристалічною структурою матеріалів і, зокрема, розташуванням іонів двовалентних металів і заліза між іонами кисню.

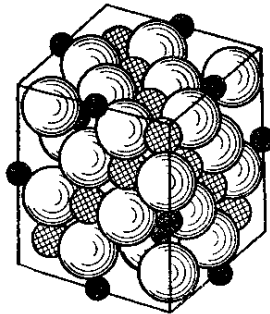
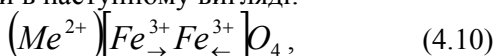


Рис. 4.14. Елементарна комірка шпінелі: білі кульки – іони кисню; чорні – катіони в тетраедричних положеннях; заштриховані – катіони в октаедричних положеннях

Елементарна комірка шпінелі являє собою куб, до складу якого входить вісім структурних одиниць типу MeFe_2O_4 , тобто 32 іон кисню, 16 іонів тривалентного заліза й 8 іонів двовалентного металу (рис. 4.14). Кисневі іони розташовані за принципом щільного кубічного впакування шарів. При цьому виникають міжвузля двох типів: *тетраедричні*, утворені оточенням чотирьох іонів, і *октаедричні*, утворені оточенням шести іонів кисню (рис. 4.15). У цих кисневих міжвузлях

перебувають катіони металів. Усього в елементарній комірниці шпінелі може бути заповнено 8 тетраедричних проміжків (назвемо їх позиціями типу А) і 16 октаедричних місць (позиції типу В). Структуру, в якій всі катіони двовалентного металу займають позиції типу А, а катіони тривалентного заліза розподіляються в міжвузлях типу В, називають *нормальною шпінеллю*. З огляду на такий характер розподілу катіонів по кисневим міжвузлям, формулу фериту зі структурою нормальної шпінелі можна представити в наступному вигляді:



де в круглих дужках зазначені іони, що займають позиції типу А, а у квадратних — іони в позиціях типу В. Стрілками умовно показаний напрямок магнітних моментів катіонів. У структурі нормальної шпінелі кристалізуються ферити цинку ($ZnFe_2O_4$) і кадмію ($CdFe_2O_4$). Як буде показано далі, ферити зі структурою нормальної шпінелі немагнітні.

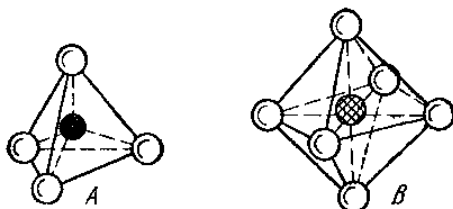
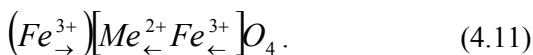


Рис. 4.15. Схематичне зображення кисневих міжвузель тетраедричного (А) та октаедричного (В) типу (в центрі – металевий катіон)

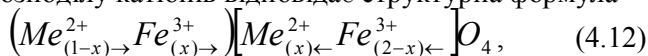
Частіше зустрічаються ферити з іншим характером розподілу катіонів по кисневим міжвузлям. Структура, в якій катіони Me^{2+} перебувають у позиціях типу В, а катіони тривалентного заліза нарівно розподіляються між позиціями А і В, одержала назву оберненої шпінелі. Формулу оберненої шпінелі з урахуванням розподілу катіонів можна записати у вигляді



Структуру оберненої шпінелі мають ферити нікелю, кобальту, міді й деяких інших елементів.

Більшість реальних феритів характеризується деяким проміжним розподілом катіонів, коли й іони Me^{2+} , і іони тривалентного заліза Fe^{3+} займають позиції одного й іншого типів.

Такі структури називають *амфотерною шпінеллю*. Проміжному розподілу катіонів відповідає структурна формула



де параметр x характеризує ступінь оберненості шпінелі. Структурі нормальної й оберненої шпінелі відповідають значення x , що дорівнюють, відповідно, нулю й одиниці.

Природа магнітного впорядкування. У феритах магнітоактивні катіони перебувають досить далеко один від одного, оскільки розділені аніонами кисню, що не володіють магнітним моментом. Тому пряма обмінна взаємодія між катіонами виявляється дуже слабкою або відсутня взагалі. Їхні електронні оболонки практично не перекриваються.

Відповідно до критерію феромагнетизму (4.6), ферити повинні проявляти властивості або парамагнетиків, або феромагнетиків з низькою точкою Кюрі. Однак такий висновок суперечить експерименту. Від парамагнетиків ферити відрізняються нелінійними магнітними властивостями й високою магнітною сприйнятливістю, що є наслідком їхньої доменної будови, а в порівнянні з феромагнетиками ферити мають істотно меншу індукцію насичення.

