

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Ю. М. Поплавко

Фізика твердого тіла

Том 2.

Діелектрики, напівпровідники, фазові переходи

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів, які навчаються за
спеціальністю «Мікро- та наносистемна техніка»*

Київ – 2017

УДК
ББК
П

*Затверджено Вченою радою
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
(Протокол № 5 від 15 травня 2017 року)*

Рецензенти:

Білоус А.Г., академік НАН України, д-р хім. наук, професор,
Інститут неорганічної хімії НАН України

Петровський В.Я., д-р техн. наук, професор,
Інститут проблем матеріалознавства НАН України

Осінський В.І., д-р техн. наук, професор,
Центр оптоелектронних технологій мікроприладів,
НТК «ІМК» НАН України

**Відповідальний
редактор:**

Якименко Ю.І., академік НАН України, д-р техн. наук,
професор, Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Поплавко Ю. М.

П Фізика твердого тіла : підручник. В 2-х томах. / Ю. М. Поплавко. –
Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – Том 2:
Діелектрики, напівпровідники, фазові переходи. – 379 с. – Бібліогр. : с.
378–379. – XX пр.

ISBN 978-966-622-

ISBN 978-966-622- (Том 2)

Підручник відповідає навчальним планам спеціальностей 105 – «прикладна фізика та наноматеріали», 153 – «мікро- та наносистемна техніка» та 171 – «електроніка». Розглядаються основи симетрії і структури кристалів, наносистем і композитів, а також основні властивості металів, діелектриків, напівпровідників та магнітних матеріалів. Наведено основи теорії і експериментальні дані, а також специфікації основних матеріалів, необхідних для практичного застосування в електроніці. Беруться до уваги результати сучасних досліджень у галузі нанофізики та нанотехнології матеріалів; особлива увага приділяється впливу внутрішньої структури на фізичні властивості наноматеріалів і перспективи їх використання в електроніці.

Підручник ґрунтується на багаторічному досвіді автора з викладання фізики твердого тіла і призначений для студентів вищих навчальних закладів із спеціалізацією у галузі електронної техніки. Книга може бути також використана аспірантами, інженерами і дослідниками, що спеціалізуються в галузі електронного матеріалознавства.

**УДК
ББК**

ISBN 978-966-622-

ISBN 978-966-622- (Том 2)

© Ю. М. Поплавко, 2017

© КПІ ім. Ігоря Сікорського (ФЕЛ), 2017

Зміст

Том I

Передмова	5
Вступ.....	8
1. Структура і симетрія твердих тіл	22
2. Механічні та теплові властивості твердих тіл.....	124
3. Квазічастинки у твердих тілах.....	185
4. Метали.....	239
5. Магнетики.....	324
Література	414

Том II

Передмова	5
Вступ.....	6
6. Діелектрики.....	19
6.1. Визначальні особливості діелектриків	19
6.2. Фізичні основи поляризації діелектриків.....	26
6.3. Діелектричні втрати і діелектрична спектроскопія.....	57
6.4. Електропровідність і пробій	72
7. Активні діелектрики	105
7.1. Зв'язок електричних, механічних і теплових ефектів у полярних кристалах	106
7.2. П'єзоелектричний ефект	116
7.3. Обернений п'єзоелектричний ефект	129
7.4. Електрострикція.....	139
7.5. Піроелектрики і електрети.....	150
7.6. Сегнетоелектрики	177
7.7. Оптичні ефекти в активних діелектриках	194
8. Напівпровідники.....	207
8.1. Визначальні особливості і класифікація напівпровідників	207
8.2. Елементи зонної теорії напівпровідників.....	214
8.3. Власні і леговані напівпровідники.....	231
8.4. Кінетичні процеси у напівпровідниках	245
8.5. Оптичні явища у напівпровідниках	262
8.6. Напівпровідники у магнітних полях.....	280

9. Фазові переходи	317
9.1. Фазові переходи першого і другого роду.....	318
9.2. Фізичний зміст параметра порядку.....	323
9.3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей.....	327
9.4. Фазові переходи з аномалією електропровідності	334
9.5. Фазові переходи у рідких кристалах.....	348
9.6. Надвисокі параметри і надвеликі ефекти у матеріалах електронної техніки	355
Література	378

Передмова

«Фізика твердого тіла» є одним з провідних навчальних курсів для студентів спеціальностей 105 – «прикладна фізика та наноматеріали», 153 – «мікро- та наносистемна техніка» та 171 – «електроніка». Сучасна фізика твердого тіла охоплює дуже широке коло питань, але в даному підручнику описуються, головним чином, *електрофізичні* властивості металів, напівпровідників, діелектриків та магнетиків, що у першу чергу необхідно для фахівців з електроніки. Ці спеціальності відрізняються різноманітністю сучасних науково-технічних проблем, але всі вони завершуються втіленням розробок у реальні прилади, які засновані на фізичних властивостях тих або інших твердих тіл (у тому числі й прилади, реалізовані на основі нанотехнологій).

Даний підручник являє собою курс «Фізики твердого тіла», написаний згідно програми для фахівців з прикладної фізики та електроніки для технічних університетів України. Підручник відрізняється від традиційних навчальних посібників із фізики твердого тіла тим, що математичні докази у теоріях значно спрощені й найперше виділяються основні поняття про фізичні явища у твердих тілах та їх порівняно прості пояснення. Відрізняється також своєю цією книгою своєю спрямованістю: вона у першу чергу орієнтована на підготовку фахівців з прикладної фізики та наноматеріалів. Більшість розділів навчального посібника присвячені сучасним науково-технічним проблемам електронного матеріалознавства, крім того, надаються найважливіші приклади застосування теоретичних знань до технічних приладів. Такий підхід до викладу матеріалу обумовлений сучасною тенденцією до синтезу і взаємного проникнення знань, які відносяться, на перший погляд, до різних областей науки.

Автор висловлює глибоку подяку доктору технічних наук, професору С.О. Воронову за обговорення результатів, доценту, кандидату технічних наук В.І. Ільченко за редагування книги і участь у написанні 8 глави, а також кандидату технічних наук Ю.В. Діденко за допомогу у підготовці книги до видання.

Даний підручник видано за сприяння кафедри «Прикладна фізика» фізико-технічного інституту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», де автор багато років викладає курси «Фізика твердого тіла» та «Фізичне матеріалознавство».

Вступ

У підручнику подаються основи сучасного підходу до твердих тіл як фізичних об'єктів, що складаються з величезної кількості частинок, рух яких задовольняє законам квантової механіки. До твердих тіл відносяться кристали, полікристали, кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та деякі речовини, компактовані з нанокристалічних структур. Насамперед, розглядаються *електрофізичні властивості* твердих тіл, які є актуальними для електроніки.

Основний зміст першого тому:

Структура твердих тіл. Кристали характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої будови. Тому кристали можна описувати тривимірною (3D) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів «нескінченно» транлюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну решітку. *Полікристали* складаються з великої кількості невеликих кристаликів (кристалітів). Макроскопічна структура полікристалів здається невпорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти, блоки) являють собою малі кристалики з певно вираженою мікроскопічною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал. *Склоподібний* та *аморфний* стани твердих тіл характеризуються відсутністю далекої (трансляційної) симетрії. Ці тіла характеризуються лише ближнім порядком у розміщенні атомів.

Для *двовимірних* (2D) систем строго впорядкована структура можлива тільки у площині. Якщо ж така планарна система є нановимірною і багатократно повторюється у кристалі (створюючи надструктуру), то її електронні властивості можуть характеризувати так звану «квантову яму», яка теж має відношення до 2D наноструктур. До *одновимірних* (1D) наноструктур належать лінійні системи, у яких трансляційне впорядкування спостерігається лише вздовж одного напрямку. Відомі також й наносистеми, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямів є співмірними із відстанню між атомами. Такі *нульвимірні* (0D) системи можуть бути «квантовими точками», у яких впорядковані лише $10 \dots 10^3$ атомів.

Тверде тіло утворено сукупністю дуже великої кількості структурних одиниць – атомів, іонів або молекул – зазвичай сильно зв'язаних один з одним. Властивості ізольованого атома, зазвичай, впливають на природу твердого тіла, складеного з цих атомів, але лише до

певної міри – у твердому тілі на властивості атома істотно впливає його оточення (кристалічна решітка). Тому для опису властивостей твердих тіл потрібно користуватися методами, що застосовні до розуміння поведінки *системи багатьох часток*. Хоча тверде тіло – це система сильно взаємодіючих частинок, у теорії твердих тіл розв'язується задача про те, як опис системи сильно взаємодіючих частинок звести до опису систем слабо взаємодіючих квазічастинок.

Симетрія. Створення кристалічних та інших впорядкованих тіл з атомів супроводжується зменшенням енергії у порівнянні з невзаємодіючими атомами. Мінімальній енергії відповідає лише певне розташування атомів (іонів, молекул) один щодо одного, що супроводжується істотним перерозподілом електронної густини між частинками. Кристалізація речовини, тобто перетворення неупорядкованої сукупності атомів (рідини або газу) у регулярні кристалічні решітки, обумовлена прагненням системи атомів зменшити енергію зі зниженням температури. Структура кристалу визначається силами, що діють між атомними частинками, і природа цих сил пояснюється квантовою механікою.

Періодичне розміщення атомів у просторі допускає певну класифікацію типів симетрії кристала. Однак визначення симетрії кристалічних структур може виявитися складною проблемою – елементарна комірка може складатися з десятків атомів або іонів. Симетрія кристалу являє собою набір віртуальних операцій, після виконання яких кристал переходить сам у себе. Елементи симетрії – це повороти навколо осей симетрії, зображення в площинах симетрії (гвинтові осі, площини дзеркального ковзання і трансляції).

Поєднання «поворотних» елементів симетрії (осей, зображень) із трансляціями призводить до обмежень можливостей розміщення атомів. Наприклад, у кристалах можуть бути тільки осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого рангів (вісь першого порядку тривіальна). За «точковою симетрією» усі кристали мають належати до одного з 32 класів. Усі можливі типи просторової симетрії структур кристалічних решіток (їх 230) визначив кристалограф Федоров. Такий далекий порядок стосується лише ідеально упорядкованих кристалів і може вважатися макросиметрією. У реальних випадках розміщення найближчих атомів (мікросиметрія) порушується як динамічно, так і статично.

Рух у кристалах. У кристалах можливі різні типи руху частинок; більш того, з тієї чи іншої причини у реальних кристалах далеко не завжди частинки розміщуються в ідеальному порядку (який відповідає мінімальній енергії). Нерегулярне розміщення атомів у кристалічних ґратках (атом у міжвузлі, вакансія, дислокація, межа між окремими кристалітами) називають *дефектами* кристалічної решітки. У місцях дефектів енергія кристала підвищена, але в нормальних умовах атоми не можуть перешикуватися і створити енергетично більш вигідну конфігурацію. Для цього атомам довелося б здолати великі потенціальні бар'єри порівняно з динамічною тепловою енергією їх руху, що дорівнює $k_B T$. Тільки спеціальні технологічні способи дозволяють створити майже бездефектні кристали.

Одним з видів руху атомів або іонів у твердих тілах є *дифузія*. Механізм її полягає в тому, що у результаті флуктуації кінетична енергія частинок може виявитися настільки великою, що перевищить потенціальний бар'єр, який відокремлює один мікрооб'єм від іншого, і тоді частинка перескакує у сусіднє положення рівноваги. У більшості кристалів імовірність такого процесу за температури 300 К мала, але вона зростає з наближенням до температури плавлення. Згідно з цими уявленнями дифузія може бути прикладом класичного руху атомів у твердих тілах.

Мікросиметрія кристалів порушується також і *динамічно* – у разі будь-якого руху атомів, а особливості у розміщенні сусідніх атомів позначаються на їх можливих рухах. Атоми й іони роблять малі коливання й обертання навколо своїх *положень рівноваги*, які описуються моделлю осцилятора. За досить високої температури атоми можуть коливатися так сильно, що втрачають свій рівноважний стан і перестрибують або у простір між атомами (у цьому разі йдеться про атоми в міжвузлях), або у випадково вільні сусідні положення рівноваги. Такі перескоки за кімнатних і більш низьких температур трапляються досить рідко, але стають частішими із наближенням до температури плавлення кристала. Із підвищенням температури амплітуда коливань атомів зростає, і коли ця амплітуда досягає 3...7% від міжатомної відстані, кристал зазвичай плавиться.

Зі *зниженням* температури амплітуда коливань атомів значно зменшується. Але навіть у випадку наближення до абсолютного нуля температури атоми не припиняють руху. Цей квантовий рух атомів називають *нульовими коливаннями*. Нездатність зупинити рух за нульової

температури є проявом квантових властивостей речовини і не відповідає уявленню класичної фізики про те, що за температури $T = 0$ К повинен настати повний порядок у розміщенні вже нерухомих атомів. Квантовий рух може суттєво впливати на природу низькотемпературних фазових переходів.

Іншим порушенням уявлень про «класичний порядок» у кристалах можуть бути вакансії, коли у кристалі є випадкові дефекти у розміщенні атомів, що полягають у відсутності атомів у деяких вузлах кристалічних решіток. Якщо на вакантний вузол перескочив сусідній атом, то вакансія пересунулася на місце, що звільнилося. Роль вакансій дуже велика у дифузії атомів у твердих тілах. Але для того, щоб вакансія перемістилася, атом повинен перебороти значний потенціальний бар'єр. Тому ці процеси за низьких температур поодинокі і коефіцієнт дифузії швидко наближається до нуля зі зниженням температури.

До *механічних властивостей* твердих тіл, що відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість і та ін. У залежності від симетрії, дії зовнішніх механічних сил розрізняють на лінійно-напружений, площинно-напружений та об'ємно-напружений стани, а також напруження чистого зсуву та гідростатичний тиск. Відгуком на зовнішнє напруження може бути деформація, яка, згідно закону Гука, прямо пропорційна до механічного напруження і класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну.

Для розгляду пристроїв електроніки найбільш важливою механічною властивістю слід вважати пружність (яка залежить сили зв'язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина). Поширення одновимірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран, тощо – теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних напрямках мікроелектроніки: акустoeлектронних, оптоелектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях.

Теплові властивості твердих тіл обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів та електронів і характеризуються теплоємністю, теплопровідністю та термічним розширенням. *Теплоємність* – це здатність

накопичувати теплову енергію в матеріалі під час його нагрівання. Розглядаються кілька теорій решіткової теплоємності твердого тіла. По-перше, це закон сталості теплоємності, виведений із класичних уявлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур. По-друге, це квантова теорія теплоємності Ейнштейна – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності. По-третє, це квантова теорія теплоємності Дебая, яка краще узгоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна. Нарешті, розглядається й динамічна теорія кристалічної решітки Борна, як найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної решітки, що включає й теорію теплоємності.

Теплопровідність – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху. *Коефіцієнт термічного розширення* характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, у тому числі і величину енергії цих зв'язків. Ця енергія значною мірою визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення.

Квазічастинки. Механічні властивості більшості кристалів (міцність, твердість, пружність і т. ін.) зумовлюють назву агрегатного стану речовини: тверде тіло. Але в будь-якому твердому тілі відбувається багато різноманітних взаємодій між частинками, що визначають електричні й теплові властивості речовини. Тому для пояснення особливостей твердих тіл передбачається, що в них «сховані» інші стани, які нагадують за властивостями основні агрегатні стани речовини: і *гази* квазічастинок, і квантові *рідини* (електрони металу), і навіть електронно-діркова *плазма* (у напівпровідниках).

Квазічастинки – це *колективні рухи* багатьох частинок твердого тіла (наприклад, коливання атомів кристалічної решітки). Хоча у кожному коливанні беруть участь дуже багато атомів, цей рух усе ж таки має атомний масштаб, оскільки середня енергія кожного коливання (фонона) приблизно дорівнює $k_B T$. Для частинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, діє статистика Бозе–Ейнштейна і такі частинки називаються *бозонами*. Якщо ж частинки задовольняють принципу Паулі (тобто у певному стані може перебувати лише одна частинка), то для них діє статистика Фермі–Дірака, а частинки називаються *ферміонами*.

До ферміонів відносяться, у першу чергу, *електрони*, які у кристалі є зарядженими колективними збудженнями і мають різну (у тому числі й

анізотропну) ефективну масу. Серед бозонів у підручнику розглядаються *фотони* – електромагнітні хвилі, що можуть поширюватись як у вакуумі, так і в кристалі-діелектрику. До квазічастинок-бозонів відносяться *фонони* – пружні хвилі у кристалах, основний тепловий резервуар твердого тіла, а також *магнони* (спінові хвилі), що існують у феромагнетиках, антиферомагнетиках, феримагнетиках.

Є явища, у яких беруть участь багато квазічастинок. Наприклад, теплоту переносять і фонони, і електрони, і магнони. Однак перенесення електричного заряду реалізується здебільшого електронами, а за магнітний момент феромагнетиків відповідають магнони. Інший приклад колективного руху у кристалах – електронне збудження атома або молекули, що виникає, наприклад, за рахунок поглинання кванта світла. Це збудження не локалізується у певній комірці кристала, а рухається з комірки в комірку у вигляді *екситону Френкеля*. Середня енергія екситону того ж порядку, що й енергія збудженого стану окремого атома.

Відповідно до класичних законів середня енергія теплового руху частинки дорівнює $k_B T$ і тому внутрішня теплова енергія тіла $E \sim N k_B T$, де N – кількість частинок у тілі. Однак зі зниженням температури проста лінійна залежність $E(T)$ порушується, оскільки внутрішня енергія твердого тіла наближається до нуля швидше, ніж за лінійним законом. Цей факт пояснюється дискретним (квантовим) характером енергетичного спектра твердих тіл. Річ у тім, що зі зниженням температури окремі колективні рухи атомів або іонів (квазічастинки) «виморожуються». Зазвичай це відбувається за температури нижчої за 100...200 К, але для деяких кристалів нелінійність у залежності $E(T)$ спостерігається і в діапазоні вищих температур. Чим більша різниця енергій між енергетичними рівнями еквівалентного осцилятора, тим за більш високої температури «вимерзає» відповідний рух. Через це квантові рухи у твердих тілах можуть спостерігатися за різних температур.

Електрони у кристалах, зонна теорія. Рухи різних атомних частинок у твердому тілі настільки розрізняються, що часто можна, вивчаючи одні частинки, знехтувати рухом інших. Наприклад, швидкість руху атомів або іонів у твердому тілі дуже мала порівняно зі швидкістю електронів, і тому, розглядаючи рух електронів, іони можна вважати нерухомими (*адіабатичне наближення*). Точність цього наближення визначається параметром $(m/M)^{1/2}$ – відношенням маси електрона m до маси іона M .

Аналіз рівняння Шредінгера для електрона у кристалі (теорема Блоха) показує, що хвильова функція у цьому випадку залежить від деякого вектора k , модуль якого має розмірність оберненої довжини. Вводиться у розгляд поняття про *квазіімпульс*, що виявляється дуже корисним під час вивчення багатьох аспектів електронної теорії твердих тіл. Значно спростити опис руху електронів у кристалі дозволило введення поняття *ефективної маси* – такої маси, яку треба приписати електрону, щоб його рух у кристалі під дією зовнішньої сили мав форму другого закону Ньютона. Концепція ефективної маси виявилася дуже плідною у фізиці твердого тіла і, зокрема, у фізиці напівпровідників.

Розв'язки рівняння Шредінгера мають вигляд хвиль Блоха для дійсних значень хвильового вектора \bar{k} у межах зведеної зони, а відповідні значення енергії електронів утворюють дозволені енергетичні зони: для електронів на валентних зв'язках – *валентну зону*, а для першого збудженого стану валентних електронів – *зону провідності*. У металах ці зони перекриваються, а у напівпровідниках і діелектриках між валентною зоною і зоною провідності є *енергетична щілина* E_g , або *заборонена зона*. У забороненій зоні немає хвильових станів електронів і її можна розглядати як енергетичний бар'єр між електронами, зв'язаними на валентних рівнях, і вільними електронами, яким відповідає зона провідності.

Метали та надпровідність. Більшість металів кристалізується в кубічному і гексагональному щільному упакуванні, а також в об'ємноцентрованій кубічній решітці. Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються «металічним іонним радіусом». Електрони у металі завжди перебувають в русі з фермієвською швидкістю $v_F \sim 10^6$ м/с. Цей рух хаотичний, різні електрони рухаються з різними швидкостями і їх рух має місце навіть за найнижчих температур. Електронний газ у металах за звичайних температур перебуває в стані *виродження* і тому енергія електронного газу майже не залежить від температури. Це означає, що на нагрівання електронного газу теплота практично не витрачається, що й зумовлює малу електронну теплоємність металів. Однак теплопровідність металів велика, оскільки кількість електронів в одиниці об'єму металу дуже велика. Тому зазвичай значення коефіцієнта електронної теплопровідності λ_e металів набагато більше, ніж λ_ϕ діелектриків, де теплопровідність переважно фононна.

Найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *негативний температурний коефіцієнт* електричної провідності, тобто зниження електричної провідності металу із підвищення температури. Механічні властивості металів характеризуються границею міцності під час розтягання, відносним подовженням під час розриву, крихкістю, твердістю й іншими параметрами; ці властивості великою мірою залежать від механічного і термічного оброблення, наявності домішок і т. ін.

Надпровідність є одним з видів квантового руху, одним з «кооперативних» ефектів в ансамблі електронів провідності і її не можна пояснити в межах простих моделей «незалежних електронів». У техніці надпровідність цікава в тому сенсі, що у надпровідниках відсутній скін-ефект і це суттєво знижує втрати енергії. Крім того, як було встановлено Джосефсоном, на контактах різних надпровідників, розділених тонким шаром діелектрика, можливі ефекти генерації НВЧ та реалізація різноманітних чутливих сенсорних пристроїв.

Надпровідність несумісна із «сильним» магнетизмом (феро-, антиферо- та феримагнетизмом), а також руйнується в сильних прикладених ззовні магнітних полях. Природа надпровідності полягає в тому, що за низьких температур у багатьох металах електрони можуть робити переміщення, квантове за своєю природою, але макроскопічне за масштабом. Хоча всі електрони мають однаковий заряд і тому відштовхуються один від одного, у надпровідниках вони утворюють об'єднання – куперівські пари.

Енергія надпровідника без електричного струму в ньому нижча від енергії надпровідника зі струмом. Тому надпровідник, по якому тече струм, перебуває у метастабільному стані, а його стійкість забезпечується тим, що електрону для виходу з колективу куперівських електронів, який рухається узгоджено, необхідно звільнитися з пари – тобто перебороти деяку енергію (енергетичну щілину). Вихід електрона з пари заборонений законами збереження енергії й імпульсу доти, доки надпровідний струм не надто великий. Вплив магнітного поля перешкоджає утворенню й існуванню куперівських пар електронів. Великий електричний струм, створюючи власне магнітне поле, може зруйнувати надпровідність.

Магнетики. Магнітна взаємодія виявляється у тому, що електричні заряди впливають один на одного *на відстані* за допомогою магнітного поля. Мікроскопічними джерелами магнітного поля є орбітальні й спінові магнітні моменти елементарних частинок, атомів і молекул, а у

макроскопічному масштабі магнітне поле створюється електричним струмом або постійними магнітами. Більшість кристалів характеризуються слабким магнетизмом, зумовленим їх магнітно-невпорядкованою структурою, але велике значення мають деякі кристали із сильним магнетизмом (магнітно-впорядковані).

Магнітно-невпорядкованими кристалами є, по-перше, *діамагнетики*, у яких атоми (іони, молекули) не мають власного магнітного моменту, а магнітне поводження матеріалу визначається молекулярними струмами, які у магнітному полі змінюються так, щоб частково компенсувати зміну магнітного потоку через речовину. По-друге, до магнітно-невпорядкованих кристалів відносяться *парамагнетики*, що мають власні ненульові магнітні моменти атомів, і ці моменти орієнтуються уздовж прикладеного ззовні магнітного поля.

До сильних магнетиків із магнітно-впорядкованою структурою відносяться *феромагнетики*, у яких через обмінну взаємодію енергетично вигідною виявляється рівнобіжна орієнтація магнітних моментів атомів або молекул; *антиферомагнетики*, у яких обмінна взаємодія така, що у кристалі формуються антипаралельно орієнтовані підрешітки, магнітні моменти яких складають у сумі нульову намагніченість, та *феримагнетики*, які, на відміну від антиферомагнетиків, не досягають повної компенсації магнітних моментів під решіток, і тому кристал у цілому має ненульову спонтанну намагніченість.

В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, («спінтроніка»), яка займається вивченням і практичними застосуваннями ефектів і пристроїв, що використовують *спіни електронів* (магнітооптичні взаємодії у металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища у структурах нанометрового розміру). Перенос електричного струму через магнітний перехід за певних умов супроводжується процесом перенесення спіну, що призводить, зокрема, до перемагнічування шаруватих нанорозмірних структур.

Основний зміст другого тому:

Діелектрики можуть мати різну структуру (кристали, стекла, кераміка, полімери) і відрізняються тим, що в них може існувати електростатичне поле, у кристалах діелектриків ширина забороненої зони перевищує 3 еВ, а їх електропровідність за нормальних умов нижча за

10^{-10} См/м. За змінної електричної напруги струм електричного зсуву в діелектриках перевищує струм електропровідності. Найважливішою характеристикою діелектриків є *діелектрична проникність* ϵ ; відповідно, найважливішим з електричних ефектів у діелектриках є електрична *поляризація*. *Пружна* (деформаційна) поляризація слабо залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків. Механізми *теплової* (релаксаційної) поляризації зумовлені, головним чином, структурними дефектами діелектриків і призводять до дисперсії ϵ та діелектричних втрат на низьких частотах і радіочастотах.

Дисперсія діелектричної проникності – взаємозумовлена зміна дійсної та уявної частин ϵ^* у разі зміни частоти. Основною властивістю дисперсії $\epsilon^*(\omega)$ є виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, яким повинно задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай спостерігається кілька ділянок дисперсії $\epsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

У сильному електричному полі у разі досягнення деякого порогового значення напруженості в діелектрику відбувається електричний пробій: величина струму, що проходить через діелектрик, катастрофічно росте і крізь діелектрик проходить електричний розряд (іскра або дуга). Основним фізичним механізмом першої стадії пробію (втрата електричної міцності) є ударна іонізація електронами, внаслідок якої різко зростає концентрація носіїв заряду за рахунок виникнення електронної лавини. Така форма пробію діелектриків називається *електронним пробієм*, що характеризується дуже малим часом розвитку процесів втрати електричної міцності.

Активні діелектрики здатні перетворювати енергію і інформацію, яку несуть електричні сигнали. П'єзоелектрики перетворюють механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну. П'єзоэффект спостерігається у нецентросиметричних кристалах та структурах і є непарним (лінійним) ефектом. Параметрами п'єзоэффекту можна керувати зовнішнім електричним полем, наприклад, змінювати частоту п'єзорезонансу або параметри фільтрів на поверхневих акустичних хвилях. Ефективність електрокерування п'єзоэффектом найбільш значна в діелектриках з великою діелектричною проникністю.

Піроелектрик теж являє собою твердотільний перетворювач енергії. П'єзоелектрика пов'язана з електромеханічним перетворенням, а піроелектрика – з теплоелектричними. Таке перетворення енергії в твердому тілі можливо тільки в тому випадку, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) є поляризованим; тобто піроелектрик має спонтанну поляризацію. Теплоелектричне перетворення є піроелектричним ефектом, а зворотне йому електротеплове перетворення енергії є електрокалоричним ефектом.

Сегнетоелектрики характеризуються спонтанної поляризацією, напрямком якої може бути змінено прикладеним ззовні електричним полем. Власну поляризацію, крім сегнетоелектриків, мають також і електрети, і полярні кристали. Однак, на відміну від нерівноважної залишкової поляризації електретів, спонтанна поляризація полярних діелектриків характеризує їх стабільний (термодинамічно стійкий) стан. Від піроелектриків сегнетоелектрики відрізняє їх здатність до *переполіризації* – переорієнтації спонтанної поляризації під дією електричного поля. При цьому спостерігається діелектричний гістерезис.

Напівпровідники відрізняються великою лабільністю (податливістю) своєї електронної структури до зовнішніх впливів. Технологічними методами (уведенням домішок та ін.) можна керувати значенням електропровідності – змінювати її у мільярди разів; таким же чином можна керувати і часом життя носіїв заряду, а також створювати у структурі напівпровідників квантові ями, квантові нитки і квантові точки. У напівпровідниках мобільність носіїв заряду (електронів і дірок) може бути вищою, ніж у металах, і у той же час, як і в діелектриках, в напівпровідниках можна створювати електричні поля, що й дозволяє керувати струмом носіїв заряду.

Напівпровідниками вважаються кристали, ширина забороненої зони яких складає декількох електрон-вольт. Напівпровідники – матеріали, які за своєю питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками і відрізняються від провідників сильною залежністю провідності від концентрації домішок, температури і впливу різних видів випромінювання. Основною властивістю цих матеріалів є *збільшення* електричної провідності з ростом температури. Поблизу абсолютного нуля температури напівпровідники за електропровідністю мають властивості діелектриків.

Під впливом теплових коливань у напівпровіднику безупинно генеруються вільні носії заряду – електрони провідності і дірки. Також безупинно електрони і дірки рекомбінують. Під дією цих двох процесів – генерації і рекомбінації – у напівпровіднику за даної температури існує визначена *рівноважна концентрація* вільних носіїв заряду. Значення рівноважної концентрації електронів і дірок у даному напівпровіднику залежить від температури, а також від типу і концентрації введеної домішки. Вільні носії заряду знаходяться у стані безладного хаотичного руху, що відбувається з великою швидкістю. За звичайних умов середня швидкість такого хаотичного руху перевищує 10^5 м/с. Під дією електричного поля на цей хаотичний рух накладається *спрямований дрейф* носіїв заряду в електричному полі.

Спільна дія на напівпровідники електричного поля, магнітного поля, температурного градієнту і освітлення призводить до багатьох *кінетичних ефектів* (електричних, оптичних, гальваноманітних, термомагнітних і ін.), за яких виникає різниця електричних потенціалів або температур, або ж змінюється електропровідність і теплопровідність.

Фазові переходи. У більшості випадків за певної температури всі ступені свободи атомних частинок у твердому тілі можна розділити на дві групи. Для одних ступенів свободи енергія взаємодії $U_{вз}$ мала порівняно з $k_B T$, а для інших – велика (параметр $k_B T$ є мірою енергії теплового руху). Якщо $U_{вз} \ll k_B T$, то відповідні ступені свободи поведуться як сукупність частинок майже «ідеального газу», і застосовність уявлень про квазічастинки очевидна. Якщо ж $U_{вз} \gg k_B T$, то відповідні ступені свободи упорядковуються, але і цей рух також можна описати введенням квазічастинок.

Складним для теорії є випадок, коли енергія взаємодії $U_{вз} \sim k_B T$, що зазвичай відповідає явищу *фазового переходу* у твердому тілі. У всіх речовинах поблизу певних температур фізичні властивості змінюються не плавно, а стрибком. Таку стрибкоподібну зміну властивостей тіла і називають фазовим переходом. Перехід *рідина–пар* (випаровування) – характерний приклад фазового переходу. Перехід *рідина–кристал* (кристалізація) – ще один такий приклад. Обидва ці переходи належать до *переходів першого роду*, коли фази, розташовані до і після точки переходу, істотно відрізняються одна від іншої. Одна фаза змінює іншу просто тому, що вона енергетично більш вигідна. Щоб перехід відбувся, треба подолати

потенціальний бар'єр, що розділяє ці фази. Тому в околі фазового переходу першого роду можливі як переохолодження, так і перегрівання.

Фізика твердого тіла займається здебільшого вивченням фазових переходів *всередині одного агрегатного стану – твердого*. Особливий інтерес становлять фазові переходи, за яких у кристалі з'являється яка-небудь нова властивість, наприклад, спонтанний магнітний момент у разі переходу з парамагнітного стану у феромагнітний стан. В інших випадках під час переходу виникає спонтанний електричний момент (сегнетоелектрики), спонтанна деформація (сегнетоеластики) або здатність проводити струм без опору (надпровідність) і т. ін. Ці переходи належать до *переходів другого роду*: у температурі переходу T_K (температура Кюрі) одна з фаз перестає існувати, її змінює інша. У самій точці переходу ($T = T_K$) фази не можна розрізнити; але, якщо віддалитися від цієї точки, то розбіжність між властивостями фаз зростає. Так, у феромагнетиках нижче від точки Кюрі з'являється і зростає в міру охолодження спонтанна намагніченість, у сегнетоелектричних кристалах, якщо температура нижча за температуру Кюрі T_K , зростає спонтанний електричний момент, хоч за температури $T = T_K$ і вище неї він дорівнює нулю.

Поблизу точки фазового переходу другого роду тверде тіло поводить ся так, що уявлення, які ґрунтуються на квазічастинках, не можуть адекватно відповідати експериментальній ситуації. Зазвичай сильно взаємодіючими вважаються найближчі сусідні частинки кристала, а взаємодією віддалених частинок можна знехтувати. Однак поблизу фазового переходу взаємодія найближчих частинок немовби компенсує одна одну, і на цьому фоні взаємодія атомних частинок, що розміщені на *далекій відстані одна від одної*, виявляється домінуючою. У разі такого переходу аномальне підвищення ролі колективних рухів підтверджується експериментом: у кристалі за температури $T = T_K$ спостерігається максимум теплоємності та сильна аномалія коефіцієнту термічного розширення, магнітна проникність феромагнетиків і діелектрична проникність сегнетоелектриків у точці Кюрі прямують до нескінченності, реально нескінченною стає провідність надпровідників і т. ін.

6. Діелектрики

Зміст

- 6.1. Визначальні особливості діелектриків
- 6.2. Фізичні основи поляризації діелектриків
- 6.3. Діелектричні втрати і діелектрична спектроскопія
- 6.4. Електропровідність і пробій

6.1. Визначальні особливості діелектриків

У межах *макроскопічної теорії*, у якій діелектрик розглядається як суцільне середовище, особливі електричні властивості діелектриків (високий електричний опір і здатність до поляризації), що відрізняють їх від металів, зумовлені тим, що у металах концентрація *вільних* електронів ($n_e \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$) майже така ж сама, як і концентрація атомів. Навпаки, у діелектриках *вільних* електронів надзвичайно мало (за кімнатної температури $n_e \approx 10^8 \dots 10^{15} \text{ см}^{-3}$), і тому вони не перешкоджають проникненню у діелектрик електричного поля, що й спричиняє поляризацію. У металах, як відомо, електричне поле практично дорівнює нулю.

Із погляду *мікроскопічної теорії* твердих тіл велику різницю концентрацій вільних електронів у діелектриках і металах спричинено різною природою їх хімічних зв'язків (див. розділ 1.1, рис. 1.6). У той час, як для провідників характерний *металевий* зв'язок, що призводить до газу вільних електронів, у діелектриках можливі різні види зв'язків (іонний, ковалентний, молекулярний і вторинний (дисперсійний)), які зумовлені *зв'язаними станами* електронів. У результаті електричне поле, прикладене ззовні до діелектрика, майже не спричиняє у ньому *електропровідності* (перенесення вільних носіїв заряду), але електричне поле *зміщує* зв'язані в атомах, іонах і молекулах заряджені частинки, тобто викликає *поляризацію*. В індукованій зовнішнім електричним полем поляризації беруть участь майже *всі* складові частинки діелектрика – вони змінюють своє взаємне розташування. Лише дуже мала кількість відносно вільних заряджених частинок, що здатні до переносу електричних зарядів крізь діелектрик, зумовлює малу електропровідність.

У разі впливу на діелектрик електричного, магнітного або механічного полів, а також зі зміною температури чи освітленості діелектриків в них виникають різноманітні фізичні явища. Більшість з цих явищ спричинено електричною поляризацією, і тому вони характерні

тільки для діелектриків. Водночас під дією електричного поля деякі фізичні явища спостерігаються також у напівпровідниках і металах. Тому варто нагадати принципові відмінності між цими класами речовин.

Діелектрики і метали істотно відрізняються один від одного як за електричними й оптичними, так і за тепловими й механічними властивостями.

Електричні властивості діелектриків і металів протилежні. Поляризація – найважливіше явище для діелектриків – у металах не виникає через високу концентрацію вільних електронів, які утворюють майже вільний електронний газ, що оточує позитивно заряджені іони. Наявність такого електронного газу зумовлює *екранування* електричного поля. Лише за дуже високих частот, що перевищують частоту видимого оком світла (близько 10^{16} Гц), електронний газ у металах *не встигає* взаємодіяти з електромагнітним полем, у результаті чого стає можливою поляризація зміщення *глибинних* електронних оболонок іонів відносно ядер. Цей процес *поляризації металів*, що відбуваються на частотах, більших, ніж оптичні, визначає *діелектричну проникність металів*.

Температурний хід *провідності* σ діелектриків і металів – протилежний: у той час, як у діелектриках величина σ збільшується з підвищенням температури за експонентним законом (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), у металах σ змінюється приблизно як T^{-1} через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної решітки. Тому за низьких температур електропровідність металів різко зростає, прямує у випадку надпровідності до нескінченності ($\sigma = \infty$). У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення σ наближається до нуля, оскільки в умовах, коли не відбувається теплового руху і немає радіаційних впливів, вільні носії заряду не генеруються.

Порівнюючи *оптичні* властивості діелектриків і металів, слід зазначити, що вільні електрони у металах зумовлюють майже повне відбиття електромагнітних хвиль від поверхні металів, чим і пояснюється їх характерний блиск. Навпаки, електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають у діелектрики, тобто більшість діелектриків оптично прозорі (забарвлення й непрозорість деяких з них пояснюється наявністю домішок, що поглинають або розсіюють світло на неоднорідній структурі).

За *механічними* властивостями діелектрики вирізняються крихкістю, оскільки у разі механічного впливу сусідні іони, які є складовими частинками діелектрика, не можуть заміщувати одні одних, що й призводить до руйнування діелектрика. Також у діелектриках часто утворюються складні багатоатомні структури із різними за фізичною природою взаємодіями структурних елементів. Пружна деформація діелектриків, як правило, не перевищує 0,1%, а пластична деформація в них зазвичай не спостерігається.

Метали навпаки, пластичні, оскільки «зцементовані газом вільних електронів» іони металу набувають здатності переміщуватися під впливом механічної напруженості; пластична деформація металів може бути дуже великою (до 20...40%). Напівпровідники, у яких переважають гомеополярні взаємодії між атомами, за механічними властивостями наближені до діелектриків.

Теплові характеристики металів і діелектриків також дуже різні, і здебільшого вони розрізняються значенням *теплопровідності*. Дуже велика теплопровідність металів пояснюється участю у перенесенні теплоти газу вільних електронів, тоді як у твердих діелектриках теплота поширюється, головним чином, завдяки коливанням кристалічної решітки (фононам). Але трапляються винятки, коли й фононна теплопровідність діелектрика (алмазу, оксиду берилію, оксиду магнію тощо) у нормальних умовах може майже зрівнятися із теплопровідністю металу.

Напівпровідники за тепловими властивостями наближені до діелектриків: концентрація газу вільних електронів у них недостатня, щоб перевищити фононну теплопровідність. Тільки за низьких температур фононна теплопровідність більшості діелектриків і напівпровідників може бути порівнянною з електронною теплопровідністю металів.

За *тепловим розширенням* і *теплоємністю* метали і діелектрики якісно не розрізняються (теплоємність електронного газу металів завдяки квантовим ефектам дуже мала порівняно з теплоємністю, зумовленою коливаннями кристалічної ґратки).

Вивчення багатьох діелектриків й металів показує, що основні відмінності їх властивостей у межах класичної фізики обумовлені наявністю у металах вільних електронів, а у діелектриках – зв'язаних електронів; у квантово-механічному висвітленні відмінність властивостей металів і діелектриків пояснюється *зонною теорією*, див. розділ 3.6.

Валентні електрони *діелектриків* (які здебільшого є іонними і молекулярними кристалами) дуже сильно *локалізовані*, але не на зв'язках *поміж* атомами (як у випадку напівпровідників), а поблизу *окремих* аніонів або молекул. Енергія зв'язку електронів у діелектриках набагато перевищує не тільки теплову енергію ($\Delta E \gg k_B T$), але й енергію світла ($\Delta E > \hbar \nu$). Тому ймовірність появи вільних електронів мала. Крім того, невелика кривизна зон у діелектрику в околі екстремумів означає *великі ефективні маси* носіїв заряду, що призводить до *низької рухливості електронів* у діелектриках.

Діелектрики і напівпровідники схожі у тому сенсі, що за підвищеної температури у зовнішніх полях як електропровідність, так і поляризація у них виявляються одночасно. Розрізнити електропровідність і поляризацію неважко: електричний струм, зумовлений електропровідністю, змінюється синфазно із прикладеною напругою й існує доти, доки на речовину діє електричне поле. Водночас поляризація викликає як *струм зміщення*, що має зрушення за фазою на $\pi/2$ відносно фази синусоїдного електричного поля.

Як діелектрики, так і напівпровідники мають винятково *активаційну електропровідність*. Це означає, що без зовнішніх впливів (збуджень) за нульової температури (ідеальний випадок) ці речовини не мають вільних носіїв заряду і, отже, належать до ізоляторів.

Гомеополярні (і частково гетерополярні) кристали характеризуються забороненою зоною (енергетичною щілиною) в електронному спектрі і можуть бути віднесені до діелектриків, якщо величина щілини $\Delta E \geq 3$ еВ. Цей поділ ґрунтується на тому, що видиме людському оку світло має відповідну енергію фотонів. Отже, оптично прозорий алмаз з енергією щілини $\Delta E \approx 5$ еВ має належати до діелектриків, а непрозорий кремній з енергією щілини $\Delta E \approx 1,1$ еВ – до напівпровідників. Але діелектрики й напівпровідники не мають принципових відмінностей ні за характером температурної залежності провідності, ні за фактом наявності чи відсутності енергетичної щілини в енергетичному спектрі. (Нагадаймо, що в металах енергетичної щілини в електронному спектрі немає, і їх провідність з підвищенням температури знижується).

Таким чином, за електронним спектром діелектрики й напівпровідники якісно подібні: і ті й ті мають енергетичну щілину в спектрі електронних станів. Однак у напівпровідниках ця щілина (заборонена зона) набагато менша. Істотна розбіжність між діелектриками

і напівпровідниками виявляється, однак, у частотній залежності поглинання електромагнітних хвиль у цих речовинах. Як згадувалося, діелектрики прозорі в оптичному діапазоні хвиль: фундаментальне поглинання у них спостерігається лише в області ультрафіолетових хвиль. На такій дуже високій частоті (порядку 10^{16} Гц) енергія кванта світла вже перевищує ширину забороненої зони будь-якого діелектрика, унаслідок чого в ньому виникає фотопровідність і поглинання.

У напівпровідниках таке поглинання відбувається вже на оптичних частотах (порядку 10^{15} Гц), зате напівпровідники прозорі в ІЧ діапазоні хвиль. Річ у тім, що гомеоплярна решітка напівпровідника не взаємодіє з електромагнітними хвилями, енергія кванта яких не достатня для фотозбудження електронів. Навпаки, іонні кристали (діелектрики) майже повністю відбивають і поглинають ІЧ хвилі через оптично активні коливання їх іонної кристалічної ґратки. У результаті іонні кристали поводяться в інфрачервоній (ІЧ) області спектра як «іонні провідники».

Слід зазначити, що й механізми електропровідності напівпровідників і діелектриків істотно різняться. Носії заряду в напівпровідниках (електрони й дірки) мають настільки ж високу рухливість, як і в металах (або навіть більшу) – через слабку взаємодію електронів із кристалічною решіткою напівпровідника. Механізм перенесення заряду в напівпровідниках може бути дрейфовим або ж дифузійним. Ці механізми перенесення заряду зумовлюють високу швидкодію напівпровідникових приладів. Навпаки, у діелектриках (до яких належать здебільшого іонні кристали) переважає «стрибковий» механізм електропереносу заряду. Це характерно не тільки для іонів, але й для термічно генерованих електронів і дірок. Останні, внаслідок електричної поляризації іонної кристалічної решітки, переходять у малорухомий зв'язаний (поляронний) стан.

Отже, у діелектриках переважає стрибкова (поляронна та іонна) електропровідність, у той час, як у напівпровідниках (і металах) перенесення заряду характеризується дрейфовим або дифузійним механізмом.

Електропровідність напівпровідників займає широкий інтервал значень, що розділяє провідність металів і діелектриків. Наприклад, для дуже чистого кремнію за температури 300 К провідність складає $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ См/м, а для чистого германію – провідність $\sigma = 2,5$ См/м. Тобто значення провідності напівпровідників у $10^6 \dots 10^{10}$ разів менша, ніж

провідність металів, але приблизно настільки ж вона перевищує провідність діелектриків. Залежність $\sigma(T)$ напівпровідників у виняткових випадках і у невеликому температурному інтервалі може мати «металевий характер», але в цілому в напівпровідниках і в діелектриках температурні залежності провідності здебільшого подібні.

Кількісна відмінність між шириною забороненої зони й провідністю зумовлює істотні відмінності між *оптичними, магнітними і електричними властивостями* діелектриків і напівпровідників. В оптичному діапазоні хвиль діелектрики прозорі, а напівпровідники відбивають світло і мають майже металевий блиск. Причина цього полягає в тому, що вузька енергетична щілина напівпровідників дозволяє світловим квантам з енергією близько 2...3 еВ збуджувати вільні електрони, що й зумовлює (як і в металах) відбиття світла. У діелектриках таке відбиття відбувається лише у невидимих для ока ультрафіолетовій та далекій інфрачервоній ділянках спектру.

Ковалентні кристали напівпровідників (типу кремнію) на відміну від іонних кристалів (діелектриків) *прозорі в інфрачервоній області спектра*, тому що енергія квантів цієї частоти ($10^{12} \dots 10^{14}$ Гц) недостатня для збудження вільних електронів. Тому в інфрачервоній техніці і силіцій, і германій на частотах $10^{12} \dots 10^{13}$ Гц використовують як прозорі матеріали оптичних елементів (лінз). Отже, типові напівпровідники Ge і Si в інфрачервоному діапазоні *відіграють роль «майже ідеальних» діелектриків*. У той же час звичайно застосовувані в оптиці скло й іонні кристали у інфрачервоній області (ІЧ) не використовують, оскільки вони інтенсивно відбивають і поглинають електромагнітні хвилі (бо в інфрачервоному діапазоні наявні власні частоти коливань кристалічної решітки, що спричиняють поглинання цих хвиль).

Таким чином, доцільно не поділяти речовини на діелектрики і напівпровідники, а розрізняти напівпровідникові й діелектричні властивості кристалів, що мають відповідну енергетичну щілину в енергетичному спектрі електронних станів.

Підводячи підсумки цього обговорення і почасти випереджаючи викладене в наступних розділах, можна перерахувати основні властивості діелектриків.

Основні особливості діелектриків:

- Діелектрик зазвичай – це електроізолювальний матеріал (ізолятор), він вирізняється малою електропровідністю: $\sigma = 10^{-12} \dots 10^{-20}$ См/м.

- Твердий діелектрик-кристал з гомеополярними зв'язками має велику ширину забороненої зони для електронів провідності: $\Delta E > 3 \text{ eV}$ (у діелектриках з молекулярним або з «чисто» іонним зв'язком електрони не об'єднуються в зони, і тому застосування зонної теорії до таких діелектриків сумнівно).

- Для діелектриків (як і для напівпровідників) температурна залежність провідності $\sigma(T)$ має активаційний характер, являючи собою експоненту. У діелектриках і напівпровідниках за низької температури ($T \rightarrow 0$) електропровідність практично зникає ($\sigma \rightarrow 0$). Унаслідок великої чутливості до зміни температури те чи інше значення електропровідності діелектрика (так само, як і напівпровідника) не є його «фундаментальною» характеристикою. Такою характеристикою у більшості діелектриків є діелектрична проникність ϵ , що характеризує процеси електричної поляризації. У діелектрику поляризація індукується найчастіше прикладеним ззовні електричним полем, але може виникати й внаслідок інших причин.

- Поняття «діелектрик» ширше, ніж поняття «ізолятор», оскільки діелектрик може служити активним перетворювачем енергії й інформації (див. розділ 7). У разі п'єзоелектричного ефекту відбувається оборотне перетворення механічної енергії в електричну енергію, а у разі електрокалоричного ефекту в електрику перетворюється теплота. Діелектрик здатний також перетворювати світлову енергію в електричну (*фотополаризація*). У сильних електричних полях деякі діелектрики виявляють електричну нелінійність (перетворення частоти) і здатні до довгострокової електричної реєстрації сигналу (пам'яті).

- Електрична поляризація є основною фізичною властивістю діелектрика. Крім того, діелектрики, особливо ті, котрі застосовуються як електро-ізоляційний матеріал, оцінюють за діелектричними втратами ($\text{tg}\delta$) та електричною міцністю ($E_{\text{пр}}$). Із погляду електродинаміки діелектрик являє собою середовище, у якому відбувається *поширення, нагромадження і розсіювання* електричної енергії. Поширення електромагнітних хвиль у діелектрику сповільнюється в $\sqrt{\epsilon}$ раз. Нагромадження енергії в діелектрику пропорційне величині ϵ (електричний конденсатор), а розсіювання енергії являє собою втрати, що характеризуються параметром $\epsilon \cdot \text{tg}\delta$.

- Фундаментальною характеристикою діелектрика є також його здатність довгостроково зберігати постійне електричне поле. У металах це поле дорівнює нулю, а в напівпровідниках воно зберігається на короткий час і то лише у мікроділянках.

- Із зниженням температури електропровідність σ діелектриків зменшується, і коли $T \rightarrow 0$, провідність $\sigma \rightarrow 0$. Тобто у діелектриках (як і в напівпровідниках) в основному стані ($T=0$) носіїв заряду немає; вони збуджуються термічно з підвищенням температури.

Отже, істотно відрізняються від діелектриків і напівпровідників тільки метали. Між діелектриками і напівпровідниками ця відмінність не настільки виразна.

6.2. Фізичні основи поляризації діелектриків

Вектори електричного поля, індукції та поляризованості.

Найважливіша властивість діелектриків – *електрична поляризація*. Як правило, вона індукується зовнішнім полем. В активних діелектриках поляризація не тільки індукується прикладеним ззовні електричним полем, але й може бути індукованою зміною теплоти, освітлення або механічною деформацією. Електричні заряди у структурі діелектриків зв'язані дуже сильно, й тому концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках зазвичай вкрай мала. Тому надалі, розглядаючи поляризацію діелектриків, для спрощення можна вважати, що електрична провідність у діелектриках відсутня ($\sigma = 0$).

Оскільки *електроіндукована поляризація* відбувається під дією зовнішнього електричного поля, то електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, *зміщуються* з рівноважного стану, унаслідок чого

в діелектрику індукується *електричний момент*:
$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N q_i x_i,$$
 де N –

кількість заряджених частинок діелектрика; q_i – електричний заряд i -ї частинки; x_i – зміщення цього заряду з рівноважного стану під дією електричного поля \mathbf{E} . Одиниця виміру електричного моменту – кулон-метр: $[\mathbf{M}] = [\text{Кл} \cdot \text{м}]$.

Об'ємну густину електричного моменту називають *поляризованістю*: $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$, де V – об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця виміру поляризованості \mathbf{P} – кулон на квадратний метр ($\text{Кл}/\text{м}^2$). Вона відповідає й

іншому визначенню поляризованості як густини *поверхневого пов'язаного заряду* на електродах поляризованого діелектрика (рис. 6.1, а).

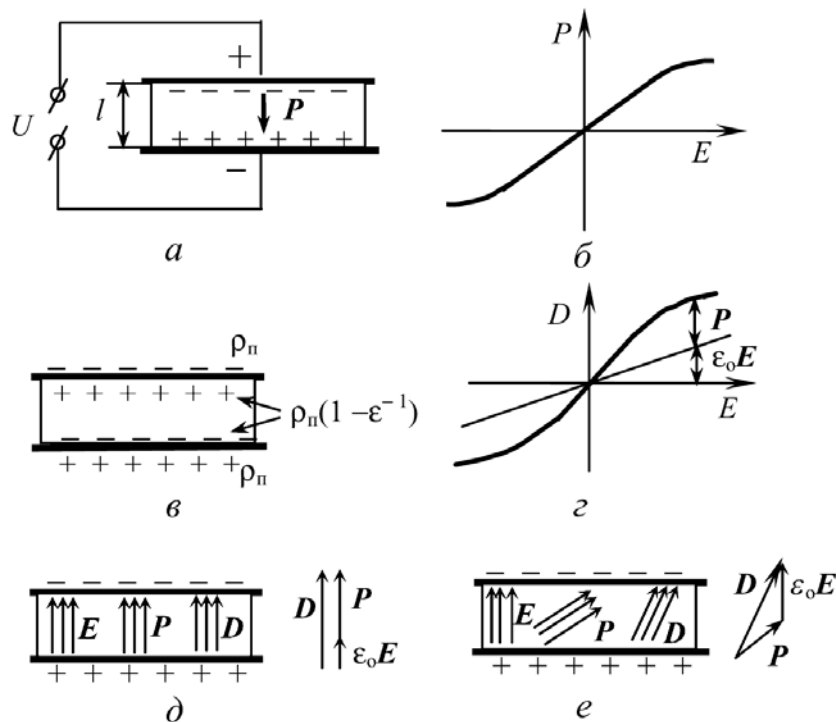


Рис. 6.1. Макроскопічний опис електричної поляризації

Поляризованість (яку часто, але не зовсім точно, називають *поляризацією*) кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища *напруженість електричного поля*, що визначається виразом $E = U/l$, де U – електрична напруга, прикладена до діелектрика; l – товщина діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля E – вольт на метр (В/м).

У загальному випадку залежність $P(E)$ може бути складною (рис. 6.1, б), але для більшості діелектриків, якщо електричне поле мале, зв'язок P та E можна вважати лінійним:

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (6.1)$$

де χ – *діелектрична сприйнятливість* (безрозмірний параметр). Для вакууму $\chi = 0$, для більшості діелектриків $\chi = 0,5 \dots 10$, у різних кристалах може трапитись $\chi = 10 \dots 10000$. Параметр $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м називають *електричною постійною*, котра у системі СІ узгоджує розмірності P та E (Ф – *фарада* – одиниця електричної ємності; Ф = Кл/В).

Крім вектора поляризованості, для опису електричної поляризації вводиться ще один параметр – *електрична індукція*:

$$D = \varepsilon_0 E + P. \quad (6.2)$$

Індукцію визначають у тих самих одиницях, що й поляризованість: $D = \text{Кл/м}^2$; вона характеризується також поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами подати як електричний конденсатор (рис. 6.1, в), то електрична індукція характеризує *повний заряд* на обкладинках цього конденсатора: $D = \rho_{\text{п}}$, у той час, як поляризованість P стосується тільки тієї частини повного заряду, що зв'язана зарядами протилежного знака, які прилягають до поверхні поляризованого діелектрика:

$$P = \rho_{\text{п}} (1 - \varepsilon^{-1}),$$

де $\rho_{\text{п}}$ – густина поверхневого електричного заряду на електродах. Параметр ε вводиться як коефіцієнт пропорційності електричної індукції і напруженості поля:

$$D = \varepsilon \varepsilon_0 E. \quad (6.3)$$

Безрозмірний параметр ε – *відносна діелектрична проникність*, що зв'язана з *діелектричною сприйнятливістю* χ співвідношенням: $\varepsilon = 1 + \chi$.

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (6.2) і (6.3) порушуються через те, що стає істотною діелектрична *нелінійність* (рис. 6.1, з): $\varepsilon = \varepsilon(E)$, оскільки $\chi = \chi(E)$. Нелінійність більшості діелектриків мала і може враховуватися тільки у разі впливу на діелектрик вкрай великих електричних полів: $10^8 \dots 10^{10}$ В/м (у той час, як електрична міцність $E_{\text{пр}}$ твердих діелектриків менша: $E_{\text{пр}} = 10^7 \dots 10^9$ В/м). Отже, у більшості діелектриків електричний пробій настає раніше, ніж у них могла б помітно виявитися нелінійність. Однак у деяких матеріалів – сегнетоелектриків – нелінійність може виявитися великою вже у полях 10^6 В/м, тобто в електричних полях, значно менших, ніж напруженість електричного пробію $E_{\text{пр}}$.

Нелінійність особливо велика нижче від точки Кюрі сегнетоелектриків, де вона зумовлюється переполяризацією доменів – ділянок з однаково спрямованою спонтанною поляризацією. Діелектрична нелінійність – фізична основа для сучасних і перспективних застосувань сегнетоелектричних матеріалів в електроніці (див. розділ 7.6).

Крім того, діелектрична нелінійність – одна з важливих технічних характеристик сучасних *електрострикційних матеріалів*, що

виготовляються із сегнетоелектричної кераміки із розмитим фазовим переходом і великою діелектричною проникністю ($\epsilon > 10^4$). Залежність $\epsilon(E)$ виявляється в них уже за напруженості поля 10^5 В/м.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність $\epsilon(E)$ або $\chi(E)$ доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\epsilon(E) = \epsilon + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \epsilon_4 E^4 + \dots \quad (6.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких, зокрема, належить і електрострикційна кераміка, коефіцієнти при непарних степенях E стають нульовими, оскільки залежність $\epsilon(E)$ парна. Зважаючи на швидкозбіжність ряду (6.4), можна співвіднести параметр ϵ_2 з диференціальним параметром діелектричної нелінійності N_ϵ :

$$\epsilon(E) = \epsilon + \epsilon_2 E^2; \quad N_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E}; \quad \epsilon_2 = \frac{1}{2E} \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} = \frac{\epsilon N_\epsilon}{2E}.$$

Що стосується *нецентросиметричних діелектриків*, до яких належить більшість активних діелектриків, то потрібно враховувати як парні, так і непарні степені у рівнянні (6.4). Зважаючи на швидкозбіжність ряду (6.4), досить враховувати тільки коефіцієнт ϵ_1 , за допомогою якого можна виразити параметр нелінійності:

$$\epsilon(E) = \epsilon + \epsilon_1 E; \quad \epsilon_1 = \partial \epsilon(E) / \partial E = \epsilon N_\epsilon.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від кристалічного поля F (зв'язаного із полем E) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість α* .

На відміну від більшості діелектриків – електроізоляційних матеріалів, електричні властивості яких зазвичай ізотропні (однакові у всіх напрямках), активним діелектрикам зазвичай властива *анізотропія* електричних і пружних характеристик, тобто електричні й електромеханічні параметри п'єзоелектриків *різні у різних напрямках* кристала або текстури.

Варто зазначити, що напруженість електричного поля E , поляризованість P та електрична індукція D – векторні величини. Вектори D , E і P у звичайних *ізотропних* діелектриках – колінеарні. Зв'язок цих векторів в електричному конденсаторі з металевими обкладинками, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 6.1, *e*.

Спрямованість векторів D , E і P в *анізотропному* діелектрику різна. Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрями усіх трьох векторів збігаються. Навпаки, в анізотропному діелектрику електричне поле, збуджене зарядами на обкладинках конденсатора і спрямоване перпендикулярно до цих обкладинок (рис. 6.1, e), індукує поляризацію, спрямовану відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому *вектор P не є паралельним векторові E .*

Сумарний вектор електричної індукції D також відрізняється за напрямом від вектора E , унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок D і E , виявляється особливим параметром, що розрізняється у *різних напрямках*.

Тензор діелектричної проникності. На відміну від *скалярних* параметрів (таких, як густина ρ , температура T або питома теплоємність C_V) вектори задаються *трьома* параметрами – їх проекціями на координатні осі. Відповідно полярні вектори D , E і P можна подавати і без позначення вектора, але з нижнім індексом $m, n = 1, 2, 6$. Перетворюючи один вектор в інший, наприклад, описуючи електричну поляризацію

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n, \quad P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n \quad (6.5)$$

для анізотропних середовищ, потрібно використовувати компоненти тензорів ε_{mn} і χ_{mn} із *двома індексами*. Один з цих індексів походить від вектора «впливу» (у цьому випадку E_n), а другий – від вектора «відгуку» (наприклад, P_m), напрям якого не завжди відповідає напрямку впливу (див. рис. 6.1, e).

Отже, для аналізу електричних, механічних і електромеханічних властивостей кристалів треба використовувати тензори – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, векторна алгебра відрізняється від звичайної алгебри введенням понять *градієнта* (наприклад, $E = \text{grad } \varphi$, де φ – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла $\text{div } E = \rho$) та *ротора* (друге рівняння Максвелла $\text{rot } E = -\partial B/\partial t$). При цьому вектори – це *тензори першого рангу* (їх записують з одним нижнім індексом: E_n, D_m, P_m).

Скалярні величини за цією класифікацією – *тензори нульового рангу* (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за

законами звичайної алгебри (наприклад, $\Delta Q = C_V \Delta T$, тобто зміна кількості теплоти дорівнює добуткові теплоємності на зміну температури).

Діелектрична проникність ϵ_{mn} і сприйнятливість χ_{mn} так само, як і провідність σ_{mn} , магнітна проникність μ_{mn} та деякі інші параметри анізотропних кристалів і текстур являють собою *тензори другого рангу*. Індекси, що повторюються у формулі (6.5), означають підсумовування: наприклад, $D_m = \epsilon_0 \epsilon_{mn} E_n$ означає

$$D_m = \epsilon_0 \sum_{n=1}^3 \epsilon_{mn} E_n, \quad (m, n = 1, 2, 3).$$

Кожне з рівнянь (6.5), таким чином, являє собою скорочений запис трьох рівнянь:

$$D_1 = \epsilon_0 (\epsilon_{11} E_1 + \epsilon_{12} E_2 + \epsilon_{13} E_3);$$

$$D_2 = \epsilon_0 (\epsilon_{21} E_1 + \epsilon_{22} E_2 + \epsilon_{23} E_3);$$

$$D_3 = \epsilon_0 (\epsilon_{31} E_1 + \epsilon_{32} E_2 + \epsilon_{33} E_3).$$

Параметри ϵ_{mn} поєднують різні компоненти векторів D_m та E_n , наприклад, ϵ_{13} є матеріальною постійною, що зв'язує компоненту електричної індукції D_1 , індуковану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля E_3 . В ізотропному діелектрику, очевидно, $\epsilon_{13} = 0$ і $\epsilon_{12} = 0$, а відмінні від нуля тільки ϵ_{11} , ϵ_{22} і ϵ_{33} , які всі однакові і тому їх можна записати як скалярну величину: $\epsilon_{mn} = \epsilon$.

Компоненти тензора діелектричної проникності ϵ_{mn} доцільно подати у вигляді матриці

$$\epsilon_{mn} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (6.6)$$

Для ізотропного діелектрика (скла, янтарю, пластмаси, неполяризованої кераміки і т. ін.) матриця (6.6) має тільки головну діагональ $\epsilon_{mn} = \epsilon$. Однак після тривалого прикладання сильного електричного поля сегнетоелектрична кераміка *поляризується* – у ній полем орієнтуються домени так, що з'являється виділений напрям – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки – тобто текстури, у якій виокремлено тільки одну вісь z (уздовж напрямку $z = 3$), граничні властивості спостерігаються або вздовж цієї осі (ϵ_{33}), або перпендикулярно до неї ($\epsilon_{33} = \epsilon_{11}$). Тоді матриця ізотропного діелектрика $\epsilon_{i3, d}$ матиме вигляд

$$\varepsilon_{mn} \text{ із.д} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix},$$

а матриця поляризованої кераміки $\varepsilon_{\text{пол. кер}}$:

$$\varepsilon_{mn} \text{ пол. кер} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У випадку низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати 6 (максимальна кількість) різних компонентів.

Із матриці (6.6) формально випливає, що таких компонентів має бути 9, але тензор ε_{mn} – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності* σ_{mn}), тобто $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$ (або $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$). Матриця (6.6) симетрична відносно головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора ε_{mn} , крім діагональних компонентів, стають нульовими.

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці можна зобразити осями еліпсоїда. У цьому разі це *еліпсоїд діелектричної проникності*:

$$\frac{x^2}{\varepsilon_{11}} + \frac{y^2}{\varepsilon_{22}} + \frac{z^2}{\varepsilon_{33}} = 1.$$

В ізотропних діелектриках $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$ і *діелектричний еліпсоїд* перетворюється в *сферу*. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки (тобто текстури) $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, але вони відрізняються від ε_{33} , тому діелектричний еліпсоїд стає *еліпсоїдом обертання*. Для такого типу активних діелектриків існують два *головні значення* діелектричної проникності: ε_{11} і ε_{33} , що експериментально визначаються уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї.

Для прикладу вкажемо, що до кристалічних діелектриків належить п'єзоелектрик кварц, для якого $\varepsilon_{11} = 4,5$ і $\varepsilon_{33} = 4,7$, сегнетоелектрик титанат барію з параметрами $\varepsilon_{11} = 4000$ і $\varepsilon_{33} = 200$ (якщо $T = 300$ К) і дигідрофосфат калію (KDP), у якому за температури 300 К $\varepsilon_{11} = 42$ і $\varepsilon_{33} = 22$.

Кристали низької симетрії (триклинні, моноклінні й ромбічні) характеризуються діелектричним *еліпсоїдом загального виду* і *трьома* головними значеннями ε_{mn} (наприклад, для сегнетової солі $\varepsilon_{11} = 200$, $\varepsilon_{22} = 8,5$

і $\epsilon_{33} = 7,5$). Діелектрична проникність кубічних (високосиметричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl $\epsilon = 5,6$.

Для індукованої поляризації (що відбувається в діелектриках у зовнішньому електричному полі) тензор ϵ_{mn} використовують у тих випадках, коли дієвим (*інтенсивним*) параметром є електричне поле E_n , а індукція D_m являє собою відгук (екстенсивний параметр). Інакше вводиться тензор, зворотний тензорові діелектричної проникності: $\beta_{mn} = \epsilon_{mn}^{-1}$. Безрозмірну фізичну величину β_{mn} називають діелектричною «непроникністю».

У рівняннях п'єзоэффекту (їх розглянуто в сьомому розділі) недостатньо враховувати тільки тензорний характер ϵ_{mn} і β_{mn} . На величину діелектричної проникності впливають також «механічні» умови, у яких перебуває п'єзоелектричний кристал або текстура. Якщо під впливом електричного поля п'єзоелектрик може вільно деформуватися, то його діелектрична проникність буде більшою, ніж тоді, коли механічні деформації заборонені. Цей цікавий і важливий ефект зумовлено тим, що п'єзоелектрик є *електромеханічним перетворювачем*, тому підведена до нього електрична енергія спричиняє не тільки електричне зміщення електронів, іонів або диполів, але й *макроскопічну* пружну полярну деформацію *п'єзоелектрика як цілого*. У «механічно затиснутому» кристалі (тобто в ідеальному випадку – коли деформації всього кристала заборонені) електрична поляризація зводиться тільки до мікроскопічних зміщень електричних зарядів.

У зв'язку з цим розрізняють ϵ^X – діелектричну проникність *вільного кристала*, у якому механічні напруження відсутні ($X = 0$) і поряд з іншими механізмами поляризації виявляється п'єзоелектрична поляризація, та ϵ^x – діелектричну проникність *затиснутого кристала*, де п'єзоелектричної деформації немає ($x = 0$), а діють тільки *мікроскопічні* механізми поляризації. Для п'єзоелектриків завжди виконується нерівність $\epsilon^X > \epsilon^x$, оскільки ϵ^X містить додатковий механізм акумуляції енергії – пружне зміщення кристала як цілого. «П'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність може бути різним. Наприклад, для кварцу точні значення вимірювань такі: $\epsilon_{11}^X = 4,52$ і $\epsilon_{11}^x = 4,43$, $\epsilon_{33}^X = 4,70$ і $\epsilon_{33}^x = 4,64$; і в цьому кристалі $(\epsilon_{11}^X - \epsilon_{11}^x) = 0,09$, $(\epsilon_{33}^X - \epsilon_{33}^x) = 0,06$. У кристалі титанату барію за температури 300 К: $\epsilon_{11}^X = 4000$ і $\epsilon_{11}^x = 2000$, $\epsilon_{33}^X = 200$ і $\epsilon_{33}^x = 90$, тому «п'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність у такому кристалі

більший: $(\epsilon_{11}^X - \epsilon_{11}^x) = 2000$; $(\epsilon_{33}^X - \epsilon_{33}^x) = 110$. Цей внесок відрізняється великою анізотропією і становить близько половини від загального внеску в діелектричну проникність.

Механізми електричної поляризації. Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можуть бути зведені до декількох порівняно простих моделей виникнення й зміни в електричному полі електричного моменту. Оскільки квантово-механічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул доцільно застосувати значно простіші моделі поляризації на основі класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, зв'язані електричні заряди зміщуються відносно один одного, унаслідок чого діелектрик стає поляризованим. Зовнішнє електричне поле індукує у частинках діелектрика елементарні електричні моменти $p = qx$ (де q – значення електричних зарядів, що зміщуються, x – взаємне зміщення зарядів протилежного знака).

В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

- електрони, що зміщуються з рівноважних станів в атомах відносно позитивно заряджених ядер;
- іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній решітці;
- диполі – полярні молекули або радикали, що змінюють під дією поля свою орієнтацію.

У п'єзоелектричних текстурах (сегнетокераміці, п'єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені області або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою *різних механізмів*. Якщо ці частинки зв'язані в структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи можуть привести тільки до *дуже малих* (порівняно з атомними розмірами) відхилень цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте, оскільки у процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* п'єзоелектрика, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний

ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або *поляризацією зміщення*.

Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 6.2, *а* і *б*. У неполяризованому стані ($E = 0$) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 6.2, *а*, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно електричний момент $p = qx$, оскільки взаємного зміщення зарядів q^+ і q^- не сталося, тобто $x = 0$. Якщо прикласти електричне поле (рис. 6.2, *б*), то в кожному атомі, молекулі та іоні електронні орбіталі спотворюються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра, внаслідок чого виникає елементарна поляризованість $p = qx > 0$. У цьому полягає механізм *електронної пружної поляризації*.

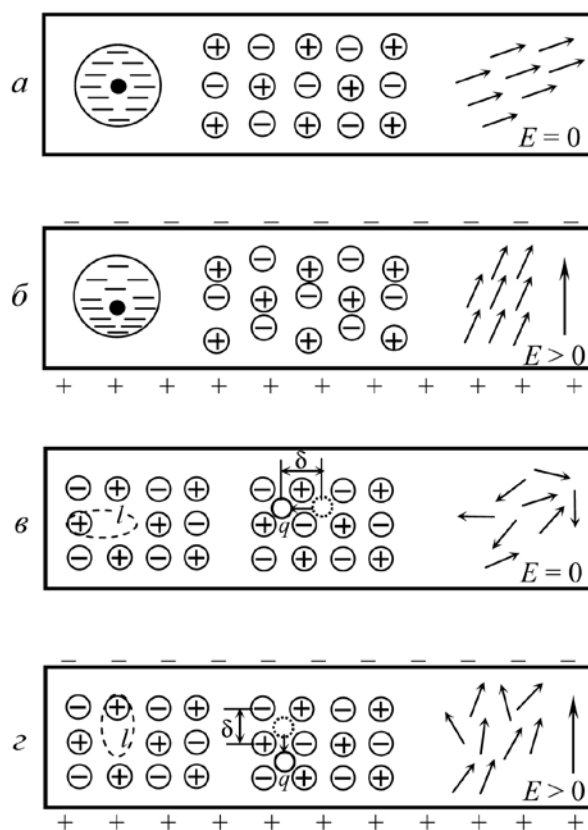


Рис. 6.2. Мікроскопічні механізми поляризації: *а, б* – три механізми пружної поляризації – фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля E та у разі його ввімкнення; *в, г* – три механізми теплової поляризації – фрагменти діелектрика без електричного поля E та у разі його ввімкнення

Якщо на іонний кристал не діє ззовні електричне поле (рис. 6.2, *а*, центр), катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної решітки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів

(поляризації). Але в зовнішньому електричному полі (рис. 6.2, б) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи полярну решітку з елементарними електричними моментами $q^+ - q^-$. Так виникає в кристалах **іонна пружна поляризація**, яка для активних діелектриків має велике значення.

На правому фрагменті (рис. 6.2, а і б) зображено третій механізм пружної поляризації – **пружний поворот диполів**. Він можливий лише у разі «внутрішньої полярності» (яка існує і без зовнішнього поля в багатьох активних діелектриках). Диполі в такій «полярній» кристалічній решітці зв'язані і зорієнтовані під дією внутрішньо-кристалічного поля F , яке вони самі й створюють (рис. 6.3, а). Зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного з диполів і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається його індукована поляризація (рис. 6.3, б). Таким є механізм **дипольної пружної поляризації**.

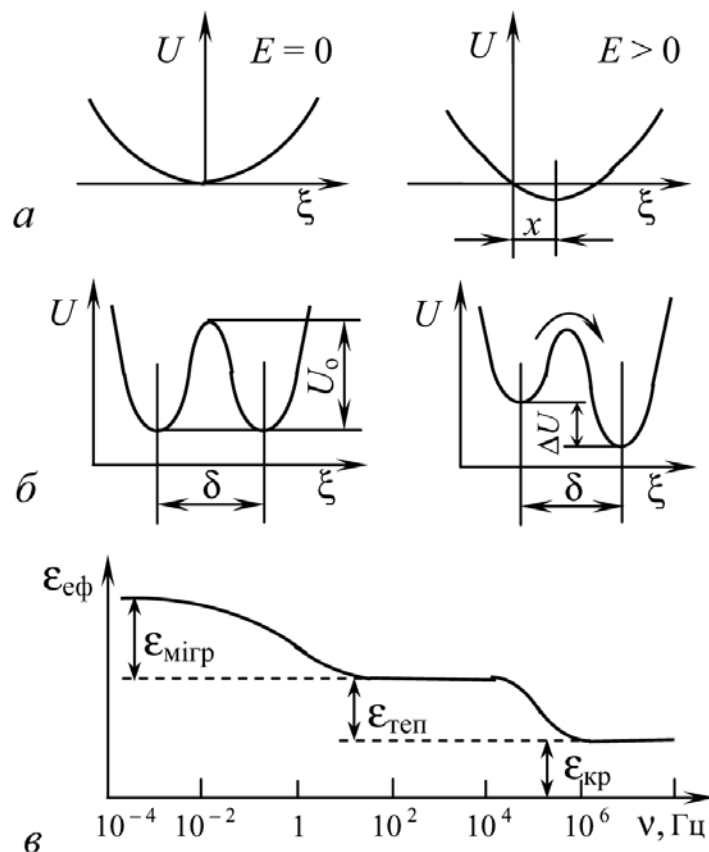


Рис. 6.3. До пояснення різних механізмів поляризації: а – змінювання енергії у разі пружного (деформаційного) механізму; б – змінювання енергії у разі теплового (релаксаційного) механізму; в – частотне змінювання діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризації

Якщо вимкнути прикладене ззовні поле, то всі розглянуті механізми сприятимуть поверненню системи у рівноважний **неполяризований** стан (рис. 6.2, а).

Електрони займають симетричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернуться у стабільне (рівноважне) положення у вузлах кристалічної решітки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Узгоджена дипольна поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні (але іноді, у *сегнетоелектрика*, ділянка, названа доменом, може залишатися повернутою).

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 6.3, *a*. Пружну енергію зв'язаної частинки (іона в кристалі, електрона в атомі, диполя в решітці) визначають за виразом $U = \frac{1}{2}cx^2$, де c – коефіцієнт пружного зв'язку; x – пружне зміщення з рівноважного положення. Без зовнішніх впливів $x = 0$ і частинка локалізується на дні параболічної потенціальної ями.

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додається енергія, нагромаджена ними в полі: $U = \frac{1}{2}cx^2 - qxE$, унаслідок чого мінімум енергії зміститься у положення $x > 0$ (рис. 6.3, *a*), у якому частинки вже мають елементарний електричний момент $p = qx$ і дають внесок у поляризацію. Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного положення, якщо $x = 0$, і пружна поляризація зникає.

Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (та макродиполі) можуть брати участь також у механізмах *теплової* і *міграційної* поляризації.

У разі слабого зв'язку деяких електронів, іонів і диполів на процеси поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у структурі діелектрика (рис. 6.2, *в*). На цьому рисунку виокремлено *домішкові* частинки, а не основні структурні елементи діелектрика, які *слабкозв'язані* в його кристалічній решітці, але все-таки *локалізовані* в околі структурних дефектів діелектрика.

Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщаючись на відстань атомних розмірів. Тому їх *теплові* стрибки в $10^4 \dots 10^6$ разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

Електронна теплова поляризація зумовлена слабкозв'язаними електронами, наприклад, електронами, що компенсують структурні дефекти. Це такі дефекти, як наприклад аніонні вакансії, – коли немає негативних іонів (рис. 6.2, в, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна решітка завжди електронейтральна – кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості позитивних. Електрон, що компенсує вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують вакансію. Однак орбіталь цього електрона у цьому разі сильно деформована – вона витягується в напрямі аніонної вакансії для компенсації відсутнього заряду (рис. 6.2, в), що спричиняє самовільне утворення в решітці кристала локального електричного моменту $p_0 = ql_0$, де l_0 приблизно відповідає параметрові решітки ($\sim 0,5$ нм). Величина цього моменту не визначається зовнішнім електричним полем, причому такий «власний» дипольний момент p_0 у тисячі і мільйони разів перевищує моменти, індуковані зовнішнім полем пружної поляризації ($p = qx$, де x – індуковане пружне зміщення – має значення приблизно 10^{-6} нм).

Навіть за відсутності зовнішнього поля, час від часу, під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи деякий потенціальний (енергетичний) бар'єр U_0 (рис. 6.3, б). При цьому напрям дипольного моменту p_0 змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить $10^{-24} \dots 10^{-26} \text{ м}^{-3}$ за концентрації основних (структурних) одиниць кристала (їх близько 10^{28} м^{-3}), макроскопічна поляризація в кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично. Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціальний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямі (рис. 6.3, б), що й приводить до надлишкової орієнтації диполів «електрон – катіон» відповідно до прикладеного поля (рис. 6.2, г). Таким є загалом механізм електронної теплової поляризації. *Тепловою* таку поляризацію називають тому, що стрибки між катіонами електрон здійснює під дією теплової енергії кристала. При цьому електричне поле, залишаючись енергетично слабким впливом $\Delta U < k_B T$ (рис. 6.2, б), зумовлює тільки деякий перерозподіл орієнтації власних локальних електричних моментів p_0 .

Механізм **іонної теплової поляризації** (рис. 6.2, в, г, середній фрагмент) багато у чому аналогічний електронному механізмові. Передбачається, що у кристалічній решітці наявні (впроваджені)

домішкові іони, наприклад позитивні, які мають малий іонний радіус. Вони розташовані у міжвузловинах решітки, а зарядова компенсація їх відбувається внаслідок підвищення заряду одного із сусідніх аніонів. В околі цього аніона іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (рис. 6.3, б). Стрибки ці утруднюються через зміну локалізації, унаслідок чого домішковому іонові доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент p_0 створюється між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки в околі локалізації, змінює напрям свого електричного моменту p_0 . Але за відсутності зовнішнього поля безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Однак прикладене електричне поле E (рис. 6.2, з) спричиняє асиметрію в напрямках перескоків, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому випадку – *теплова іонна*): $p(E)$. Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і тепла поляризація поступово зникає.

Енергетичний бар'єр U_0 , який має здолати домішковий катіон (рис. 6.3, б), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику: $U_0 \gg kT$. Однак імовірність теплових перескоків електронів або іонів (так само, як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) підвищується зі збільшенням температури. Відстань теплових стрибків δ обумовлена особливостями структури кристала та дефектів, але не залежна від значення зовнішнього поля E (на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається саме електричним полем: $x \sim E$). У разі теплової поляризації зовнішнє електричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з іншою стає глибшою на величину $\delta U < U_0$. Величина ця залежить від прикладеного поля: $\delta U = q\delta E$ – внесок електричної енергії на відстань теплового перескоку.

Дипольна тепла поляризація в кристалах і текстурах наближено характеризується моделлю, показаною на рис. 6.2, в, з (праворуч). Без зовнішнього поля вже існуючі («жорсткі») диполі розподіляються хаотично. Прикладене ззовні електричне поле призводить до переважної орієнтації у системі диполів, тобто до виникнення об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації можливість теплової

дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відповідно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовнішнього поля диполі орієнтуються рівномірно по всіх дозволених напрямках, а у разі прикладання поля – підвищується імовірність орієнтації диполів у сприятливому напрямі.

Теплові механізми поляризації, очевидно, повільніші порівняно з пружною поляризацією (табл. 6.1). Справді, система **пружно** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертається у свій рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час: $10^{-12} \dots 10^{-16}$ с. Навпаки, у випадку *теплової* поляризації відбувається *термо-електродифузія* «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри. Очевидно, що такий термічно активований процес перебігає порівняно повільно: за час $10^{-2} \dots 10^{-9}$ с. Важливо зазначити, що час теплової релаксації сильно залежить від температури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *середнє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелектричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких той або той механізм поляризації вже не встигає установлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 6.1.

Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів відбувається у разі **міграційної поляризації**, характерної для деяких активних діелектриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, кристалітів, шарів, пор, вкраплень) зумовлює *об'ємнозарядну* поляризацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, що містить неоднорідний діелектрик. Але міграційну поляризацію не можна вважати мікроскопічним механізмом поляризації, і тому діелектричну проникність, розраховану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, називають «*ефективною*» $\epsilon_{\text{еф}}$.

У п'єзо- і піроактивних текстурах (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – домени різної орієнтації й різного розміру, переполіаризація яких також описується $\epsilon_{\text{еф}}$. Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної $\epsilon_{\text{еф}} = \epsilon_{\text{мігр}}$ і теплової релаксаційної поляризації показано на рис. 6.4, в. За високої концентрації дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати

діелектричну проникність бездомішкового («ідеального») кристала $\epsilon_{кр}$. Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватись і розсмоктуватися, унаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто $\epsilon_{мігр}$ зазнає *дисперсії*. У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат ($\text{tg } \delta$).

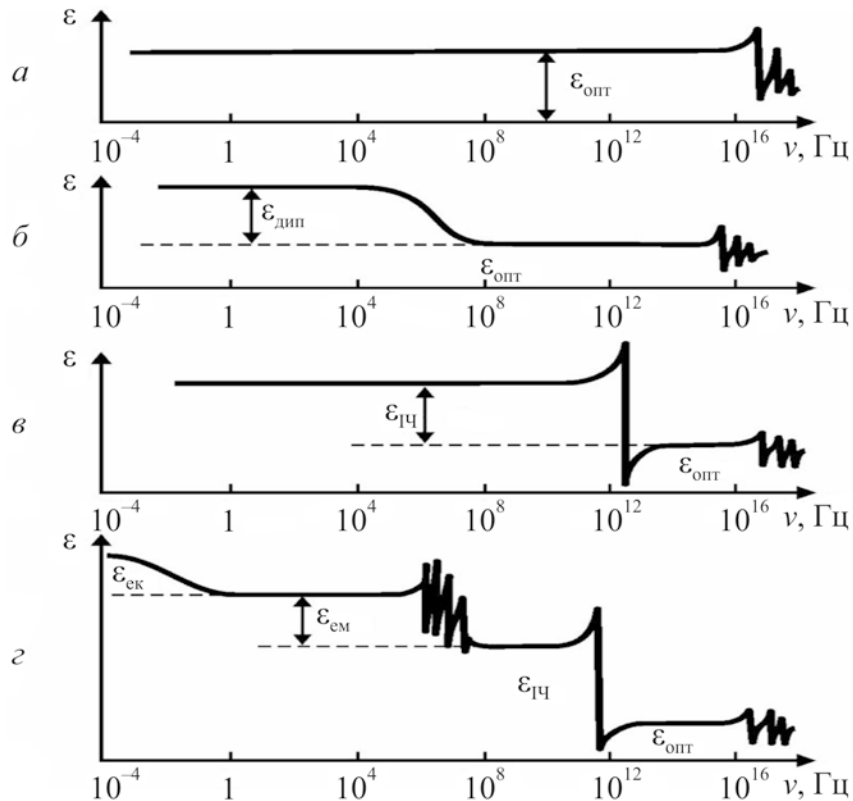


Рис. 6.4. Частотна залежність внесків від різних механізмів поляризації в діелектричну проникність кристалів: *а* – електронна пружна («оптична») поляризація; *б* – дипольна орієнтаційна теплова поляризація; *в* – іонна пружна («інфрачервона») поляризація; *г* – «електромеханічний» внесок та «електрокалоричний» внески у діелектричну проникність

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію $\epsilon_{тепл}$, роблять діелектричний внесок зазвичай до частот $10^5 \dots 10^9$ Гц – залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність) $\epsilon_{тепл}$ також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

Різна *інерційність* механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально *розділити їх діелектричні внески* за дослідженням властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод (*діелектрична спектроскопія*) придатний не тільки для виявлення внесків у діелектричну проникність $\epsilon_{еф}$ об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстурах і композитах, але й для дослідження

кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на значення ϵ . У цьому разі дисперсію ϵ визначають фундаментальними механізмами поляризації (рис. 6.4).

У *гомеополярних (атомних) кристалах* зі структурою алмазу (C, Ge, Si), а також у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається тільки *електронною пружною поляризацією*. Цей механізм поляризації майже безінерційний, й тому у всьому частотному інтервалі, використовуваному в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність ϵ відбувається тільки у діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань (рис. 6.4, а). Характер цієї дисперсії – *резонансний*: з підвищенням частоти величина ϵ спочатку підвищується, а потім різко спадає. Оскільки електронна поляризація визначає *оптичні властивості* діелектриків, то її позначають через $\epsilon_{\text{опт}}$.

У *молекулярних кристалах*, структура яких має дипольні мотиви, крім електронної поляризації, на нижчій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів (рис. 6.4, б). У цьому випадку розглядаються диполі не домішкові, а основні, структурні. Однак, як і у випадку, показаному на рис. 6.4, в, у діапазоні дисперсії ϵ внесок орієнтаційної поляризації диполів $\epsilon_{\text{дип}}$ *плавно знижується*. Такий характер дисперсії ϵ називають *релаксаційним*.

В *іонних кристалах* до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія спостерігається на *інфрачервоних* частотах (близько 10^{13} Гц, рис. 6.4, в). Тому внесок від іонної поляризації позначають через $\epsilon_{\text{іч}}$. Дисперсія цього діелектричного внеску на відміну від релаксаційної дисперсії $\epsilon_{\text{дип}}$ є резонансною: у міру наближення до власної частоти іонних коливань $\epsilon(\nu)$ спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко спадає, іноді до від'ємних значень $\epsilon(\nu)$. (Природу резонансної дисперсії розглянуто в підрозділі 6.4.)

У *полярних кристалах* (зокрема, п'єзоелектричних), крім діелектричних внесків $\epsilon_{\text{опт}}$ і $\epsilon_{\text{іч}}$, діють ще два механізми поляризації: *електромеханічний* $\epsilon_{\text{ем}}$ і *електрокалоричний* $\epsilon_{\text{ек}}$. Електромеханічний внесок у діелектричну проникність характеризується *резонансною дисперсією* $\epsilon_{\text{ем}}$, а електрокалоричний – *релаксаційною*. Зазначені механізми поляризації

властиві тільки п'єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь *весь кристал* (або текстура) як *ціле*, тому частота дисперсії ϵ_{em} залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його *контактів з навколишнім середовищем*.

Теоретичні частотні залежності $\epsilon(\nu)$ зображено на рис. 6.4, але на рис. 6.5 для ілюстрації наводяться *експериментальні дані* за частотним дослідженням важливих п'єзоелектричних кристалів – титанату барію ($BaTiO_3$) та дигідрофосфату калію (KDP). В однодоменому кристалі титанату барію п'єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в ІЧ області (близько 10^{12} Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. У кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п'єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином виключається в діапазоні НВЧ (10^{11} Гц).

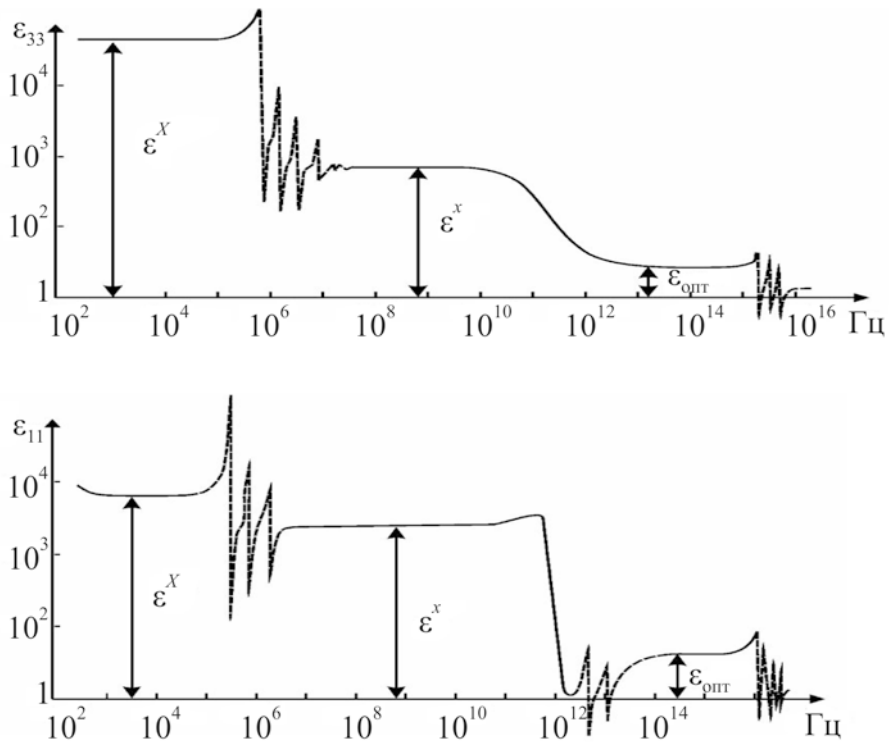


Рис. 6.5. Приклади застосування діелектричної спектроскопії для аналізу різних діелектричних внесків у кристалах

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електромеханічний внесок ϵ_{em} приблизно дорівнює внескові всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах $\epsilon^x \sim 4000$, а після резонансного «вилучення» п'єзоелектричного внеску $\epsilon^x = 2000$. У кристалах KDP за температури 125 К п'єзоелектричний внесок у ϵ^x майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

Особливості поляризації іонних кристалів. Іонні кристали являють собою дуже великий і важливий клас діелектриків. Основними механізмами поляризації таких кристалів є електрично-індуковані пружні зміщення іонів – пов’язаних у кристалічній решітці заряджених частинок.