Теоретичне пояснення особливостей магнітних властивостей феритів уперше було дано Л. Нейлем. Відповідно до запропонованої ним теорії феримагнетизму, що одержала подальший розвиток у працях багатьох радянських і закордонних учених, в оксидних магнетиках вирішальну роль відіграє *непряма обмінна взаємодія*, здійснювана за участю кисневих іонів.

Механізм непрямої обмінної взаємодії пояснює рис. 4.16, а. Зовнішня 2p-оболонка кисневого аніона O^{2-} повністю заповнена електронами, причому спінові моменти попарно скомпенсовані. У той же час незаповнені 3d-оболонки катіонів нікелю й заліза мають, відповідно, два й п'ять некомпенсованих спінів. Передбачається, що в кристалічній ґратці оксидного магнетика діамагнітний іон кисню може збуджуватися й віддавати один зі

своїх валентних електронів найближчому катіону, наприклад, катіону нікелю Ni^{2+} (рис. 4.16, а). Принцип Паулі вимагає, щоб спін перехідного електрона був антипаралельний магнітному моменту катіона. Віддаючи електрон, кисневий аніон теж здобуває магнітний момент і бере участь в обмінній взаємодії з іншим сусіднім катіоном, у цьому випадку — з катіоном заліза. Завдяки сильному перекриттю електронних оболонок ($a/d < 1,5$) ця обмінна взаємодія має *антиферромагнітний характер*. Кінцевим результатом такого складного електронного процесу є антипаралельна орієнтація магнітних моментів взаємодіючих катіонів.

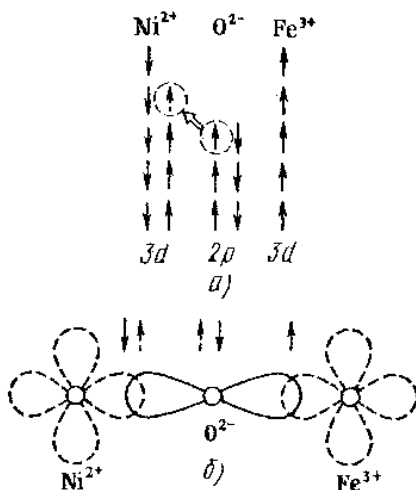


Рис. 4.16. Схема непрямої обмінної взаємодії у фериті нікелю: а – положення спінів у зовнішніх оболонках взаємодіючих іонів; б – перекриття електронних оболонок іонів

Енергія непрямої обмінної взаємодії залежить від відстані між іонами і їхньої просторової координації. Обмінна взаємодія максимальна, якщо три взаємодіючих іони перебувають на одній прямій (рис. 4.16, б). Навпаки, обмінна взаємодія буде найбільш слабкою, якщо іони перебувають у прямокутній координації один до одного. Такий ефект пояснюється спрямованістю в розподілі просторової густини електронного заряду іонів кисню, що має вигляд витягнутих р-орбіталей (тобто гантелеподібну форму).

У ферошпінелях можна розрізнати обмінні взаємодії між катіонами, що перебувають в однакових й у різних кисневих міжвузлях, тобто взаємодії за типом А-О-А, В-О-В і А-О-В. Щоб відповісти на запитання, який із цих трьох видів взаємодій є головним, необхідно точно знати відносне розташування іонів у кристалічній ґратці. Аналіз структури шпінелі дозволяє зробити висновок про те, що головним є взаємодія типу А-О-В, тобто обмінна взаємодія між катіонами, що займають різні кисневі міжвузля, оскільки в цьому випадку забезпечується найбільше перекриття електронних оболонок взаємодіючих іонів. Головна обмінна взаємодія визначає характер магнітного впорядкування в структурі оксидного магнетика. Можна вважати, що катіони, що перебувають в еквівалентних положеннях у структурі шпінелі, утворюють свою власну підґратку, в якій всі іони мають однаковий напрямок магнітного моменту. Тому спонтанна намагніченість фериту-шпінелі дорівнює різниці намагніченостей двох підґраток [див. формулу (4.11)]:

$$J_{MS} = J_{MB} - J_{MA}. \quad (4.13)$$

З виразу (4.13) чітко видно, що *магнетизм феритів проявляється як некомпенсований антиферомагнетизм.*

У феритах цинку й кадмію, що мають структуру нормальної шпінелі, магнітний момент двовалентних іонів Zn^{2+} й Cd^{2+} дорівнює нулю. Тому обмінна взаємодія типу А-О-В відсутня і магнітне впорядкування обумовлене лише взаємодією В-О-В, тобто взаємодією між катіонами заліза, що перебувають в одній підґратці [(див. формулу (4.10)]. Оскільки взаємодія В-О-В також негативна, то магнітні моменти катіонів Fe^{3+} орієнтуються антипаралельно один одному. У результаті відбувається повна компенсація магнітних моментів окремих іонів, сумарна намагніченість дорівнює нулю, речовина має властивості антиферомагнетика.