Динамічна поведінка пружних зміщень електронів, іонів або диполів описується моделлю гармонічного осцилятора (рис. 6.6, а). У цій моделі частинка масою m і зарядом q пружно зв’язана з нерухомою основою. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань $+x$ або $-x$, зумовленого пружністю «пружини», виникає повертаюча сила, пропорційна зміщенню й спрямована в протилежний бік: $f = -cx$. Параметр c – це коефіцієнт пружності зв’язку, наприклад, зв’язку електрона в атомі, катіона з аніоном або диполя в решітці. За пружного зміщення сила f зрівноважує силу інерції $m(d^2x/dt^2)$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx. \quad (6.7)$$

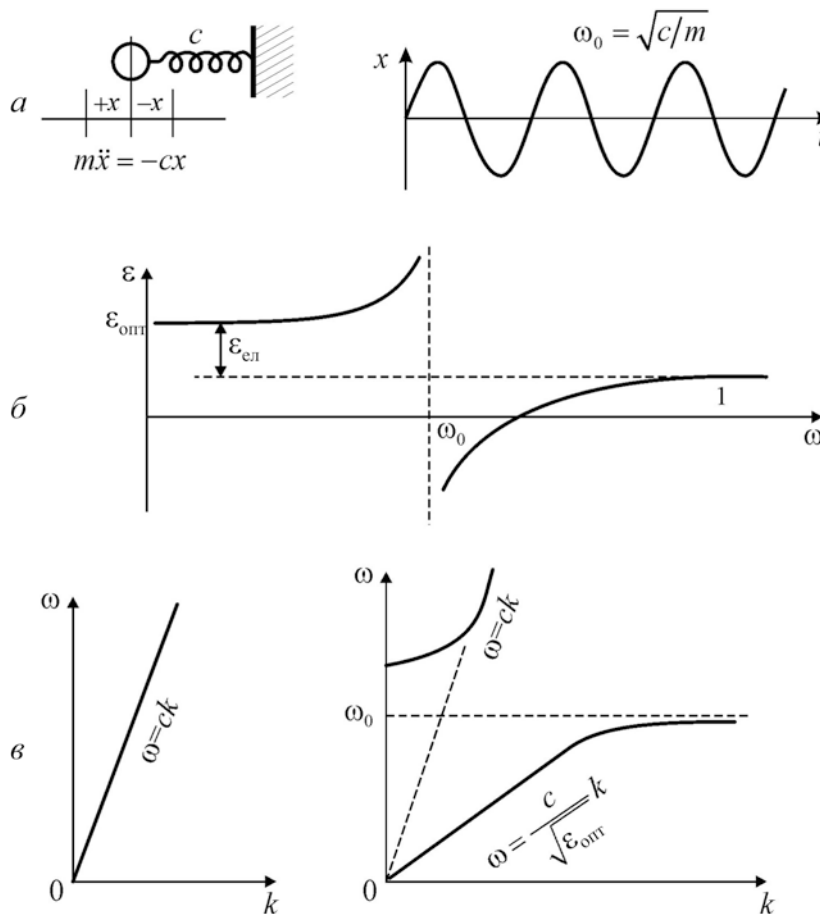


Рис. 6.6. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі: а – найпростіший осцилятор; б – резонансна дисперсія ϵ системи осциляторів; в – дисперсія електромагнітних хвиль у вакуумі й діелектрику

Енергія відповідного осцилятора дорівнює: $U = \int cx dx = \frac{cx^2}{2}$. Цей вираз описує параболічну потенціальну яму (рис. 6.6, а). Розв'язком рівняння (6.7) є пружні коливання осцилятора: $x = x_0 \cos \omega_0 t$ (або $x = x_0 \sin \omega_0 t$). Загальний розв'язок доцільно подати у вигляді $x = x_0 \exp(i\omega_0 t)$, де x_0 – амплітуда і $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$ – власна частота коливань осцилятора.

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати вимушені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$, розв'язавши

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + cx = q_0 \exp(i\omega t), \quad (6.8)$$

де у правій частині рівняння – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною N осциляторів. У такому середовищі поле F відрізняється від прикладеного поля E : $F = E + P/(3\varepsilon_0)$, де P – поляризованість.

Не розглядаючи перехідні процеси, можна знайти частковий розв'язок рівняння (6.8) для вимушених коливань N осциляторів в одиничному об'ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння $P(t) = P_0 \exp(i\omega t)$:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{cx}{m} = \frac{q}{m} \left(E_0 + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right) \exp(i\omega t),$$

де $P = Nqx$;

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \left(\frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m} \right) P = \frac{Nq^2}{m} E_0 \exp(i\omega t);$$

$$P(t) = \frac{\frac{Nq^2}{m} E_0 \exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

$$\text{де } \omega_0^2 = \frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m}.$$

Оскільки $\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$, можна знайти залежну від частоти діелектричну проникність, яка характеризує пружну поляризацію:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \Delta\varepsilon \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^{-1}; \quad \Delta\varepsilon = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_0^2}. \quad (6.9)$$

Формула (6.9) пояснює частотний хід діелектричної проникності за *резонансної дисперсії* (див. рис. 6.4 і 6.5). За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок $\Delta\varepsilon$ (рис. 6.6, б), який у міру наближення до резонансної частоти ω_0 різко зростає. Вище цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії (6.9) стає від'ємним, а якщо $\omega \gg \omega_0$, досягає нуля. Експериментальні залежності $\varepsilon(\omega)$ в діапазоні резонансної дисперсії більш згладжені, ніж розраховані за формулою (6.9), у якій не враховано затухання осцилятора, яке завжди виявляється в експерименті.

Припустімо, що осцилятор (6.7) описує *електронну пружну поляризацію*, яка зумовлює діелектричну проникність на оптичній частоті та за більш низьких частот (див. рис. 6.5, а). Із формули (6.9) випливає, що $\varepsilon_{\text{опт}} = 1 + \varepsilon_{\text{ел.}}$. Відповідно до $\varepsilon_{\text{опт}}$ швидкість світла в кристалі

сповільнюється; $v_{\text{св}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$, де c – швидкість світла у вакуумі. Порівняємо

наведені на рис. 6.6, в залежності частот фотонів від модуля хвильового вектора $|k| = 2\pi/\lambda$ у вакуумі та кристалі. У вакуумі дисперсії світла немає: $\omega = ck$. У діелектрику на частотах $\omega < \omega_0$ справедливе співвідношення $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_{\text{опт}}}$, а в околі $\omega \sim \omega_0$ відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки $\varepsilon_{\text{опт}}$ збільшується з частотою, а потім (уже в області ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівські хвилі й гамма-промені) електромагнітні хвилі вже поширюються в кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла (рис. 6.6, б), оскільки ніякі механізми поляризації на настільки високих частотах уже не встигають установлюватися.

Якщо припустити, що осцилятор (6.7) характеризує *пружну іонну поляризацію* (більш низькочастотну), то у рівнянні (6.9) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{ІЧ}}$, оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у високочастотному *інфрачервоному діапазоні* частот, причому, як показано на рис. 6.4, в, величина $\varepsilon(\omega)$ містить внесок ще від більш високочастотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{Nq^2 / (\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2)}{1 - (\omega / \omega_{TO})^2}. \quad (6.10)$$

Частота осцилятора ω_{TO} відповідає власній частоті іонної кристалічної решітки.

Іонний (інфрачервоний) механізм пружної поляризації і визначає передусім діелектричну проникність іонних кристалів. Тому цей механізм варто розглянути докладніше, з'ясувавши фізичне розуміння резонансної частоти осцилятора ω_{TO} . Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ($\omega < \omega_{TO}$) статична діелектрична проникність

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{іч}}.$$

Вище частоти ω_{TO} іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності у діапазоні $10^{12} \dots 10^{14}$ Гц), і тому залишається тільки оптична (електронна) поляризація.

Пружна поляризація в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описується динамічною моделлю кристалічної решітки. Нижче розглянуто просту модель «одновимірного» кристала – лінійний ланцюжок атомів, який перебуває в рівновазі під дією сил притягання і відштовхування. Потенціальний рельєф кожного з атомів характеризується параболічною потенціальною ямою, а коливання атомів – моделлю гармонічного осцилятора.

Припустімо спочатку, що маси атомів або молекул в одновимірному ланцюжку (див. рис. 3.2, *а*) однакові і не заряджені (гомеополярний або молекулярний кристал). Будемо вважати для простоти, що пружні зміщення можливі тільки *вздовж* ланцюжка, і враховувати взаємодії тільки між *найближчими сусідніми атомами*.

На відміну від раніше розглянутого осцилятора з «нерухомою опорою» (рис. 6.6, *а*), у цій моделі (рис. 3.2, *а*) зміщення кожного з атомів буде зміщувати сусідні атоми, і по всьому одновимірному ланцюжку буде поширюватися хвиля пружних зміщень (рис. 3.2, *б*).

Цей просторово-періодичний процес можна описати рівнянням

$$x = x_0 \exp [i(\omega t - kx)],$$

де $\omega = 2\pi/T$ – колова частота коливань, яка характеризує *періодичність хвилі в часі*; $k = 2\pi/\lambda$ – модуль хвильового вектора, що характеризує *просторову періодичність хвилі*.

Фазову швидкість хвильового процесу $x = x_0 \cos(\omega t - kx)$ визначають за співвідношенням $v_\phi = \lambda/T = \omega/k$, а групову швидкість, що характеризує поширення енергії хвилі, – $v_{gr} = d\omega/dk$. Із цією швидкістю поширюється енергія або сигнали.

Відмітною ознакою пружних хвиль у дискретному ланцюжку пружно зв'язаних атомів є те, що $x = Na$, де N – номер атома в ланцюжку; a – параметр кристалічної решітки. Отже, у цьому ланцюжку атомів не можуть поширюватися хвилі, якщо їх довжина менша від $2a$. Для розглянутої моделі дисперсійне співвідношення, що виражає зв'язок частоти ω і хвильового числа k (інакше – зв'язок енергії пружних коливань $\hbar\omega$ із квазіімпульсом $\hbar k$), таке:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin \frac{ka}{2}.$$

Залежність $\omega(k)$ в інтервалі хвильових векторів $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ показано на рис. 3.2, в. Додатному значенню k відповідають хвилі, що поширюються в додатному напрямі осі x (рис. 3.2, б), а від'ємному – у від'ємному напрямі. Обмеження в просторі хвильового вектора інтервалом $(-\pi/a \dots +\pi/a)$ зумовлено дискретністю коливальної системи (у ній не може бути хвиль довжиною $\lambda < 2a$). Цей інтервал значень хвильового вектора є зоною Бріллюена.

Для фізики й техніки кристалічних діелектриків важливо відзначити, що пружні зміщення атомів визначають особливості поширення в кристалах звукових хвиль: v_{gr} дорівнює швидкості звуку (або ультразвуку). Тому коливальні моди (типи коливань), що характеризуються вищезазначеним законом дисперсії, називаються **акустичними**: їх позначають як LA – поздовжня акустична хвиля та TA – поперечна акустична хвиля.

Електрично-активними є не акустичні, а *оптичні фонони* (див. розділ 3.3). У простому атомному кристалі – з елементарною коміркою, що складається тільки з одного атома, оптичних фононів немає, а є лише акустичні (поздовжні й поперечні) фонони. Однак у кристалах зі складнішою елементарною коміркою (починаючи з двох атомів або іонів) уже можливі пружні зміщення частинок *усередині самої елементарної комірки*. Унаслідок дуже великих пружних сил частота таких «зустрічних» зміщень розміщена в оптичному діапазоні (точніше – в ІЧ частині

оптичного діапазону). Узгоджені із сусідніми елементарними комірками, ці «внутрішні» коливання й являють собою оптичні фонони (див. розділ 3.3, рис. 3.5).

Модель одновимірного *іонного кристала* – ланцюжок з переміжних катіонів і аніонів – було показано на рис. 3.5, *a*, на якому виокремлено елементарну комірку з параметром ґратки *a*. У цій моделі, як і в моделі, розглянутій на рис. 3.2, можливі акустичні коливання *LA* і *TA*. В акустичних коливаннях елементарна комірка *катіон – аніон* бере участь як ціле, тобто сусідні катіон й аніон зміщуються майже «у фазі», узгоджено, що не приводить до зміни електричних полів. Закон дисперсії акустичних фононів в іонному кристалі подібний до закону дисперсії *LA*- і *TA*-мод у гомеополярному кристалі (рис. 3.2, *e*).

Як було показано на рис. 3.5, крім акустичних, у двохіонному кристалі є й такі коливання, за яких *фаза зміщення сусідніх іонів* розрізняється майже на $\pi/2$, тобто вони зміщуються *назустріч* один одному (розділ 3, рис. 3.5, *b* і *e*). Взаємні зміщення катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. За таких пружних коливань, названих *оптичними*, пружна сила визначається зміщенням найближчих сусідніх іонів і мало залежить від довжини хвилі. Тому частота йонних коливань за самих різних довжин хвиль лежить в оптичному (ІЧ) діапазоні.

Відповідні *гілки оптичних* фононних мод *LO* і *TO* було показано в зоні Бріллюена (розділ 3, рис. 3.5, *z*). Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж у випадку акустичних фононів. Коли $k \rightarrow 0$ (тобто довжина хвилі $\lambda \rightarrow \infty$), частоти гілок *LO* і *TO* не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прагнуть до кінцевих значень ω_{LO} і ω_{TO} . Діелектрична проникність у діапазоні ІЧ дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від’ємних значень, що впливає і з моделі осцилятора, формула (6.10):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{\varepsilon_{\text{ІЧ}}}{1 - (\omega / \omega_{TO})^2}. \quad (6.11)$$

Резонансною частотою ІЧ осцилятора є частота поперечних оптичних фононів ω_{TO} ; поздовжній частоті відповідає рівність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$. Для опису дисперсії діелектричної проникності іонних кристалів в ІЧ діапазоні та для розуміння фізичних властивостей кристалічних діелектриків важливо з’ясувати причину, з якої частота

поздовжніх довгохвильових оптичних фононів вища за частоту поперечних фононів.

На відміну від акустичних коливань оптичні коливання іонних кристалів «електрично-активні», тобто вони можуть бути збуджені прикладеним до кристала *електричним полем*. Відповідно самі оптичні коливання в кристалі супроводжуються флуктуаціями електричних полів. Отже, у рівнянні власних коливань осцилятора, крім сили інерції $m(d^2x/dt^2)$ і пружної зростаючої сили cx , для оптичних коливань потрібно *враховувати електричну силу взаємодії qF* , де q – заряд; F – діюче на заряд поле Лоренца:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx + qF. \quad (6.12)$$

Діюче на заряджені частинки мікроскопічне поле F у *поляризованому середовищі* відрізняється від середнього макроскопічного поля E :

$$F = E + P/(3\epsilon_0).$$

Для *поперечних* оптичних коливань, вектор пружних зміщень яких перпендикулярний до напрямку поширення хвилі $x \perp k$, середнє макроскопічне поле $E = 0$, оскільки сусідні «гребені» хвилі поляризації мають різну полярність (рис. 6.7, а).

Отже, для електричного поля *поперечних* хвиль у рівняння (6.12) підставимо $F = P/(3\epsilon_0)$. Поляризованість P можна виразити через кількість індукованих диполів в одиниці об'єму N і момент кожного диполя $p = qx$, тобто $P = Nqx$. У результаті рівняння осцилятора (6.12) набуде вигляду

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \left(c - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0} \right) x = 0,$$

звідки власна частота осцилятора, яка відповідає частоті поперечних фононів

$$\omega_{TO}^2 = \frac{1}{m} \left(c - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0} \right). \quad (6.13)$$

Таким чином, поле Лоренца F зумовлює зниження пружного зв'язку $\omega_{TO}^2 = \frac{c}{m}$ для поперечних оптичних фононів, тобто сприяє «пом'якшенню»

коливань – зниженню частоти осцилятора $\omega_{TO} < \omega_0$. Цей випадок асоціюється з поляризацією «короткозамкненого» кристала, коли електрична індукція $D = \epsilon_0 E + P = P$, оскільки $E = 0$.

У випадку **поздовжніх** коливань діюче поле Лоренца стає істотно іншим (рис. 6.7, б), оскільки електричне поле E спрямовується назустріч поляризованості P і дорівнює їй із точністю до коефіцієнта «розмірності» ϵ_0 : $\epsilon_0 E = -P$. Цьому випадкові в макроскопічній теорії відповідає «розімкнутий» кристал з індукцією $D = 0$. Оскільки $D = \epsilon_0 E + P$, то $P = -\epsilon_0 E$.

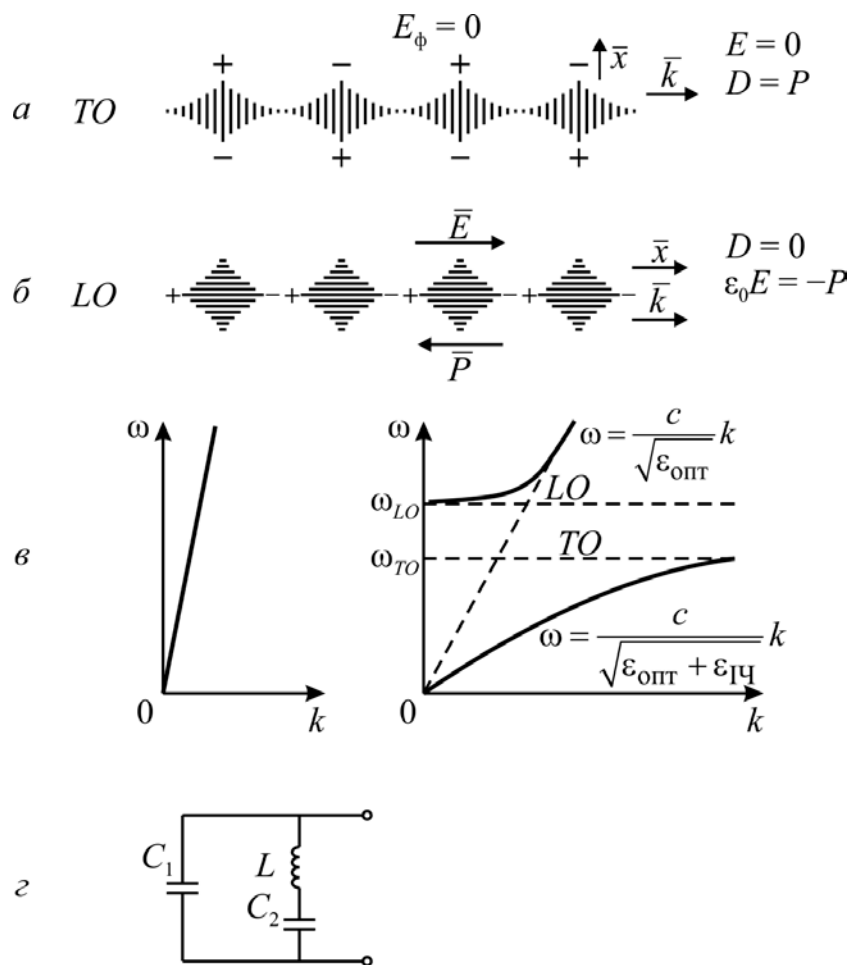


Рис. 6.7. Моделювання оптичних коливань іонного діелектрика

З урахуванням поля Лоренца в рівнянні (6.12) для поздовжніх хвиль маємо:

$$F = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = -\frac{P}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0} = -\frac{2P}{3\epsilon_0}.$$

Відповідне рівняння осцилятора з урахуванням того, що $P = Nqx$, таке:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \left(c + \frac{2P}{3\epsilon_0} \right) x = 0.$$

Власна частота осцилятора, що відповідає поздовжнім коливанням,

$$\omega_{LO}^2 = \frac{1}{m} \left(c + \frac{2Nq^2}{3\epsilon_0} \right). \quad (6.14)$$

Отже, частота осцилятора, що характеризує поздовжні оптичні коливання в поляризованому середовищі, *вища* за частоту $\omega_0^2 = \frac{c}{m}$ ізольованого осцилятора.

Отримані співвідношення (6.13) і (6.14) пояснюють розміщення фононних гілок LO і TO на рис. 6.7, в і двох характерних частот ω_{TO} і ω_{LO} на дисперсійній залежності $\epsilon(\omega)$. Можна показати, що *діелектричний внесок* іонної пружної (ІЧ) поляризації визначається різницею величин ω_{TO} і ω_{LO} . Підставивши у праву частину рівняння (6.11) $\omega = \omega_{LO}$, а у ліву – $\epsilon(\omega) = \epsilon(\omega_{LO}) = 0$, отримаємо співвідношення

$$\frac{\epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{ІЧ}}}{\epsilon_{\text{опт}}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (6.15)$$

Видно, що чим більша розбіжність ω_{LO} і ω_{TO} , *тим вищий діелектричний внесок* іонної пружної (ІЧ) поляризації. Велика діелектрична проникність багатьох кристалів і текстур (активних діелектриків) пояснюється саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань ω_{LO} і ω_{TO} у цих іонних речовинах. У табл. 6.1 наведені експериментальні значення $\epsilon_{\text{опт}}$ та $\epsilon_{\text{ІЧ}} = \epsilon_{\text{НВЧ}}$ (виміряної у діапазоні надвисоких частот).

Співвідношення (6.15) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність ϵ за ІЧ поляризації. Вилучивши параметр $\epsilon_{\text{ІЧ}}$, одержимо

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{опт}} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}.$$

Діелектрична проникність іонних кристалів на НВЧ
порівняно з оптичним діелектричним внеском

Лужно-галоїдні кристали	$\epsilon_{\text{НВЧ}}$	$\epsilon_{\text{опт}}$	Іонні кристали	$\epsilon_{\text{НВЧ}}$	$\epsilon_{\text{опт}}$
LiF	9,3	1,92	SrF ₂	7,7	2,08
NaCl	5,6	2,25	ZnS	8,3	5,07
NaBr	6,0	2,62	CaF ₂	8,4	1,99
KCl	4,7	2,13	MgO	9,8	2,95
KBr	4,8	2,33	CuCl	10	3,57
RbCl	5,0	2,19	CaO	11,8	3,28
RbBr	5,0	2,33	SrO	13,3	3,31
CsCl	7,20	2,60	TlBr	30	5,41
CsBr	6,51	2,78	TlCl	32	5,10
AgCl	12,3	4,01			
AgBr	13,1	4,62			

Для різнобічного розуміння частотної резонансної дисперсії ϵ , що для іонних кристалів відбувається в ІЧ діапазоні частот, а в п'єзоелектриках – і в діапазоні радіочастот, доцільно розглянути модель резонансу в резонансному контурі з двома електричними конденсаторами C_1 і C_2 та індуктивністю L . При цьому C_1 відповідає швидкому (без інерції) механізмові поляризації, наприклад оптичному, а C_2 – більш повільному механізмові поляризації, що виявляє інерційність (наприклад, ІЧ механізм). Якщо розглядуваний контур (рис. 6.7, з) замкнути накоротко, то конденсатор C_1 буде вимкнено з послідовного електричного резонансу $L - C_2$, частота якого

$$\Omega_E^2 = \frac{1}{LC_2}, (E = 0). \quad (6.16)$$

Цей випадок відповідає *поперечним хвилям* (рис. 6.7, а). Для розімкнутого резонансного контуру (що відповідає $D = 0$ на рис. 6.7, б, поздовжні хвилі) частота резонансу вища, оскільки її визначають послідовним з'єднанням двох електричних конденсаторів:

$$\Omega_D^2 = \frac{C_1 + C_2}{LC_1 C_2}, (D = 0). \quad (6.17)$$

З отриманих виразів (6.16) та (6.17) для двох частот Ω_E і Ω_D впливає співвідношення, аналогічне (6.14):

$$\frac{C_1 + C_2}{C_1} = \frac{\Omega_D^2}{\Omega_E^2}.$$

Отже, модель резонансного контуру дещо подібна до механізму запізнювання резонансної поляризації і забезпечує правильний зв'язок між квадратами частот та діелектричними вкладками.

Електромагнітні хвилі з частотою $\omega < \omega_{TO}$ поширюються у кристалі зі швидкістю, у $\sqrt{\epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{ГЧ}}}$ меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла: $c = k/\omega$. Порівняння залежностей $\omega(k)$ для іонного кристала і для вакууму показано на рис. 6.7, в. У кристалі низькочастотні електромагнітні хвилі *уповільнені*, причому поблизу частоти $\omega = \omega_{TO}$ їх уповільнення підсилюється, оскільки значення ϵ на початку дисперсійної залежності $\epsilon(\omega)$ збільшується з ростом частоти.

Між частотами ω_{LO} і ω_{TO} діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу) і в цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала відновлюється на частотах $\omega > \omega_{LO}$, але швидкість світла в кристалі більша, оскільки в такому високочастотному діапазоні вона зумовлена вже тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Діелектричні параметри напівпровідників. У мікрохвильовій інтегральній електроніці напівпровідник часто виконує роль діелектрика – підкладки, в якій поширюються електромагнітні хвилі. Природа діелектричної проникності ϵ у кристалах германію Ge, кремнію Ge й алмазу C – чисто електронна. Тому зміна ϵ зі зміною частоти в цих атомних кристалах можлива тільки на *оптичних частотах* (вищих за частоту 10^{15} Гц), а на більш низьких частотах ϵ *від частоти не залежить*.

У частково іонних кристалах – напівпровідниках групи $A^{III}B^V$, типовим представником яких є арсенід галію GaAs, крім електронної поляризації спостерігається і невеликий внесок у величину ϵ від іонної поляризації. Цей механізм відповідає інфрачервоним частотам – близько частоти 10^{13} Гц, і тому нижче від частоти 10^{12} Гц не приводить до дисперсії ϵ . Таким чином, навіть у субміліметровому діапазоні (до частоти 10^{12} Гц) якої-небудь частотної зміни ϵ у напівпровідниках $A^{III}B^V$, як і в кристалах групи алмазу, очікувати не доводиться. Водночас електрична добротність як високо-резистивного кремнію, так і високо-резистивного арсеніду галію на сантиметрових і міліметрових хвилях достатньо висока для їх застосування як хвилеводів і резонансних НВЧ елементів.

Вимірювання, проведені на мікрохвилях до частоти, близької до 600 ГГц, дійсно демонструють незмінність діелектричної проникності з частотою як для кремнію, так і для арсеніду галію (рис. 6.8).

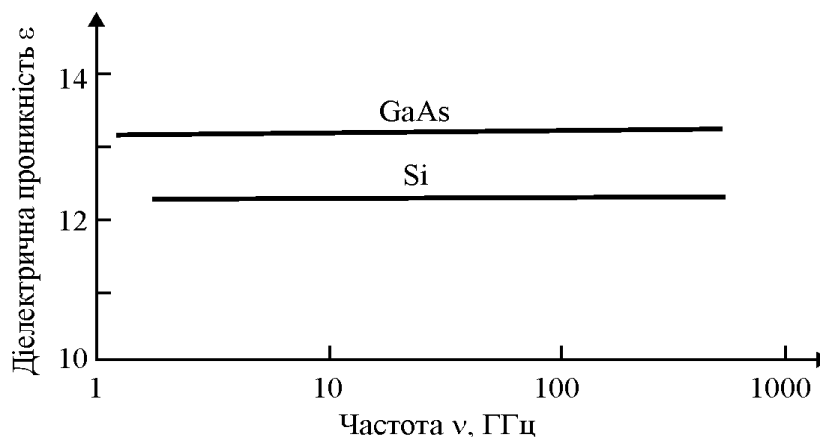


Рис. 6.8. НВЧ дослідження діелектричної проникності кремнію і арсеніду галію

Така ж незалежність від частоти характерна для германію ($\epsilon = 16$), фосфіду галію ($\epsilon = 8,5$), антимоніду індію ($\epsilon = 17,5$), селеніду цинку ($\epsilon = 8,1$), сульфід цинку ($\epsilon = 8,3$), телуру ($\epsilon = 23$), кристалічного селену ($\epsilon = 10,4$), аморфного селену ($\epsilon = 6$). Ці напівпровідники вимірювалися на частоті близько 10 ГГц за температури близько 300 К.

Однак діелектрична проникність напівпровідників на НВЧ змінюється зі зміною температури. Температурні вимірювання на міліметрових хвилях показали, що відповідно до теорії діелектрична проникність напівпровідників збільшується з підвищенням температури. Значення ϵ тим більші, чим вужча заборонена зона.

Оскільки з підвищенням температури ширина забороненої зони напівпровідників зменшується (див. розділ 8), то й ϵ напівпровідників зростає з підвищенням температури (рис. 6.9).

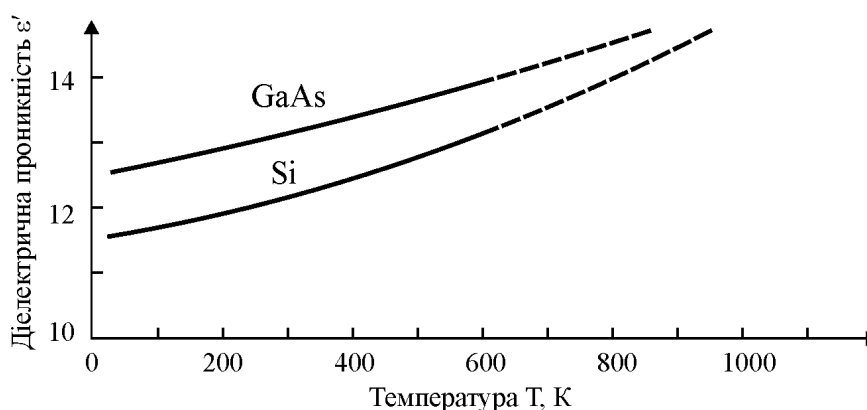


Рис. 6.9. Температурна залежність ϵ кремнію і арсеніду галію на частоті 300 ГГц

Діелектричні плівки, інтегровані в мікроелектронні прилади.

Подальший прогрес у галузі мікромініатюризації мікроелектронних приладів у значній мірі залежить від значення ϵ підзатворних діелектриків високочастотних транзисторів, а також від ϵ мікроконденсаторів у пристроях динамічної пам'яті комп'ютерів (*DRAM*). Натепер ці пристрої працюють уже у діапазоні НВЧ. Заміна тонких плівок діоксиду кремнію ($\epsilon \sim 3,7$) та нітриду кремнію ($\epsilon \sim 6$) діелектриками з проникністю $\epsilon \sim 20 \dots 400$ у багато разів зменшує габарити мікроелектронних пристроїв. Важлива, однак, сумісність фізико-хімічних властивостей таких діелектриків з сучасною мікроелектронною технологією.

Для використання у НВЧ діапазоні діелектрики повинні мати малі втрати енергії і тому в них може бути виключно електронна (оптична) та іонна (інфрачервона) поляризації. Однак у порівнянні з відповідним об'ємним діелектриком у тонких плівках (30...100 нм) діелектрична проникність зменшується, і параметри, отримані на об'ємних матеріалах, не відповідають параметрам тонких плівок. Виміряні на НВЧ параметри перспективних для використання тонких неорганічних плівок наведені у табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Надвисокочастотні параметри тонких плівок, виготовлених з оксидів підвищеної діелектричної проникності для «підзатворних» шарів польових транзисторів

Прості оксиди	ϵ	Складні оксиди	ϵ
Al_2O_3	9...11,5	$HfO_2 \dots SiO_2$	10...13
BaO	31...37	$La_2O_3 \dots SiO_2$	16...20
CeO_2	18...26	$Y_2O_3 \dots SiO_2$	10...11
HfO ₂	20...22	$ZrO_2 \dots SiO_2$	10...13
La_2O_3	25...30	$HfO_2 \dots ZrO_2$	20...25
Ta_2O_5	25...45	$HfO_2 \dots Al_2O_3$	14...17
TiO_2	80...95	$LaAlO_3$	Близько 25
Y_2O_3	11...14	$SrZrO_3$	Близько 25
ZrO_2	22...25	$SrTiO_3$	Менше від 250
		$(Ba,Sr)TiO_3$	Понад 400

6.3. Діелектричні втрати і діелектрична спектроскопія

Діелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних, механічних і теплових полях. Тому важливо знати, як виявляють себе різні механізми поглинання електромагнітної енергії у динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної* і *теплової* поляризації розрізняються (їх докладно було розглянуто у розділі 6.2). Однак у частотних залежностях діелектричної проникності (див. рис. 6.3, в, 6.4, 6.5) не було показано частотного ходу *діелектричного поглинання енергії* – діелектричних втрат. Механізми діелектричних втрат різні, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності $\varepsilon(\omega)$ *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності $\varepsilon'(\omega)$, а в другому випадку – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням $\varepsilon'(\omega)$ у діапазоні дисперсії. В обох випадках в діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії у теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також залежність їх від частоти і температури свідчать про ті або інші особливості механізму поляризації. Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються у разі введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках залежно від концентрації домішок або структурних дефектів величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час як зміна значення ε може бути порівняно невеликою. Отже, діелектричні втрати є *найбільш чутливим індикатором* зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних втрат і їх залежності від дефектів структури діелектрика та різних чинників (температури, напруженості й частоти електричного поля й ін.) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

Тангенс кута діелектричних втрат. Величина діелектричних втрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат* $\operatorname{tg} \delta$. Особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних втрат від частоти є комплексна діелектрична проникність:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad \operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (6.18)$$

де $\varepsilon' = \varepsilon$; ε'' – коефіцієнт втрат.

В електротехніці для визначення втрат електричної енергії зазвичай користуються векторною коловою діаграмою, за якою втрати визначають за

допомогою кута φ – кута між векторами напруги і струму (рис. 6.10, *ліворуч*). Але для вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна, оскільки кут φ дуже мало відрізняється від $\pi/2$. Тому діелектричні втрати характеризують кутом δ , що доповнює кут φ до $\pi/2$. Тангенс кута втрат чисельно дорівнює відношенню струму провідності j_a до струму зміщення j_r .

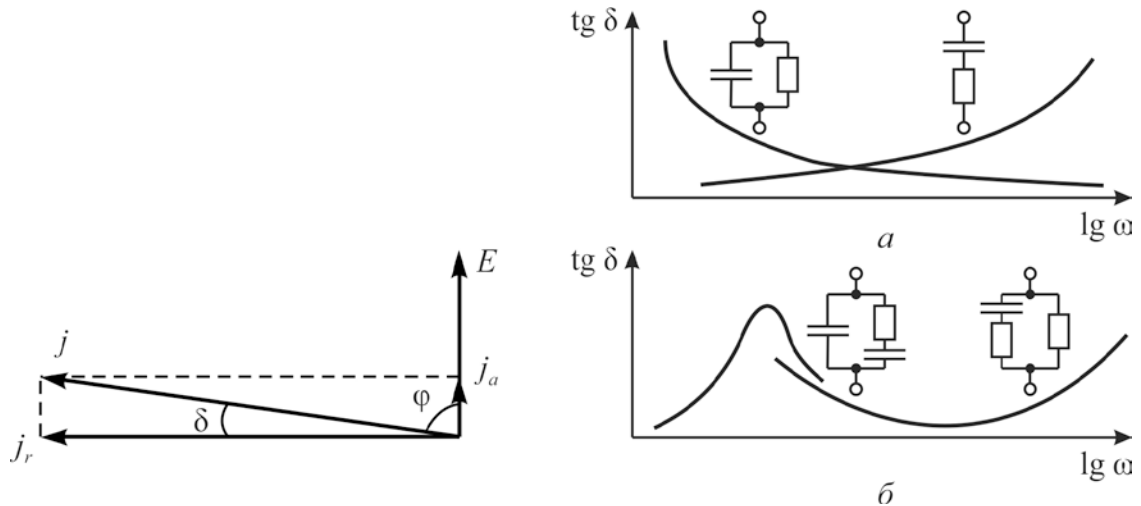


Рис. 6.10. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат (*ліворуч*) та частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика з втратами

Так само, як і величина ϵ , $\text{tg } \delta$ – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів така ж важлива характеристика діелектриків, як і відповідні залежності діелектричної проникності. Зазначимо, що введення $\text{tg } \delta$ як характеристики втрат має фізичний зміст лише в разі змінного синусоїдного електричного поля.

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 6.10, *праворуч*. Властивості такого діелектрика, $\text{tg } \delta$ якого зменшується із підвищенням частоти, описує *паралельна* схема заміщення. Цей випадок, як правило, характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, *зростанню* $\text{tg } \delta$ пропорційно частоті відповідає *послідовна* схема заміщення діелектрика з втратами, яка описує поляризаційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 6.10, *а*, де використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик.

Таким чином, ту або ту схему заміщення для опису властивостей діелектрика вибирають за його частотними характеристиками. Частотна залежність $\text{tg } \delta$ багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 6.10, *а*. Ускладнюючи схему заміщення – комбінуючи різні з'єднання конденсатора та резистора (рис. 6.10, *б*), – можна одержати майже повний збіг характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності $\text{tg } \delta(\omega)$.

Класифікація мікроскопічних механізмів втрат. Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різною (рис. 6.11). Найпростіший механізм утрат – *розсіювання носіїв заряду*, що беруть участь в електропровідності. Цей механізм тією чи тією мірою властивий всім діелектрикам: газам, рідинам та кристалам. Розсіювання носіїв заряду під час співударянь з атомами і молекулами (у неупорядкованих середовищах) і їх розсіювання на коливаннях ґратки і дефектах (у кристалах) – найважливіший важливим механізм перетворення електричної енергії в теплову енергію у провідниках і напівпровідниках.

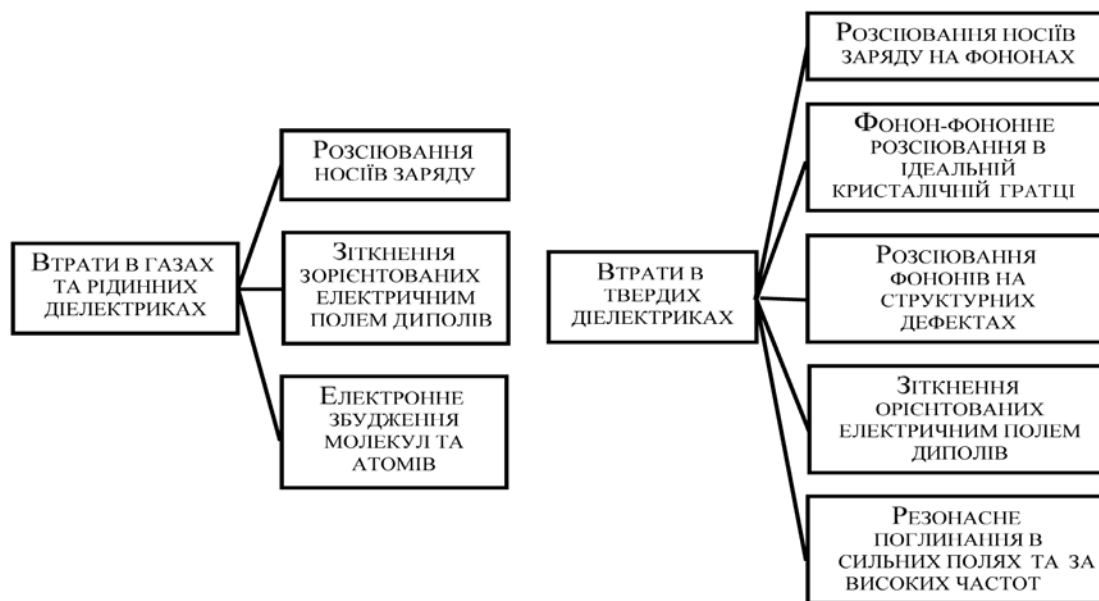


Рис. 6.11. Класифікація механізмів діелектричних втрат

Специфічний механізм втрат у діелектриках – *поляризаційні втрати*, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестационарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно-необоротний. За деяких частот, щоправда, поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулеві.

Механізми діелектричних втрат у змінному електричному полі можна конкретизувати лише для вивчення динамічних властивостей електричного відгуку (поляризації й електропровідності). При цьому треба враховувати кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

Діелектричні втрати на електропровідність. Під час спрямованого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфі або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу здобувають від електричного поля енергію. Придбана енергія втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носій заряду збільшує інтенсивність хаотичного руху частинок речовини, а отже й підвищує температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат ϵ'' , тангенса кута втрат $\text{tg } \delta$ і потужність розсіювання енергії p в одиниці об'єму діелектрика.

Усі наведені параметри залежать тільки від густини *активного* струму, що проходить через діелектрик. Із відповідних формул, поданих далі у табл. 6.3, випливає, що електропровідність позначається на величині $\text{tg } \delta$ та коефіцієнті втрат ϵ'' здебільшого за низьких частот: ці обидва параметри спадають залежно від частоти як $1/\omega$.

Питома потужність втрат у цьому разі від частоти не залежить, оскільки вона зводиться до питомої потужності втрат за постійної напруги ($p = aE^2$). Отже, зниження ϵ'' і $\text{tg } \delta$ із підвищенням частоти не означає зменшення тепловиділення у діелектрику, оскільки параметр p є прямо пропорційним частоті ω . Частотні характеристики розглянутих параметрів показано на рис. 6.12, а. Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) тільки швидкими процесами поляризації, $\epsilon = \epsilon(\infty)$, і не залежить від частоти. Як $\text{tg } \delta$, так і ϵ'' зі зростанням частоти зменшуються, однак величина питомої потужності втрат p при цьому постійна.

Температурні залежності цих параметрів у разі переважання електропровідності показано на рис. 6.12, б. Усі вони експоненціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється й провідність. Видно, що електропровідність робить вагомий внесок у $\text{tg } \delta$ і ϵ'' за високих температур та низьких частот. За низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності у діелектричні втрати можна знехтувати.

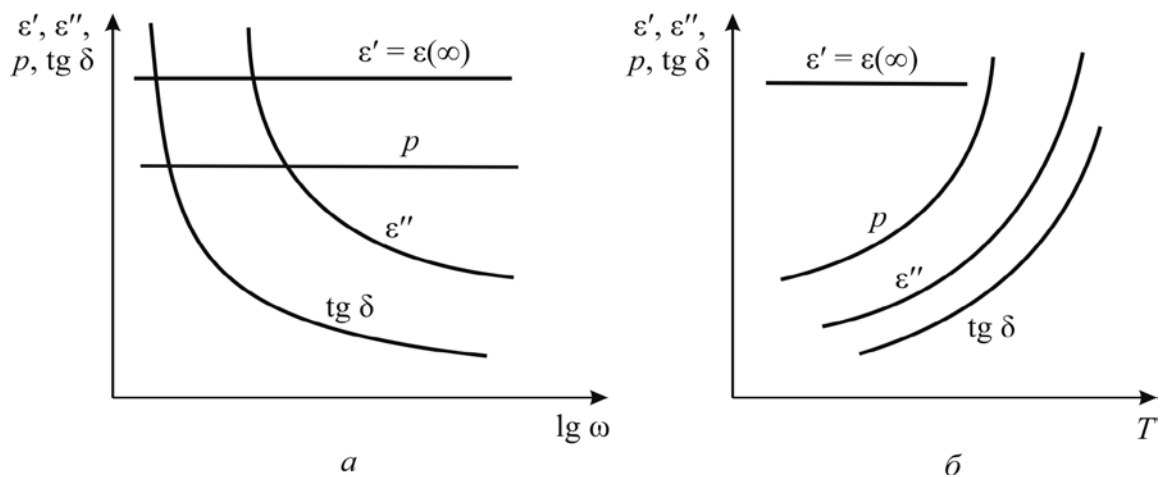


Рис. 6.12. Частотна (а) й температурна (б) залежності основних параметрів діелектрика, у яких переважають втрати провідності

Діелектричні втрати у разі теплової поляризації. Теплова поляризація по суті зводиться до електродифузії, за якої заряди (або диполі) нагромаджуються у локалізованих станах (переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється відносно повільно (див. третій розділ). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 К) становить зазвичай $10^{-3} \dots 10^{-10}$ с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (50 Гц...100 ГГц).

Тому тепла поляризація якраз і призводить до небажаних діелектричних втрат у більшості випадків технічного використання діелектриків. Пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати у діапазоні частот 50 Гц...100 ГГц. Проте міграційна (об’ємнозарядна) поляризація являє собою більш повільний механізм, що призводить до нестабільності $\varepsilon(\omega, T)$ і втрат за інфранизьких частот ($10^{-3} \dots 10^2$ Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (6.19)$$

де $\varepsilon(0)$ і $\varepsilon(\infty)$ – значення діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частоти порівняно із частотою дисперсії $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$, де τ – час релаксації. Основні параметри, що характеризують релаксаційні втрати, показано на рис. 6.13. За ними можна проаналізувати частотну залежність параметрів ε' , ε'' і $\text{tg } \delta$. За низької частоти ($\omega \rightarrow 0$) діелектрична

проникність $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$. Якщо частота $\omega = 1/\tau$, діелектричний внесок $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ зменшується рівно вдвічі (рис. 6.13, а). За відсутністю електропровідності $\varepsilon'' = 0$ як за низьких частот (коли $\omega \rightarrow 0$), так і за високих (коли $\omega \rightarrow \infty$). Легко показати, що $\varepsilon''(\omega)$ має максимум на частоті $\omega = 1/\tau$, тобто за такої частоти, коли внесок $\varepsilon_{\text{рел}}$ знижується вдвічі (рис. 6.13, в).

Частотна залежність $\text{tg } \delta$ також характеризується максимумом:

$$\text{tg } \delta_{\text{макс}} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}}; \quad \omega_{\text{tg } \delta_{\text{макс}}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}. \quad (6.20)$$

Цей максимум спостерігається за трохи більшої частоти, ніж максимум ε'' (рис. 6.13, з).

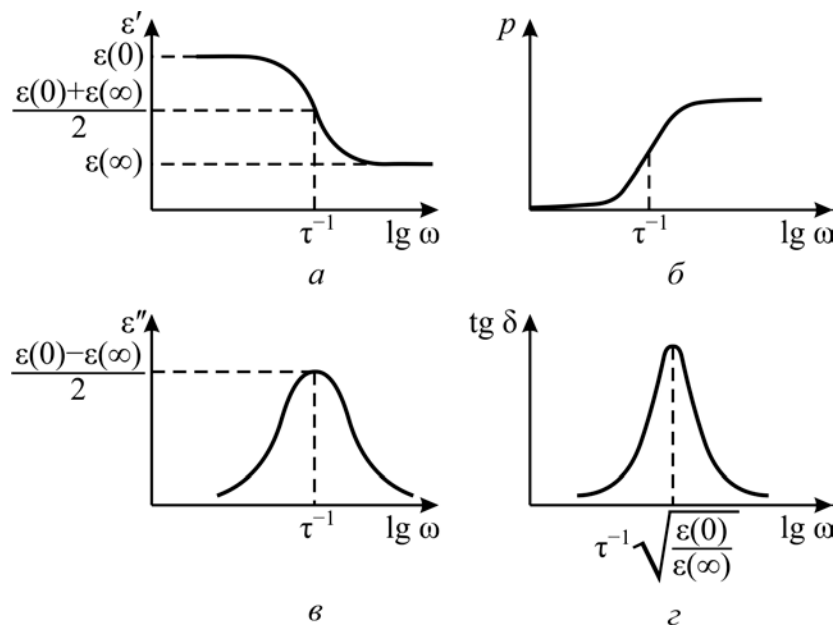


Рис. 6.13. Частотні залежності діелектричної проникності (а), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) та тангенса кута втрат (з), у яких переважають теплові механізми поляризації

Із формули для питомої потужності діелектричних втрат p за релаксаційної поляризації випливає, що в разі низьких частот, коли релаксаційна поляризація встигає установитися в часі, діелектричні втрати майже не виявляються. Якщо частота дисперсії $\omega = 1/\tau$, то $p = 0,5gE^2$, де параметр $g = \alpha_{\tau}\varepsilon_0$ – реактивна провідність. За високих частот, коли $\omega\tau \gg 1$, втрати досягають максимального значення, що дорівнює gE^2 , і далі від частоти не залежать (рис. 6.13, б). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, для розроблення високо- та низькочастотних

діелектриків унесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочастотну релаксацію, у край небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину ε , істотно збільшують утрати.

Температурні залежності ε і $\operatorname{tg} \delta$ у разі релаксаційної поляризації також характеризуються максимумами. За експериментальними даними про температурні залежності $\operatorname{tg} \delta(T)$ і $\varepsilon(T)$ визначають висоту потенціального бар'єра U , який частинки (іони, диполі або електрони) долають у релаксаційному процесі електродифузії.

Для розрахунку U досить визначити температури T_1 і T_2 за двох значень частот (ω_1 і ω_2), що зумовлюють максимальні втрати:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right). \quad (6.21)$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

Діелектричні втрати у разі пружної поляризації. Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко зв'язані диполі, виникає пружна сила, пропорційна зміщенню частинок з рівноважного стану. Ці частинки можуть спричиняти коливання навколо нового рівноважного стану. Тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонічного осцилятора, у якому діелектричні втрати враховують уведенням коефіцієнта затухання (табл. 6.3).

Дисперсія ε за пружної поляризації характеризується формулою Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega / \omega_0)^2 + i\Gamma(\omega / \omega_0)}. \quad (6.22)$$

Тут $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ – власна частота осцилятора, де c – пружна постійна; m – маса коливного заряду q ; $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0c$ – діелектричний внесок n осциляторів; $\Gamma = \lambda/\omega_0$ – відносне затухання, де λ – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Таблиця 6.3.

Основні формули, що описують різні механізми втрат

Механізм	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon(\infty) = \varepsilon$	$\varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\varepsilon''(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0 \omega)$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\text{tg} \delta(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0 \varepsilon \omega)$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}$ (при $\omega \ll \omega_0$)
$p(\omega)$	$E^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon \text{tg} \delta = \sigma E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$
$\varepsilon''_{\text{макс}}(\omega)$	–	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2}$ (при $\omega = 1/\tau$)	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\Gamma(1 - \Gamma^2/6)}$ (при $\Gamma < 1$)

Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії ε показано в табл. 6.3, а частотні залежності ε' і ε'' загасаючого осцилятора – на рис. 6.14. Значення коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$ завжди позитивне, тоді, як значення ε' може бути як позитивним, так і негативним. За низької частоти (якщо $\omega \ll \omega_0$) як ε' , так і ε'' зростають із підвищенням частоти і у разі $\omega \approx \omega_0$ мають максимум.

Із підвищенням частоти надалі залежності ε' і ε'' розрізняються. Після досягнення свого максимального значення ε' різко зменшується і коли частота $\omega = \omega_2$, стає мінімальною (рис. 6.14, а). Потім $\varepsilon'(\omega)$ знову зростає з підвищенням частоти, і за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) досягає насичення: $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon(\infty)$. Для пружної іонної поляризації кристалів $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{\text{опт}}$, тобто являє собою оптичний внесок електронної поляризації.

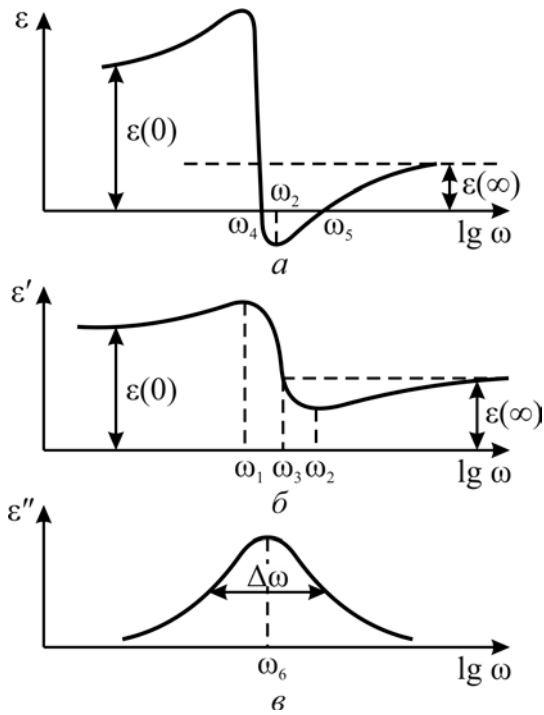


Рис. 6.14. Частотні залежності ϵ' за різних затухань ($a, б$) та коефіцієнта втрат ϵ'' ($в$) для діелектрика з резонансною поляризацією за різних параметрів еквівалентного осцилятора

Для частот, що визначають максимум і мінімум $\epsilon'(\omega)$, можна отримати формулу $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$. Коли загасання мале ($\Gamma \ll 1$), стає справедливим наближення $\omega_{1,2} = \omega_0 (\sqrt{1 \pm \Gamma/2})$. Максимальні і мінімальні значення діелектричної проникності за частот ω_1 і ω_2 відповідно дорівнюють:

$$\epsilon_{\max} = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma}, \quad \epsilon_{\min} = \epsilon(\infty) - \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}.$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора ω_0 . На рис. 6.14, б цю частоту позначено: $\omega_3 = \omega_0$. Може виявитися, що у деякому діапазоні частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ величина $\epsilon'(\omega) < 0$; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й мале загасання коливань.

На частотній залежності ϵ'' , як видно на рис. 6.14, в, спостерігається максимум за частоти ω_6 в околі резонансної дисперсії. Якщо загасання досить мале, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$. Півширину спектральної лінії визначають за різницею частот на рівні $\epsilon''/2$. У разі невеликого загасання $\epsilon_{\max} \approx [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] / \Gamma$, і півширину визначають відносним загасанням $\Delta\omega/\omega = \Gamma$. Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнту втрат $\epsilon''(\omega)$. Частота ω_6 , за якої справджується цей

максимум, і півширина кривої $\varepsilon''(\omega)$ дозволяють визначити основні параметри ω_0 і Γ осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки, якщо $\Gamma \ll 1$.

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації не зручна характеристика, оскільки зі зміною знака $\varepsilon'(\omega)$ він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції $\text{tg}\delta$ стає нескінченним. Тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії ε описують коефіцієнтом втрат $\varepsilon''(\omega)$. Однак для дослідження діелектричних втрат *окремо* від резонансної дисперсії (якщо $\omega \ll \omega_0$) параметр $\text{tg}\delta$ може виявитись зручним для застосування.

У величину $\text{tg}\delta$ роблять внесок різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляється під час дослідження й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розмішені поблизу іони (позитивні й негативні). Ці іони зміщуються в протилежних напрямках, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові в кристалі іони, межі зерен-кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі («статичні») деформації решітки зумовлюють *двофононну* взаємодію – розсіювання оптичних фононів на статичних полях деформацій. Це – основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами. Однак це далеко не єдиний механізм високочастотних втрат: діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах через різні фонон-фононні взаємодії. Ці взаємодії зумовлені ангармонізмом коливань кристалічної решітки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії і температури можуть переважати *трифононні* або *чотирифононні* процеси.

Трифоновні взаємодії виникають у разі «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичні. Звичайно, поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

Діелектрична спектроскопія. Під *дисперсією* діелектричної проникності розуміють її залежність від частоти електричного поля:

$\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Цей термін запозичений з оптики, де дисперсією називають частотну залежність коефіцієнта заломлення $n = n(\omega)$. У фізиці твердого тіла дисперсією зазвичай називають залежність енергії квазічастинки $E = \hbar\omega$ від квазіімпульсу $p = \hbar k$. В оптичній та інфрачервоній областях спектра залежність $E(p)$ зводиться до опису дисперсії хвиль рівняннями вигляду $\omega(k)$, що виражають залежність фазової швидкості хвилі від частоти, що відповідає залежності $\varepsilon(\omega)$, тобто частотної залежності діелектричної проникності.

Важливою властивістю діелектричної дисперсії слід вважати виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, що пов'язують частотну залежність дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$:

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2 - \Omega^2} \Omega d\Omega; \\ \varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty) \omega}{\Omega^2 - \omega^2} \omega d\Omega.\end{aligned}\tag{6.23}$$

Ці співвідношення дозволяють за відомою частотною залежністю поглинання $\varepsilon''(\Omega)$ обчислити частотну залежність діелектричної проникності $\varepsilon'(\omega)$. Навпаки, за частотною залежністю $\varepsilon'(\Omega)$ аналітично (або числовими методами за допомогою ЕОМ) можна визначити частотну залежність коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Співвідношення Крамерса–Кроніга мають універсальний характер для опису явища дисперсії ε і дозволяють не тільки контролювати експериментальні результати, але й отримати необхідні прогнози про діелектричні втрати. Наприклад, із першого рівняння (6.23) можна обчислити статичну діелектричну проникність з даних про частотну залежність поглинання:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2 - \Omega^2} \Omega d\Omega.$$

Інші комплексні параметри, що описують поширення електромагнітних хвиль у діелектрику і є традиційними для того або іншого частотного діапазону, однозначно визначаються через комплексну величину ε^* . У широкому діапазоні частот і по різних кристалографічних

напрямах зазвичай спостерігаються кілька областей дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

Дослідження діелектричних спектрів є одним з важливих фізичних методів вивчення властивостей діелектриків. Частотна залежність ε дає змогу не тільки скласти якісне уявлення про фізичну природу і механізми діелектричної поляризації та втрат у тій або іншій речовині. Крім того, з діелектричних спектрів можна отримати кількісні дані про *характеристичні частоти* (Ω_k) і *діелектричні внески* $\Delta\varepsilon_k = [\varepsilon(0) - \varepsilon[\infty]]_k$ цих механізмів поляризації.

Дослідження діелектричних спектрів у температурному інтервалі, тобто $\varepsilon^*(\omega, T)$ дозволяє визначити температурну залежність характеристичних частот та інших параметрів різних механізмів поляризації. У ряді випадків значний інтерес становить також дослідження впливу напруженості електричного поля на властивості діелектрика в області дисперсії ε , таким чином досліджується складний комплекс залежностей $\varepsilon^*(\omega, T, E)$.

Щоб провести детальне дослідження діелектричного спектра, слід виконати діелектричні вимірювання в досить широкому діапазоні частот. Цей спектр охоплює не тільки низькочастотний діапазон ($10^{-3} \dots 10^8$ Гц), але також і надвисокочастотний ($3 \cdot 10^8 \dots 10^{11}$ Гц), субміліметровий ($10^{11} \dots 10^{12}$ Гц) та інфрачервоний ($10^{12} \dots 10^{14}$ Гц) діапазони. Для таких досліджень використовуються різні експериментальні методи й установки.

Дисперсія ε характеризується різними параметрами, які визначаються з експериментальних даних:

Дисперсійною частотою називається така частота, за якої спостерігається максимум поглинання $\varepsilon''(\omega)$.

Ширину спектра визначають за різницею частот, на яких цей максимум знижується вдвічі.

Глибиною дисперсії ε можна назвати відносний внесок у величину $\varepsilon(0)$ того механізму поляризації, що «виключається» у процесі дисперсії, тобто параметр $[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] / \varepsilon(0)$, де $\varepsilon(\infty)$ – високочастотна діелектрична проникність (після дисперсії).

Математичні закономірності, що описують зміни $\varepsilon^*(\omega)$, установлюють виходячи з простих модельних уявлень про фізичні процеси, що відбуваються в діелектриках у змінному синусоїдальному полі. Розрізняють *релаксаційну дисперсію*, за якої $d\varepsilon'/d\omega < 0$ і ε'' має

пологий максимум, і *резонансну дисперсію*, коли $\partial\varepsilon'/\partial\omega$ змінює знак і ε'' має гострий максимум.

Найпростішими рівняннями, які описують ці два види дисперсії, є відповідно рівняння Дебая і Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}; \quad (6.24)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega/\omega_{TO})^2 + i\Gamma\omega/\omega_{TO}}, \quad (6.25)$$

де τ – час релаксації, що залежить від температури: $\tau = (2\nu)^{-1} \exp(U/k_B T)$.

Параметр U – потенціальний бар'єр, який долається зарядженими частинками під час теплових стрибків, k_B – стала Больцмана; ν – частота коливань частинок; ω_{TO} – поперечна оптична частота коливань кристалічної ґратки; $\Gamma = \gamma/\omega_{TO}$ – відносне затухання осцилятора, а параметр $[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]$ характеризує діелектричні внески релаксатора або осцилятора.

За великого затухання осцилятора ($\Gamma \gg 1$) рівняння для осцилятора Лоренца переходить у рівняння релаксатора Дебая, в якому $\tau = \Gamma/\omega_{TO}$, тобто осцилятор стає «перегальмованим». У досить сильних електричних полях повинні проявлятися нелінійні властивості будь-якого поляризаційного механізму. Нелінійність виникає у тих випадках, коли сильне електричне поле саме по собі спричиняє перекидання іонів через потенціальний бар'єр U . У слабких полях це перекидання здійснюється за рахунок теплових флуктуацій, а електричне поле лише змінює ймовірність перекидань.

Якщо у діелектрику в досліджуваному діапазоні частот немає ні релаксаційної, ні резонансної дисперсії, то $\varepsilon'(\omega)$ залишається сталою величиною, а $\varepsilon''(\omega)$ визначається питомою провідністю σ і знижується зі зростанням частоти:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \quad (6.26)$$

де ε_0 – електрична стала у системі СІ.

Останнє рівняння не є дисперсійним, хоча воно й описує залежність $\varepsilon^*(\omega)$. Якщо величина провідності σ не залежить від частоти, то

електропровідність не може робити внесок у дійсну частину діелектричної проникності ϵ' .

Таким чином, з простих моделей поляризації і електроперенос заряду можна очікувати три основні частотні залежності $\epsilon^*(\omega)$, які описуються формулами (6.24), (6.25) та (6.26). Однак експериментальними дослідженнями діелектриків іноді не можна чітко встановити визначені закономірності. Це найчастіше відбувається через неминучі похибки вимірювань ϵ' та ϵ'' . Крім того, часто діелектрична проникність і втрати мало змінюються з частотою в більш широкому діапазоні частот, ніж очікується з формул (6.24) та (6.25). Це може означати, що поляризація в реальних діелектриках приводить до більш пологого, «розмитого» дисперсійного спектра $\epsilon^*(\omega)$, ніж можна було б очікувати з розглянутих моделей поляризації. Для опису розмитих діелектричних спектрів обидві теоретичні моделі Дебая і Лоренца, які описують відповідно релаксаційний і резонансний спектри $\epsilon(\omega)$, потребують значної зміни.

Метою діелектричної спектроскопії є експериментальне виявлення і поділ усіх «внесків» у ϵ від різних механізмів поляризації.

Як було показано у розділі 6.2, зсув електронних орбіталей атомів (іонів, молекул) є загальним і самим високочастотним механізмом електричної поляризації, який устигає встановлюватися на оптичних частотах (близько 10^{15} Гц) і визначає величину діелектричної проникності $\epsilon_{\text{опт}}$, рис. 6.4, а. У випадку іонної поляризації взаємний зсув катіонних і аніонних підрешіток кристалів має резонансну дисперсію в інфрачервоному діапазоні частот і обумовлює «діелектричний внесок» $\epsilon_{\text{іч}}$. Дипольна орієнтація являє собою вже порівняно низькочастотний механізм, що приводить до релаксаційної дисперсії і дає внесок $\epsilon_{\text{дип}}$.

У принципі, тільки ці три механізми поляризації відповідають мікроскопічній моделі поляризації, запропонованої Лорентцем.

Макроскопічні механізми поляризації сумішей (міграційна поляризація, розділ 6.2) також приводить до релаксаційної дисперсії, але при набагато низьких частотах: $10^{-3} \dots 10^3$ Гц. Більшість низькочастотних і радіочастотних електричних вимірів величини ϵ різних діелектриків і напівпровідників проводиться методом визначення ємності електричного конденсатора на змінній напрузі – а саме, по значенню реактивного струму, обумовленому «електричним зсувом» частинок матеріалу за

заданої електричної напрузі. У разі такого визначення ϵ можуть виникнути неясності.

1. У разі впливу електричного поля на *нецентросиметричний* кристал «реактивна» енергія (що повертається) може додатково запасатися у механічній формі – у виді пружної деформації діелектрика, який є п'єзоактивним. Однак метод визначення ϵ по виміру «ємності конденсатора» не дає можливості розділити реактивний струм, обумовлений механічною деформацією, від реактивного струму, викликаного власне мікроскопічними механізмами електричної поляризації. Тому вводиться поняття про «електромеханічний внесок» у величину ϵ , що далі позначається як ϵ_{em} .

2. У полярному діелектрику (піроелектрику) енергія може обернено запасатися у тепловій формі (електрокалоричний ефект). Діелектричний внесок цього механізму можна позначити як ϵ_{ek} . Ці два ефекти, що очевидно, не задовольняють визначенню Лоренца, і звичайно описуються як збільшення «діелектричної проникності» на величину ϵ_{em} і ϵ_{ek} . Але такі «діелектричні внески», навіть за одній і тій же частоті вимірів, можуть бути істотно різними для досліджуваних зразків діелектриків різного розміру, оскільки ϵ_{em} і ϵ_{ek} визначальним образом залежать від геометричних розмірів і механічних (теплових) умов, у яких знаходиться досліджуваний конденсатор, створений п'єзоелектриком або піроелектриком.

3. У багатьох «діелектричних» матеріалах, використовуваних в електронній техніці, застосовуються як упорядковані, так і неупорядковані *суміші* діелектриків з напівпровідниками і провідниками. При цьому вимірювана «електрична ємність» такої неоднорідної суміші може виявитися багаторазово збільшеною, що знов-таки *приписується* збільшенню «діелектричної проникності». У ряді випадків суміш може задовольняти умовам «поляризації Максвелла–Вагнера» з нагромадженням об'ємних або приелектродних електричних зарядів. Для опису проникності таких неоднорідних матеріалів звичайно використовується поняття про «ефективну» діелектричну проникність ϵ_{ef} .

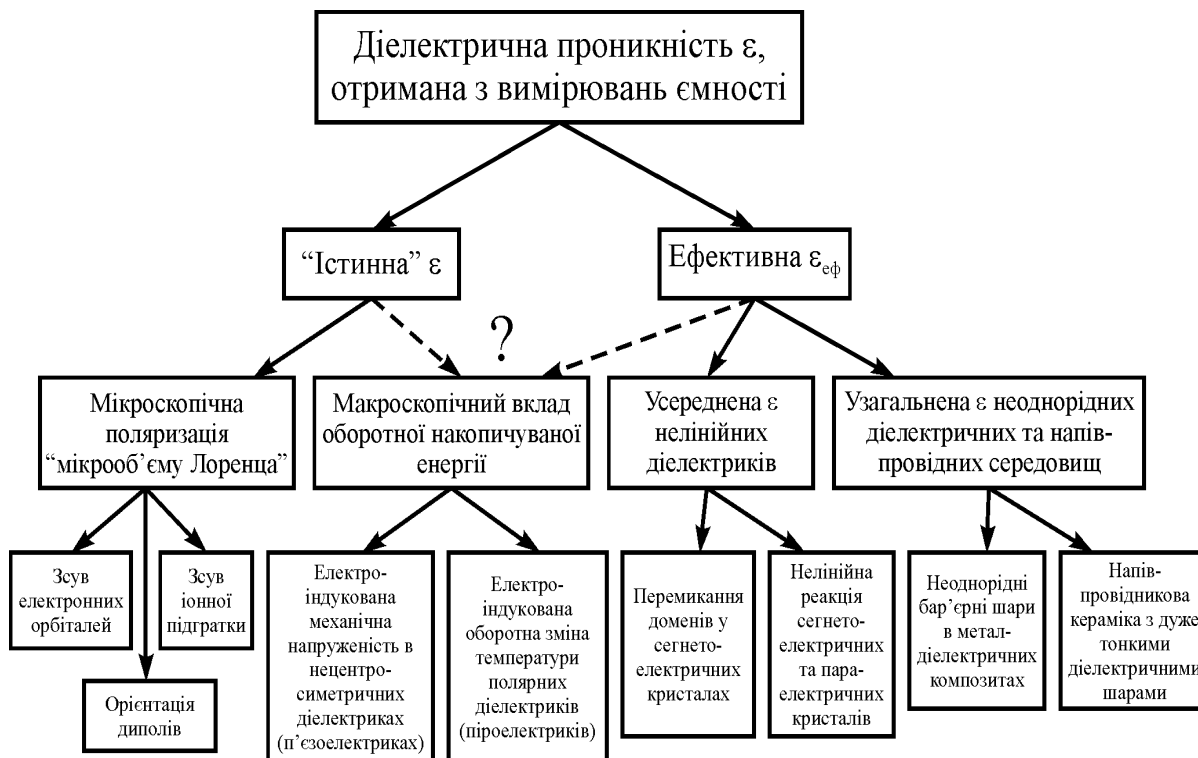
4. У нелінійних діелектриках (наприклад, у сегнетоелектриках і параелектриках) пряма пропорційність величини реактивного струму значенню прикладеної напруги різко порушується, так що й у цьому випадку також приходиться говорити лише про «ефективну» діелектричну проникність ϵ_{ef} .

Перераховані вище механізми внесків різних механізмів поляризації у діелектричну проникність показані у табл. 6.4. Електроіндукована поляризація розділені на два класи; діелектрична проникність, обумовлена «класичними» механізмами, названа «справжньою» ϵ , для того, щоб відрізнити неї від загальноприйнятого терміна «ефективна» проникність $\epsilon_{\text{еф}}$.

У випадку підвищення ємності досліджуваних конденсаторів з неоднорідними сумішами мова може йти тільки про «ефективні» параметри $\epsilon_{\text{еф}}$. Для нелінійних діелектриків параметр $\epsilon_{\text{еф}}$ має зовсім іншу природу (це питання детально обговорюється у даному посібнику далі). У випадку нелінійності проводиться усереднення «миттєвих» значень ϵ за період синусоїдальної напруги, що змінюється.

Таблиця 6.4

Класифікація «діелектричних внесків» різних механізмів поляризації



6.4. Електропровідність і пробій

У зв'язку із широким застосуванням в електроніці тонких діелектричних плівок, на яких діє велика напруженість електричного поля, а також через підвищення робочих температур електронних схем і електричних пристроїв живлення поняття про *електричну міцність* діелектриків та пов'язаних з нею явищ старіння (деградації) й

електричного пробою, досить актуальне. Те ж саме стосується й оптичного пробою – лазерного руйнування прозорих діелектриків і напівпровідників, що визначає граничнодопустиму променеву густину потужності у лазерних пристроях.

Як і електрична поляризація, електроперенос зарядів відбувається, головним чином, під дією електричного поля. Але у електропровідність роблять внесок тільки деякі (вільні) електричні заряди, у той час, як поляризація являє собою напрямлене зміщення в електричному полі всіх зв'язаних зарядів діелектрика. Під час поляризації обміну зарядами між діелектриком та металевими електродами не відбувається, тоді як для «наскрізної» електропровідності такий обмін обов'язковий. Тому й процес перенесення заряду в діелектриках великою мірою залежить від матеріалу електродів, тоді як електричне зміщення зарядів (поляризація) майже не пов'язано з властивостями електродів (якщо немає значних контактних ЕРС). Однак чітке розрізнення електропровідності й поляризації можливе лише у постійному електричному полі. У змінному електричному полі розрізнення цих процесів є умовним.

Електричний струм у діелектриках через різноманітність типів незв'язаних заряджених частинок та механізмів їх генерації (збудження) являє собою досить складне фізичне явище.

Для класифікації електропровідності σ діелектриків відповідно до типу носіїв заряду можна виділено такі основні внески у σ :

- *електронний* струм, що переносять негативно заряджені електрони або позитивно заряджені електронні вакансії (дірки);
- *поляронний* струм – коли електрони або дірки сильно зв'язані з кристалічною решіткою і тому мають досить низьку рухливість;
- *іонний* струм – це потік позитивно заряджених катіонів або негативно заряджених аніонів, або ж протилежно заряджених іонних вакансій; у цьому разі крім перенесення заряду в постійному електричному полі відбувається й «перенесення речовини»;
- *моліонний* струм, якщо носії заряду – заряджені групи молекул або навіть заряджені макроскопічні частинки; у випадку позитивного заряду моліонів явище електроперенос заряджених частинок називають *катафорезом*, а у разі негативного заряду моліонів – *анафорезом*.

Раніше вважалось, що для діелектриків характерні здебільшого іонна й моліонна електропровідності. Щоб наголосити на цій обставині, у ранній науковій літературі діелектрики іноді називали *електролітами*, оскільки

за іонної електропровідності у разі постійної напруги відбувається *перенесення речовини* – електроліз. Очевидно, що за цих умов електропровідність згодом змінюється через «виснаження» вільних носіїв заряду: у будь-якому діелектрику кількість вільних іонів або моліонів обмежена, а у разі постійної напруги ці носії поступово всі мігрують у приелектродні ділянки і там нагромаджуються. У зв'язку з цим іонна або моліонна електропровідність – одна з причин *електричного старіння* діелектриків. Однак у змінному електричному полі іони у приелектродній ділянці не нагромаджуються, і у цьому випадку іонна й моліонна електропровідності діелектриків такі ж стаціонарні (не змінюються з часом), як і електронна електропровідність.

Як підтверджують дослідження останніх років, електронна провідність відіграє дуже важливу роль у процесі перенесення електричного заряду в діелектриках. Електронне перенесення заряду (на відміну від іонного і моліонного механізмів) – це *стаціонарний процес* не тільки у змінних, але й у постійних полях, оскільки між діелектриком і електродами відбувається обмін однаковими за фізичною природою носіями заряду (електронами).

Дві найважливіші властивості діелектриків – здатність до поляризації та досить мала електропровідність – значною мірою *взаємообумовлені*. Електрони або дірки, звільнені в діелектриках через різні активаційні процеси, часто стають малорухливими, оскільки своїм полем вони поляризують деяку ділянку навколишнього діелектрика і під дією електричного поля вимушені переміщатися разом з такою ділянкою (*полярон*). Унаслідок цього навіть та невелика кількість вільних електронів, що з'являється у діелектрику внаслідок термічної активації домішок, не може спричинити бодай помітне перенесення електронного заряду саме тому, що у діелектрику іонна поляризація «уповільнює» переміщення носіїв заряду.

У свою чергу, саме низька концентрація носіїв заряду та їх мала рухливість зумовлюють *існування в діелектриках електростатичного поля*. У провідниках це поле екранується носіями заряду (у металах, наприклад, радіус екранування дорівнює міжатомній відстані). Отже, електрична поляризація сприяє виникненню й існуванню в діелектриках порівняно стійкого стану з надзвичайно малою електронною провідністю. Але ця стійкість може бути порушена нагріванням діелектрика до високих температур або радіаційним опроміненням високої інтенсивності, зокрема

когерентним оптичним (лазерним) випромінюванням. Тоді носії заряду генеруються у великій концентрації, екранують електричне поле, а діелектрик перетворюється у провідник (див. розд. 9.4).

Стабільність непровідного стану в діелектриках може порушити й дуже сильне електричне поле, що прискорює вивільнювані електрони (або дірки) до такої енергії, за якої вони вже не можуть бути «захоплені» поляризацією діелектричного середовища і набути «малорухомого» стану. Такі *швидкі електрони* викликають ударну іонізацію, унаслідок чого відбувається лавинне наростання електронів, що у кінцевому підсумку призводить до електричного пробою – ізолятор перетворюється в провідник.

У деяких діелектриках стабільність непровідного стану може бути порушена і у слабких електричних полях без сильного розігрівання або опромінення. Порівняно невелика зміна зовнішніх умов – тиску, температури, магнітного або електричного поля – призводить до стрибкоподібного (у $10^6 \dots 10^{12}$ разів) зростання електронної провідності, тобто ізолятор перетворюється у провідник. Це – фазовий перехід (ФП), за якого, разом зі зміною структури діелектрика, електрони звільняються від «поляризаційного» зв'язку і, як і в звичайному провіднику, екранують електричне поле. Такі ФП експериментально спостерігаються в оксидах перехідних металів, у низько-розмірних та «суперіонних» провідниках (див. розділ 9.4). На відміну від *незворотного* явища (електричного пробою) ФП з діелектричного стану в провідний – *зворотні* явища, оскільки вони не спричиняють руйнування діелектрика через зміну його структури й властивостей.

Різке підвищення провідності в сильних полях спостерігається також в інжекційних процесах у зв'язку зі струмом, обмеженим просторовим зарядом. При цьому поява нестійкої провідності – оборотний процес (на відміну від пробою).

Електропровідність діелектриків, як і напівпровідників, активаційна: носії заряду виникають через різні процеси, що збуджують їх появу. Найбільш важливим процесом слід вважати *термічну активацію* – постійно діючий механізм появи в кристалах вільних електронів і слабо пов'язаних іонів. До діелектриків зазвичай належать такі кристали, величина забороненої зони («енергетичної щілини» в електронному спектрі) яких більша за 2,5...3 еВ. Природно, що у разі настільки широкої забороненої зони термічна активація (генерація) власних носіїв у

нормальних умовах, тобто за температури близько 300 К, не може зумовити помітну *власну* електропровідність. Тому за нормальних і низьких температур електронна провідність діелектриків завжди *домішкова*.

Як відомо, у разі донорної домішки основними носіями заряду є електрони, а неосновними носіями – дірки. Такий діелектрик (як і напівпровідник) називають *електронним*, або *n-типу*. У разі акцепторної домішки електрони захоплюються домішковими атомами, тому основними носіями заряду будуть дірки (так умовилися називати вакантний квантовий стан у валентній зоні діелектрика чи напівпровідника). Такий діелектрик називають *дірковим*, або *p-типу*. Відповідно у ньому виникають за певних умов (у деякому інтервалі температур) електронні або діркові полярони.

Як власні, так і домішкові носії заряду у твердих діелектриках виникають переважно через термічну активацію. При цьому, крім процесу теплової *генерації* електронів і дірок, відбуваються процеси їх *рекомбінації*, за яких електрон і дірка взаємно знищуються. У діелектриках і напівпровідниках між тепловою генерацією і рекомбінацією носіїв установлюється динамічна рівновага, яка залежить від глибини залягання домішкових рівнів і температури. Тому носії заряду, утворені внаслідок термічної активації, називають *рівноважними*.

Якщо виникнення носіїв заряду спричиняється освітленням або опроміненням діелектрика, чи сильним електричним полем, їх називають *нерівноважними*, оскільки після припинення дії активаційного чинника концентрація носіїв заряду різко знижується до рівноважної.

Електрони й дірки в кристалах є квантовими збудженими станами, що характеризуються відповідно негативним ($-e$) і позитивним ($+e$) зарядами. Важливо відзначити, що маса електрона або дірки в кристалі може істотно відрізнитися від маси m_e електрона у вакуумі, більше того, вона залежить від напрямку руху електронів або дірок, будучи анізотропною (тензорною) величиною. Тому для опису електронного механізму електропровідності діелектриків і напівпровідників уводять поняття *ефективна маса* $m_{eф}$.

Ефективна маса електронів і дірок діелектрика часто виявляється аномально високою – у десятки і сотні разів більшою за $m_{eф}$ металів і напівпровідників. Річ у тім, що вільні електрони в діелектриках перебувають у частково зв'язаному поляронному стані. Це явище характерне для іонних кристалів, оскільки кулонівська взаємодія особливо велика між електронами й іонами кристалічної решітки. Унаслідок цього

поблизу електрона або дірки кристалічна решітка деформується. Полярном називають ділянку спотвореної решітки навколо електрона або дірки.

Зміст цього терміна полягає в тому, що електрон (дірка) поляризує своїм електричним полем решітку діелектрика і локалізується в ділянці цього порушення. Локалізація відбувається зазвичай у досить малому об'ємі (кілька елементарних комірок) і зберігається тривалий час (відносно атомних масштабів). Полярон у кристалічній решітці переміщується за рахунок енергії теплових флуктуацій швидким «стрибком» на сусідній вузол ґратки, причому час самого «стрибка» набагато менший від часу автолокалізації електрона. Разом з електроном або діркою переміщується і вся спотворена ділянка, що й зумовлює підвищену ефективну масу полярону.

Підсумовуючи цей стислий виклад матеріалу про електропровідність діелектриків, слід розглянути різні аспекти цього явища. Крім уже розглянутої класифікації електропровідності за типами носіїв заряду, варто також розмежувати *різні механізми генерації* носіїв заряду в діелектриках:

- *термічна генерація* – відбувається завжди, причому як генерація «вільних» іонів, так і генерація електронів (дірок); тільки за термічної генерації утворюються рівноважні носії заряду;
- *інжекція* електронів або дірок – може відбуватися з металевих електродів за певних умов, причому носії, що з'являються, нерівноважні;
- *фотогенерація* зарядів у діелектрику – зумовлюється різними опроміненнями, причому виниклі електричні заряди також нерівноважні;
- *ударна іонізація* – відбувається у сильних електричних полях і також приводить до генерації нерівноважних носіїв; за лавинного наростання концентрації носіїв заряду ударна іонізація може спричиняти електричний пробій.

Ще одним важливим аспектом електропровідності діелектриків слід визнати *механізми перенесення заряду*.

Механізм електроперенос називають *дрейфовим*, якщо більшу частину часу носії заряду витрачають на рух (зокрема і на прискорений рух) в електричному полі, а меншу – на зіткнення, захоплення і розсіювання на інших частинках; дрейфова швидкість заряджених частинок під впливом електричного поля набагато нижча від швидкості їх хаотичного переміщення.

Для діелектриків важливим механізмом перенесення заряду слід вважати *стрибковий*, характерний як для іонної, так і для поляронної провідності; згідно з цим механізмом носії заряду більшу частину часу перебувають у локалізованому стані й зовсім мало часу витрачають на рух – «перескок» на сусідній вузол кристалічної ґратки.

У діелектриках можливий також і *дифузійний* механізм перенесення заряду, за якого за рахунок неупорядкованих хаотичних рухів носіїв заряду вирівнюється їх концентрація в діелектрику: носії заряду переміщуються з ділянки підвищеної концентрації в ділянку меншої концентрації однакових частинок, і струм може спостерігатися за відсутності зовнішнього електричного поля.

Важливу роль у процесах електропереносу заряду в діелектриках відіграють *контактні явища* на межах діелектрика з металевими електродами. Стаціонарний постійний струм за іонної (точніше – катіонної) електропровідності може бути забезпечений тільки у тому разі, коли анод виготовлено з металу, іони якого переносять у діелектрику електричний заряд. Це стосується передусім технічних пристроїв, у яких використовується «суперіонна» електропровідність кристалів Rb_4Ag_5 , провідність яких забезпечується іонами Ag^+ . Анод таких пристроїв виготовляють зі срібла.

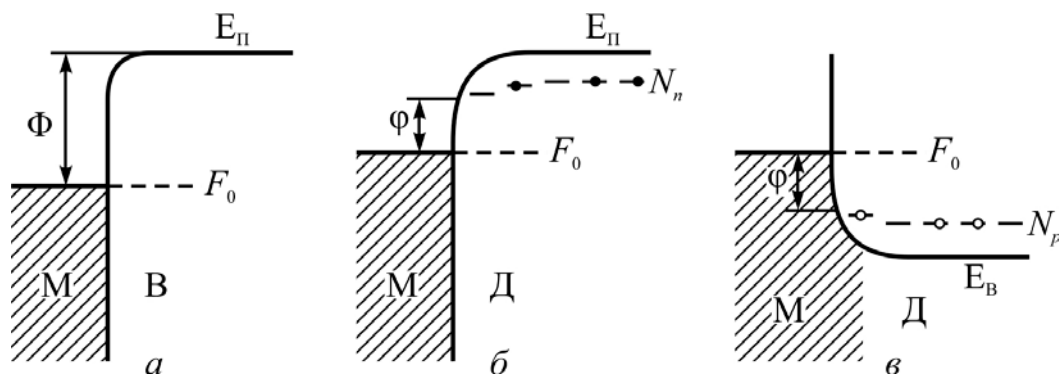


Рис. 6.15. Енергетичні діаграми контакту метал–вакуум (а) і двох випадків інжекційного контакту метал–діелектрик (б, в): F_0 — рівень Фермі; Φ — робота виходу електронів у вакуум; ϕ — знижений вигином зон бар'єр подвійного шару; N_{\parallel} — рівні мілких пасток електронів (глибокі не показано); N_{\perp} — рівні мілких пасток для дірок

Контакт діелектрик–метал, який забезпечує вільний обмін носіями заряду, називають *нейтральним*. Інакше за постійної напруги носії заряду швидко вичерпуються, і в приелектродній ділянці виникає *збіднений шар* з підвищеним електричним опором, а іонний струм через діелектрик згодом зменшується. Унаслідок цього розподіл електричної напруги всередині діелектрика стає неоднорідним. Такий процес називають *формуванням*.

Через збіднення носіями заряду напруга електричного поля в діелектрику поблизу контакту діелектрика з металом підвищується.

Електронна електропровідність істотно полегшує обмін носіями заряду між діелектриком і електродами. Однак і у цьому разі густина струму залежить від особливостей електронної структури контактної пари. Контакт металу й діелектрика є *нейтральним* (омічним), якщо робота виходу електрона з металу в діелектрик дорівнює роботі виходу електрона з металу у вакуум ($\phi = \Phi$); *блокувальним* (запірний), якщо $\phi > \Phi$, й *інжекційним*, якщо $\phi < \Phi$. Порівняльні енергетичні діаграми контактів метал–вакуум (М–В) та метал–діелектрик (М–Д) показано на рис. 6.15. Стосовно діелектрика показано два варіанти: інжекційний контакт, що сприяє переходу електронів у зону провідності діелектрика (рівень дна цієї зони позначено через $E_{\text{п}}$), та інжекційний контакт, що сприяє переходові дірок у валентну зону діелектрика (межу цієї зони позначено як $E_{\text{в}}$).

Нелінійна провідність в умовах інжекції носіїв заряду. Різкі зміни – скачки провідності залежно від напруженості змінного електричного поля – можна спостерігати не тільки поблизу фазового переходу чи у разі електричного пробою, але й під час інжекції електронів і дірок у діелектрик або напівпровідник. Процеси інжекції відбуваються у порівняно сильних електричних полях і призводять до різних нерівноважних явищ. Найбільш важливі явища зумовлює струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ).

Надлишкові електрони або дірки, введені у кристал з електродів методом інжекції, дозволяють одержати важливу інформацію про концентрацію і структуру дефектів у діелектриках та широкозонних напівпровідниках. Річ у тім, що багато структурних дефектів у кристалах виявляються своєрідними «вловлювачами-пастками», що захоплюють інжекційні носії заряду. Вивчаючи вольт-амперні характеристики СОПЗ, можна отримати важливі відомості про концентрації дефектів та енергії локальних станів – *рівні вловлювання* («рівні прилипання»), а також *рівні рекомбінації* зарядів і т. ін.

Найбільше вивчено процеси *монополярної інжекції*, коли у кристал вводяться носії тільки одного типу (або електрони, або дірки). У цьому разі інжекція відбувається тільки з одного електрода: у діелектрик проникають або електрони з катода, або дірки з анода. У випадку *біполярної інжекції*

електрони і дірки вводяться в кристал окремо з двох протилежних електродів.

Монополярна і біполярна інжекції носіїв заряду – це нерівноважні процеси, за яких порушується електрична нейтральність в об'ємі кристала. Водночас рівноважні носії (наприклад, теплові) генеруються попарно й електричної нейтральності не порушують. Унаслідок порушення електронейтральності в діелектрику утворюється просторовий (об'ємний) заряд, що частково захоплюється дефектами-вловлювачами. В умовах існування просторового заряду залежність густини струму від напруженості поля стає нелінійною (закон Ома порушується).

Аналогією інжекційних процесів може служити добре вивчене явище *емісії електронів у вакуум з нагрітого катода*. Об'ємний заряд, створений емітованими електронами і розміщений над катодом, за рахунок кулонівського відштовхування електронів обмежує їх подальше випаровування і призводить до нелінійності електричного струму, що проходить через вакуумний діод:

$$j = aU^{3/2}d^{-2},$$

де a – константа; d – відстань між катодом і анодом. У цьому виразі використовується *електрична напруга* U (а не напруженість поля E) у зв'язку з тим, що величина E не постійна у просторі між електродами. З тієї ж причини густина струму змінюється обернено пропорційно *квадратові* (а не першому степеню) відстані між електродами. Таким чином, нелінійність провідності виявляється вже за присутності об'ємного заряду у вакуумі, тобто виконується (замість закону Ома) *закон степеня трьох других*.

Закономірності інжекції електронів і дірок у діелектрик складніші від закономірностей емісії у вакуум. По-перше, у кристалах носії заряду взаємодіють з коливаннями кристалічної решітки, унаслідок чого відбувається їх розсіювання, а також уможлиблюється перехід у малорухомий поляронний стан. По-друге, дефекти кристалічної структури можуть захоплювати частину носіїв заряду й спонукати до їх локалізації у кристалі. І, нарешті, на відміну від вакуумного діода, у кристалі можлива *подвійна інжекція* і взаємна компенсація негативного та позитивного об'ємних зарядів, а також рекомбінація електронів і дірок.

На практиці реалізація інжекційних контактів – досить складне завдання. Однак ефективний рівень інжекції можна забезпечити і за блокувальних контактів за умови досить високої напруженості електричного поля та досить тонкого потенціального бар'єра на межі метал – діелектрик, який уможлиблює тунельний ефект. Для підвищення рівня інжекції застосовують також підсвічування діелектрика через напівпрозорий електрод (таким чином для генерації нерівноважних носіїв заряду використовують фотоэффект). Поширений спосіб підвищення інтенсивності інжекції – використання металевого вістря, поблизу якого напруженість електричного поля різко підвищується. В усіх цих випадках густина струму інжекції, навіть обмеженого просторовим зарядом, виявляється у тисячі разів вищою за електронний струм, зумовлений рівноважними носіями заряду.

Монополярна інжекція. У діелектрику без структурних дефектів (пасток) просторовий заряд зумовлений порушенням електронейтральності і залежить від кулонівського відштовхування електронів у решітці. Зміна густини струму, обмеженого просторовим зарядом, від електричної напруги описують виразом

$$j = u\varepsilon U^2 d^{-3},$$

де u – рухливість носіїв заряду; ε – діелектрична проникність; d – відстань між електродами. Основні закономірності «безпасткового» СОПЗ – квадратична залежність струму від напруги й обернена кубічна залежність від товщини діелектрика – підтверджуються експериментально.

Вольт-амперну характеристику діелектрика, у якому немає рівнів уловлювання для електронів (дірок) і, крім СОПЗ, проходить струм, зумовлений рівноважними носіями заряду, показано на рис. 6.16. Залежність $j(U) = aU + bU^2$ складається з двох легко розрізнювальних ділянок. На першій ділянці (за малої напруги, менших за U_1) електричний струм малий і густина струму пропорційна напрузі: виконується закон Ома. На другій ділянці, починаючи з напруги U_1 , переважає СОПЗ, для якого характерна *квадратична* залежність струму від напруги. Тому вище U_1 нахил характеристики $\lg j(\lg U)$ стає вдвічі більшим, ніж на першій ділянці. Строго квадратичну характеристику СОПЗ використовують у досить чистих монокристалах, а іноді – наприклад, в аналогових пристроях обчислювальної техніки.

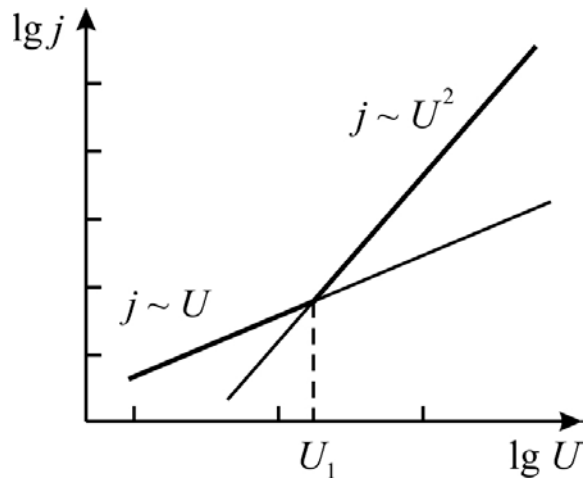


Рис. 6.16. Струм у кристалах без дефектів у разі монополярної інжекції (тут і на рис. 6.19 кожне ділення на осях відповідає зміні струму або напруги на порядок)

Вольт-амперна характеристика діелектрика з дефектами-вловлювачами відрізняється від розглянутого вище ідеалізованого випадку. Крім лінійної ділянки 1 і квадратичної залежності 2 для нерівноважної електропровідності $j(U)$ (рис. 6.17, а) зображено також ділянку 3 – ступінчастого зростання струму за напруги U_2 . Потім на ділянці 4 залежність $j(U)$ знову стає квадратичною. Екстраполяція ділянки 4 на малі напруги (ділянка 2') свідчить про збільшення рухливості носіїв заряду вище від напруги U_2 .