Вплив температури на магнітну впорядкованість. Специфіка магнітного впорядкування у феритах накладає відбиток на характер температурної залежності намагніченості насичення. При нагріванні феримагнетика за рахунок зростаючого теплового руху послабляється орієнтуючий вплив сил обмінної взаємодії на магнітні моменти катіонів, що

призводить до зменшення намагніченості кожної з підграток (А і В). Залежно від характеру температурного спаду намагніченостей окремих підграток результуюча крива $J_{MS}(T)$ для різних матеріалів може принципово відрізнятись. Два варіанти цих залежностей подані на рис. 4.17. У більшості феритів, як і у феромагнетиків, намагніченість насичення J_{MS} монотонно зменшується при нагріванні й переходить у нуль при температурі переходу в парамагнітний стан, коли повністю зникає магнітна впорядкованість (рис. 4.17, а). Температуру такого переходу називають точкою Нейля, або антиферомагнітною точкою Кюрі.

Поряд із цим у деяких феритів різниця намагніченість J_{MS} двох підграток може переходити в нуль при температурі нижче точки Кюрі (рис. 4.17, б). У такий спосіб пояснюється поява *точки компенсації* $T_{КОМ}$. При температурі $T_{КОМ}$ ферит перетворюється в антиферомагнетик, а при подальшому нагріванні в нього знову з'являється відмінна від нуля спонтанна намагніченість.

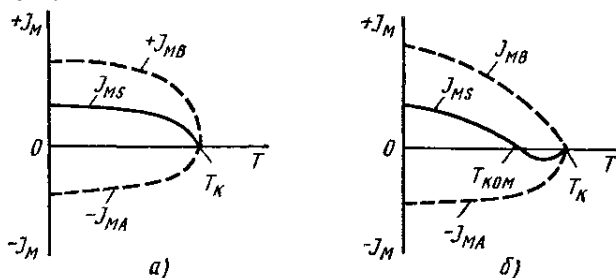
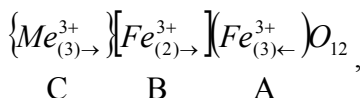


Рис. 4.17. Можливі залежності намагнічення насичення J_{MS} феритів-шпінелей від температури: а – ферит не має точки компенсації; б – ферит має точку компенсації намагнічення

Найпростіша модель антиферомагнетиків і феромагнетиків із двома підгратками із протилежними напрямками магнітних моментів придатна лише для найпростіших структур. У більш складних випадках задовільне пояснення властивостей матеріалів вдається одержати лише при використанні уявлень про більшу кількість магнітних підграток. Як приклад розглянемо ферити зі структурою *граната*. Їхній склад відповідає хімічній формулі $Me_3Fe_5O_{12}$, де під *Me* розуміють тривалентний іон ітрію або рідкоземельного елемента. У структурі граната поряд із

тетраедричними й октаедричними кисневими міжвузлями є ще третій тип міжвузлів — *додекаедричні*, які утворені оточенням восьми кисневих іонів. У цих найбільш містких міжвузлях перебувають іони рідкоземельного елемента. Розподіл іонів міжвузлями можна охарактеризувати наступною структурною формулою:



де фігурними дужками позначені додекаедричні позиції іонів, квадратними — октаедричні й круглими — тетраедричні проміжки. Між катіонами має місце непряма негативна обмінна взаємодія, причому найбільш сильною є взаємодія за типом А-О-В. Сумарна намагніченість ферогранатів визначається виразом

$$J_{MS} = J_{MA} - J_{MB} - J_{MC}.$$

Температурні залежності намагніченості насичення для ряду феритів-гранатів зображені на рис. 4.18. Як видно з рисунка, більшість ферогранатів має точку компенсації, в якій магнітний момент іонів Fe^{3+} у тетраедричній підґратці врівноважується зустрічним магнітним моментом, створюваним іонами Me^{3+} у додекаедричній підґратці та іонами Fe^{3+} – в октаедричній підґратці. На рис. 4.18 не враховується зміна напрямку спонтанної намагніченості доменів при переході через точку компенсації (див. рис. 4.17), оскільки ця зміна ніяк не відбивається на макроскопічних властивостях речовини.

Оскільки взаємодія типу С-О-А є відносно слабкою, намагніченість С-підґратки швидко зменшується при нагріванні, і при підвищених температурах магнітні властивості ферогранатів в основному визначаються більш сильною А-О-В взаємодією між катіонами заліза Fe^{3+} , що перебувають у різних міжвузлях. Енергія такої взаємодії у всіх ферогранатах приблизно однакова. Тому різні ферогранати мають досить близькі точки Кюрі (550—570 К). До цього варто додати, що іони ітрію Y^{3+} і лютецію Lu^{3+} не мають магнітного моменту, чим пояснюється відсутність точки компенсації в температурній

залежності намагніченості насичення феритів $Y_3Fe_5O_{12}$ і $Lu_3Fe_5O_{13}$ (рис. 4.18).

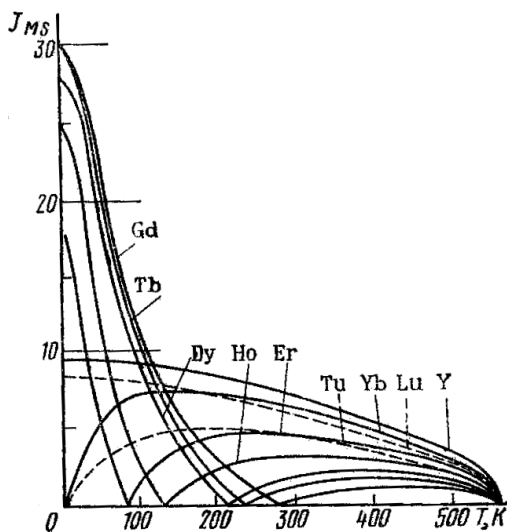


Рис. 4.18. Температурні залежності намагнічення насичення ферогранатів ітрію та різних рідкоземельних елементів

Експериментальні дослідження феритів за допомогою дифракції нейтронів підтверджують наявність антипаралельної орієнтації спінових моментів у катіонів, що перебувають у різних підґратках.

Контрольні запитання та завдання

1. Як класифікують речовини за магнітними властивостями?

2. Чим відрізняється обмінна взаємодія у феро- і антиферомагнетиках?

3. Чи можуть мати феромагнітні властивості сплави, що складаються з неферомагнітних елементів?

4. Чим зумовлені напрямки намагніченостей у доменах і розташування їхніх меж під час відсутності зовнішнього магнітного поля?

5. Що розуміють під енергією природної магнітної кристалографічної анізотропії?

6. Які процеси відбуваються у феромагнетика при його намагнічуванні зовнішнім полем? Що називають основною кривою намагнічування магнітного матеріалу?

7. Як змінюється статична магнітна проникність феромагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля?

8. У чому полягає явище магніострикції? Який вплив воно робить на процес намагнічування феромагнетика?

9. Як змінюється індукція насичення феромагнетика при збільшенні температури?

10. Чим пояснити різний характер температурних залежностей магнітних проникностей, вимірюваних у слабкому й сильному магнітних полях?

11. Які причини появи магнітних втрат при циклічному перемагнічуванні феромагнетиків? Які способи зменшення магнітних втрат Вам відомі?

12. Які матеріали називаються феритами? Який розподіл катіонів по вузлах кристалічної ґратки у феритах зі структурою нормальної й оберненої шпінелі?

13. Яка природа магнітного впорядкування у феритах?

14. Що таке точка компенсації, в яких матеріалах вона спостерігається?

Список літератури

1. Пасынков В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – М.: Выс. шк., 1986. – 368 с.
2. Пасынков В.В. Полупроводниковые приборы / Пасынков В.В., Чиркин Л.К., Шинков А.Д. – М.: Выс. шк., 1981. – 431 с.
3. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. – М.: Наука, 1977.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / под ред. Гусева А.А. – М.: Наука, 1978.
5. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников. – М.: Высш. шк., 1984. – 352 с.
6. Киреев П.С. Физика полупроводников. – М.: Высш. шк., 1969. – 592 с.
7. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. – М.: Высш. шк., 1977. – 448 с.
8. Шалимова К.В. Физики полупроводников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.