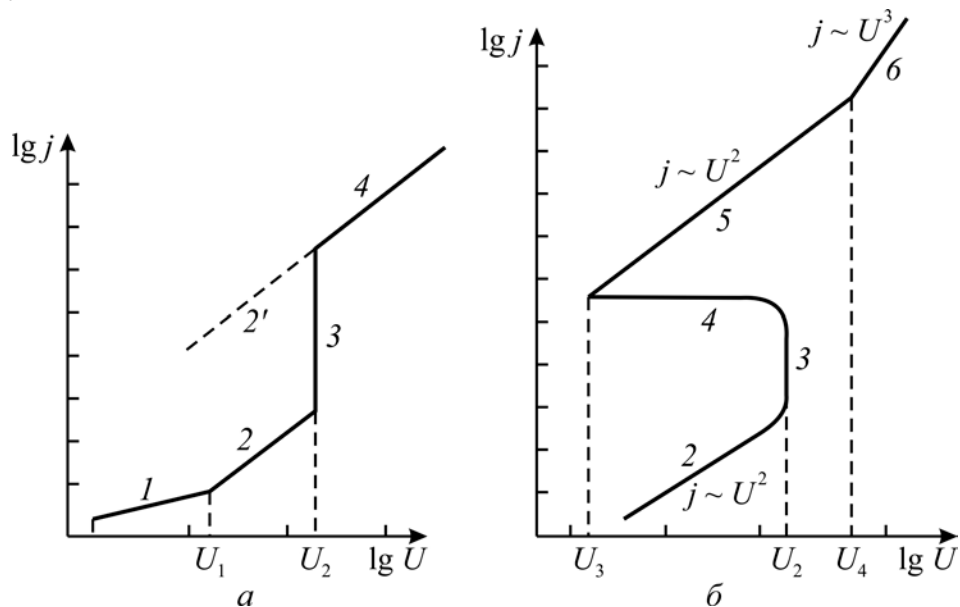


Рис. 6.17. Струм у кристалах з дефектами в разі монополярної (а) і біполярної (б) інжекцій

У разі низьких рівнів інжекції (ділянка 2) ефективна дрейфова рухливість електронів (дірок) знижується внаслідок того, що в околі структурних дефектів відбуваються мікропроцеси захоплення і звільнення електронів дефектами-вловлювачами («прилипання електронів»). Таке

гальмування на пастках знижує рухливість носіїв заряду і рівень СОПЗ порівняно з бездефектними кристалами. Якщо ж напруга $U > U_2$, усі пастки-вловлювачі виявляються заповненими, і струм східчасто підвищують ті носії заряду інжекції, які не гальмуються на пастках-уловлювачах (ділянка 3). Тому за значенням напруги U_2 визначають *концентрацію* дефектів структури, а за величиною стрибка струму – *глибину залягання* рівнів уловлювання у «забороненій зоні» діелектрика або напівпровідника. Чим ближче рівні «прилипання» N_n до дна зони провідності, тим меншим виявляється стрибок струму на ділянці 3. Для дірок відповідно глибина «рівня прилипання» N_p відраховується від поверхні валентної зони E_B .

Наведений на рис. 6.17, *a* приклад відповідає тому випадку, коли всі дефекти однакові і їх рівні залягають неглибоко (вище від рівня Фермі, оскільки $U_1 < U_2$). Інакше, якщо $U_1 > U_2$, вертикальний стрибок густини струму на ділянці 3 починався б уже на ділянці виконання закону Ома (на ділянці 1). Отже, уже тільки за виглядом вольт-амперної залежності СОПЗ у процесі монополярної інжекції можна встановити, чи пастки-вловлювачі є *мількими*, чи вони є *глибокими*.

Якщо ж у структурі наявні кілька типів дефектів, енергетичні рівні яких перебувають у «забороненій зоні» на різній глибині, то на залежності $j(U)$ з'являється кілька вертикальних ділянок, кожна з яких дозволяє визначити як концентрацію, так і глибину залягання відповідних рівнів. Якщо енергетичні рівні розподілені у деякому інтервалі в забороненій зоні, то ділянка 3 на рис. 6.17, *a* буде мати вигляд не вертикальної, а пологої лінії, за кутом нахилу якої можна знайти функцію розподілу рівнів «прилипання» за енергіями.

Дані про енергетичні характеристики дефектів важливі для розроблення нових діелектричних і напівпровідникових матеріалів, призначених для використання в приладах електронної техніки. Описана вище методика за порівняно нескладних електричних вимірювань (вольт-амперних характеристик) дозволяє судити про мікроскопічну структуру кристалів.

Можна використовувати у техніці також і різко нелінійну ділянку вольт-амперної залежності СОПЗ у кристалах з дефектами, оскільки іноді на ділянці 3 струм зростає в тисячі разів. Прилади з такою характеристикою можуть бути основою стабілізаторів напруги й інших порогових пристроїв.

Біполярна інжекція носіїв заряду характеризується ще складнішими вольт-амперними характеристиками, ніж монополярна. Один з типових випадків такої характеристики подано на рис. 6.17, б. Передбачається, що діелектрик містить тільки один тип неглибоких рівнів. Лінійну ділянку, на якій виконується закон Ома, на рис. 6.17, б не показано. На ділянці 2 роль пасток-уловлювачів, як і у випадку монополярної інжекції, зводиться до зниження рухливості носіїв заряду.

Особливості подвійної інжекції виявляються на ділянці 4 розглянутої характеристики. З підвищенням густини струму на ділянці 3 електронні й діркові ділянки просторового заряду взаємно проникають одна в одну: електрони нейтралізують дірковий об'ємний заряд біля анода, а дірки, у свою чергу, нейтралізують електронний об'ємний заряд біля катода. За цих умов обмежувальна дія просторового заряду значною мірою послаблюється, у результаті чого густина струму продовжує *зростати зі зниженням напруги*, яка на ділянці 4 залежності $j(U)$ падає від монополярного порогового потенціалу U_2 до значно меншої величини U_3 . Ділянка нестійкого струму між U_2 і U_3 характеризує наявність у діелектрику електронно-діркової плазми інжекції.

Різке зниження електричного опору діелектрика на ділянці 4 (область «негативного опору») іноді трактується як «електричний пробій». Такому уявленню відповідає також підвищення тунелювання електронів поблизу контактів, що поставляють нерівноважні носії заряду. Дійсно, у діелектрику в околі нестійкості не тільки виявляється *ударна іонізація* швидкими електронами, яка підвищує концентрацію носіїв заряду, але й спостерігається активізація *фотопроцесів* за рахунок інтенсивної рекомбінації електронів і дірок.

Однак на відміну від дійсного пробію, за якого струм зростає *необмежено* і відбувається руйнування кристала, підвищення струму в електронно-дірковій плазмі, утвореній за рахунок подвійної інжекції, обмежене. По-перше, необмеженому зростанню струму перешкоджає рекомбінація електронів і дірок, якій сприяють окремі дефекти кристалічної решітки – центри рекомбінації. По-друге, зростання струму в плазмі все-таки обмежується об'ємними зарядами, дія яких лише частково нейтралізується носіями заряду протилежного знака.

Таким чином, подвійна інжекція створює у діелектрику (або у широкозонному напівпровіднику) унікальний випадок «часткового пробію», який не призводить до необоротного руйнування кристала й

розвитком якого можна керувати, змінюючи напругу (або параметри електричного кола з діелектриком). Нестійкість (тобто ділянка *негативного опору*) характерна для приладів з подвійною інжекцією. Це явище використовують для розроблення різних приладів електронної техніки: перемикальних пристроїв, генераторів тощо. Ефект *випромінювання світла*, що виникає внаслідок рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, покладено в основу роботи інжекційних лазерів. Для них використовують широкозонні напівпровідники (які прозорі у довгохвильовій оптичній частині спектра і ближньому ІЧ діапазоні хвиль).

Повертаючись до рис. 6.17, б, відзначаємо, що ділянка 5 вольт-амперної характеристики $j(U)$ також характеризується квадратичним законом СОПЗ в умовах високої рухливості носіїв заряду (аналогічно ділянці 4 на рис. 6.17, а). Однак подальше підвищення напруги до значення U_4 змінює характер залежності $j(U)$, що стає *кубічною*:

$$j = a \varepsilon u_n u_p \tau U^3 d^{-5},$$

де ε – діелектрична проникність; τ – час життя носіїв заряду; a – параметр кристала; u_n і u_p – рухливості електронів і дірок відповідно. За значенням напруги U_4 можна визначити концентрацію *рівнів рекомбінації*. Цікаво відзначити, що у випадку подвійної інжекції залежність струму від відстані між електродами стає ще сильнішою, ніж за монополярної ($j \sim d^{-5}$). Тому дослідження і використання цього явища потребують досить тонких зразків діелектриків або напівпровідників і, відповідно, удосконаленої тонкоплівкової технології.

Біполярна інжекція може мати багато інших варіантів вольт-амперних характеристик, що відрізняються від характеристики, показаної на рис. 6.17, б. На особливості залежності $j(U)$ впливають глибина залягання рівнів «прилипання» електронів і дірок, рухливість носіїв заряду, а також ефективність їх рекомбінації. Дуже велике значення мають також якість і характер інжекційних контактів.

Таким чином, інжекція електронів і дірок з металевих електродів у діелектрик зумовлює складні нелінійні залежності електронного струму від електричного поля. Дослідження струмів, обмежених просторовим зарядом, дозволяють пізнати природу дефектів кристалічної структури діелектриків і напівпровідників. У тонких плівках нелінійна провідність, зумовлена інжекцією, виникає вже за низької напруги, що застосовується в технічних приладах сучасної електроніки.

Електрична міцність діелектриків. У *сильному* електричному полі у зв'язку з електропереносом зарядів у діелектрику відбуваються *незворотні зміни* властивостей – електричне старіння й пробій, що супроводжуються для твердих діелектриків руйнуванням. Пробій настає з досягненням деякого граничного поля, вище якого електрична міцність (яка характеризується малим стаціонарним струмом) порушується. У разі пробою струм через діелектрик катастрофічно зростає, і крізь діелектрик проходить потужний електричний розряд (іскра або дуга).

Основний фізичний механізм першої стадії пробою (за якої губиться електрична міцність) – *іонізація електронами*, названа **ударною**, унаслідок якої концентрація носіїв заряду різко збільшується через виникнення в діелектрику електронних лавин. Таку форму пробою називають електронним пробоем. Цей пробій характеризується малим часом розвитку передпробійних процесів, причому електрична міцність діелектрика мало залежить від температури, частоти зміни електричного поля та властивостей навколишнього середовища. Електронна лавина ініціює *стример* (або «лідер») – плазмовий потік, який поширюється за допомогою процесів фотоелектричної іонізації. Якщо товщина діелектрика мала, то електронний пробій стає багатолавинним.

Розвиток пробою у часі зазвичай поділяють на дві стадії: втрату електричної міцності (стійкості) та руйнування діелектрика. Основну увагу у фізиці приділяють дослідженню першої стадії пробою, за якої рівноважна стаціонарність електропереносу зарядів порушується, і струм починає наростати лавиною. Аналіз першої стадії пробою ґрунтується на розрахунках *пробивної напруженості* діелектрика й емпіричному визначенні пробивної напруги конкретних технічних конструкцій.

Теорія другої стадії електричного пробою – руйнування діелектриків – розвинена меншою мірою, оскільки у цьому випадку особливо сильно позначаються відмінності між фізико-хімічними властивостями. Характер другої стадії пробою залежить також і від властивостей джерела напруги: якщо потужність джерела велика, то у разі пробою виникає електрична дуга, а за малої його потужності пробій завершується іскровим розрядом істотно меншої руйнівної сили.

Характер другої стадії пробою залежить і від агрегатного стану речовини. *Гази* через деякий час після розряду цілком відновлюють свою електричну міцність (проте потужний розряд може пошкодити електроди і, порушивши однорідність електричного поля, побічно впливати на

дослідження розрядного проміжку). Електрична міцність *рідинних діелектриків* після пробою також майже цілком відновлюється, а необоротні хімічні зміни можуть відбуватися тільки внаслідок багаторазових повторень іскрового пробою (або у разі тривалого дугового пробою). Лише у *твердих діелектриках* друга стадія пробою зумовлює необоротні зміни навіть у разі малопотужного одиночного розряду: у такому діелектрику після іскрового пробою залишається вузький проплавлений струмом канал з підвищеною провідністю (електрична дуга спричиняє значні руйнування твердого діелектрика і обвуглювання органічних матеріалів).

Різні фізичні й фізико-хімічні механізми, що зумовлюють розвиток необоротних процесів, тобто старіння, пробій і механічне руйнування діелектриків, істотно розрізняються в часі. Якщо електрична міцність втрачається через швидкі електронні процеси (електронні лавини, вивільнення поляронів та ін.), необоротні процеси розвиваються за час близько 10^{-6} с. Інші механізми спричиняють вихід з ладу діелектриків за набагато триваліший проміжок часу. Наприклад, електротепловий пробій розвивається за час $10^{+2} \dots 10^{-3}$ с, тобто набагато повільніше, ніж електронний пробій. За цього механізму пробою кількість теплоти, що виділяється у діелектрику під впливом електричного поля за рахунок електропровідності та діелектричних втрат, перевершує величину тепловіддачі в навколишнє середовище. У результаті тепловий баланс у діелектрику порушується, що призводить до втрати теплової стійкості через зростання електропровідності діелектрика з підвищенням температури, а також до перегріву і у кінцевому підсумку – до пробою.

Електрохімічні процеси, що спричиняють старіння перед пробоем, розвиваються ще повільніше, ніж теплові. Наприклад, у рідинних діелектриках під впливом електричного поля може відбуватися сегрегація домішок, що зумовлює утворення сторонніх «містків» між електродами, а також хімічне розкладання рідинного діелектрика з утворенням надвисокомолекулярних сполук і виділенням газів. У твердих діелектриках можливі різноманітні механізми електролізу, проростання металевих дендритів крізь товщу діелектрика, різні електрохімічні процеси на поверхні та в об'ємі зразка (поблизу газових включень – пор). Такі явища названо *електродеградацією*. Вони призводять до значного зниження пробивної напруги і можуть бути кваліфіковані як *електрохімічний пробій*. Час, за який розвиваються електрохімічні процеси, оцінюється в різних випадках інтервалом $10^3 \dots 10^8$ с.

Отже, час розвитку необоротних процесів можна вважати одним з важливих параметрів, який можна використовувати для встановлення відмінностей між можливими механізмами електричного пробою. Приклад вольт-секундної характеристики показано на рис. 6.18. Такі залежності можна отримати експериментально, визначивши пробивну напругу $U_{пр}$ (у вольтах). На досліджувані зразки подають «пилкоподібні» імпульси напруги, які перериваються пробоем діелектрика. Для отримання короткочасних пилкоподібних імпульсів використовують спеціальні високовольтні генератори імпульсної напруги.

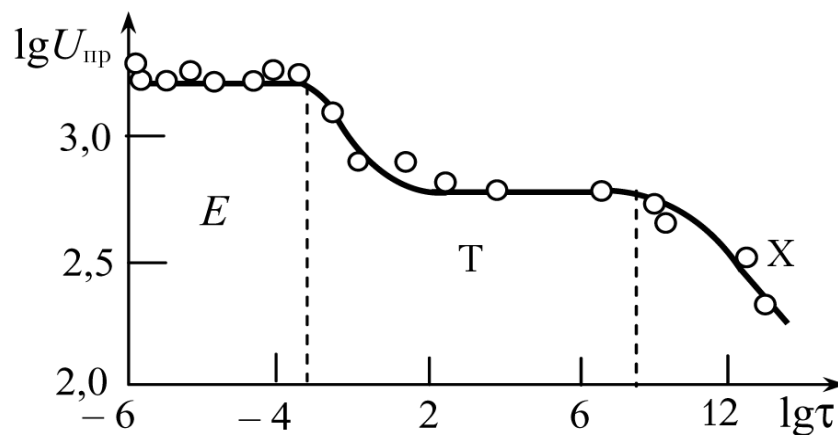


Рис. 6.18. Залежність пробивної напруги $U_{пр}$ від часу експозиції τ для тонких плівок алунду (70 мкм) за температури $T = 1800$ К; E – електронний пробій за середнього часу експозиції; X – електрохімічний пробій за великого часу експозиції з вираженим старінням; T – тепловий пробій

Як видно з рис. 6.18, інтервали часу пробою сильно розрізняються для електронного, електротеплового й електрохімічного механізмів пробою. Електрична міцність діелектриків максимальна у разі електронного пробою, на порядок нижча для електротеплового пробою і ще на два порядки менша для електродеградації.

У діелектриках, що перебувають у різних агрегатних станах, довжина вільного пробігу прискорюваних електронів різна, і це впливає на електричну міцність. Справді, якщо у газах у нормальних умовах в однорідному електричному полі пробивна напруженість становить приблизно $3 \cdot 10^6$ В/м, то у рідинах у випадку електронного пробою напруженість досягає 10^8 В/м, а у кристалах – до 10^9 В/м. Однак, крім пробою електронним ударом, у діелектриках з різними агрегатними станами можливі й інші механізми електричного пробою.

Порівняльні дані про середні пробивні напруги електричного поля в них, вимірюваних у вольтах на метр (В/м):

Пробій газів:

у неоднорідному полі 10^5
 в однорідному полі 10^6

Пробій рідких діелектриків:

домішковий 10^6
 власний..... 10^8

Пробій твердих діелектриків:

електрохімічний 10^6
 електротепловий 10^7
 електронний..... 10^9

Пробій тонких плівок:

електронний..... $10^{10} \dots 10^{11}$

Час, протягом якого розвивається і відбувається *електронний* пробій, зазвичай нетривалий ($10^{-8} \dots 10^{-5}$ с). Великий діапазон значень цього часу пояснюється не тільки особливостями діелектриків (газів, рідин, кристалів), але й різними умовами проведення експериментів – температурою, рівнем опромінення, товщиною зразків, величиною перенапруги. Залежність часу електронного пробою $\tau_{ел}$ від товщини діелектрика показано на рис. 6.19. Така залежність типова для діелектриків численних класів – від газів до кристалів. Видно, що механізми електронного пробою у тонких шарах і за тривалого розрядного проміжку істотно розрізняються.

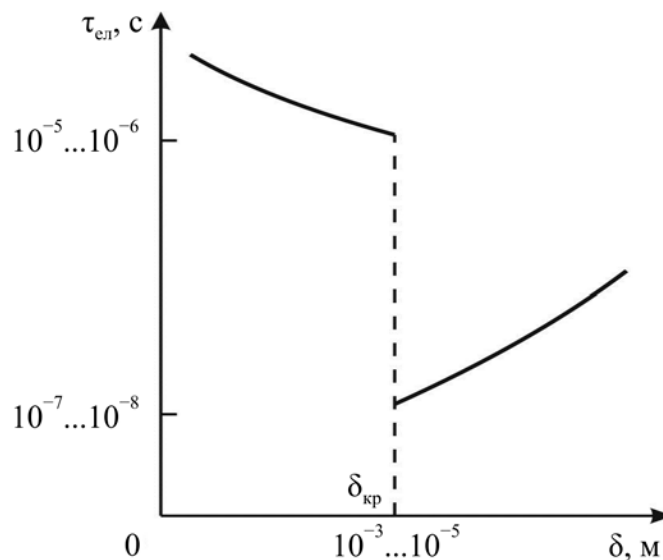


Рис. 6.19. Залежність часу розвитку електронного пробою $\tau_{ел}$ від товщини діелектрика δ

Поблизу деякої критичної довжини $\delta_{кр}$ час розвитку пробою стрибком змінюється на два порядки. За великих і малих значень δ залежність $\tau_{ел}$ від величини δ обернена. Тобто, якщо товщина діелектрика

мала, електронний пробій зазвичай *багатолавинний*, у той час, як за великих значень δ переважає *однолавинний* механізм пробією.

Під час розвитку електронного пробією електричне поле прискорює електрони. Процес *ударної іонізації* починається тоді, коли електрони здобувають за рахунок поля таку енергію, яка більша від ширини енергетичної щілини (забороненої зони) кристала або дорівнює їй. Елементарні уявлення про ударну іонізацію полягають у такому: прискорювані полем електрони у разі не пружних взаємодій з атомами *діелектрика* звільняють вторинні електрони, які з валентної зони переходять у зону провідності.

Зазвичай під час акту іонізації замість одного «швидкого» (уже прискореного електричним полем) електрона у зоні провідності з'являються два «повільні» електрони, які потім прискорюються полем і знову чинять іонізацію, породжуючи вже чотири електрони і т. ін. У результаті утворюється лавина з 2^n електронів, де n – кількість «ударних» іонізацій.

Величина електричного поля, за якої утворюються електронні лавини, визначається особливостями електрон-фононої взаємодії в тому чи тому кристалі. Насправді прискоренню електронів у бездефектному кристалі може перешкоджати тільки кристалічна решітка, оскільки під час свого руху електрони розсіюються на коливаннях ґратки – фононах. Відомо, що ймовірність розсіювання максимальна у випадку рівності імпульсів та енергій взаємодіючих квазічастинок. Тому електрони, прискорювані полем, найбільш активно *взаємодіють з поздовжніми оптичними фононами*, поляризація яких узгоджена з поляризацією електронної хвилі (рівність імпульсів).

Енергії можуть бути однаковими тоді, коли енергія прискорюваних зовнішнім полем електронів, дорівнює величині $\hbar\omega_{LO}$, де ω_{LO} – частота *поздовжньої оптичної моди на межі зони Бріллюена*. За цих умов передається максимальна кількість енергії від електронів до решітки, тобто енергетичні втрати електронів, що розсіюються на фононах максимальні. Передана решітці енергія зумовлює іонізацію – появу ще одного «вільного» електрона.

Отже, чим вища частота поздовжніх оптичних коливань кристалічної решітки, тим більшою має бути електрична міцність діелектрика. Ці припущення підтверджуються експериментально. Залежність пробивної напруженості від частоти поздовжніх оптичних фононів (яку було визначено за дослідженням ІЧ спектрів, тобто в центрі зони Бріллюена) показано на рис. 6.20. З урахуванням дисперсії (тобто залежності ω_{LO} від хвильового числа k) пробивна напруга $E_{пр}$ зростає прямо пропорційно

частоті ($E_{\text{пр}} \approx 0,05\nu_{LO}$, де $E_{\text{пр}}$ – пробивна напруга, МВ; ν_{LO} – поздовжня частота, см^{-1}).

У сильних полях, що виникають у разі гігантських імпульсів лазерного випромінювання, відбувається *оптичний пробій* прозорих діелектриків. Йому сприяє самофокусування лазерного променя в діелектрику. Лазерний пробій найчастіше зумовлюється наявністю у прозорих діелектриках поглинальних дефектів різного походження (домішок, ростових, спричинених абразивною обробкою). Поблизу дефектів структур утворюється іонізаційна хвиля або відбувається локальне розігрівання, що руйнує діелектрик.

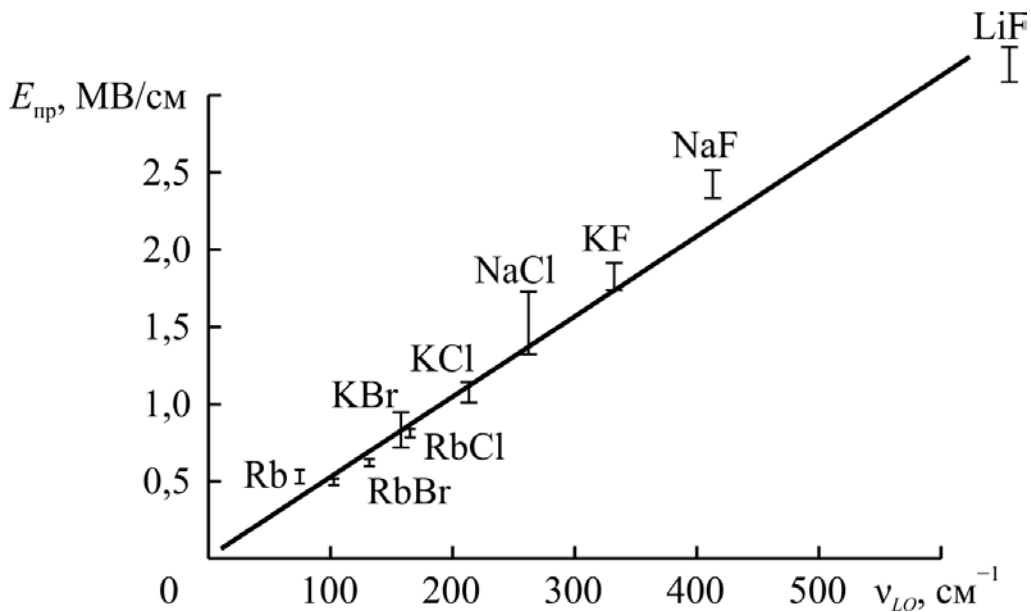


Рис. 6.20. Залежність електричної тривкості лужно-галогідних кристалів від частоти поздовжніх оптичних коливань, яка визначається на межі зони Бріллюена

Електродеградація (старіння) діелектриків. Провідність діелектриків у сильних електричних полях стає нелінійною, а залежність $\sigma(E)$ – зростаючою. При цьому, якщо електричне поле не перевищуватиме деякого граничного значення, зміна електричних властивостей діелектриків залишається оборотною: зі зменшенням електричної напруги первісні властивості діелектрика відновляються. Якщо ж значення електричного поля перевищить цей поріг, то у діелектрику стануться необоротні зміни властивостей – *електричне старіння*, що завершиться пробоем. Отже, фундаментальним електрофізичним параметром діелектрика є тільки пробивна напруга, що зумовлює *електронний пробій*. Пробивна напруга за електротеплового й електрохімічного механізмів пробоем значною мірою визначається випадковими чинниками (залежить від навколишнього середовища, у якому перебуває діелектрик, або від

домішок) і не може служити надійною характеристикою електроізоляційної речовини.

Час розвитку електрохімічних процесів старіння, тобто час між увімкненням напруги і руйнуванням діелектрика в електричному полі, називають **довговічністю** діелектрика τ_d або його *терміном служби* (іноді – «*часом життя*»). Як і за інших форм пробою, час τ_d виявляється тим меншим, чим вища електрична напруга. Електричному старінню піддаються передусім органічні діелектрики (полімери), але інколи це явище відзначається і для неорганічних твердих діелектриків (кристалів і полікристалів). Механізми електродеградації цих класів діелектриків різні, але деякі експериментальні характеристики, що описують старіння, мають загальні ознаки.

По-перше, залежність довговічності від напруженості електричного поля як для полімерів, так і для неорганічних твердих діелектриків задовільно описується емпіричною степеневою формулою

$$\tau_d = AE^{-m},$$

де показник степеня $m = 3 \dots 4$. Експериментальні дані про довговічність різних класів діелектриків залежно від напруженості електричного поля подано на рис. 6.21, б. По-друге, зниження довговічності з температурою (у сильних електричних полях) описується експонентним законом

$$\tau_d = \tau_0 \exp(W/k).$$

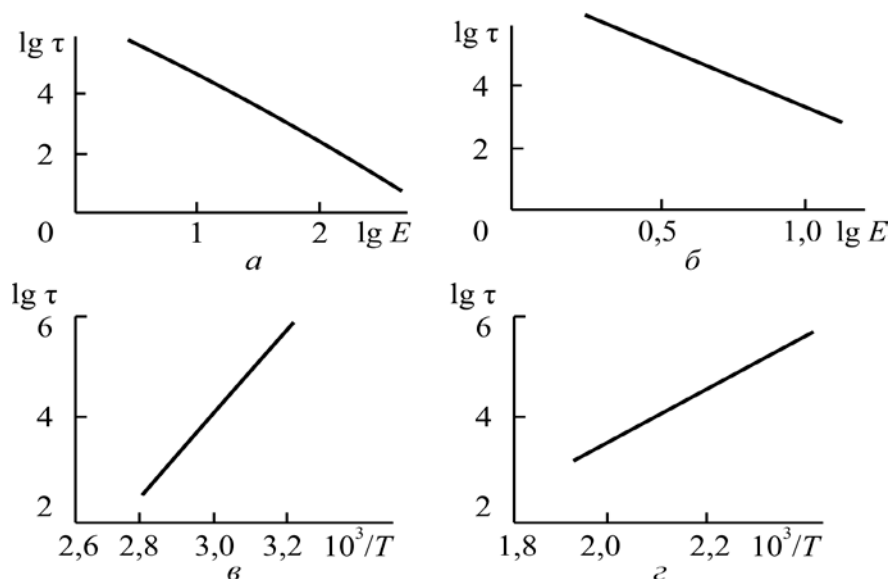


Рис. 6.21. Залежність довговічності від напруженості електричного поля (а, б) й температури (в, з): а, в – поліетилен в умовах часткових розрядів за змінної напруги на частоті 50 Гц; б, з – рутилова кераміка Е-80 за постійної напруги (τ , с; E , МВ/см (а) та кВ/см (б))

Така ж температурна залежність спостерігається також для часу діелектричної релаксації і характерна для *термічно активованих процесів*. Температурні залежності довговічності полімеру і керамічного діелектрика показано на рис. 6.21, в, г.

Істотну відмінність між механізмами електричного старіння полімерів і кристалів (полікристалів) зумовлено, насамперед тим, що старіння полімерів інтенсивніше відбувається у змінному полі, причому довговічність змінюється обернено пропорційно частоті змінювання цього поля: $\tau_d \sim \omega^{-1}$. Процес електричного старіння кристалів і полікристалів, навпаки, перебігає переважно за постійної напруги.

Електричне старіння неорганічних діелектриків. Механізми старіння в цих діелектриках можуть бути зумовлені як іонним, так і електронним перенесенням заряду. Іонна електропровідність у постійному електричному полі завжди призводить до необоротних змін (старіння) діелектрика, оскільки вона супроводжується електроперенесенням речовини. Проходження іонного струму порушує локальний стехіометричний склад діелектрика. Інколи крізь діелектрик навіть проростають металеві нитки – дендрити, що в кінцевому підсумку закорочують електроди. Очевидно, що такі процеси старіння не мають граничного поля і можуть відбуватися за будь-яких значень електричної напруги.

Явища електричного старіння у твердих діелектриках можуть зумовлюватись також електронною електропровідністю, але тоді необоротні зміни відбуваються здебільшого лише за досить високої напруженості електричного поля. Це старіння детально досліджували в керамічних і монокристалічних діелектриках, що містять оксид титану, а також у лужногалоїдних кристалах, в яких у сильних полях електронний механізм електропровідності переважає іонне перенесення заряду.

Можна виокремити чотири етапи змінювання густини струму з плином часу (рис. 6.22). Перший етап (від декількох хвилин до декількох годин, залежно від типу діелектрика і температури) характеризується деяким зниженням електричного струму. Оскільки електропровідність кераміки, яка містить титан (для якої характерні залежності, наведені на рис. 6.22), до старіння має дірковий характер (*p*-типу), а після старіння стає електронною (*n*-типу), то природно припустити, що *на першому етапі старіння відбувається компенсація акцепторів донорами*.

На другому етапі за короткий час (хвилини) струм різко зростає на два або три порядки. Інколи вже одне це зростання струму призводить до теплового пробою, так що третій та четвертий етапи не спостерігаються. Різке підвищення електричного струму за незмінної напруги показує, що компенсація акцепторів закінчується, але *концентрація донорів продовжує наростати*. Слід зазначити, що якщо після другого етапу старіння напругу вимкнути, то через якийсь час первісні властивості діелектрика відновляться. Ця регенерація властивостей значно прискорюється нагріванням діелектрика, а також прикладанням до нього електричного поля протилежної полярності. При цьому електричне старіння в неорганічних діелектриках за *змінної напруги* не відбувається.

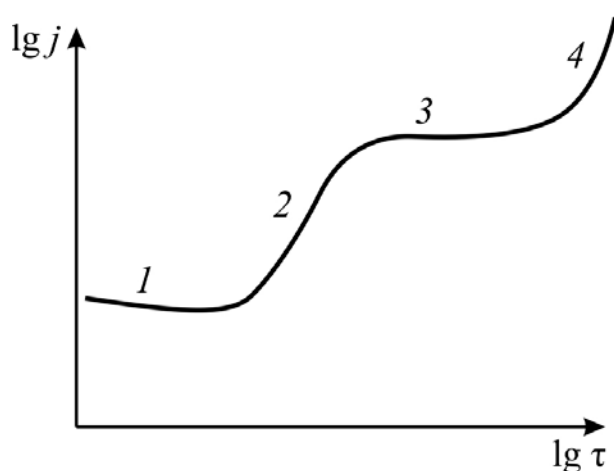


Рис. 6.22. Типова залежність густини електричного струму від часу деградації у сильних електричних полях для неорганічних діелектриків

На третьому етапі залежності $\lg j$ від $\lg \tau$ електричний струм знову тривалий час (десятки годин) майже не змінюється. Але властивості діелектрика в цьому разі *змінюються необоротно* внаслідок електрохімічних процесів, що відбуваються в ньому. У результаті настає останній – четвертий етап, що характеризується новим стрибком струму і пробоем діелектрика. Простеживши початок цього етапу, можна вчасно вимкнути напругу й запобігти пробую. Однак отримати повну регенерацію властивостей діелектрика (як то можливо після другого етапу) вже не вдається. Припускають, що на третьому етапі старіння *встановлюється рівноважна концентрація донорів*, що залежить від температури і величини електричного поля. Струм залишається постійним, але відбуваються електрохімічні процеси (можливо, у приелектродних ділянках), які готують інжекцію дірок і електронів. Четвертий етап, що завершується пробоем, характеризується різким зростанням електронного струму. Вважається, що цей *струм має інжекційну природу*.

Додатково встановлено, що в лужно-галогенових кристалах під дією сильного електричного поля зростання густини струму й електричне старіння супроводжуються забарвленням кристалів – появою так званих *F-центрів*. Ці дефекти кристалічної структури складаються з аніонної вакансії і локалізованого поблизу неї електрона (*F-центри* можуть бути створені у кристалі й іншими методами). Електропровідність забарвлених кристалів (особливо їх фотопровідність) різко підвищується і має електронний характер.

У кераміці, яка містить титан (TiO_2 , CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 і т. ін.), і у монокристалах цих самих сполук у процесі електричного старіння також спостерігається зміна кольору (потемніння). Відомо, що подібні явища виникають у цих речовинах через недостачу кисню. Проте у процесі старіння твердих діелектриків, що містять рутил, кисень не губиться, а перебігають інші електрохімічні реакції, що зумовлюють утворення центрів забарвлення з участю аніонних вакансій.

Таким чином, старіння неорганічних діелектриків у сильному електричному полі спричиняється, по-перше, *захопленням електронів аніонними вакансіями* (оборотні процеси), а по-друге, *розвиненням необоротних процесів*, які готують інжекцію електронів (або дірок) і призводять до електричного пробою. Неодмінна умова розвитку електричного старіння – наявність іонної складової електропровідності. Найінтенсивніше старіння відбувається у тому випадку, коли іонна й електронна складові струму приблизно однакові. Попри те, що за розвитком процесів старіння в кристалах і полікристалах вдається спостерігати за зміною струму з плином часу, все ж фізичні процеси електродеградації кристалів залишаються до кінця нез'ясованими.

Електричне старіння полімерів. Під час дослідження електричного старіння полімерів контролювати збільшення струму перед пробоем зазвичай не вдається. Річ у тім, що основна причина старіння полімерів – це нестационарний процес, так звані *часткові розряди*, що виникають у газових (повітряних) включеннях, як є досить поширеними дефектами високовольтної полімерної ізоляції або високомолекулярних плівкових п'єзоелектриків і піроелектриків. Часткові розряди являють собою неупорядковані імпульси струму, інтенсивність яких змінюється з часом. Крім того, ці розряди характерні переважно для випадку впливу на полімерний діелектрик змінної напруги (за постійної напруги часткові

розряди впливають на старіння здебільшого як у разі підвищення напруги, так і за підвищених температур).

Розглянемо коротко причину появи цих розрядів. Електропровідність газу в невеликих електричних полях набагато менша, ніж електропровідність твердого діелектрика-полімеру ($\sigma_{\text{г}} \ll \sigma_{\text{п}}$). Тому за низьких частот та постійної напруги напруженість електричного поля в газовому проміжку вища, ніж у полімері, який оточує проміжок. Крім того, діелектрична проникність газу менша, ніж у полімері ($\epsilon_{\text{г}} < \epsilon_{\text{п}}$); тому й за підвищених частот, коли напруженість поля розподіляється обернено пропорційно значенню ϵ , газовий проміжок знову «електрично-навантажений» більше, ніж полімер.

Зважаючи на те, що пробивна напруга у газах набагато менша, ніж у твердих діелектриках, природно очікувати, що в міру підвищення електричної напруги пробій у газових порах буде виникати задовго до можливого пробію полімеру. Напругу, за якої відбувається це явище, називають напругою виникнення часткових розрядів, або *напругою іонізації*. Частковими ці розряди називають тому, що вони не закорочують цілком електроди й швидко згасають. Річ у тім, що після пробію газового включення у ньому утворюється плазма з високою проникністю ($|\epsilon_{\text{пл}}| \gg \epsilon_{\text{п}}$) і великою провідністю ($\sigma_{\text{пл}} \gg \sigma_{\text{п}}$). Тому напруженість електричного поля зразу ж перерозподіляється так, що електрично-навантаженим виявляється полімер, а напруга в газовому проміжку (тепер уже плазменному) спадає майже до нуля. Унаслідок цього розряд переривається, але потім, після відновлення електричної міцності газового включення, розряд загоряється знову.

Полімери являють собою складні системи, у яких сфероліти (кристали) розділені аморфними прошарками з відмінними електричними властивостями. Унаслідок відмінностей між електричними і механічними властивостями, а також через різні хімічні стійкості кристалічної й аморфної фаз молекулярні процеси, що відбуваються в полімерах у сильних електричних полях, можуть значно розрізнитись. Експериментальні роботи свідчать про те, що часткові розряди в об'ємі полімеру (у порах) або поблизу поверхні, безсумнівно, і є причиною деградації цих діелектриків у сильних електричних полях. Однак електродеградація стається і в тих випадках, коли електричних розрядів

немає: старіння настає внаслідок нагромадження об'ємного електричного заряду, що змінює фізичні й хімічні властивості полімеру.

Електричне старіння полімерів спричиняється багатьма чинниками, основні з яких такі:

1. Бомбардування полімеру електронами, активоване електричними розрядами. Електрони, прискорені електричним полем у зоні розряду (у газовому включенні або у зазорі між металевими електродами і діелектриком), здобувають енергію, достатню для впровадження в полімер і його хімічного розпаду.

2. Хімічний вплив на полімер активних продуктів електричного розряду в повітрі. Озон і оксиди азоту, утворювані внаслідок розрядів поблизу поверхні або всередині діелектрика (розряд у порах), окислюють і руйнують полімер.

3. Радіоліз і утворення провідних каналів. Електрони, що інжектуються з електродів або впроваджуються із ділянок іонізації, проникають у полімерний діелектрик під дією сильного поля і впливають на молекулярні сполуки як сферолітів, так і аморфних прошарків. Унаслідок цього хімічні зв'язки частково розриваються, тобто відбувається радіоліз, утворюються вільні радикали, а в аморфних прошарках з'являються субмікронні тріщини (розміри яких десятки й сотні ангстремів). У цих тріщинах полегшується прискорення електронів зовнішнім електричним полем, що сприяє розвиненню й сегрегації тріщин до мікронних розмірів. Поступово розвиваються необоротні кристалічні руйнування, що формують канал наступного пробоя.

4. Тепловий вплив на полімер перегрітого розрядом газового включення; термічне розкладання полімеру в мікрообластях і підвищення внаслідок цього процесу концентрації газових включень (пор).

5. Розвиток дендритів (триїнгів) – розгалужених тонких трубочок, що заповнені газом, який утворився внаслідок розкладання полімеру. Формування в ділянці дендритів мікроударних хвиль, що призводять до механічного руйнування полімеру (механічна міцність полімеру, як і електрична, знижується у процесі електричного старіння внаслідок радіолізу, зумовленого насиченням полімеру об'ємним електричним зарядом).

Переважаючий механізм електричного старіння (деградації) полімерів залежить від їх хімічного складу і побудови, а також від геометричних розмірів і форми зразків та виробів, що застосовуються як електрична

ізоляція. Більшість з наведених вище механізмів електричного старіння розглядалися в науковій літературі в зв'язку з електричним старінням полімерних плівок.

Унаслідок часткових розрядів виникає ерозія – зменшення товщини плівки в межах впливу розрядів. Ерозія супроводжується газовиділенням, причому на поверхні полімеру в ділянці ерозії виявляються як рідинні, так і кристалічні продукти електрохімічних реакцій. Під час дослідження ІЧ спектрів полімерів, підданих іонізаційному старінню, виявляли нові смуги поглинання. Це свідчить про те, що у процесі старіння полімерів змінюється їх структура (деструкція). Швидкість розвитку деструкції залежить від інтенсивності часткових розрядів, яка підвищується з частотою. Тому з ростом частоти випробуваної напруги довговічність виробів з полімеру зменшується.

Грунтовні дослідження механізмів ерозії полімерів показали, що ерозія виникає за безпосередньої дії часткових розрядів, тобто під час бомбардування полімеру електронами й іонами, прискореними електричним полем у зоні розряду. Ерозія розвивається за наявності кисню. Передбачається, що електронно-іонне бомбардування полімеру із зони мікророзряду сприяє утворенню в полімерних ланцюгах макрорадикалів, що потім вступають у хімічну реакцію з киснем повітря, руйнуючись до низькомолекулярних продуктів.

Дія часткових розрядів зазвичай обмежується тонким приповерхневим шаром діелектрика, оскільки енергія бомбардувальних електронів не дуже велика. Тому вагоме значення мають також процеси радіолізу, не зв'язані з частковими розрядами. Сильні електричні поля під час своєї дії генерують у полімері іонні і вільнорадикальні стани підвищеної хімічної активності. Після вимикання поля ці молекулярні ушкодження частково релаксують, але можуть і нагромаджуватися, приводячи в кінцевому підсумку до лавиноподібного нагромадження дефектів, які сегрегуються спочатку в мікроканали, а потім і у канали електричного пробоя.

На молекулярні процеси, що розвиваються в полімерах під дією електричних розрядів, істотно впливають механічні деформації полімеру, які зменшують інтенсивність рекомбінації і зшивання макрорадикалів та змінюють швидкість окисних реакцій. Навіть малі напруження розтягування (якщо вони не спричиняють орієнтації полімерних ланцюгів) збільшують швидкості окисно-деструктивних процесів і перешкоджають зшиванню

полімерних ланцюгів, що значно змінює електричні характеристики полімерів і прискорює їх електричне старіння.

Водночас інтенсивність окисної деструкції полімерів у процесі радіаційного старіння може бути знижена орієнтаційним витяганням полімеру, внаслідок чого зростає щільність пакування полімерних ланцюгів, що утрудняє дифузію озону й кисню вглибину полімера, а отже, стійкість полімерів до старіння підвищується. Однак, якщо відбувається значне витягання, коли орієнтація довершена, а подальше витягання лише зменшує товщину зразка (з'являються мікро- і субмікротріщини), то дифузія озону і кисню вглибину зразка знову підвищується і стійкість полімерних діелектриків до радіаційного й електричного старіння різко зменшується.

Узагальнення

1. Діелектрики можуть мати різну структуру (кристали, стекла, кераміка, аморфні речовини). З різноманітних фізичних властивостей – теплових, електричних, механічних – у фізиці твердого тіла вивчаються, головним чином, електричні властивості. До діелектриків належать такі речовини, у яких:

- може існувати електростатичне поле;
- провідність за нормальних умов нижча за 10^{-10} См/м;
- ширина забороненої зони більша (2,5...3) еВ (для кристалів);
- струм електричного зсуву перевищує струм електропровідності.

2. Вплив на діелектрики різних полів, механічних сил, теплоти й опромінювань змінює їх електричні властивості, зумовлюючи багато ефектів, спричинених явищем електричної поляризації. Тому найважливішим з електричних властивостей діелектриків є їх *поляризація*.

3. Найважливіша макроскопічна характеристика діелектриків – *діелектрична проникність* ϵ . У кристалах і текстурах необхідно враховувати, що ϵ_{ij} є симетричним тензором другого рангу, тому внаслідок анізотропії діелектрика значення діелектричної проникності можуть значно відрізнятись в різних напрямках. Цей параметр залежить від багатьох умов. Для нецентросиметричних діелектриків слід розрізняти діелектричну проникність механічно затиснутого і вільного діелектрика. У

полярних діелектриках розрізняють також ізотермічну й адіабатичну проникність.

4. Для опису поляризації діелектриків у макроскопічній теорії вводиться вектор поляризованості P , що чисельно дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлений відповідно до особливостей симетрії діелектрика та напрямку електричного поля E у діелектрику. В ізотропному діелектрику вектори P і E колінеарні.

5. Макроскопічне електричне поле в діелектрику в ϵ раз менше, ніж у вакуумі, оскільки воно створюється тільки «вільним» зарядом на електродах – не компенсованим виниклою поляризацією зарядом, що зв'язує частину повного електричного заряду. Тому вводиться вектор електричної індукції D , що характеризує повний заряд на електродах.

6. Вектори P , D і E пов'язані простим співвідношенням, яке можна отримати у макроскопічній електродинаміці усередненням рівнянь Максвелла за фізично нескінченно малим об'ємом і часовим інтервалом. У результаті можуть бути отримані рівняння Максвелла у речовині. Для більшості діелектриків ці рівняння спрощуються припущенням про те, що в них відносна магнітна проникність $\mu = 1$. З рівнянь Максвелла можна знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

7. Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової й об'ємно-зарядової поляризації, за яких виникає зсув електронів, іонів або диполів.

8. *Пружна* (деформаційна) поляризація слабо залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків.

9. Механізми *теплової* (релаксаційної) поляризації зумовлені головним чином структурними дефектами діелектриків і призводять до дисперсії ϵ та діелектричних утрат на низьких частотах і радіочастотах.

10. Не всі можливі види поляризації однаково часто трапляються у реальних діелектриках і відіграють однакову роль. Більш того, не можна розглядати різні механізми поляризації зовсім незалежно один від одного – навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного, і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Проте у багатьох випадках такий аналіз є досить точним наближенням.

11. Діелектричні втрати являють собою ту частину електричної енергії, що переходить у теплоту. Для кількісного опису діелектричних втрат використовуються такі параметри: тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$, коефіцієнт втрат $\varepsilon \cdot \operatorname{tg}\delta$ і питома потужність утрат p .

12. Частотна і температурна залежність діелектричних втрат визначається особливостями фізичних механізмів, що зумовлюють дисипацію електричної енергії у діелектрику. Основними з цих механізмів є електропровідність та запізнювання теплової поляризації.

13. Частотну залежність діелектричного поглинання зручно описувати *комплексною* діелектричною проникністю $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Запізнювання поляризації призводить не тільки до частотного максимуму втрат, але й до дисперсії ε^* . У випадку теплової поляризації частотна залежність ε^* описується релаксаційним рівнянням Дебая, а для пружної поляризації – резонансним рівнянням дисперсії Друде–Лоренца.

14. *Дисперсія діелектричної проникності* – взаємозумовлена зміна дійсної та уявної частин ε^* у разі зміни частоти. Основною властивістю дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$ є виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, які повинні задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння.

15. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай спостерігається кілька ділянок дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

16. Релаксаційна дисперсія характеризується поступовим зниженням ε' з підвищенням частоти для всього спектра (тобто $\partial\varepsilon'/\partial\omega < 0$). Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких $\partial\varepsilon'/\partial\omega > 0$.

17. Не всі можливі види поляризації однаково часто зустрічаються в реальних діелектриках і виграють однакову роль. Більш того, строго кажучи, не можна розглядати різні механізми поляризації як абсолютно незалежні один від одного; навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного, і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Тим не менш, у багатьох випадках такий аналіз є досить хорошим наближенням.

18. У залежності від фізичної природи носіїв заряду електропровідність діелектриків буває електронною, іонною, поляронною і

моліонною. Механізм переносу заряду в електричному полі можна розділити на *дрейфовий* (електрони, полярони великого радіуса), *стрибковий* (полярони малого радіуса, іони) і *дифузійний* (електрони, полярони, іони).

19. Значення електропровідності діелектриків залежить як від концентрації, так і від рухливості носіїв заряду. Висока поляризованість деяких діелектриків, з одного боку, знижує величину провідності, так як зменшує рухливість носіїв внаслідок їх автолокалізації (оточення пружними зсувами кристалічної решітки). З іншого боку, велика поляризованість і висока діелектрична проникність послаблюють сили кулонівського взаємодії заряджених частинок і тим самим підвищують ймовірність генерації носіїв заряду, тобто призводять до зростання їх концентрації, і як результат – до зростання провідності.

20. Електропровідність діелектриків експоненціально зростає з підвищенням температури. У сильних електричних полях вона також росте при збільшенні напруженості поля і внаслідок інерційності носіїв заряду на високих частотах знижується з ростом частоти. В області низьких частот внесок у провідність дає запізнена поляризація, внаслідок чого провідність зі зростанням частоти може підвищуватись.

21. В разі інжекції нерівноважних носіїв заряду в діелектрик спостерігається нелінійна залежність електронного струму від електричної напруги. Коли інжекція *монополярна*, то струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ), у чистих кристалах характеризується квадратичною залежністю від напруги. У кристалах з дефектами СОПЗ має ділянку стрибкової залежності від електричного поля. У разі біполярної інжекції нейтралізація об'ємних зарядів призводить до характеристики з негативним диференціальним опором.

22. У сильному електричному полі у разі досягнення деякого порогового значення напруженості у діелектрику відбувається електричний пробій: величина струму, що проходить через діелектрик, катастрофічно росте і крізь діелектрик проходить електричний розряд (іскра або дуга).

23. Основним фізичним механізмом першої стадії пробією (втрата електричної міцності) є ударна іонізація електронами, внаслідок якої різко зростає концентрація носіїв заряду за рахунок виникнення електронної

лавини. Така форма пробою діелектриків називається *електронним пробоєм*.

24. Електронний пробій характеризується дуже малим часом розвитку процесів втрати електричної міцності. Пробивна напруженість практично не залежить від температури, частоти зміни поля і властивостей навколишнього діелектрика середовища. Як правило, електронна лавина ініціює стример, що поширюється за участю процесів фотоіонізації. У разі малої товщини діелектрика електронний пробій стає багатолавинним.

25. *Електротепловий пробій* виникає у разі втрати твердим діелектриком теплової стійкості, коли виділення тепла у сильному полі за рахунок електропровідності або діелектричних втрат відбувається настільки інтенсивно, що не може бути компенсовано процесами тепловідведення. Пробивна напруга у разі цієї форми пробою знижується з ростом температури і частоти електричного поля.

26. Електрохімічні реакції у твердих діелектриках, що призводять до незворотних змін їх властивостей і суттєво понижуючі електричну міцність і надійність електричної ізоляції, називають *електричним старінням* (деградацією). У неорганічних діелектриках старіння проходить переважно у *постійному* електричному полі і зумовлено утворенням структурних дефектів, що сприяють зростанню електричного струму. У полімерах старіння відбувається головним чином у *змінних* полях за рахунок виникнення часткових розрядів у газових включеннях, які призводять до ерозії поверхні полімерних плівок або до розвитку дендритів в обсязі полімерної ізоляції.

Контрольні питання

1. Які носії заряду характерні саме для діелектриків?
2. За яких умов існує рівноважна концентрація носіїв заряду?
3. Чим відрізняються дифузійний і стрибковий механізм переносу зарядів?
4. Чому рухливість носіїв заряду в діелектриках є невисокою?
5. Як по експериментальній залежності $j(U)$ розрізнити наявність монополярної і біполярної інжекції?
6. Як може впливати підвищена поляризованість діелектрика на електронну й іонну електропровідність?
7. Що характеризують діелектричні втрати?
8. Назвіть три основних параметри, що описують діелектричні втрати.
9. Які основні механізми діелектричних втрат?
10. Що таке діелектричний спектр? Назвіть його характеристики.
11. Що означає поняття «електрична міцність»?
12. Опишіть основний фізичний механізм пробою.

13. Як залежить електрична міцність від часу експозиції?
14. Наведіть основні характеристики електронного пробою.
15. Яку роль відіграє електрон-фононна взаємодія у механізмі пробою кристалів?
16. Чим визначається довговічність неорганічного діелектрика?
17. Чим визначається довговічність полімерного діелектрика?

7. Активні діелектрики

Зміст

- 7.1. Зв'язок електричних, механічних і теплових ефектів у полярних кристалах
- 7.2. П'єзоелектричний ефект
- 7.3. Обернений п'єзоелектричний ефект
- 7.4. Електрострикція
- 7.5. Піроелектрики і електрети
- 7.6. Сегнетоелектрики
- 7.7. Оптичні ефекти в активних діелектриках

У галузі фізичного матеріалознавства останнім часом відзначається підвищений інтерес до *сегнетоелектриків*, *піроелектриків* і *п'єзоелектриків* через їх нові застосування у приладобудуванні й електроніці, а також унаслідок прогресивного розвитку сучасних мікроелектронних й наноелектронних технологій. Важливу роль ці матеріали відіграють в інформаційних технологіях і мініатюризації апаратури. Такі матеріали електронної техніки в зарубіжній літературі називають *smart materials*, а у вітчизняній *активними діелектриками*.

Активні діелектрики можна визначити як матеріальні середовища, що дозволяють безпосередньо перетворювати енергію та інформацію. Так, п'єзоелектрик перетворює електричну енергію у механічну (і навпаки). Піроелектрик – теплоелектричний (відповідно, електротепловий) перетворювач енергії. Нелінійні діелектричні пристрої дозволяють перетворювати частоту сигналу, виконувати модуляцію і детектування – перетворювати інформацію. Ці перетворювальні функції зумовлено фізичною структурою і хімічним складом деяких матеріалів, здебільшого діелектриків.

Серед сучасних застосувань активних діелектриків слід виокремити три особливо актуальні напрями: тонкі сегнетоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідниками; мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актюатори; надвисокочастотні компоненти на основі активних діелектриків.

Застосовувати *плівки* (п'єзоелектричні, піроелектричні й сегнетоелектричні, епітаксіальні й полікристалічні, полімерні і та ін.) почали надзвичайно інтенсивно відтоді, як стало можливо поєднувати ці активні діелектрики в одну монолітну структуру із напівпровідниковим процесором. Застосування *інтегрованих* сегнето-напівпровідникових пристроїв – це дійсно новий напрям у мікроелектроніці. У таких системах

активні діелектрики є багатофункціональними елементами, що забезпечують істотне розширення можливостей мікроелектронних процесорів, у той час, як з'єднані з ними напівпровідникові мікросхеми забезпечують у цих інтегрованих структурах високу щільність елементів, а також функції підсилення, генерації та логіки.

7.1. Зв'язок електричних, механічних і теплових ефектів у полярних кристалах

Класифікацію основних фізичних ефектів, що виявляються у різних активних діелектриках, наведено у табл. 7.1. Для систематизації і наочності використано метод аналізу «вплив–відгук».

Вплив на матеріал реалізується ззовні прикладанням різних полів – електромагнітних, механічних і теплових. Для діелектриків це, насамперед, прикладення до них електричного поля (як відомо, електричне поле у металах і легованих напівпровідниках екранується вільними носіями заряду і майже завжди дорівнює нулеві). У таблиці класифікуються також ефекти, що виникають у разі впливу на діелектрики інших полів – механічного і теплового.

Таблиця 7.1

Основні ефекти в активних діелектриках, класифіковані за методом «вплив \Rightarrow матеріал \Rightarrow відгук»

Вплив/Відгук	Електричний	Механічний	Тепловий
Електричне поле E	Поляризація $P = \epsilon_0 \chi E$ Індукція $D = \epsilon_0 \epsilon E$	Обернений п'єзоэффект $x = dE$ Електрострикція $x = RE^2$	Електрокалоричний ефект $P = \xi \delta T$
Механічне напруження X	Прямий п'єзоэффект $E = dX$	Деформація $x = sX$	Пружнотепловий ефект $X = \eta \delta T$
Зміна температури δT	Піроелектричний ефект $P = \gamma \delta T$	Термічне розширення $x = \alpha \delta T$	Теплоємність $\delta Q = C \delta T$

Під *відгуком* матеріалу розуміють індуковані у ньому фізичні явища. Це може бути не тільки електричний струм або напруга (створена зарядами на поверхні діелектрика), але і його поляризація, деформація,

зміна температури речовини й ін. «Тривіальними» або звичайними можна назвати ті відгуки-ефекти, у яких природа відгуку відповідає природі впливу, наприклад, *електричне* поле зумовлює *електричний струм* (перенос зарядів) або *електричну поляризацію* (розділення зарядів), що описується відповідно такими параметрами, як питома електропровідність σ і діелектрична проникність ϵ (малою електропровідністю діелектриків зазвичай можна знехтувати). Інші «тривіальні» параметри розміщено на *головній діагоналі* наведеної таблиці-матриці. «Тривіальні» ефекти характерні не тільки для активних діелектриках, але й наявні у будь-яких діелектричних матеріалах. Матеріали, у яких характерні тільки «тривіальні» ефекти, можна назвати «звичайними»; вони теж відіграють у техніці важливу і цілком визначену роль.

Особливий інтерес становлять ті матеріали, у яких можливі «перехресні», недіагональні ефекти. Перехресні ефекти – це, насамперед, п'єзоефект, що характеризує *електромеханічні властивості* деяких діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрями. До перехресних ефектів відносять і піроелектричний ефект (*тепло-електричний*). Коли ці ефекти виявляються дуже сильно, то це дозволяє вважати відповідні матеріали активними. Це піроелектрики і п'єзоелектрики та відповідні їм магнітні й оптичні аналоги. Зазвичай перехресні електричні й оптичні ефекти найсильніше виявляються в сегнетоелектриках.

Очевидно, що впливами є *векторні поля* – електричне, магнітне, температурне, височастотне електромагнітне (світло), а також *тензорні поля*, наприклад, поле механічного напруження. Багато явищ, що становлять значний інтерес як для фізики, так і для технічного застосування діелектриків (особливо в електроніці), виникають у разі *спільного впливу* на речовину декількох чинників, наприклад, світла й електричного поля, світла і механічної напруги і т. ін.

Діелектричні й магнітні властивості речовин зазвичай незалежні. Виняток становлять сегнетомагнетики, у яких магнітна (спінова) підсистема сильно зв'язана зі спонтанно поляризованою кристалічною решіткою (фононною підсистемою). У цих речовинах можуть помітно виявлятися різні магнітоелектричні ефекти. Наприклад, магнітне поле може зміщувати сегнетоелектричну точку Кюрі і впливати на діелектричну сприйнятливості, а електричне поле може керувати частотою і добротністю феромагнітного резонансу. Ці ефекти поки що є предметом лабораторних досліджень. Треба зазначити, що різні магнітоелектричні явища

(магніострикція, п'єзомагнітний ефект) істотно виявляються лише у діелектриках з феромагнітними й парамагнітними властивостями. Такий, наприклад, магнітокалоричний ефект, який у деяких парамагнетиках настільки значний, що його застосовують у криогенній техніці для отримання наднизьких температур.

Із наведених у табл. 7.1 фізичних величин *скалярними* величинами («тензорами нульового рангу») є температура T , енергія Q і теплоємність C . Будь-яка скалярна величина характеризується лише *одним числом* і записується без індексів. Напруженість електричного поля E , поляризованість P , густина електричного струму j – вектори, або *тензори першого рангу*. Іноді векторна величина характеризується модулем і спрямованістю, але тут задаються компоненти векторів у вигляді трьох їх проєкцій на координатні осі; умовно ці проєкції записують як величини з *одним індексом*: E_i , P_j та j_l , де $i, j, l = 1, 2, 3$.

Діелектрична проникність ϵ_{ij} , електропровідність σ_{nm} й інші фізичні величини, що зв'язують у лінійному співвідношенні *два вектори*, є тензорами другого рангу і їх компоненти мають уже два індекси. Крім цих двох «матеріальних тензорів», що описують властивості речовини, до тензорів другого рангу належить також і прикладене ззовні механічне напруження X_{kl} і відгук на неї – механічна деформація x_{mn} . Це – «силові» тензори.

Тензори другого рангу, що описують ті або ті властивості речовини, зазвичай симетричні: матриця, що їх характеризує, симетрична відносно головної діагоналі, тому й максимальна кількість незалежних компонентів тензора другого рангу не перевищує шести.

Деякі наведені у табл. 7.1 властивості кристалів і текстур описують тензорами більш високого рангу – третього й четвертого. Тензором третього рангу є п'єзомодуль d_{ikl} , а тензором четвертого – пружна податливість s_{mnlk} . Їх компоненти записують відповідно з трьома і чотирма індексами (особливості цих тензорів розглянуто далі).

Електричний вплив на активні діелектрики зумовлює ряд *оборотних* і *необоротних* фізичних ефектів, причому не тільки електричних, але й механічних і теплових (табл. 7.1). З електричних відгуків треба відзначити передусім поляризацію, унаслідок якої діелектрик здобуває питомий електричний момент, названий поляризованістю P_n . У першому наближенні величина поляризованості прямо пропорційна

електричному полю $P_n = \varepsilon_0 \chi_{nm} E_m$, де $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична постійна, а χ_{nm} – тензор діелектричної сприйнятливості (другого рангу). Залежність $P(E)$, що характеризує явище поляризації, графічно показана на рис. 7.1, а. Поляризація – це оборотне явище, оскільки після вимикання електричного поля у діелектрику зазвичай відновлюється неполяризований стан. У сильних електричних полях (рис. 7.1, а) пропорційність P і E порушується внаслідок діелектричної нелінійності, що може бути враховано залежністю $\chi_{nm} = \chi_{nm}(E_m)$. Але звичайно використовують інший параметр ε_{nm} (діелектричну проникність), що пов’язана зі сприйнятливістю простим співвідношенням: $\varepsilon_{nm} = 1 + \chi_{nm}$. Діелектрична *нелінійність* характеризується залежністю $\varepsilon(E)$.

На процеси поляризації діелектриків зазвичай впливає зміна температури, унаслідок чого $\varepsilon_{nm} = \varepsilon_{nm}(T)$. Крім того, на змінній напрузі діелектрична проникність змінюється з частотою діючого на діелектрик поля: $\varepsilon_{nm} = \varepsilon_{nm}(\omega)$. Таким чином, цей найважливіший для діелектрика параметр, що характеризує електричну поляризацію, інколи виявляється складною функцією зовнішніх впливів $\varepsilon_{nm} = \varepsilon_{nm}(\omega, T, E_m)$. У випадку сегнетоелектриків-сегнетоеластиків справджується також залежність ε_{nm} від механічної напруженості: $\varepsilon = \varepsilon(X)$, а для сегнетоелектриків із магнітним упорядкуванням – залежність $\varepsilon = \varepsilon(H)$.

Друге за значущістю явище, що виникає у всіх діелектриках у разі впливу на них електричного поля (табл. 7.1), це *електропровідність*. Якщо електричне поле невелике, то густина виниклого струму пропорційна полю: $j_n = \sigma_{nm} E_m$, де σ_{nm} – тензор питомої об’ємної провідності (або просто провідності). Електропровідність належить до *явищ переносу*, тобто до необоротних явищ.

У сильних електричних полях закон Ома порушується (рис. 7.1, б), оскільки $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$. Електропровідність діелектриків дуже сильно залежить від температури: $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(T)$, оскільки тепловий рух атомів або молекул зумовлює активацію нових носіїв заряду. У більшості діелектриків спостерігається також і частотна залежність $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega)$. Так само, як і діелектрична проникність, електропровідність діелектриків залежить від температури, частоти і напруженості електричного поля: $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega, T, E_m)$. На провідність *магнітних діелектриків* може також істотно впливати як магнітне поле, так і механічне напруження, зумовлюючи відповідно магніторезистивний і тензорезистивний ефекти.

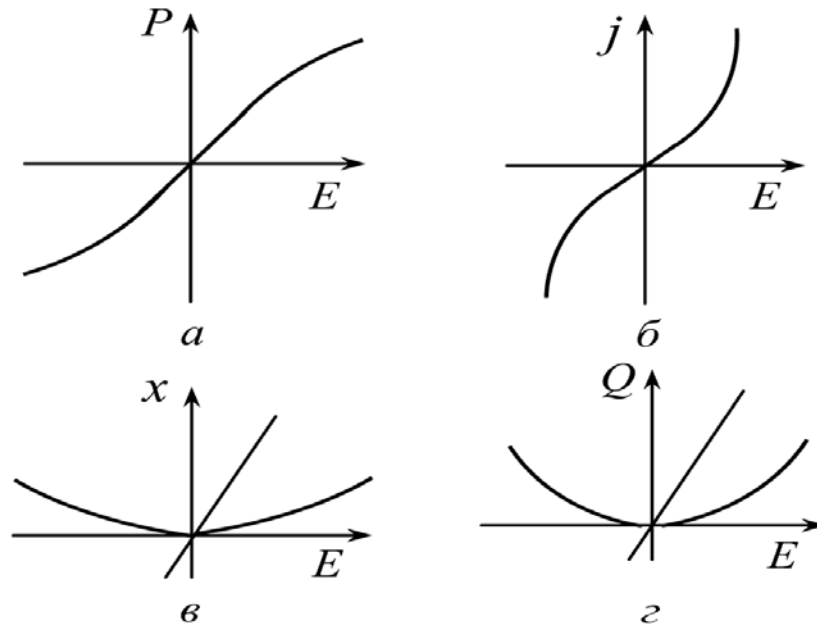


Рис. 7.1. Лінійні та нелінійні відгуки діелектриків на електричний вплив: *a* – поляризація; *б* – електропровідність; *в* – п'єзоэффект і електрострикція; *г* – діелектричні втрати та електрокалоричний (електротепловий) ефект

Зростання електропровідності у сильному електричному полі може порушити електричну міцність діелектрика (порушити стійкий стан з малою і незмінною у часі електропровідністю). Швидке зростання $\sigma_{nm}(E_m)$ спричиняє *електричний пробій*, коли електричний струм за рахунок ударної іонізації електронів зростає у мільярди разів, руйнуючи діелектрик і перетворюючи його у провідник струму (див. розділ 6.4). Аналогічний механізм спостерігається у разі *оптичного пробою* прозорих діелектриків під час впливу лазерних пучків з великою густиною променевої потужності.

Розглянемо різні *механічні ефекти*, зумовлені дією електричного поля, прикладеного до діелектрика. У зовнішньому полі у всіх діелектриків виникає електрострикція – деформація, пропорційна другому степеню електричного поля: $x_{kl} = R_{klmn} E_m E_n$, де R_{klmn} – тензор електрострикції. Але цей *квадратичний електромеханічний ефект* помітно виявляється лише у сильних полях (рис. 7.1, в) і зумовлений механічним зміщенням електричних зарядів у діелектрику в процесі поляризації. Тому й електрострикція, як і поляризація – це оборотний ефект (з вимиканням поля деформація зникає). У деяких діелектриках особливої структури спостерігається так звана *гігантська електрострикція* (див. розділ 7.4), використовувана у новітній техніці прецизійного позиціонування (в актюаторах).

У твердих діелектриках, що характеризуються (завдяки внутрішнім електричним полярним моментам) нецентросиметричною структурою, «поляризований» стан є основним і рівноважним без прикладеного зовнішнього поля. У цьому разі в електричному полі спостерігається *лінійний електромеханічний ефект*, за якого деформація пропорційна першому степеню поля (непарний ефект): $x_{kl} = d_{klm}E_m$, де d_{klm} – тензор третього рангу, п'єзомодуль (див. табл. 7.1).

П'єзоелектричний ефект є оборотним і лінійним: якщо $E_m = 0$, то й деформація $x_{kl} = 0$. Знак механічної деформації внаслідок п'єзо ефекту змінюється зі зміною полярності E_m (рис. 7.1, в). У невеликих полях п'єзоелектричний ефект виявляється набагато сильнішим, ніж електрострикція. Лінійний електромеханічний ефект зазвичай називають *оберненим п'єзо ефектом* (прямий п'єзо ефект виявляється у разі появи поляризації у процесі механічного стискання або розтягування кристала).

Таким чином, електромеханічний ефект, тобто деформація діелектрика, у разі впливу на нього електричного поля у загальному випадку складається з лінійної та квадратичної частин:

$$x_{kl} = d_{klm}E_m + R_{klmn}E_mE_n.$$

Лінійний ефект, зумовлений оберненим п'єзо ефектом, виявляється тільки у твердих діелектриках із нецентросиметричною структурою; цей ефект помітний у слабких електричних полях. Квадратичний ефект електрострикції спостерігається у всіх діелектриках, але у слабких електричних полях він майже непомітний (за винятком сегнетоелектриків).

Крім електричних і механічних «відгуків», вплив електричного поля на діелектрики призводить до *теплових ефектів* (див. табл. 7.1). Рівняння $\Delta Q = \eta_{mn}E_mE_n$ характеризує ще один квадратичний по полю ефект – діелектричні втрати (рис. 7.1, з). Цей ефект являє собою необоротний перехід електричної енергії у теплову (докладніше діелектричні втрати вже було описано у розділі 6.3). У змінних електричних полях втрати у діелектрику спричиняються здебільшого інерційністю повільних механізмів поляризації, а також втратами на електропровідність. У постійному полі втрати зумовлені тільки електропровідністю (джоулева теплота). Як поляризаційні втрати, так і потужність джоулевих втрат пропорційні квадрату електричного поля.

Варто відзначити, що у піроелектричних кристалах можливий не тільки квадратичний, але й *лінійний електротепловий ефект*, коли $\Delta Q = \xi_m E_m$. Як видно з цієї формули, залежно від напрямку електричного

поля E_m і власної полярності кристала можливе не тільки нагрівання, але й *охолодження* діелектрика в прикладеному електричному полі. Цей ефект обернений і називається електрокалоричним, а параметр ξ_m – електрокалоричною константою (у напівпровідниках лінійним електротепловим ефектом є ефект Пельтьє).

Отже, фізичні явища в активних діелектриках, спричинені впливом електричного поля (табл. 7.1), досить різноманітні. Одні з цих явищ (пов'язані з поляризацією) можливі тільки в діелектриках; інші ж (пов'язані з електропровідністю) у діелектриках виявляються слабо. Деякі з таких явищ (електрострикція, втрати, поляризація) спостерігаються у всіх діелектриках, а деякі явища можливі лише у кристалах особливої структури (п'єзоефект, електрокалоричний ефект).

Механічний вплив на діелектрик зумовлює не тільки появу у ньому пружної деформації $x_{kl} = s_{mnkl} X_{kl}$ (s_{mnkl} – тензор пружної податливості), але й виникнення електричних і теплових ефектів (табл. 7.1). Особливі властивості мають нецентросиметричні діелектричні кристали: у них через вплив механічних напружень виникає прямий п'єзоефект – поляризованість, яка пропорційна механічній деформації: $P_i = d_{ikl} X_{kl}$. Отже, лінійний електромеханічний ефект (п'єзоефект) може бути як прямим, так і оберненим. Водночас квадратичний електромеханічний ефект (електрострикція) не має механоелектричного аналога: у діелектрику з центросиметричною структурою однорідні механічні напруження або деформації не можуть спричинити електричну поляризацію.

Пружно-тепловий ефект $\Delta Q = g_{kl} X_{klmn}$ (g_{kl} – пружно-тепловий тензор), за якого механічна деформація діелектрика супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, також згаданий у табл. 7.1. Величина цього ефекту зазвичай невелика.

Тепловий вплив на діелектрики змінює майже всі їх властивості, оскільки впливає і на діелектричну сприйнятливість, і на електропровідність, і на інші параметри, що характеризують електричні, механічні й теплові властивості. Але, крім змін основних параметрів матеріалу, зі зміною температури діелектрика виникають *лінійні ефекти* (табл. 7.1), описувані простими співвідношеннями з різними коефіцієнтами.

Під час нагрівання або охолодження діелектрик, як і будь-яка речовина, запасає або віддає деяку кількість теплоти, пропорційну зміні температури: $\Delta Q = C\Delta T$, де C – теплоємність; ΔQ – зміна теплоти; ΔT – зміна температури. *Неоднорідне нагрівання* діелектрика й утворення в ньому *градієнта* температур $\text{grad } T_j$ призводить до переносу теплоти (явище *теплопровідності*: $\text{grad } Q_i = \lambda_{ij} \text{grad } T_j$, де λ_{ij} – коефіцієнт теплопровідності, $\text{grad } Q_i$ – потік теплоти).

Зміна температури зумовлює також *термопружні явища*, наприклад, термічне розширення або стискання $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$ (табл. 7.1), що спричинено асиметрією коливань атомів кристала, роль якої в коливальному процесі підсилюється з підвищенням інтенсивності теплових коливань (α_{mn} – коефіцієнт термічного розширення).

Крім цих теплових і термопружних явищ, властивих *усім кристалам*, в активних діелектриках виникають інші теплоелектричні ефекти. У зоні контакту різних діелектриків і напівпровідників (а також і металів) може виникнути *термо-ЕДС*; її значення залежить від різниці температур між двома контактами й розбіжності у роботі виходу електронів. За високих температур можливі термоелектронна і термоіонна *емісії* з поверхні діелектриків. У діелектриках, на які тривалий час впливало електричне поле або опромінення, нагрівання зумовлює появу *термостимульованих струмів деполізації*.

У деяких нецентросиметричних кристалах у разі зміни температури спостерігається *піроелектричний ефект*: виникає електрична напруга, полярність якої змінюється залежно від того, нагрівається кристал чи охолоджується: $E_i = q_i\Delta T$, де q_i – компонента вектора піроелектричного коефіцієнта (табл. 7.1). Піроелектричний ефект в таких кристалах обумовлена наявністю спонтанної (самочинної) поляризації (*піроелектриках*). За певних граничних умов (їх розглянуто далі у розділі 7.5) цей ефект може виникати у всіх нецентросиметричних кристалах. У рівноважному стані за незмінної температури електричне поле, що супроводжується спонтанною поляризацією, не виявляється, оскільки воно екранується електричними зарядами, що надходять до піроелектрика із зовнішнього середовища або із кристала за рахунок його електропровідності. Однак у разі зміни температури змінювана спонтанна поляризованість не встигає самокомпенсуватися, унаслідок чого і спостерігається піроелект.

Повною мірою табл. 7.1 справедлива лише для полярних (активних) діелектриків. З підвищенням величини полів більше від деякого порога відбувається необоротна зміна агрегатного стану діелектриків: електричний пробій, механічне руйнування, плавлення, сублімація або їх якась сукупність.

Пружні, теплові й електричні властивості *піроелектричних кристалів* взаємозалежні. Діаграму цих зв'язків у вигляді двох трикутників із з'єднаними вершинами показано на рис. 7.2. Дев'ять ліній, що з'єднують вершини, символізують дев'ять лінійних ефектів, можливих у полярних кристалах.

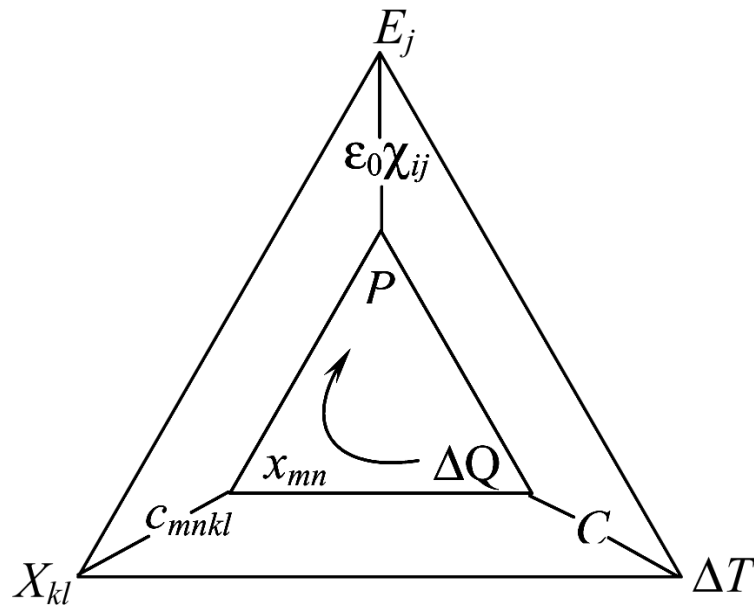


Рис. 7.2. Діаграма зв'язку теплових (ΔT , ΔQ), електричних (P_i , E_j) та механічних (X_{kl} , x_{mn}) властивостей полярного діелектрика

Три лінії цієї діаграми, що з'єднують вершини внутрішнього і зовнішнього трикутників, зображають теплові, електричні і механічні взаємодії. Лінія, що з'єднує праві вершини трикутників, символізує співвідношення $\Delta Q = C\Delta T$, що описує зв'язок основних теплових параметрів кристала. Лінія, що з'єднує верхні вершини трикутників, вказує на зв'язок електричних параметрів кристала у разі індукованої поляризації $P_i = \epsilon_0\chi_{ij}E_j$. У лівих вершинах діаграми відображено механічні властивості кристала: $X_{kl} = c_{klmn}x_{mn}$ – закон Гука (c_{klmn} – це тензор пружної жорсткості).

Шість сторін трикутників діаграми символізують лінійні ефекти, що відображають теплові, пружні й електричні властивості полярного кристала. Зокрема, нижні (горизонтальні) лінії показують термопружні явища – термічне розширення $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$ та ін. Залежно від того, як реалізується процес: чи адіабатичним ($\Delta Q = 0$) чи ізотермічним ($\Delta T = 0$) шляхом, а також від того, у яких механічних умовах перебуває кристал: чи він «вільний»

($X_{kl} = 0$, тобто дозволені деформації) або ж «затиснутий» ($x_{mn} = 0$, заборонені деформації) – термопружні ефекти можна описувати різними лінійними співвідношеннями. При цьому можлива й різна спрямованість цих ефектів: первинним впливом може бути тепловий, а відгук – механічним (зміна деформацій x_{mn} або напруги X_{mn}), або, навпаки, первинним впливом може бути механічне збудження кристала, а теплові реакції – вторинними (наприклад, у разі розтягування кристала він має охолоджуватися, а під час стискання – нагріватися).

Ліва частина діаграми (рис. 7.2) відповідає електромеханічним явищам. Якщо первинним збурюванням рівноважного стану є механічна деформація x_{mn} (кристал «вільний») або механічне напруження X_{mn} (кристал «затиснутий»), то електричними відгуками на цей вплив для розімкнутого кристала буде поява електричного поля відповідно $E_i = h_{imn}x_{mn}$ та $E_i = g_{ikl}X_{kl}$. Для короткозамкненого кристала електричним відгуком є виникнення поляризованості $P_j = e_{jmn}x_{mn}$ або $P_j = d_{jkl}X_{kl}$ (докладніше це розглянуто далі у розділі 7.2). Отже, залежно від *граничних умов* прямий п'єзоефект описується чотирма лінійними співвідношеннями.

Оберненому п'єзоефекту відповідають аналогічні співвідношення: первинним збурюванням у цьому разі є електричне поле (для розімкнутого кристала) або поляризація (для короткозамкненого), а відгуки також визначаються двома граничними механічними умовами (кристал вільний і кристал затиснений).

Права частина діаграми (рис. 7.2) характеризує електротеплові ефекти у полярному кристалі. Піроелектричний ефект виникає, коли фактором збурення є тепловий вплив, а відгук має електричну природу. Залежно від характеру термодинамічного процесу (ізотермічний, якщо $\Delta T = 0$, або адіабатичний, якщо $\Delta Q = 0$), а також від електричних умов, у яких перебуває кристал (короткозамкнений або розімкнений), можливі чотири варіанти реалізації наведеного рівняння піроефекту (табл. 7.1):

$$P_i = p_i \Delta T, \quad P_i = p'_i \Delta Q, \quad E_j = q'_j \Delta T, \quad E_j = g_j \Delta Q.$$

Електрокалоричний ефект, очевидно, є оберненим до піроелектричного ефекту і також може бути описаний *чотирма* різними лінійними співвідношеннями залежно від граничних умов.

Один з важливих наслідків зв'язку *електричних, теплових і пружних ефектів* у полярних кристалах – це поява вторинних («помилкових») ефектів, шлях яких можна простежити за наведеною діаграмою. Наприклад,

у п'єзоелектриках можна спостерігати вторинний піроефект, шлях до якого позначено стрілкою усередині діаграми на рис. 7.2, який у дійсності спостерігається за таких граничних умов, коли теплове розширення кристала зумовлює появу поляризації через п'єзоэффект. Інший наслідок цього взаємозв'язку – залежність перебігу теплових, електричних або механічних процесів у полярних кристалах від умов, у яких вони перебувають. Наприклад, теплоємність короткозамкненого піроелектрика C^E відрізняється від теплоємності C^P розімкненого кристала; різними виявляться й теплоємності вільного (C^X) та механічно затисненого (C^x) кристалів. Так само й пружні постійні у законі Гука для полярного кристала залежать від того, чи є кристал короткозамкненим (c_{klmn}^E), чи розімкненим (c_{klmn}^P), а також від того, чи досліджується залежність $X_{kl}(x_{mn})$ в ізотермічних (c_{klmn}^T) або адіабатичних (c_{klmn}^S) умовах.

7.2. П'єзоелектричний ефект

П'єзоелектричний ефект було відкрито П'єром і Жаком Кюрі у 1880 р. Перше технічне застосування п'єзоэффекту було здійснено П. Ланжевром у 1920 році – він створив ультразвуковий перетворювач для передачі і прийому ультразвуку у воді, який став прообразом сучасних ультразвукових випромінювачів, що використовують для навігації у підводних човнах, а також для виявлення косяків риб і в інших цілях. Пізніше У. Кеді розробив п'єзоелектричні фільтри для застосування у телефонії.

Натепер галузь практичного застосування приладів і пристроїв, що використовують у своїх конструкціях п'єзоэффект, постійно розширюються. Деякі вироби, як, наприклад, годинники, фотоапарати, мобільні телефони, телевізори, комп'ютери та п'єзоелектричні запальнички стали предметами повсякденного побуту. Важко навіть перерахувати різні електронні пристрої, які неможливі без використання п'єзоелементів. Це випромінювачі та антени у гідроакустиці, стабілізатори частоти у комп'ютерах, радіотехнічних пристроях і еталонах часу, електричні фільтри та лінії затримки у радіо- і телефонному зв'язку, датчики для вимірювання прискорень, рівня вібрації, акустичної емісії для неруйнівного контролю, п'єзоелектричні трансформатори і п'єзоелектричні двигуни, медична ультразвукова томографія і медичні інструменти різного призначення, тощо.

П'єзоелектричні матеріали включають у себе об'ємну кераміку, керамічні тонкі плівки, багатошарову кераміку, монокристали, полімери та керамічно-полімерні композити. В останні роки велике число різноманітних п'єзоелектричних плівкових матеріалів були розроблені і випробовуються для використання у різних мікросистемах і мікроелектронних компонентах. Знайдено, що плівкові та об'ємні п'єзоелементи вигідно застосовувати у надвисокочастотних пристроях. Нова релаксорна сегнетоелектрична кераміка і кристали демонструють надзвичайно високу п'єзоелектричну ефективність перетворення енергії, що представляє інтерес, зокрема, для медичних пристроїв візуалізації і для інших застосувань, таких, як спеціальні приводи промислового неруйнівного контролю.

В електричному полі у діелектриках виникають різні електромеханічні ефекти: «вільний» кристал під дією поля деформується, а у «затисненому» кристалі виникають механічні напруження. Фізична причина таких *електромеханічних ефектів* полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля: *електричну* поляризацію неодмінно супроводжують *механічні* ефекти. Характер залежності електроіндукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика.

В діелектриках з *центросиметричною* структурою знак індукованої електричним полем деформації не залежить від електричної полярності прикладеного поля E (ефект квадратичний, тобто індукована полем деформація x пропорційна E^2). Цей ефект, названий електрострикцією, характерний *для всіх діелектриків без винятку*. Зазвичай, у напрямі прикладеного поля відбувається механічне розтягування, а у перпендикулярному до поля напрямі – стиснення. Отже, центросиметричний діелектрик частково перетворює електричну енергію у механічну (але не навпаки). Для більшості діелектриків *ефект електрострикції дуже малий*, але натепер винайдені й такі діелектрики (сегнетоелектрики-релаксори із розмитим фазовим переходом), в яких спостерігається *гігантська електрострикція*, що використовується у технічних приладах.

У діелектриках з *нецентросиметричною* структурою, крім електрострикції, має місце ще один електромеханічний ефект – *п'єзоелектричний*. Можна припустити, що причина цього ефекту полягає у

власному (внутрішньому) *електричному моменті* діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанною деформацією (у відсутності зовнішнього впливу). У разі прикладеного ззовні електричного поля виникає *лінійна по полю деформація*: знак індукованої полем механічної деформації x змінюється на протилежний, якщо змінюється електрична полярність E . Крім того, п'єзоелектричний ефект, на відміну від електрострикції, є *оберненим*: у тих діелектриках, в яких він виявляється, прикладене ззовні механічне напруження, у свою чергу, спричиняє електричну поляризацію.

Отже, п'єзоелектрик здатний перетворювати механічну енергію в електричну, або, навпаки, електричну енергію – у механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який через це й був названий «прямим» п'єзоелектом.

Прямий п'єзоелектричний ефект полягає у тому, що під дією механічного напруження X , або викликаного механічним напруженням пружної деформації x , у нецентросиметричних діелектриках (п'єзоелектриках) виникає електрична поляризація (рис. 7.3, а, б, в).

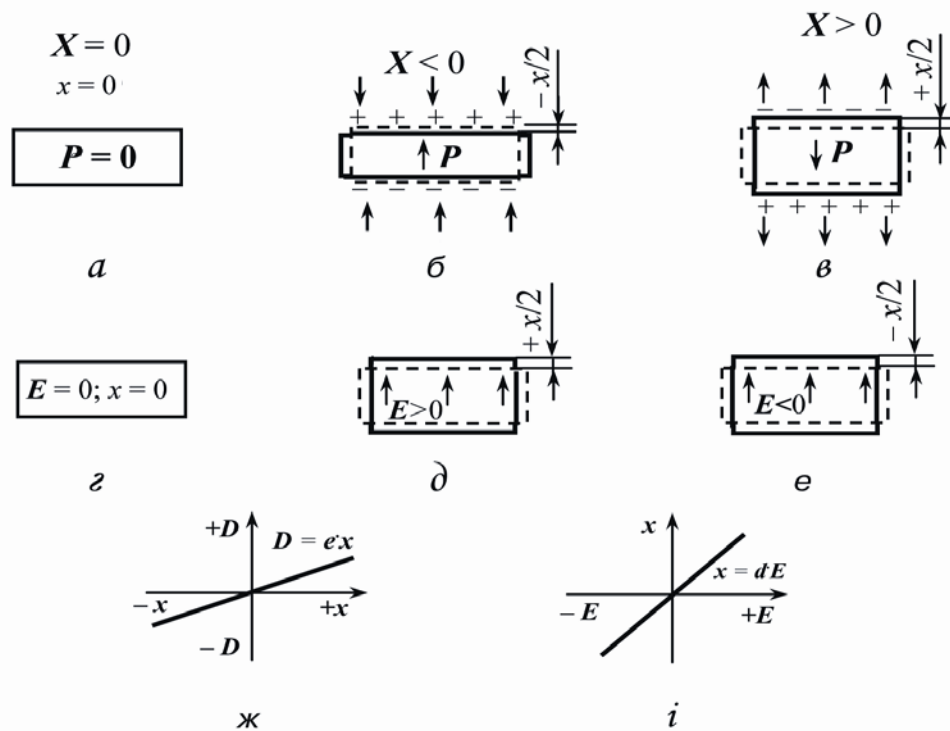


Рис. 7.3. Пояснення прямого (б, в, ж) та оберненого (д, е, і) п'єзоелектричних ефектів

Оскільки електрична провідність п'єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то й поляризація виявляється у вигляді *механічно індукованих електричних зарядів*, що виникають на поверхні деформованого

п'єзоелектрика. Густина цих зарядів описується п'єзоелектрично індукованою поляризованістю P , а напрям вектора поляризованості вибирається від позначки «-» до позначки «+», як то показано на рис. 7.3, б, в.

Якщо зовнішні механічні впливи відсутні ($X = 0, x = 0$), то на поверхні п'єзоелектрика вільних зарядів не виникають і тому п'єзоелектрик не поляризований (рис. 7.3, а). Поляризованим він стає в результаті «позитивної» деформації розтягування ($x > 0$) або «негативної» деформації стиснення ($x < 0$). Зміна знака механічного впливу, наприклад, коли стиснення (рис. 7.1, б) змінюється розтягуванням (рис. 7.1, в), зумовлює зміну знака електричної поляризованості P . У разі прямого п'єзоєфекту значення поляризованості прямо пропорційна величині деформації:

$$P = ex,$$

як то показано на рис. 7.3, ж (коефіцієнт e – це *п'єзомодуль деформації*). Отже, п'єзоєфект являє собою *лінійний* (непарний) електромеханічний ефект.

Обернений п'єзоелектричний ефект виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал (рис. 7.1, д, е). Знак електрично-індукованої деформації змінюється зі зміною знака електричного впливу (рис. 7.1, і). Значення деформації п'єзоелектрика *лінійно* змінюється зі зміною величини поля:

$$x = dE,$$

де d – ще один п'єзомодуль. Ця ознака п'єзоєфекту – його лінійність – дуже важлива, оскільки вона відрізняє *обернений п'єзоєфект* від електрострикції, за якої деформація діелектрика, що зумовлена електричним полем, характеризується квадратичною (*парною*) залежністю від величини цього поля:

$$x = RE^2.$$

Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака E . Електрострикція відрізняється від п'єзоєфекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто цей ефект винятково електромеханічний, але не «механоелектричний».

У випадку прямого п'єзоєфекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика якраз через наявність у його структурі центра симетрії: відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок. Тому

електрострикція не має оберненого ефекту. Якщо для вияву п'єзоефекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, то явище електрострикцію не обмежується симетрією.

Однак, як правило, ефект електрострикції настільки малий, що його можна не враховувати не тільки у технічному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація внаслідок електрострикції рідко перевищує 10^{-7}). Лише останнім часом виявлено активні діелектрики, що мають «гігантську» електрострикцію. Їх відносна деформація в них у зовнішньому електричному полі досягає $10^{-4} \dots 10^{-3}$ (приблизно така сама, як і деформація у кращих п'єзоелектриках). Електрострикційні матеріали набувають технічного застосування, оскільки вони *не мають гістерезису* в характеристиці електричного керування деформацією.

Таким чином, п'єзоелектрика та електрострикція являють собою близькі за фізичною природою електромеханічні ефекти. *Механічний* вплив на діелектрики зумовлює електричну поляризацію тільки в деяких з них – у п'єзоелектриках (*прямий п'єзоефект*). Навпаки, *електричний* вплив у будь-яких діелектриках завжди спричиняє механічну деформацію – *електрострикцію*, але, зазвичай, вона мала. У спеціальних випадках (коли структура діелектрика позбавлена центра симетрії), крім електрострикції, виникає *обернений п'єзоефект*. Як правило, обернений п'єзоефект за своєю величиною набагато перевершує електрострикцію, тому її можна не враховувати.

Отже, п'єзоефект характеризує електромеханічні властивості *деяких* діелектриків полярної структури (діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрями). П'єзоефект спостерігається (і його часто застосовують) також у *текстурах* – однорідних твердих середовищах з орієнтованими полярними «структурними елементами» та у п'єзоелектричних *композицях*, що складаються з різних п'єзоелектричних (і не п'єзоелектричних) матеріалів.

До *електромеханічних* параметрів кристалів і текстур належать *п'єзоелектричні модулі*, коефіцієнт *електромеханічного зв'язку*, а також п'єзоелектрична (механічна й електрична) *добротність*, яка вказує на втрати енергії в п'єзоелектричних перетворювачах. Із цих параметрів, відповідно до технічного застосування п'єзоефекту, для різних п'єзоелектричних матеріалів визначають «коефіцієнти якості», за якими

порівнюють властивості різних п'єзоелектриків і вибирають відповідні для того чи того використання.

Граничні умови. Як вже було встановлено вище, п'єзо ефект характеризує здатність нецентросиметричних кристалів або текстур перетворювати механічну енергію в електричну (прямий ефект) або навпаки – електричну енергію у механічну (обернений ефект). Ці ефекти описуються різними лінійними співвідношеннями – залежно від поєднання тих чи тих *граничних умов*, відповідно до яких використовують або досліджують п'єзоелектрик. Під час розгляду тензора діелектричної проникності вже відзначалося, що різні *механічні умови*, за яких відбувається індукована полем електрична поляризація п'єзоелектриків, істотно впливають на їх діелектричні властивості. Так само і електричні умови (граничні) впливають на *механічні* (здебільшого, пружні) *властивості* п'єзоелектриків.

Далі розглядаються *ідеалізовані* граничні електричні й механічні умови, у яких може перебувати п'єзоелектрик:

1. $E = 0$, п'єзоелектрик *електрично-вільний*, тобто вся його поверхня еквіпотенціальна. Оскільки електрична індукція $D = \epsilon_0 E + P$, то для електрично-вільного п'єзоелектрика $D = P$. Наприклад, п'єзоелектричний датчик (з електроопором кілька тераомів) підключено до підсилювача з опором у десятки кілоомів. Це визначає, що п'єзоелектрик можна вважати короткозамкненим ($E = 0$), а змінна у часі механічно індукована поляризація визначає електричний струм, який генерує цей п'єзодатчик – *джерело струму*.

Так само під час *динамічних* випробувань п'єзоелементів кристал або п'єзоелектрична текстура є електрично-вільними, наприклад, для акустичних хвиль з *поперечною* п'єзоелектричною активністю. Під час *статичних* досліджень реалізувати умову $E = 0$ можна повною металізацією досліджуваного п'єзоелектрика. На практиці цю умову виконують за рахунок закорочування електродів, нанесених на п'єзоелектрик.

У разі мікроскопічної моделі – динаміці коливань кристалічної решітки – умова $E = 0$ виконується для *поперечної* оптичної моди коливань *TE* (розгляд динамічних властивостей одновимірного кристала було проведено у розділі 3.3).

2. $D = 0$, п'єзоелектрик «*електрично-затиснений*». Під час статичних досліджень реалізація цього випадку потребує вкрай малої електропровідності п'єзоелектрика: тільки тоді п'єзоелектрична поляризація P компенсується індукованим механічно електричним полем: $\epsilon_0 E = -P$ (в електрично-розімкненому кристалі $D = \epsilon_0 E + P = 0$). На практиці близько до такого режиму працює, наприклад, п'єзоелектрична запальничка. Завдяки прямого п'єзо ефекту стиснення генерує поляризацію і виникає велике електричне поле $E = (1/\epsilon_0) P$, що й призводить до електричного пробоя повітря та іскри.

У разі *динамічного* макроскопічного збудження п'єзо ефекту умова $D = 0$ виконується, наприклад, для акустичних хвиль з *поздовжньою* поляризацією. Мікроскопічний механізм коливань з $D = 0$ був розглянутий на прикладі динамічної моделі іонного одновимірного кристала для коливальної оптичної моди LO (розгляд динамічних властивостей одновимірного кристала було проведено у розділі 3.3).

3. $X = 0$, *механічно вільний* стан п'єзоелектрика, за якого всі компоненти тензора напружень дорівнюють нулеві. Під час *статичних* досліджень цю умову можна реалізувати, забезпечивши повну свободу для деформації досліджуваного п'єзоелектрика (який, наприклад, можна підвісити на гнучких підвісках або помістити на м'який поролон, що не перешкоджає деформаціям).

У *динаміці* умову $X = 0$ виконують з такою ж обережністю, а, крім того, п'єзоелектрик досліджують за частот *нижчих від частоти першого п'єзоелектричного резонансу*. Досить наближеним до виконання умови механічно вільного кристала є дослідження низькочастотних поздовжніх коливань брусків або циліндрів.

4. $x = 0$, п'єзоелектрик «*механічно-затиснений*». Теоретично для виконання цієї умови у статистиці п'єзоелектрик має бути оточений «нескінченно жорсткою» оболонкою й «жорстко приклеєним» до неї. Такі дослідження або неможливі, або недоцільні.

На практиці механічне затиснення реалізується *динамічним методом* шляхом впровадження високочастотних досліджень, за яких вимірювання виконуються на частотах, що набагато перевищують частоту *власних* електромеханічних резонансів кристала. У цьому разі деформаціям перешкоджає інерція п'єзоелектрика, і тому умову $x = 0$ виконати в експерименті не складно – а саме, під час високочастотних досліджень.

Наведені граничні умови ідеалізовані, і наблизитися до їх виконання можна тільки у разі спеціальної постановки дослідницького завдання – вивчення електромеханічних властивостей того чи того кристала. На практиці п'єзоелементи використовують за *проміжних умов* (вони частково затиснені – частково вільні; не короткозамкнені і не розімкнені, але навантажені на визначений імпеданс). Проте для вивчення п'єзо ефекту доводиться брати за основу поєднання різних ідеалізованих граничних умов.

Прямий п'єзоелектричний ефект. Для короткозамкненого і механічно затисненого кристала рівняння прямого п'єзо ефекту має вигляд

$$P_m = d_{mnk} X_{nk}, \quad (7.1)$$

де P_m – компоненти вектора поляризованості (тензор першого рангу); X_{nk} – компоненти тензора другого рангу – тензора механічних напружень; d_{mnk} – п'єзоелектричний модуль, тензор третього рангу.

Із співвідношення (7.1) випливає розмірність п'єзомодуля: $d = P/X$. З огляду на те, що $P = [\text{Кл/м}^2]$ та $X = [\text{Н/м}^2]$, розмірність п'єзомодуля: $d = [\text{Кл/Н}]$.

Компоненти d_{mnk} являють собою компоненти *тензора третього рангу*; за індексами n і k у виразі (7.1) малось на увазі підсумовування. У повному записі з цього рівняння випливає, що для кристалів найнижчої симетрії тензор d_{mnk} відповідно до рівняння (7.1) має мати незалежних 27 компонент. Насправді ж через симетричність тензора пружного напруження $X_{mn} = X_{nm}$ тензор п'єзомодулів є симетричним за двома останніми індексами: $d_{mnp} = d_{mpn}$, унаслідок чого кількість *незалежних* компонент тензора п'єзомодуля знижується до 18.

	X_{11}	X_{12}	X_{13}	X_{21}	X_{22}	X_{23}	X_{31}	X_{32}	X_{33}
P_1	d_{111}	d_{112}	d_{113}	d_{121}	d_{122}	d_{123}	d_{131}	d_{132}	d_{133}
P_2	d_{211}	d_{212}	d_{213}	d_{221}	d_{222}	d_{223}	d_{231}	d_{232}	d_{233}
P_3	d_{311}	d_{312}	d_{313}	d_{321}	d_{322}	d_{323}	d_{331}	d_{332}	d_{333}

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

Доцільно використовувати більш зручніший *скорочений матричний запис* тензора третього рангу, аналогічний тому, як у матричній формі раніше були подані тензори четвертого рангу (пружної жорсткості та податливості). У цьому разі перший індекс у d_{mnp} залишається незмінним, перебігаючи значення $m = 1, 2, 3$, і тільки два другі індекси n і p , що також перебігають значення 1, 2 і 3, «згортаються» в один індекс $= 1, 2, \dots, 6$ за правилом, наведеним у розділі 2.2. У матричному записі рівняння прямого п'єзоефекту набуває вигляду:

$$P_m = d_{mi} X_i. \quad (7.2)$$

У правій частині цих рівнянь тепер уже не по дев'ять, а по шість членів суми. Видно, що, насправді, кількість незалежних п'єзомодулів для низькосиметричних кристалів може бути вже не 27, а 18.

Кожна з таких компонент – це коефіцієнт пропорційності між відповідною компонентою механічного напруження X_i і виниклою під дією цієї компоненти поляризованістю P_m . Чим нижча симетрія, тим менша кількість ненульових компонент у матриці. Як приклад далі наведено матрицю п'єзомодулів кварцу і матрицю п'єзомодулів титанату барію.

Наприклад, компоненти п'єзомодуля кварцу SiO_2 такі:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{11} = -d_{12} \\ d_{25} = -d_{14} \\ d_{26} = -2d_{11} \end{cases}.$$

Як можна побачити, з 18 можливих компонент п'єзомодуля кварцу у певній (головній) установці кристалу остаються незалежними тільки 2 компоненти.

Незалежних компонент п'єзомодуля титанату барію, BaTiO_3 усього 3:

$$d_{mj} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{24} = d_{15} \\ d_{32} = d_{31} \end{cases}.$$

Матриці п'єзоелектричних модулів двох інших, найбільш вивчених і широко застосовуваних у техніці п'єзоелектриків, мають вигляд:

- для кристала сегнетової солі (СС) у температурному інтервалі $t = (-18 \dots +24)^\circ\text{C}$:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix};$$

- для кристалів дигідрофосфату калію (KDP) за температури 300 К:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \text{ при цьому } d_{25} = d_{14}.$$

П'єзомодулі різних кристалів і текстур можна істотно розрізнити за величиною та знаком: наприклад, для гідрофосфату амонію ADP основні п'єзомодулі $d_{14} = -1,34 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н і $d_{36} = 20 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н (інші компоненти матриці – нульові). Видно, що обрана одиниця виміру п'єзомодуля дуже велика. Тому на практиці зручніше застосовувати одиницю пКл/Н (*пікокулон на ньютон*), де 1 пКл = 10^{-12} Кл. У титанаті барію $d_{33} = 150$ пКл/Н, $d_{31} = 70$ пКл/Н і $d_{15} = 250$ пКл/Н, причому $d_{24} = d_{25}$ і $d_{32} = d_{31}$.

Виділимо з рівняння (7.2) тільки компоненти поляризації уздовж осі 1:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{13} X_3 + d_{14} X_4 + d_{15} X_5 + d_{16} X_6. \quad (7.3)$$

Для кварцу компонента $d_{13} = d_{15} = d_{16} = 0$, тому що рівняння (7.3) спрощується:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{14} X_4.$$

Компонента тензора напруження X_1 характеризує напруження стискання або розтягування уздовж осі 1 (рис. 7.4, а).

Отже, п'єзомодуль d_{11} характеризує **поздовжній п'єзоэффект**, тобто поляризованість виникає уздовж того ж напрямку, у якому діє механічне напруження. Поздовжній ефект іноді називають також *L-ефектом (longitudinal)*.

Аналогічний фізичний зміст мають компоненти d_{22} і d_{33} , що характеризують поздовжній п'єзоэффект уздовж осей відповідно 2 і 3. Якщо індекси в матричному записі п'єзомодуля d однакові, то ці компоненти описують один із трьох можливих поздовжніх п'єзоэффектів. Однак у кристалах кварцу *L-ефект* відзначається тільки уздовж осі 1, а в титанаті барію – тільки уздовж осі 3.

П'єзомодуль d_{12} (рис. 7.4, а) характеризує **поперечний п'єзоэффект** або *T-ефект (transversal)*. Справді, пружне напруження прикладено вздовж осі 2, а п'єзоэффект спостерігається уздовж осі 1, перпендикулярної до осі 2.

Зміст поперечних п'єзомодулів мають також коефіцієнти d_{13} , d_{21} , d_{31} і d_{32} , що є компонентами матриці d_{mi} (рис. 7.4, б). Вони виражають появу поляризації уздовж однієї з осей (1, 2 або 3) під впливом напружень розтягування-стискання уздовж однієї з осей, перпендикулярної до осі відгуку. Матричні позиції п'єзомодулів L - і S -ефектів показано на рис. 7.4, б (вони займають ліву частину матриці).

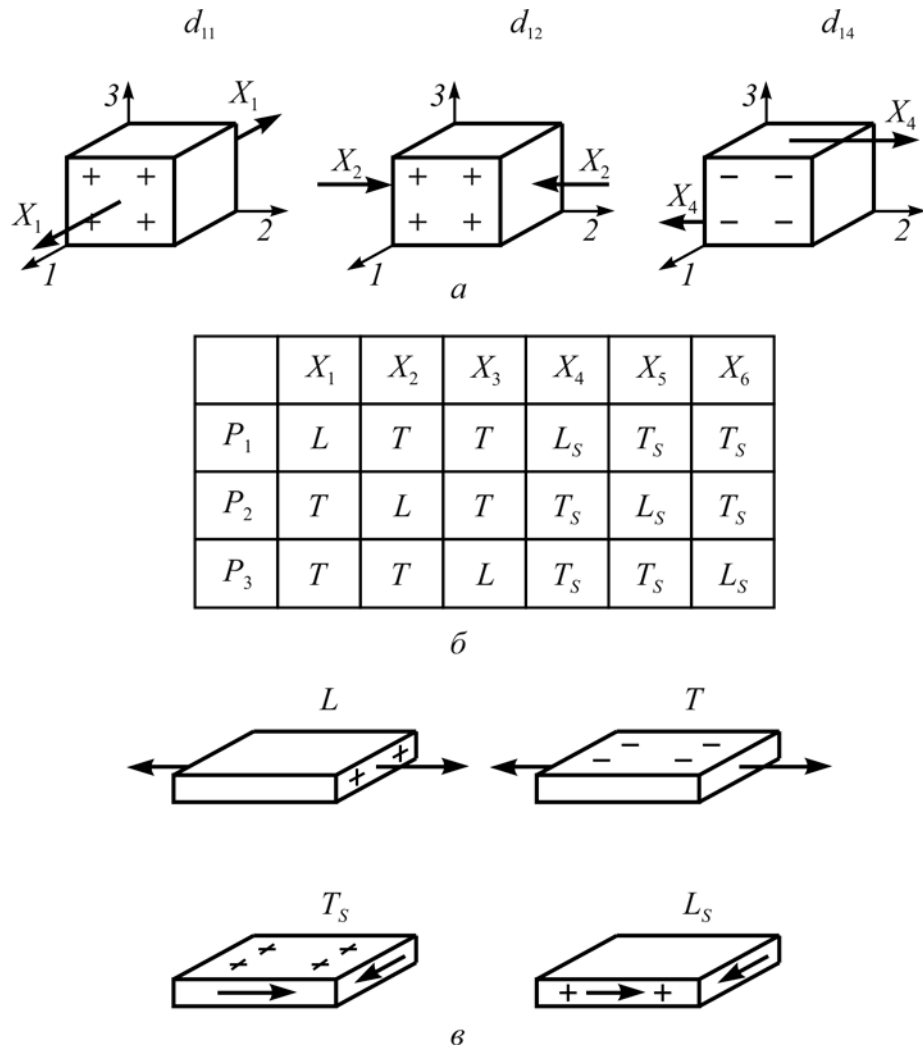


Рис. 7.4. Геометричні моделі, що пояснюють поздовжній, поперечний і зсувний п'єзоелектричні ефекти

На прикладі п'єзомодуля d_{14} (рис. 7.4, а) видно, що п'єзоелектрична поляризація може виникати не тільки від напруження стискання-розтягування, але й під впливом напружень зрушення. **Зсувний п'єзо ефект** спостерігається і використовується в кристалах і текстурах досить часто. Наприклад, у кристалах кварцу, як видно з матриці його п'єзомодулів, є три відмінні від нуля зсувні модулі: d_{14} , d_{25} і d_{26} . Фізичний зміст d_{14} пояснює рис. 7.4, а – пара сил, прикладена уздовж осі 2, індукує поляризацію уздовж

осі 1. У кварці $d_{14} = d_{123} + d_{132}$ ($d_{123} = d_{132}$), оскільки матриця механічних напружень симетрична, тобто компоненти зсувного напруження $X_{23} = X_{32}$.

У титанаті барію відмінні від нуля зсувні п'єзомодулі d_{15} і d_{24} , а у кристалах KDP – від нуля відмінний тільки зсувний модуль d_{36} . Як розрізнити зсувні п'єзоєфекти двох типів – поздовжній L_s та поперечний T_s зсуви – показано на рис. 7.4, в. Відзначимо, що L_s -ефект відповідає модулям d_{14} , d_{25} та d_{36} і відрізняється тим, що вектор індукованої п'єзоелектричної поляризованості паралельний осі зсуву і перпендикулярний до площини зсуву. Поперечному зсуву, тобто T_s -ефекту, відповідають п'єзомодулі d_{15} , d_{16} , d_{24} , d_{26} , d_{34} і d_{35} . За такого зсуву вектор поляризованості перпендикулярний до осі зсуву й лежить у площині зсуву.

Вираз (7.2) описує тільки один з чотирьох можливих варіантів прямого п'єзоєфекту і характеризує *електрично-вільний* ($E = 0$), *механічно-затиснений* ($x = 0$) кристал: $P_n = d_{ni}X_i$. Поєднання інших ідеалізованих граничних умов приводить до ще трьох рівнянь п'єзоєфекту:

$$\begin{aligned} P_m &= e_{mi} x_i; \\ E_n &= -g_{nj} X_j; \\ E_n &= -h_{nj} x_j. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Тут і надалі використано матричний запис компонент тензорів третього рангу e_{mi} , g_{nj} і h_{nj} . Ці п'єзоекоєфіцієнти, як і п'єзомодуль d_{ij} , характеризують п'єзоелектричні властивості нецентросиметричних кристалів і текстур. Одиниці виміру всіх п'єзоекоєфіцієнтів такі:

$$\begin{aligned} d &= \text{Кл/Н}; & g &= \text{В}\cdot\text{м/Н}; \\ e &= \text{Кл/м}^2; & h &= \text{В/м}. \end{aligned}$$

З рівняння (7.4), можна одержати одне з рівнянь зв'язку п'єзоекоєфіцієнтів:

$$e_{mi} = d_{nj}c_{ij}. \quad (7.5)$$

У цьому й інших подібних співвідношеннях не можна не враховувати, за яких електричних умов визначено компоненти c_{ij} і s_{ij} : для короткозамкненого ($E = 0$) або для розімкненого ($D = 0$) п'єзоелектрика, оскільки $c_{ij}^E \neq c_{ij}^D$ і $s_{ij}^E \neq s_{ij}^D$. В інші співвідношення між п'єзоекоєфіцієнтами входять компоненти тензорів ε_{mn} і β_{mn} , що розрізняються для механічно вільних (ε_{mn}^X , β_{mn}^X , тобто $X = 0$) та затиснених кристалів і текстур (ε_{mn}^x , β_{mn}^x , тобто $x = 0$).

Відповідно до співвідношення (7.2), що відповідає прямому п'єзоєфекту, з урахуванням електричної вільності кристала визначимо, що пружна

жорсткість має входити в це співвідношення з індексом E . Це означає, що її визначають, якщо $E = 0$. Отже, це співвідношення треба записати у вигляді

$$e_{mi} = d_{ni} c_{ij}^E. \quad (7.6)$$

Для визначення коефіцієнта e_{mi} із прямого п'єзоефекту п'єзоелектрик також має бути електрично-вільним ($E = 0$), тому в іншому рівнянні п'єзокоефіцієнт визначають так:

$$d_{mi} = e_{mj} s_{ij}^E. \quad (7.7)$$

П'єзоефект у кварці. Цей п'єзоелектрик найбільш поширений як у природі, так і у практичному застосуванні. На рис. 7.5 подано спрощене пояснення прямого п'єзоефекту в кварці. Моделлю структури кварцу є шестикутник з іонів, до нього може прикладатись механічне навантаження що призводить до деформації.

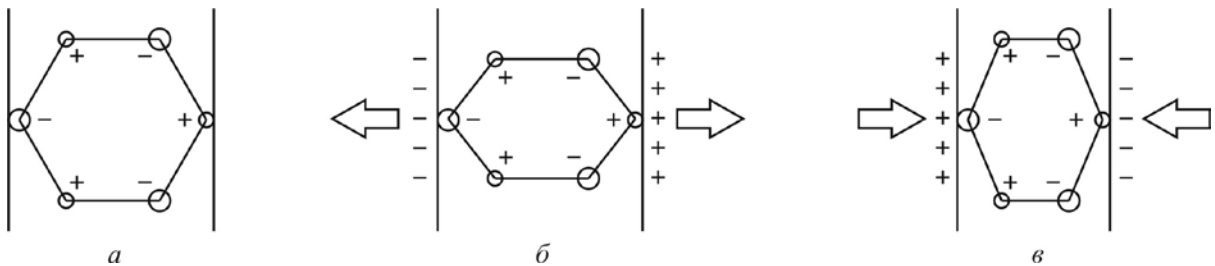


Рис. 7.5. Модель прямого п'єзоелектричного ефекту в гексагональній комірці α -кварцу: a – деформація відсутня (поле не індукується); b – розтягання модельної комірки у горизонтальному напрямі (індукується електричне поле); v – стискання комірки у горизонтальному напрямі (полярність п'єзоелектричного ефекту змінюється)

У кварці діелектрична проникність дорівнює $\epsilon \approx 4$. Поздовжня компонента п'єзомодуля кварцу $d_{11} = 2,3$ пКл/Н, поперечна компонента $d_{12} = 2,3$ пКл/Н, а зсувна компонента п'єзомодуля $d_{14} = 0,7$ пКл/Н.

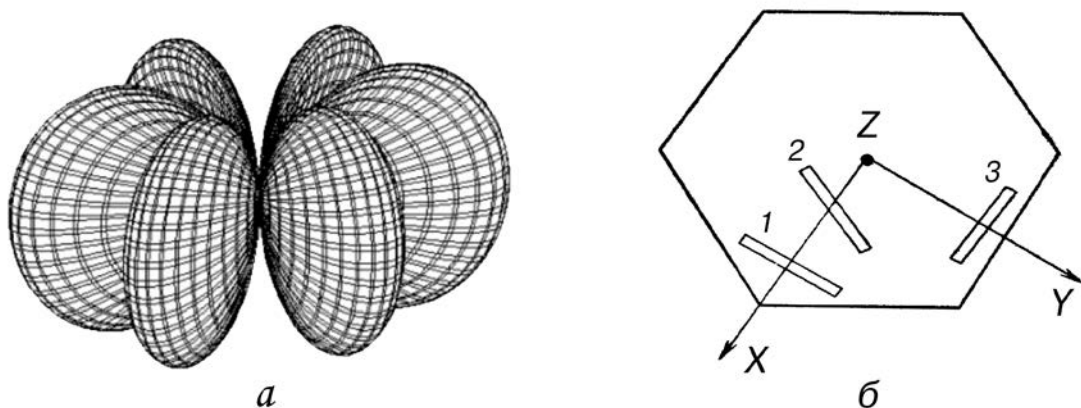


Рис. 7.6. П'єзоелектричний ефект у α -кварці: a – просторовий розподіл поздовжнього п'єзомодуля; b – різні зрізи у Z -перерізі кристала кварцу: 1 – X – зріз; 2 – термостабільний зріз $18^\circ X$; 3 – Y – зріз

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку кварцу $k \approx 0,14$, швидкість поширення поверхневих акустичних хвиль $v_{\text{ПАХ}} \approx 3200$ м/с. Для забезпечення температурної і тимчасової стабільності робочих пластин, призначених для виготовлення кварцових резонаторів, їх вирізують у спеціальній орієнтації з високою точністю.

Умовилися вісь X вибирати за напрямом ребра шестигранного перетину кристала (рис. 7.6, б). У цій орієнтації кварц виявляє поздовжній п'єзоэффект (із п'єзомодулем d_{11}), поперечний п'єзоэффект (п'єзомодуль d_{12}) і один з трьох можливих зсувних п'єзоэффектів (п'єзомодуль d_{14}). Вісь Y вибирають перпендикулярною до грані структурного шестикутника. У цьому разі пластинки Y -зрізу можуть забезпечувати тільки зсувні коливання за рахунок п'єзомодулів d_{25} і d_{26} . Вісь третього порядку в тригональних кристалах кварцу позначають через Z . Пластинки, вирізані перпендикулярно до цієї осі (Z -зрізи), п'єзоэффекту не мають – у матриці п'єзоелектричних коефіцієнтів кварцу (наведеній вище) усі компоненти п'єзомодуля в останньому рядку дорівнюють нулеві.

Просторовий розподіл п'єзоелектричної активності кварцу показано на рис. 7.6, а на прикладі поздовжнього модуля d_{11} . Видно, що саме пластинки X -зрізу кварцу мають максимальний коефіцієнт електромеханічного зв'язку відповідно до п'єзомодуля d_{11} . Однак, для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізають під кутом 5° до осі X : цей зріз позначають як $5^\circ X$. У спеціальних цілях застосовують також зріз $18^\circ X$ (рис. 7.6, б, зріз 2) та ін. Найбільше термостабільним є AT -зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі X під кутом 35° до осі Z . Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений ST -зріз.

7.3. Обернений п'єзоелектричний ефект

Електричне напруження, прикладене до будь-якого діелектрика, спричиняє його деформацію, оскільки у процесі електричної поляризації зміщуються заряджені частинки. За цим механізмом у всіх діелектриках спостерігається *квадратичний* електромеханічний ефект, або *електрострикція*, яка зазвичай дуже мала. Але у деяких твердих діелектриках, зокрема у кристалах, що мають нецентросиметричну структуру, спостерігається значно більший *лінійний* електромеханічний ефект, який являє собою *обернений п'єзоэффект*:

$$x_i = d_{ni} E_n, \quad (7.8)$$

де $i = 1, 2, \dots, 6$ і $n = 1, 2, 3$ відповідно до *матричних* позначень.

У рівняння (7.8) входить такий самий п'єзомодуль, що й у разі прямого п'єзоєфекту (рівняння (7.2)) і з такими компонентами, які були показані на рис. 7.4, б. Рівняння (7.8), що характеризує обернений п'єзоєфект для «механічно вільного» ($x = 0$) й незамкненого («електрично-вільного», $D = 0$) кристала являє собою тільки один з можливих описів лінійної електромеханічної взаємодії у нецентросиметричних кристалах і текстурах. З урахуванням різних граничних умов обернений п'єзоєфект можна описати чотирма рівняннями:

$$\begin{aligned} x_i &= d_{mi}E_m; & X_j &= e_{nj}E_n; \\ x_i &= g_{mi}P_m; & X_j &= h_{mj}P_m, \end{aligned} \quad (7.9)$$

де d_{mi} , g_{mi} , e_{nj} і h_{mj} – п'єзокоефіцієнти, використувані у виразі (7.4) для опису прямого п'єзоєфекту.

Опис п'єзоелектричного ефекту чотирма різними коефіцієнтами виправдано різними прикладами технічного застосування п'єзоелектриків. Наприклад, вибираючи п'єзоелектрики для *випромінювачів ультразвуку*, які зазвичай використовують в ехолотах та гідролокаторах (у домашній техніці – у пральних машинах), потрібно генерувати великі механічні деформації під впливом електричної напруги. Для оцінювання ефективності різних п'єзоелектричних матеріалів їх треба порівнювати за величиною п'єзомодуля d (відповідно до рівняння $x = dE$).

Як *приймачі ультразвуку* також застосовують п'єзоелементи, але вимоги до них інші: потрібно використовувати прямий п'єзоєфект, за якого була б максимальна електрична напруга від механічно затисненого п'єзоелектрика – «датчика зусиль», тобто оціночним є коефіцієнт g . Отже, тут кращі п'єзоелектрики ті, що мають високий коефіцієнт $g = d/\epsilon_0\epsilon$. В інших випадках, наприклад для оцінювання ефективності роботи п'єзоелектричних *адаптерів*, важливими будуть коефіцієнти h і e .

Наведені вище рівняння п'єзоєфекту (як прямого, так і оберненого) характеризують різні зв'язки між механічними параметрами X та x і електричними параметрами P і E . Тому ці рівняння можна подати у вигляді діаграми – «п'єзоелектричного квадрата» (рис. 7.7), по кутах якого розміщено параметри x , X , P і E .

У лівих вершинах квадрата показано *механічне* напруження та деформацію, а їх *лінійний зв'язок*, зображений прямою лінією, символічно характеризує різне подання закону Гука: $x = sX$ або $X = cx$.

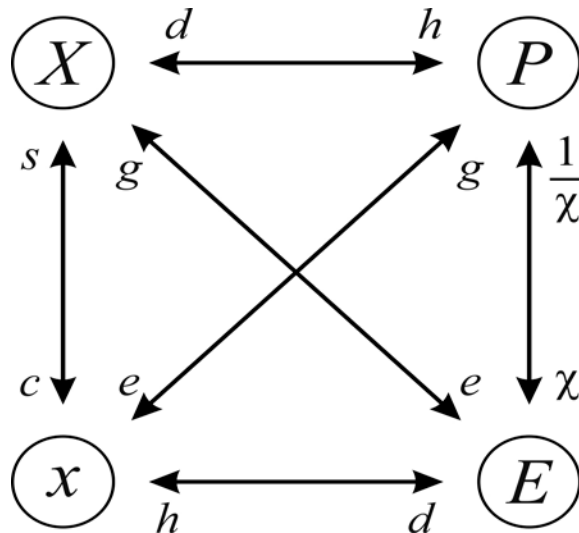


Рис. 7.7. Схема, що пояснює зв'язок різних описів п'єзоефекту залежно від електричних і механічних граничних умов

Праві вершини зображеного на рис. 7.7 «квадрата» характеризують електричне поле E й поляризованість P , а з'єднувальна лінія, відповідно, тільки електричну взаємодію: $P = \epsilon_0 \chi E$, $E = (\epsilon_0 \chi)^{-1} P$.

Горизонтальні лінії діаграми (рис. 7.7), а також діагоналі квадрата характеризують усі лінійні рівняння прямого і оберненого п'єзоефектів. Біля прямих ліній цих зв'язків зображено п'єзоелектричні коефіцієнти. П'єзокоefficient, розташований біля стрілки на лінії зв'язку, має бути помножений на найближчий до нього параметр. Наприклад, верхній лінії п'єзоелектричного квадрата відповідають рівняння п'єзоефекту $P = dE$ та $X = hP$, а нижній лінії – рівняння $x = dE$ та $E = hx$.

Вже було відмічено, що тільки у 20 класів кристалів (з 32 класів) – може спостерігатися п'єзоелектрика. Усі ці класи – нецентросиметричні, вони перераховані у табл. 7.2.

Умовні позначення цих класів подано за міжнародною класифікацією (зокрема основні елементи симетрії, що породжують інші, властиві для цього класу). Указано кількість відмінних від нуля компонент тензорів пружної жорсткості (або податливості) усіх класів, а також кількість ненульових компонент тензорів п'єзокоefficientів.

Видно, що з підвищенням симетрії кристалів кількість незалежних компонент тензорів стає меншою. Кількість ненульових компонент п'єзомодулів знижується до 2 або 3 останніх з наведених у табл. 7.2 класів п'єзоелектричних кристалів, причому з них незалежною виявляється тільки одна компонента. Такі п'єзоелектрики – найлегші об'єкти для дослідження.

Матриця пружних постійних c_{ij} й обернена їй матриця пружних податливостей s_{ij} симетрична відносно діагональних компонент таблиці з 6×6 елементів, і тому в загальному випадку кількість незалежних компонент у ній дорівнює 21, що характерно для триклинних кристалів.

Збільшення кількості елементів симетрії в кристалі зумовлює зростання нульових компонент матриці та зменшення кількості її незалежних компонент, і для найбільш симетричних кубічних кристалів у матриці постійних коефіцієнтів пружності нараховується лише три незалежні компоненти з 12 ненульових.

Таблиця 7.2.

Кількість компонент основних «матеріальних» тензорів у п'єзоелектричних класах кристалів

Симетрія кристала	Кристалографічна система (сингонія)	Число ненульових компонентів тензора ε_{ij}	Число незалежних компонентів тензора ε_{ij}	Число ненульових пружних модулів c_{mn}	Число незалежних пружних модулів c_{mn}	Число ненульових компонентів тензора d_{in}	Число незалежних компонентів тензора d_{in}
1	Триклинна	9	6	36	21	18	18
2 m	Моноклинна	5 5	4 4	20 20	13 13	8 10	8 10
222 $mm2$	Ромбічна	3 3	3 3	12 12	9 9	3 5	3 5
4 422 $\bar{4}$ 4mm 42m	Тетрагональна	3 3 3 3	2 2 2 2	16 12 16 12	7 6 7 6 6	7 2 7 5 3	4 1 4 3 2
3 32 3m	Тригональна (ромбоєдрична)	3 3 3	2 2 2	24 18 18	7 6 6	13 5 8	6 2 4
6 $\bar{6}$ 622 6mm $\bar{6}m2$	Гексагональна	3 3 3 3 3	2 2 2 2 2	12 12 12 12 12	5 5 5 5 5	7 6 2 5 3	4 2 1 3 1
23 $\bar{4}3m$	Кубічна	3 3	1 1	12 12	3 3	3 3	1 1
∞m	П'єзо-керамічна текстура	3	2	16	7	5	3

Наприклад, наявність простої осі четвертого порядку, розміщеної паралельно осі x_3 , призводить до таких співвідношень:

$$c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{55}, \quad c_{16} = -c_{26}, \\ c_{14} = c_{15} = c_{24} = c_{25} = c_{34} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0.$$

Отже, для кристалів точкових груп 4 , і $\bar{4}$ маємо сім незалежних постійних пружності (16 ненульових та 20 нульових компонент): c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{44} , c_{66} і c_{16} . Що стосується *центросиметричних* кристалів (цих класів симетрії в табл. 7.2 не наведено), то в них усі 18 компонент п'єзоефіцієнтів дорівнюють нулеві, тобто в них лінійного електромеханічного ефекту – п'єзоэффекту – немає, але виявляється квадратичний ефект – електрострикція.

Поляризована п'єзоелектрична кераміка, широко використовувана в сучасній техніці, – це *текстура*, яка характеризується віссю симетрії нескінченного порядку (∞) та площиною симетрії m , що проходить через цю вісь. Полярна вісь симетрії ∞ порядку спрямована в кераміці вздовж напрямку електричного поля, яке було додано ззовні у разі штучної «поляризації» кераміки. Позначення поляризованої текстури $\infty \cdot m$ відповідає позначенню полярного вектора й узгоджується із «симетрією конуса». Після вимикання зовнішнього «поля поляризації» така структура довгостроково зберігається і має той набір пружних параметрів та п'єзоефіцієнтів, який відповідає тетрагональним кристалам класу $4mm$ (табл. 7.2).

Неполяризована *ізотропна* сегнетоелектрична кераміка після синтезу зазвичай має «симетрію кулі» (максимально можлива висока симетрія у твердій речовині). Ця «симетрія кулі» перетворюється в нецентросиметричну текстуру $\infty \cdot m$ (із «симетрією конуса») за допомогою «електричної поляризації». У процесі цієї технології, застосованої в сильному електричному полі за підвищеної температури, сегнетоелектричні домени, що спочатку були орієнтовані в кераміці хаотично, переорієнтуються приблизно уздовж прикладеного електричного поля, формуючи стійку *уніполярну текстуру доменів*.

П'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність ϵ_{em} .
Індукована електричним полем E поляризація P характеризується індукцією: $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$, де ϵ_0 – електрична стала (у системі СІ), і ϵ – діелектрична проникність. Як показано на рис. 7.8, у п'єзоелектрику, що вільно деформується, необхідно враховувати п'єзоэффект: $P = -ex$, де e – п'єзомодуль; x – механічна деформація:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E + ex. \quad (7.10)$$

Таким же п'єзомодулем e характеризується і *електропружний внесок* у механічне напруження X : до закону Гука, поданому у вигляді $X = cx$ (c – стала пружності), додається *обернений п'єзоэффект* $X = -eE$ у такий спосіб:

$$X = cx - eE. \quad (7.11)$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є відсутність у ньому механічних деформацій ($X = 0$), внаслідок чого з рівняння (7.11) випливає:

$$x = eE/c.$$

Підставивши цей вираз в рівняння (7.10), отримаємо:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E + \left(\frac{e^2}{c} \right) E = \left(\varepsilon_0 \varepsilon + \frac{e^2}{c} \right) E. \quad (7.12)$$

Як видно з виразу (7.12) і рис. 7.8, п'єзоелектрична реакція ніби то підвищує електричну індукцію. У закріпленому (затиснутому) кристалі, у якому п'єзодеформації неможливі ($x = 0$), поле E_1 індукує $D_1 = \varepsilon_0 \varepsilon^x E$. У вільному кристалі ($X = 0$) у такому ж полі E_1 індукція більша – вона становить $D_2 = \varepsilon_0 \varepsilon^X E$.

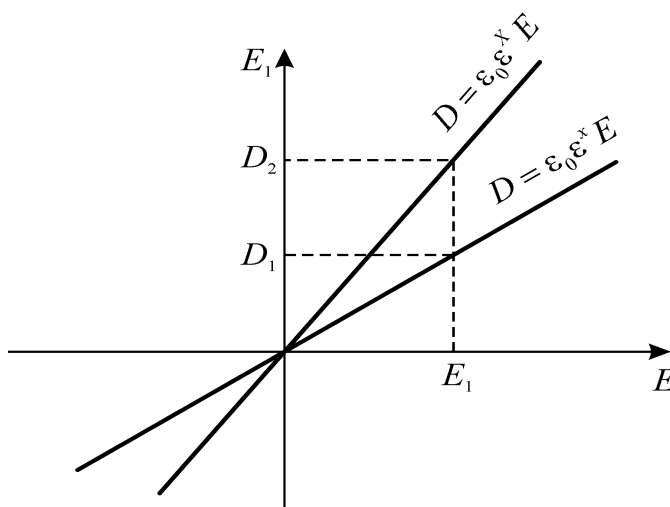


Рис. 7.8. Електрична індукція D залежно від поля E для вільного ($X = 0$) і затиснутого ($x = 0$) п'єзоелектрика

П'єзоелектрична реакція виглядає додатковим механізмом поляризації, і тому імітує відповідний внесок у діелектричну проникність. Якщо п'єзоелектрик є механічно затиснутим, то $\varepsilon = \varepsilon^x$, а якщо він вільний, то $\varepsilon = \varepsilon^X$. З рівняння (7.12) випливає таке співвідношення між ε^x і ε^X :

$$\varepsilon^X = \varepsilon^x + \frac{e^2}{\varepsilon_0}. \quad (7.13)$$

На *низькій частоті* вимірюють ε^X , оскільки п'єзоелектрична реакція у зразку вільно ($X = 0$) встановлюватися і робить свій внесок у

діелектричну проникність. На *надвисокій частоті*, набагато вищій від частоти усіх п'єзоелектричних резонансів, коли через власну механічну інерцію досліджуваного зразка його п'єзоелектрична деформація в зовнішньому полі неможлива ($x = 0$), визначають ε^x . Порівняння діелектричної проникності вільних і затиснутих п'єзоактивних кристалів показано на рис. 7.9, *a*, *б* – на прикладі найбільш відомих і добре вивчених сегнетоелектриків.

У кристалах сегнетової солі п'єзоэффект спостерігається у всьому дослідженому інтервалі температур. Усюди в інтервалі досліджень $\varepsilon_{11}^X > \varepsilon_{11}^x$. В околі сегнетоелектричних точок Кюрі ефект впливу п'єзозатиску особливо великий: $\varepsilon^X/\varepsilon^x \approx 50$. У титанаті барію вище від точки Кюрі в кубічній (центросиметричній) фазі $\varepsilon^X = \varepsilon^x = \varepsilon$, оскільки п'єзоэффекту немає. Нижче від точки Кюрі $T_K = 120^\circ\text{C}$ в однодоменому (поляризованому) кристалі BaTiO_3 $\varepsilon_{11}^X > \varepsilon_{11}^x$ і $\varepsilon_{33}^X > \varepsilon_{33}^x$, причому поблизу кімнатних температур їх відношення дорівнює приблизно 2. Для поляризованої сегнетоп'єзокераміки це відношення $\varepsilon^X/\varepsilon^x < 2$.

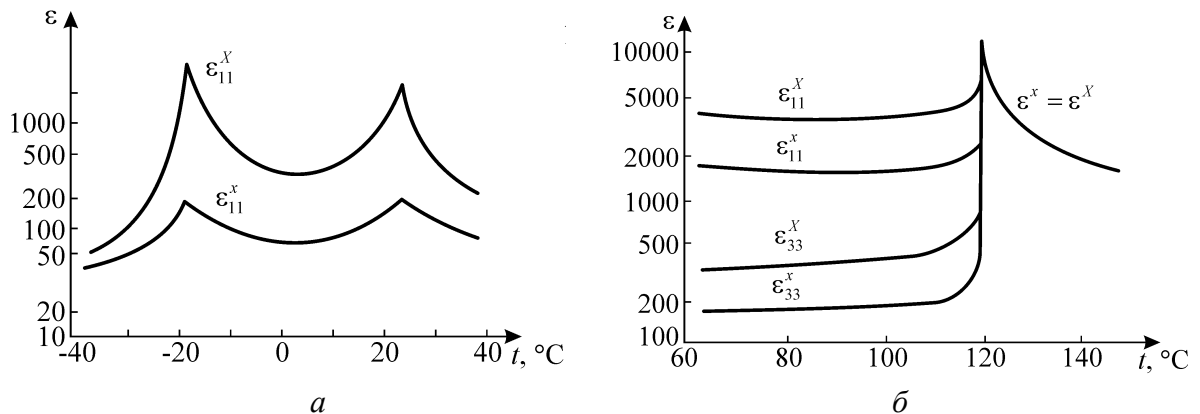


Рис. 7.9. Температурна залежність діелектричної проникності вільних (за частоти 10^3 Гц) і затиснутих (за частоти 10^{10} Гц) кристалів: *a* – сегнетової солі; *б* – титанату барію

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку. П'єзоелектрик представляє собою перетворювач енергії: під час прямого ефекту механічна (пружна) енергія перетворюється в електричну, а під час оберненого ефекту електрична енергія – у механічну. Тому пружні та електричні властивості п'єзоелектриків необхідно розглядати нерозривно, оскільки будь-яка зміна в його електричному стані призводить до зміни механічного стану, і навпаки. Взаємозв'язок електричних і механічних властивостей нецентросиметричних кристалів і текстур, що демонструють п'єзоэффект, характеризується **коефіцієнтом електромеханічного зв'язку** $K_{зв}$. Це один

з найбільш важливих параметрів не тільки п'єзоелектричних матеріалів, але і п'єзоелектричних приладів і пристроїв.

Квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрики енергії $W_{\text{під}}$ перетворюється в енергію іншого виду $W_{\text{перетв}}$:

$$K_{\text{зв}}^2 = W_{\text{перетв}}/W_{\text{під}}.$$

Визначення $K_{\text{зв}}$ нагадує визначення «коефіцієнта корисної дії» ККД, однак втрати енергії в наведеному виразі не враховуються: електричною провідністю, механічними і діелектричними втратами під час визначення $K_{\text{зв}}$ нехтують.

Пружна енергія може бути визначена як квадратична форма від деформації x або від механічної напруги X – у відповідності з різними можливостями вибору параметрів, що характеризують пружний процес:

$$W_{\text{пруж}} = \frac{1}{2}xX = \frac{1}{2}cx^2 = \frac{1}{2}sX^2,$$

де c – пружна жорсткість; s – пружна податливість (тензор, обернений до c). Відповідно, енергія електричної поляризації в електричному полі E виражається через індукцію D та діелектричну проникність ϵ (чи через обернений до ϵ тензор β):

$$W_{\text{ел}} = \frac{1}{2}ED = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon E^2 = \frac{1}{2}\frac{\epsilon_0}{\beta}D^2.$$

У разі *прямого п'єзоефекту* підведена до кристалу механічна енергія витрачається не тільки на пружну деформацію, призводячи не тільки до накопичення пружної енергії $W_{\text{пруж}}$, але й до створенню електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії $W_{\text{ел}}$:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{W_{\text{ел}}}{W_{\text{під}}} = \frac{W_{\text{ел}}}{W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\epsilon_0\epsilon} \frac{X^2}{\frac{1}{s}X^2} = \frac{d^2}{\epsilon_0\epsilon s}. \quad (7.14)$$

У разі *оберненого п'єзоефекту* формула для коефіцієнта зв'язку змінюється:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{W_{\text{пруж}}}{W_{\text{під}}} = \frac{W_{\text{пруж}}}{W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}} = \frac{e^2}{\epsilon_0 c \left(\epsilon^x + \frac{e^2}{\epsilon_0 c} \right)}. \quad (7.15)$$

Тут підведена до кристалу електрична енергія витрачається не тільки на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика. Різниця співвідношень (7.14) і (7.16) не означає, що $K_{зв}$ для одного і того ж п'єзоелектрика розрізняється для прямого і зворотного ефектів: річ у тім, що у разі розрахунку відповідних енергій по-різному враховуються граничні умови (кристал може бути вільним або затиснутим, короткозамкненим або розімкненим).

У разі змішаних пружно-електричних процесів вклади в енергію $W_{ел}$ і $W_{пруж}$ можуть виражатися також і іншими співвідношеннями. Наприклад, для визначення $K_{зв}$ можна використовувати зміну швидкості пружних хвиль у п'єзоелектрику:

$$K_{зв}^2 = \frac{2\Delta v}{v_0} + \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^2, \quad (7.16)$$

де v_0 – швидкість пружної хвилі без урахування п'єзоефекту; Δv – зміна цієї швидкості, зумовлена електромеханічної зв'язком.

Чисельні значення $K_{зв}$ визначаються як п'єзоматеріалом, так і конструкцією п'єзоперетворювача. У більшості практично застосовуваних кристалів і текстур $K_{зв} = 0,1 \dots 0,5$; хоча для деяких кристалів за певної орієнтації впливу і п'єзоелектрична реакція $K_{зв}$ досягає $0,8 \dots 0,95$.

Отримані співвідношення дають можливість визначити $K_{зв}$ зі співвідношення між діелектричною проникністю вільного і затиснутого кристалів

$$\varepsilon^X = \varepsilon^x + K_{зв}^2 \varepsilon^X; \quad \varepsilon^X - \varepsilon^x / \varepsilon^x = K_{зв}^2. \quad (7.17)$$

На низькій частоті вимірюють ε^X , коли п'єзоелектрична реакція встигає встановлюватися і дає свій внесок у діелектричну проникність. На високій частоті (багато вище частоти п'єзорезонансів) визначають ε^x і за формулою (7.17) розраховують $K_{зв}$.

Залежність механічних властивостей від електричного стану п'єзоелектрика. З наведених рівнянь і з рис. 7.10 можна переконатися також, що *пружна податливість* розімкнутого кристалу п'єзоелектрика знижується у $(1 - K_{зв}^2)$ разів. Дійсно, для замкненого кристала ($E = 0$) п'єзоелектричні властивості не впливають на відповідну пружну податливість s^E . Але випадку розімкнутої пластини ($D = 0$) податливість s^D зменшується. Деформація x може бути подана у відповідності з цими позначками:

$$x = (s^E - d^2/\epsilon_0\epsilon)X = (s^E - K_{3B}^2 s^E)X = s^D X;$$

$$s^D = s^E(1 - K_{3B}^2).$$

З наведених співвідношень слідує ще один вираз для коефіцієнта електромеханічного зв'язку:

$$(s^E - s^D)/s^E = K_{3B}^2. \quad (7.18)$$

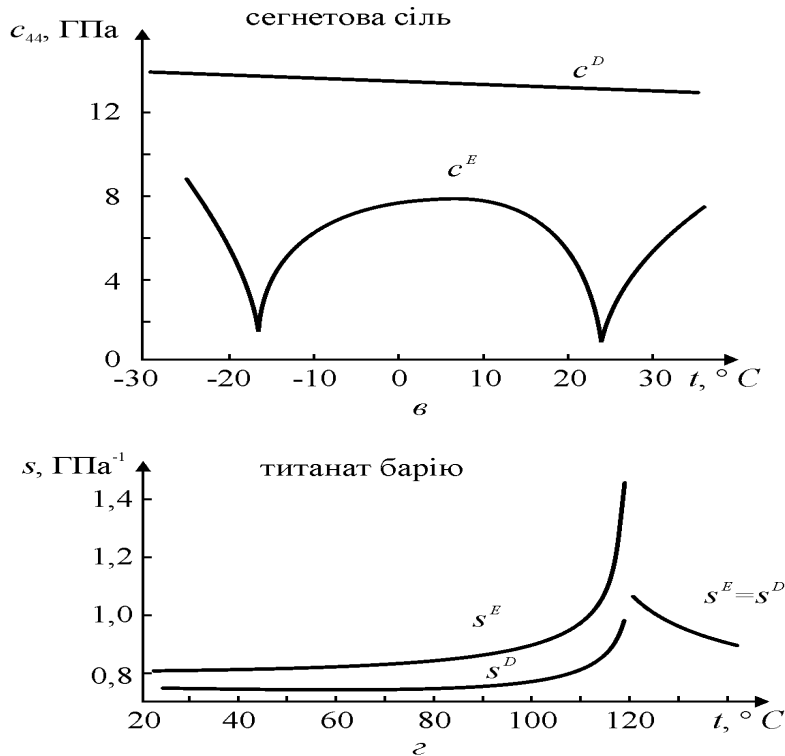
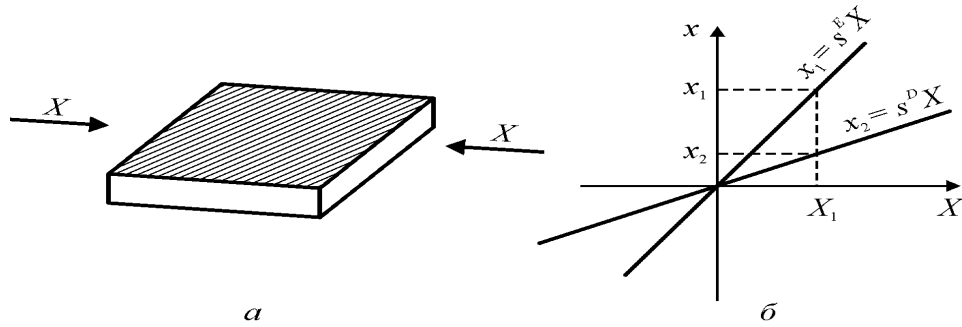


Рис. 7.10. Вплив електричних умов на пружні властивості п'єзоелектриків – електрично розімкнутого ($D = 0$) і короткозамкнутого ($E = 0$): *a* – механічна дія на пластину; *б* – закон Гука; *в* – компонента пружної жорсткості сегнетової солі; *г* – компонента пружної податливості титанату барію

Пружна жорсткість c_{mn} , де $m, n = 1, 2, \dots, 6$ (розділ 2.2) – це тензор, обернений до тензора пружної податливості s_{mn} , і тому з формули (2.10) слідує:

$$(c_{mn}^D - c_{mn}^E)/c_{mn}^D = K_{3B}^2. \quad (7.19)$$

На рис. 7.10, *в* показано різницю між жорсткістю закороченого (c_{14}^E) і розімкнутого (c_{14}^D) кристалу сегнетової солі. Зазначимо, що у всьому

наведеному інтервалі температур сегнетова сіль є п'єзоелектриком. У сегнетоелектричних точках Кюрі різко змінюється пружна жорсткість c_{14}^E короткозамкненого кристала, майже на порядок відрізняючись від c_{14}^D . Очевидним є дуже сильний вплив *електричних умов* на *механічні властивості* цього п'єзоелектрика (і сегнетоелектрика).

Оскільки пружні модулі c та густина п'єзоелектрика ρ визначають швидкість поширення пружних (звукових) хвиль у кристалі

$$v_{зв} = \sqrt{\frac{c}{\rho}}, \quad (7.20)$$

то різниця в пружних модулях $\Delta c = c^D - c^E$ призводить і до розбіжності у швидкості звуку в розімкнутому і короткозамкненому кристалах. Як видно з рис. 7.10, *в*, швидкість звуку у визначеному напрямку (відповідно компоненті c_{44}) в точках Кюрі сегнетової солі знижується у кілька разів порівняно з кімнатною температурою. Справа у тому, що за рахунок п'єзоефекту жорсткість кристала значно змінюється, що відповідає рівнянню (7.20).

Під час експериментальних досліджень п'єзоелектриків спостерігається також суттєва різниця пружної податливості короткозамкнутого (s^E) і розімкнутого (s^D) кристалів. В якості прикладу на рис. 7.10, *г* показаний температурний хід цих параметрів для титанату барію. Вище за 120°C (сегнетоелектрична точка Кюрі) титанат барію має кубічну, центросиметричну структуру і тому він не є п'єзоелектриком, так що у цій *параелектричній* фазі $s^E = s^D$. Але нижче цієї температури BaTiO_3 стає тетрагональним, полярним (нецентросиметричним) і він має п'єзоефект, тому й $s^E > s^D$.

З рис. 7.10, *г* випливає також, що швидкість звукової хвилі у титанаті барію, по перше, критично зменшується в самій точці Кюрі, а по-друге те, що нижче точки Кюрі ця швидкість приблизно у два рази більша для короткозамкненого кристала. У *параелектричній* фазі, де немає п'єзоефекту, швидкість звуку не залежить від того, чи є зразок титанату барію розімкнутим, чи він є короткозамкненим.

7.4. Електрострикція

На відміну від оберненого п'єзоефекту, що характеризується *лінійною* («*непарною*») залежністю деформації від електричного поля, електрострикція являє собою *квадратичний* («*парний*») ефект. Знак

деформації при електрострикції *не залежить від напряму електричного поля*, причому вздовж прикладеного поля у більшості твердих діелектриків спостерігається розширення діелектрика ($x > 0$). У не надто великих електричних полях величина електрострикції для нецентросиметричних діелектриків у 100...1000 разів менша від п'єзоефекту. Тільки у дуже великих електричних полях електрострикційна деформація може зрівнятися з п'єзоелектричною.

Ідеальні граничні умови для електрострикції такі ж самі, що й для п'єзоефекту. Залежно від того, чи є діелектрик електрично- й механічно- вільний чи затиснений, залежність x або X від E або P можна описати чотирма рівняннями. Розглянемо лише електрострикцію для *механічно вільних* діелектриків. Тоді для $E = 0$ і $D = 0$ відповідно маємо:

$$\begin{aligned} x_{mn} &= Q_{mnkl}P_kP_l + Q'_{mnlgh}P_kP_lP_gP_h + \dots; \\ x_{mn} &= R_{mnkl}E_kE_l + R'_{mnlgh}E_kE_lE_gE_h + \dots \end{aligned} \quad (7.21)$$

У рівняннях (7.21), зазвичай, досить враховувати тільки перші члени рядів, квадратичні за ступенями поляризованості або електричного поля. Лише в особливому випадку *гігантської електрострикції* в сегнетоелектриках з розмитим ФП у розкладаннях (7.21) у ряд доводиться утримувати два або навіть три члени цього ряду: $x(E) = RE^2 + R'E^4 + R''E^6$.

Коефіцієнти електрострикції Q_{mnkl} і R_{mnkl} ($m, n, k, l = 1, 2, 3$) являють собою *тензори четвертого рангу*. Унаслідок симетричності тензора деформацій ці тензори мають не 81 незалежну компоненту, а «тільки» 36. На практиці для вираження електрострикції використовують *матричний запис* компонент тензора четвертого рангу Q_{ij} та R_{ij} , де $i, j = 1, 2, \dots, 6$.

Оскільки тензори четвертого рангу (пружна жорсткість s й пружна податливість s) у матричному записі симетричні, то для низько-симетричних кристалів існує, як максимум, 21 незалежна компонента. Але на практиці ці складні випадки не трапляються: більшість з цих компонент зазвичай дорівнюють нулеві.

Із підвищенням симетрії діелектриків кількість ненульових компонент тензорів Q_{ij} і R_{ij} істотно зменшується, але ніколи не буває такого випадку (як у разі п'єзоефекту для d_{ni}), щоб у нуль перетворилися *усі* компоненти тензорів електрострикції. Навіть для найвищої симетрії, тобто для ізотропного середовища, залишаються дві компоненти: Q_{11} і Q_{12} (або R_{11} і R_{12}), що характеризують відповідно *поздовжнє розширення* і *поперечне стискання* діелектрика в електричному полі. Саме цей випадок

найчастіше використовують на практиці, оскільки гігантську електрострикцію на практиці застосовують у неполяризованій сегнетоелектричній кераміці або у кристалах у неполярній фазі.

Тензор електрострикції Q_{ij} більше відповідає «істинній» електрострикції, оскільки його компоненти незначно відрізняються для різних твердих тіл і слабо залежать від зміни зовнішніх умов. Навіть у сегнетоелектриках компоненти тензора Q_{ij} мало змінюються зі зміною температури та частоти і майже не залежать від полів. Тому далі вважається, що саме Q_{ij} характеризує *фундаментальний електромеханічний зв'язок* атомів, іонів або молекул у тій чи іншій структурі діелектрика. Навпаки, компоненти тензора R_{ij} дуже залежать від діелектричної проникності, а отже, залежать від температури, від частоти та від прикладеного поля – усі ці умови істотно впливають на значення діелектричної проникності.

Таким чином, електромеханічний зв'язок у твердих тілах, тобто їх механічна реакція на електричний вплив, виявляється у двох основних ефектах – *електрострикції* та *п'єзоелектриці*. У цьому підручнику розглянуто тільки *однорідні* механічні деформації й *однорідні* електричні поля, однакові у всьому кристалі або текстурі. У разі неоднорідних деформацій можливі й інші електромеханічні явища, наприклад, флексоелектричний ефект, що знаходить застосування у рідинних кристалах.

Слід нагадати, що електрострикція *квадратична*, не має *оберненого ефекту* і властива всім непровідникам; п'єзо ефект – *лінійна й обернена властивість* тільки нецентросиметричних кристалів і текстур. Проте п'єзоелектричний ефект можна уявити явищем, *похідним від електрострикції* (рис. 7.11).

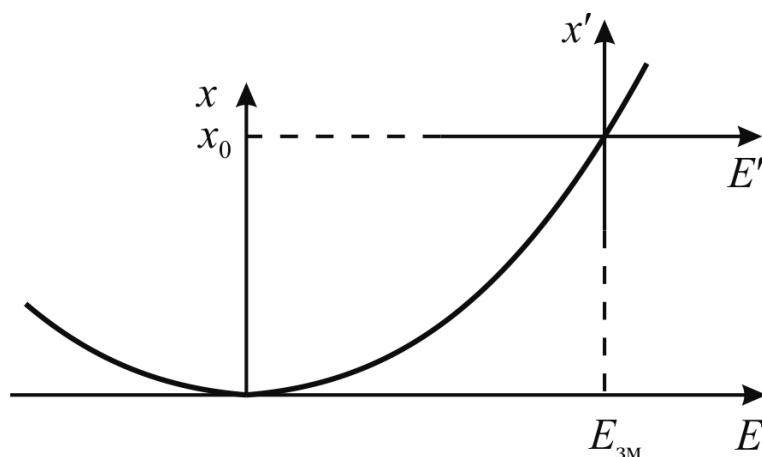


Рис. 7.11. Порівняння п'єзоелектричного ефекту й електрострикції

Електричну поляризацію супроводжує механічне зміщення всіх іонів кристала (див. розділ 6). Завдяки несиметричному потенціальному рельєфу (зумовленому короткодією сил відштовхування та далекодією сил притягання іонів) у результаті іонних зміщень деформується весь кристал, тобто відбувається *електрострикція*, формула 7.21. Зазвичай у процесі електрострикції кристал розширюється уздовж напрямку прикладеного поля (1), а в поперечному напрямі (уздовж осі 2) кристал стискається. Відносна деформація розтягування $\Delta l / l = x_1$ і деформація стискання x_2 описуються співвідношеннями:

$$x_1 = R_{11}E^2, \quad x_2 = R_{12}E^2,$$

де $R_{11} > 0$ і $R_{12} < 0$ – коефіцієнти електрострикції. *Парна* залежність деформації від поля відповідає тому, що зі зміною знака E деформації x_1 і x_2 знака не змінюють, тобто спостерігається *квадратичний електро-механічний ефект* (електрострикція).

У випадку *лінійного електромеханічного ефекту* (оберненого п'єзоефекту) вихідна структура кристала (у полі $E = 0$) має бути нецентросиметричною, наприклад, полярною. Завдяки особливостям електронної взаємодії катіони й аніони у полярному кристалі *спонтанно* зміщені, що зумовлює мимовільну поляризованість структури.

Внутрішній кристалічний (спонтанний) розподіл електричних зарядів можна умовно вважати «ефективним внутрішньо-кристалічним полем, E_{3M} »). Це поле велике, і тому зовнішнє електричне поле може призвести тільки до деякого збільшення взаємного спонтанного зміщення іонів, або до його зменшення, але *не змінює загального напрямку внутрішньої поляризації*. На відміну від електрострикції, що виникає в електричному полі, деформація $x_1 = \Delta l / l$ залежить не тільки від величини, але й від полярності поля E , тобто електромеханічний ефект виявляється непарним. Деформація x_1 (*поздовжній* обернений п'єзоефект) і деформація x_2 (*поперечний* обернений ефект) описуються виразами

$$x_1 = d_{11}E, \quad x_2 = d_{12}E,$$

де d_{11} і d_{12} – відповідні п'єзомодулі.

Можна вважати, що лінійність електромеханічного ефекту зумовлено власною полярністю вихідного кристала. Оскільки саме *полярність кристала* зумовлює лінійний (непарний) зв'язок електричного поля з механічною деформацією кристала, розглянемо

можливі причини існування або виникнення полярних властивостей кристалів і текстур.

По-перше, полярна (*спонтанно* поляризована) структура може бути наслідком власних асиметричних електронних взаємодій атомів тих чи тих кристалів. Ці взаємодії сприяють утворенню внутрішнього кристалічного поля та спонтанних електричних моментів кристалів (у результаті вони – нецентросиметричні). Якщо жорсткість зв'язків велика (тобто «ефективне внутрішньо-кристалічне поле» велике і не може переорієнтуватися зовнішнім електричним полем, то кристал належить до *піроелектриків*. Якщо зовнішнє електричне поле може змінювати орієнтацію «ефективного внутрішньо-кристалічного поля», то кристал – *сегнетоелектрик*. Усі полярні кристали (і сегнетоелектрики, і піроелектрики) – нецентросиметричні і тому всі вони є п'єзоелектриками.

По-друге, полярна структура може бути індукована в кристалах і текстурах прикладеним ззовні електричним полем. *Наведена полярна структура*, в принципі, не відрізняється від власної, рівноважної полярної структури. Отже, прикладаючи до діелектрика сильне електричне поле зміщення $E_{зм}$, можна зробити «полярними» як прості кубічні кристали типу NaCl, так і атомні (гомеополярні) кристали типу алмазу (C, Si, Ge) і також різні тверді аморфні речовини. Якщо ці діелектрики мають досить досконалу структуру, то наведені полярність і лінійний електромеханічний ефект зберігаються в них тільки під час дії поля $E_{зм}$. У разі високої концентрації дефектів під дією поля зміщення в раніше неполярних діелектриках створюється *поляризована текстура дефектів* і виникає *залишкова (електретна) поляризація*. Тому навіть після вимикання поля зміщення $E_{зм}$ у таких діелектриках як електрет може спостерігатися лінійний електромеханічний ефект.

Отже, лінійний електромеханічний ефект – характерну властивість полярних структур – можна сприймати як *лінійаризовану електрострикцію*. Електричне поле зміщення, прикладене ззовні, як і внутрішнє кристалічне поле, змінює первісну структуру: початок координат «вихідної» центросиметричної структури ($x = 0, E = 0$) внаслідок електрострикції в полі $E_{зм}$ зміщується у точку $(x_0, E_{зм})$ – нову вихідну позицію вже «полярної» структури (рис. 7.11). У цій області, «на крилі» квадратичної електрострикційної залежності $x'(E')$, невелике порівняно з полем $E_{зм}$ і електричне поле E' призводить практично до лінійної залежності $x'(E')$ – до п'єзоелектричного ефекту

$$x' = d' E.$$

Відповідний цій моделі п'єзомодуль d' розраховано далі.

Електричне керування п'єзо ефектом становить значний науково-технічний інтерес. П'єзоелектричні властивості, змінені під впливом електричного (керуючого) поля, набувають застосування в електрокеруваних лініях затримки, у пристроях на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), зокрема в конвольверах, а також для електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів. У п'єзоелектриках, сегнетоелектриках і параелектриках механізми електричного керування п'єзоелектричною активністю розрізняються, хоча всі вони зводяться до керування швидкістю звуку через зміну в електричному полі пружної податливості (пружної жорсткості).

Типову для п'єзоелектричних кристалів залежність зміни швидкості звуку від електричного зміщення показано на рис. 7.12. Кристал ніобату літію – відомий п'єзоелектрик (і сегнетоелектрик) – має симетрію $3m$.

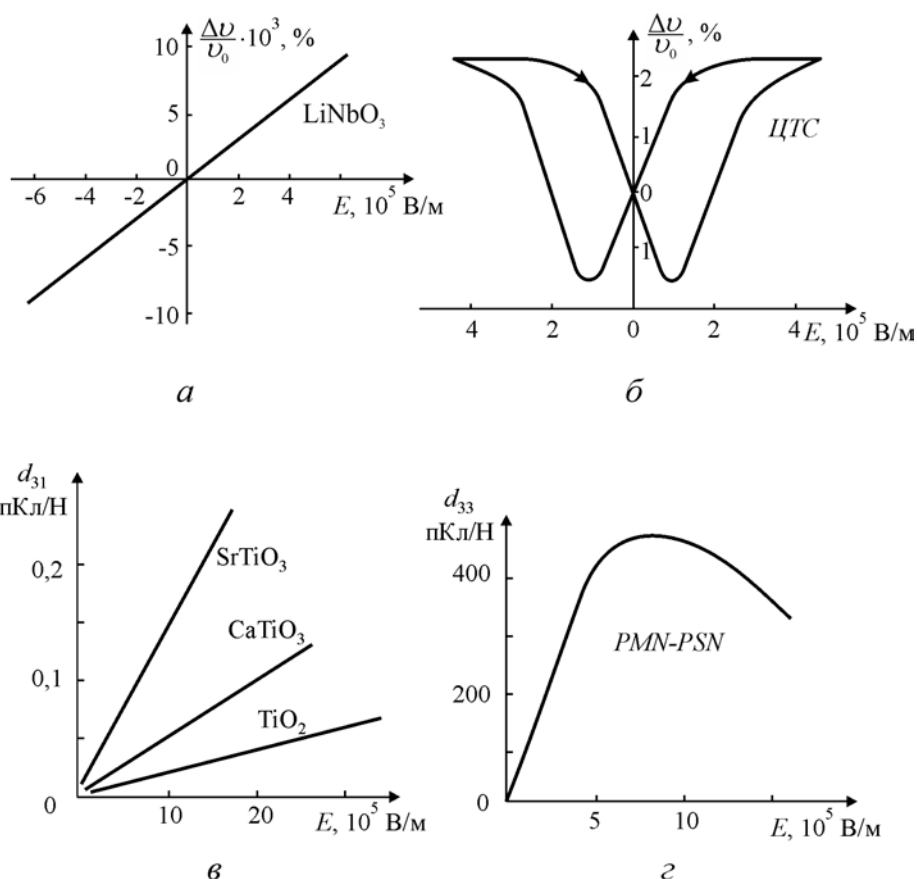


Рис. 7.12. Електроіндукований п'єзоелектричний ефект: а – кристал ніобату літію, застосовуваний у керуваних лініях затримки; б – кераміка ЦТС, що не піддавалася процесові термічної поляризації; в – параелектрична кераміка з підвищеною діелектричною проникністю; г – спеціальна електрострикційна кераміка

Швидкість звуку v_0 у кристалі LiNbO_3 змінюється в електричному полі всього на соті частки відсотка, що, однак, цілком достатньо для ефективного керування пристроями на поверхневих акустичних хвилях. Лінійність характеристики $\{\Delta v/v_0\}(E)$ свідчить про те, що у полярному кристалі LiNbO_3 існує внутрішня полярність, що й визначає його п'єзоелектричні властивості.

Ефективнішого електричного керування швидкістю звуку $v_{\text{зв}}$ можна домогтися в сегнетокераміці, яку після поляризації можна перетворити в п'єзоелектричну текстуру (рис. 7.12, б). Тут «внутрішнє кристалічне поле» порівнянне із керуючим полем, яке у процесі переорієнтування сегнетоелектричних доменів істотно впливає на швидкість звуку $v_{\text{зв}}$.

Механізм змінювання швидкості звуку в електричному полі в цьому випадку складний: одночасно впливають і ефект *підвищення пружності* п'єзоелектрика внаслідок доменної орієнтації, і *електрострикційний внесок*, який спричиняє збільшення внутрішніх напружень між кристалітами кераміки, і *зміна діелектричної проникності* сегнетоелектричної п'єзокераміки в керуючому електричному полі. Прагнення сегнетоелектричних доменів зберегти отриману в прикладеному полі орієнтацію призводить до гістерезису (післядії) у характеристиці керування, що вкрай небажано для практичних пристроїв.

У прикладах електричного керування п'єзо ефектом, поданих на рис. 7.12, а, б, спостерігається зміна *п'єзоелектричних властивостей* матеріалів в електричному керуючому полі: у першому випадку – для нецентросиметричного кристала, у другому – для нецентросиметричної текстури. Однак п'єзо ефект може бути індукований електричним полем і у неполярному (центросиметричному) діелектрику. Залежність поперечного п'єзомодуля d_{31} від електричного поля зміщення показано на рис. 7.12, в для трьох різних центросиметричних діелектриків. У той час, коли немає електричного поля, п'єзо ефект у таких структурах неможливий. Але, як видно з рис. 7.12, в, г, п'єзо ефект у діелектриках може бути **електроіндукованим**, а не тільки електрокеруваним, як показано на рис. 7.12, а, б.

Електричне поле внаслідок електрострикції перетворює структуру *будь-якого* ізотропного діелектрика у нецентросиметричну, індукуючи у ньому електромеханічний зв'язок – п'єзоактивність. У діелектриках з малою діелектричною проникністю ϵ цей ефект настільки незначний, що його важко навіть виявити (через дуже малу електрострикцію). Але в діелектриках із підвищеним значенням ϵ електроіндукований п'єзо ефект вже помітніший,

хоча й наведений зовнішнім полем п'езомодуль порівняно невеликий. Характеристики для кераміки оксиду титану (рутилу) зі значенням $\epsilon \sim 100$, титанату кальцію CaTiO_3 із $\epsilon \sim 150$ і титанату стронцію SrTiO_3 , у якому $\epsilon \sim 300$, показано на рис. 7.12, в.

Електроіндукований п'езоефект не тільки дозволяє пояснити мікроскопічну природу електромеханічного зв'язку, але й знаходить технічне застосування (в актюаторах, п'езорезонаторах і фільтрах з електрично перенастроюваною частотою резонансу та керованою смугою пропускання).

Для електричного керування п'езовластивостями використовують такі фізичні ефекти:

1. Зміна швидкості звуку в класичних п'езоелектриках (кварц, лангасит, дигідрофосфат калію, ніобіт літію, силікосиленіт) за допомогою електричного керування коефіцієнтами пружності (модулем Юнга) кристала. Через жорстку власну поляризованість у звичайних п'езоелектриках цей ефект невеликий і дозволяє, наприклад, змінювати частоту п'езорезонатора на декілька сотих часток відсотка (рис. 7.12, а). Проте завдяки високій добротності таких п'езоелектриків, як кварц або ніобат літію цей ефект керування частотою набуває технічного застосування.

2. Зміна електричним полем поляризації сегнетокераміки шляхом впливу на доменну орієнтацію. Керуюче поле змінює як швидкість, так і загасання звуку, що спричиняє керовану зміну частоти п'езорезонаторів із кераміки на десятки частки відсотка (рис. 7.12, б). Однак електричне керування п'езоефектом у сегнетоп'езокераміці вирізняється гістерезисом і порівняно низькою швидкодією, зумовленою інерційністю доменних переорієнтацій. Одночасно зі зміною швидкості звуку істотно змінюється в електричному полі і його загасання.

3. Індукування електричним полем п'езоефекту в неполярному діелектрику. Як відомо, зовнішнє поле перетворює структуру будь-якого діелектрика у нецентросиметричну структуру, викликаючи п'езоактивність. Впливаючи на швидкість звуку, електричне поле може змінювати частоту «п'езорезонатора» з електроіндукованим п'езоефектом. Електрострикція звичайних діелектриків невелика, але для діелектриків типу рутилу або титанату кальцію можлива електрична перебудова на десятки частки відсотка.

4. Електроіндукований п'єзоефект у *параелектриках* – це частковий, але важливий випадок наведеного електричним полем п'єзоефекту. У параелектриках електричне керування частотою п'єзорезонаторів досягає декількох відсотків, що на два порядки перевищує частотну перебудову резонаторів, виготовлених із класичних п'єзоелектричних кристалів і на порядок перевершує частотну перебудову резонаторів, виготовлених із сегнетоп'єзокераміки. Електричне керування п'єзовластивостями параелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, відрізняється відсутністю гістерезису і високою швидкодією (оскільки процес електрокерування не пов'язаний з доменними переорієнтаціями). З тієї ж причини й добротність параелектричних резонаторів достатньо велика, оскільки у радіочастотному діапазоні в них немає ні дисперсії діелектричної проникності, ні помітних акустичних втрат (які у сегнетоелектриках зумовлені рухом доменних стінок).

Індукований п'єзоефект у параелектриках спричиняється лінеаризованою електрострикцією (рис. 7.11 та 7.12, в) Деформацію як парну функцію поляризації можна подати швидкозбіжним рядом:

$$x = Q P^2 + Q' P^4 + \dots$$

У порівняно невеликих електричних полях досить обмежитися першим членом цього ряду. Поляризація містить дві складові: першу (P_{κ}), індуковану керуючим електричним полем, що призводить до п'єзоактивної нецентросиметричної структури, і другу складову (P_{\sim}), індуковану полем E_{\sim} , що збуджує п'єзоелектричний резонанс:

$$x = Q(P_{\kappa} + P_{\sim})^2 = QP_{\kappa}^2 + 2QP_{\kappa}P_{\sim} + QP_{\sim}^2. \quad (7.22)$$

Якщо не враховувати параметричних взаємодій, тобто припустити, що $P_{\kappa} \gg P_{\sim}$, останнім членом у наведеному виразі можна знехтувати. Крім того, можна вважати, що поляризація P_{\sim} , що збуджує п'єзорезонанс, є *швидкозмінною* порівняно з P_{κ} (частота зміни P_{\sim} зазвичай набагато вища від частоти керуючого поля). У цьому разі деформацію параелектрика, зумовлену P_{κ} , можна вважати постійною ($x = QP_{\kappa}^2$). Таким чином, електрострикція у змінному полі лінеаризується і її можна подати як п'єзоефект:

$$x = 2QP_{\kappa}P_{\sim} = d \cdot E_{\sim}, \quad (7.23)$$

де d відіграє роль п'єзомодуля, спричиненого електрострикцією Q . Виражаючи поляризацію через напруженість електричного поля, з урахуванням того, що в параелектриках $\epsilon > 1$, маємо

$$\begin{aligned}
P_{\kappa} &= \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_{\kappa} \approx \varepsilon_0\varepsilon E_{\kappa}; \\
P_{\sim} &= \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_{\sim} \approx \varepsilon_0\varepsilon E_{\sim}; \\
x_{\sim} &= dE_{\sim} \approx 2Q \varepsilon_0^2 \varepsilon^2 E_{\kappa} E_{\sim}.
\end{aligned}$$

Позначаючи надалі поле, що індукує п'єзоэффект, через $E_{\kappa} = E$, для п'єзомодуля маємо

$$d = 2Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2 E. \quad (7.24)$$

Резонансну частоту п'єзорезонатора f_p визначають його розмірами і швидкістю поширення пружних хвиль у матеріалі: акустичний резонанс виникає саме тоді, коли геометричні розміри резонатора кратні половині довжини пружної хвилі. Електрична зміна частоти п'єзорезонатора Δf відбувається завдяки тому, що швидкість пружних хвиль v_0 змінюється в керуючому полі на деяку величину Δv (електрострикційним змінюванням розмірів п'єзорезонаторів можна знехтувати, оскільки відносна зміна розмірів параелектрика в електричному полі не перевищує 10^{-4}). Отже, електричну перебудову частоти резонатора зумовлено відносною зміною швидкості звуку:

$$\Delta f/f = \Delta v/v.$$

Разом із п'єзоактивністю в параелектрику в керуючому електричному полі з'являється й електромеханічний зв'язок. Коефіцієнт зв'язку визначають змінюванням швидкості пружних хвиль в електричному полі:

$$K_{em} = 2\Delta v/v_0 + (\Delta v/v_0)^2.$$

Цей параметр можна виразити через п'єзомодуль d , щільність ρ , швидкість звуку v та діелектричну проникність ε :

$$K_{em}^2 = d^2(v + \Delta v)^2 \rho / \varepsilon_0 \varepsilon.$$

Параметри цього рівняння залежать від напруженості керуючого поля. Виражаючи параметри наведених вище рівнянь через електричне поле з урахуванням *нелінійної залежності діелектричної проникності*

$$\varepsilon(E) \approx \varepsilon(T)[1 + 3\beta\varepsilon_0^3\varepsilon^3(T)E^2]^{-3},$$

отримаємо

$$K_{em}^2 = AE^2/[1 + (3\beta\varepsilon_0^3 - A)E],$$

де $A = 4\rho v_0^2 Q^2 \varepsilon_0^3 \varepsilon^3$, β – коефіцієнт біля четвертій степені поляризації в розкладанні Ландау. Це рівняння пояснює експериментальні дані про залежність $K_{em}(E)$ як для «м'якого», так і для «жорсткого» параелектрика.

Відзначимо, що $K_{\text{ем}}^2 \sim \varepsilon^3$, отже, найбільш ефективно керування п'єзо ефектом можна очікувати в параелектриках з великою діелектричною проникністю ε . (Зауважимо, що діелектрична нелінійність N , обумовлена формулою $N = \varepsilon^{-1} \partial \varepsilon / \partial T$, цих матеріалів також пропорційна ε^3). Важливо також те, що $K_{\text{ем}} \sim Q$, тобто для електроакустичних пристроїв перспективні матеріали з високою електрострикцією.

У випадку керування частотою п'єзорезонаторів варто враховувати, що електромеханічний зв'язок залежить не тільки від властивостей параелектрика, але й від геометричної конструкції п'єзоелемента. Характеристики керування частотою п'єзорезонатора істотно розрізняються для різних параелектриків: частота резонансу «м'яких» параелектриків підвищується з ростом поля і ця частота «жорстких» параелектриків у разі невеликого поля знижується. Річ у тім, що до зміни швидкості звуку в електричному керуючому полі призводять два основні механізми: лінеаризація електрострикції, що підвищує швидкість звуку і частоту п'єзорезонатора, та індукування в параелектрику острівців полярної фази, що знижують швидкість звуку внаслідок його розсіювання.

Електро-індукований п'єзо ефект, крім електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольвері, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електромеханічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ($K_{\text{ем}} \sim \varepsilon^{3/2}$), то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з $\varepsilon \approx 10^4$ (тобто параелектрики поблизу фазового переходу і сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом). У разі однакових амплітуд і частот електричних сигналів E_k й E_{\sim} , що впливають на перетворювач, за рахунок діелектричної й акустичної **нелінійностей** в параелектриках можна одержувати також модуляцію, детектування, посилення та інші види перетворення сигналів.

Саме тому для сегнетоелектриків, в яких діелектрична проникність ε може перевищувати 10^4 (вона в тисячі разів більша за ε звичайних діелектриків), електрострикційна деформація може досягати таких самих значень, що й п'єзоелектрична деформація, тобто вона стає гігантською *за коефіцієнтами* R_{ij} (але не за коефіцієнтами Q_{ij}). Гігантську електрострикцію використовують для безгістерезисного керування мікропереміщеннями (у так званих «актюаторах»), а також вона дає змогу ефективно керувати електроіндукованим п'єзо ефектом.

7.5. Піроелектрики і електрети

У деяких діелектриках електрична поляризація може існувати завжди або довгостроково у відсутності прикладеного ззовні електричного поля. Цей поляризований стан може бути як енергетично вигідним (стабільним і досить стійким до зовнішніх впливів), так і метастабільним (який може бути порушеним). У першому випадку поляризація називається «спонтанною», а у другому випадку – «залишковою» (електретною).

У спонтанно поляризованих діелектриках теплова енергія може безпосередньо перетворюватися в електричну енергію за рахунок *піроелектричного ефекту*, тобто за рахунок зміни власної поляризації діелектриків під час їх нагрівання або охолодження. Таким чином, піроелектрик, як і п'єзоелектрик, являє собою *твердотільний перетворювач енергії*, тільки п'єзоелектрик є електромеханічним (або, навпаки, механоелектричним) перетворювачем, а *піроелектрик* являє собою теплоелектричний (або електротепловий) перетворювач.

Таке перетворення енергії у твердому тілі можливо тільки в тому випадку, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) *поляризований*. Однак ця поляризація у відсутності зовнішніх впливів ніяк не виявляється. Справа у тім, що коли температура незмінна «власна» (спонтанна) поляризованість цілком скомпенсована електричними зарядами, що осідають на поверхні полярного діелектрика або на електродах.

«Внутрішня поляризація» піроелектрика виявляє себе тільки у разі динамічної (тимчасової) зміни зовнішніх умов. Як відзначалося в попередньому розділі, де розглядалися п'єзоелектрики саме *зміна* механічних напружень призводила до п'єзоелектричної поляризації полярного діелектрика. Піроелектрична поляризація теж проявляється тільки під час зміни температури полярної речовини.

Підвищення або зниження температури полярного діелектрика змінює інтенсивність теплового руху частинок у ньому і тому змінює як орієнтацію полярних молекул, так і відстань між ними, приводячи до зміни спонтанної поляризованості. Унаслідок цього на поверхні полярного діелектрика з'являються *не скомпенсовані* електричні заряди. Якщо піроелектричний елемент підключений до вхідного опору підсилювача, то через цей опір протікає *піроелектричний струм*. У випадку розімкнутого кристалу на ньому з'являється *піроелектрична напруга*. Однак згодом,

якщо температура піроелектрика надалі не змінюється, піроелектричний струм (або піроелектричний потенціал) поступово зменшується до нуля.

Піроелектричний ефект був описаний ще в стародавніх наукових працях (згадується близько 2000 років тому грецьким філософом Плінієм). Спостерігався цей ефект, як правило, у напівкоштовному мінералі *турмаліні* (згодом такі кристали були названі «електричними»). Термін «піро-» походить від грецького слова «вогонь», оскільки ефект виявляв себе під час нагрівання турмаліну на вогні. У разі такого нагрівання починалася генерація електричних зарядів, супроводжувана звуками потріскування – електричними розрядами. Більш того, спостерігалось притягання нагрітим турмаліном будь-яких дрібних часток. Сучасні виміри показали, що зміна температури усього на 10 градусів призводить до появи на тонкій (біля 1 мм) пластинці турмаліну електричного потенціалу близько 1 кВ. При цьому слід зауважити, що турмалін – це порівняно слабкий піроелектрик. У піроелектричному кристалі, який має великий пірокоефіцієнт, уже за рахунок невеликого нагрівання кристалу рукою може відбутися його електричний пробій.

Як *електричне явище* піроелектр був кваліфікований близько 200 років тому Епінусом. Однак основні аспекти симетрії і фізичний механізм піроелекту були описані тільки на початку двадцятого століття Фогтом. Як серед мінералів, так і серед штучно синтезованих кристалів піроелектрики зустрічаються порівняно рідко. До піроелектриків-мінералів відносяться, головним чином, турмаліни ($\text{NaMg}[\text{Al}_3\text{B}_3\cdot\text{Si}_6(\text{OOH})_{30}]$ із різними домішками), а до синтетичних піроелектриків – сульфат літію ($\text{LiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), ніобат літію LiNbO_3 , виннокислий калій ($\text{K}_4\text{C}_8\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$) та ін.

В принципі, піроелектриками являються всі широкозонні напівпровідники типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdS , ZnO та ін.), але піроелектр у них невеликий. Цікаво відзначити, що піроелектриком являється також кристалічний цукор ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$), завдяки чому він і використовується в гомеопатичних ліках.

Усі *сегнетоелектрики* потенційно являються піроелектриками, тому що всі вони спонтанно поляризовані. Для того, щоб використовувати сегнетоелектрик у якості піроелектричного елемента, його необхідно монодоменізувати. У протилежному випадку піроелектр, що відбувається у безлічі по різному орієнтованих сегнетоелектричних доменах, взаємно компенсується. Монодоменізацію сегнетоелектриків можна здійснити різними способами, включаючи температурну поляризацію. У сучасній

технології отримання піроелектричних кристалів-сегнетоелектриків розроблені такі методи вирощування кристалів, за яких відразу забезпечується їх монодоменна структура.

Піроелектрики застосовуються в електроніці в якості унікально чутливих *не-охолоджуваних датчиків температури* (сенсорах) і в інфрачервоних детекторах теплового випромінювання. У порівнянні з напівпровідниковими сенсорами температури піроелектричні сенсори мають ряд переваг: вони працюють за кімнатних температур (не охолоджувані термодатчики); мають широкий частотний діапазон по чутливості; піроелектричні матеріали економічні (не вимагають високої чистоти). Численні технічні застосування стимулювали швидкий розвиток фізики піроелектриків, а також піроелектричного матеріалознавства. Натепер синтезовано і досліджено десятки нових піроелектриків, причому чимало з них уже знайшли технічне застосування.

Визначення піроелектричного ефекту. Піроефект зумовлений температурною зміною *спонтанної поляризації полярних кристалів*, однак подібний же ефект може бути штучно індукований у *будь-яких твердих діелектриках*, якщо до них прикладене ззовні електричне поле. Без зовнішнього електричного поля і за відсутністю механічних впливів зміна поляризованості з температурою можлива тільки у тих кристалах, де ця поляризованість існує спонтанно: P_c . Так, у нормальних умовах (поблизу температури 300 К), спонтанна поляризованість спеціально синтезованих піроелектричних кристалів дорівнює: у ніобаті літію $P_c = 100$ мкКл/см², у сульфаті літію $P_c = 6$ мкКл/см², у виннокислому калії $P_c = 80$ мкКл/см². Спонтанна поляризованість природного кристала турмаліну складає 17 мкКл/см².

Піроелектрика, як і п'єзоелектрика, визначається особливостями симетрії кристалів. Якщо для прояву п'єзоелектричних властивостей необхідною умовою є відсутність центра симетрії у структурі кристалів, то піроелектричний ефект можливий лише в тих кристалах, що мають особливий елемент симетрії – *полярну вісь*. Саме ця вісь забезпечує ацентричність полярного кристалу, так що будь-який піроелектрик повинен мати й п'єзоелектричні властивості (але не навпаки).

З 20 п'єзоелектричних класів кристалів (описаних у попередньому розділі в табл. 7.2) тільки 10 класів являються піроелектричними; їх позначення такі: 1, 2, 3, 4, 6, m , $2m$, $3m$, $4m$ і $6m$ (див. рис. 1.29 у розділі

1.3). Як уже відзначалося вище, *цифра* вказує порядок полярної осі, а літера *t* позначає площину симетрії, що проходить *через полярну вісь*.

Крім кристалів піроелектричні властивості притаманні й *поляризованій сегнетокераміці*: у ній, в умовах підвищеної температури та під дією прикладеного ззовні електричного поля можна зорієнтувати домени (спонтанно поляризовані мікроділянки), так що після охолодження до нормальної температури й вимикання поля залишається *поляризована піроелектрично активна структура*, яка має симетрію $\infty \cdot t$ (∞ позначає вісь симетрії нескінченного порядку). Через механічну міцність і хімічну стійкість поляризована сегнетокераміка теж використовується у пірометрії, хоча її чутливість може поступатись полярним кристалам-сегнетоелектрикам.

Модель піроелектричного ефекту. Механізм піроелектрики можна пояснити найпростішою моделлю – *одновимірною монокристалом* (рис. 7.13). У ньому власний електричний момент має кожна елементарна комірка, позначена на рисунку як полярна молекула-диполь. Спонтанний електричний момент P_c обумовлений сумою елементарних моментів p_0 однаково спрямованих диполів. У моделі піроелектрика (рис. 7.13, *a*) передбачається, що сила зв'язку всередині найпростішої молекули, що складається з пари іонів, розділених відстанню a , більша, ніж сила зв'язку між сусідніми молекулами, розміщеними на відстані b . Таку елементарну комірку можна виокремити, наприклад, у спонтанно поляризованому кристалі CdS і в інших широкозонних напівпровідниках типу $A^{II}B^{IV}$, що належать до піроелектричного класу точкової симетрії $6m$.

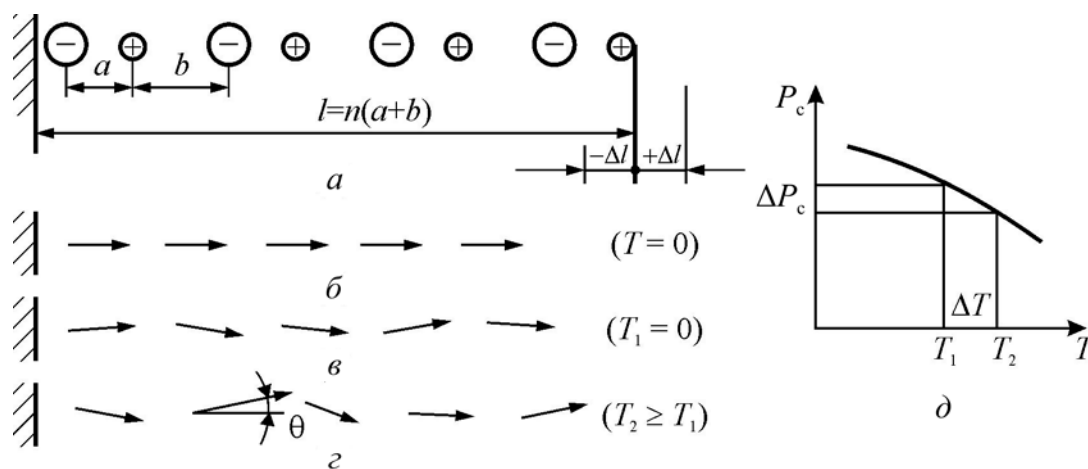


Рис. 7.13. Одновимірна модель піроелектричного кристала: *a* – система полярних двойонних молекул; *б* – орієнтація дипольних моментів молекул без теплового руху; *в* та *г* – різні ступені теплового розупорядкування й теплового розширення ланцюжка диполів; *д* – залежність спонтанної поляризованості від температури

У наведеній моделі одновимірного піроелектрика має спостерігатися також і *п'єзоелект*, який, поряд з основним механізмом піроелектричної поляризації, *робить свій внесок у піроелектрику*. Справді, механічне розтягування або стискання дипольного ланцюжка призводить до зміни питомого електричного моменту: $P \sim \Delta l / l$. Таким чином, не тільки із загальних міркувань, але й з цієї моделі видно, що піроелектрик *повинен мати п'єзоелектричні властивості* (однак протилежний висновок для механічно вільних кристалів був би несправедливим).

Двохатомні полярні молекули на рис. 7.13, б замінено стрілками, які показують напрям дипольних моментів. В ідеалізованому випадку за абсолютної температури $T=0$ ці диполі строго орієнтовані (квантовими коливаннями решітки можна знехтувати). В міру підвищення температури тепловий хаотичний рух спричиняє, по-перше, часткове *розупорядкування диполів*, а по-друге – *теплове розширення кристала*. У кристалі, який вільно деформується, ці два механізми призводять до зменшення спонтанної поляризованості P_c з підвищенням температури T (рис. 7.13, д). Перший механізм виявляється у всіх полярних кристалах у разі зміни їх температури, але другий механізм – термічне розширення піроелектрика – в експерименті можна вилучити, якщо «заборонити» механічні деформації кристала (наприклад, жорстко розмістивши тонкий шар піроелектрика на твердій підкладці, що не деформується).

Температурну зміну P_c *лінійних піроелектриків* – кристалів типу турмаліну або сульфату літію – зумовлено, головним чином, тепловим розширенням (а під час охолодження – стисканням) кристала. Такий вид піроелектричного ефекту, що зумовлюється тільки п'єзоелектричним перетворенням термодформацій, називають *вторинним піроелектом*.

Температурну зміну P_c *нелінійних піроелектриків*, до яких належать усі *сегнетоелектрики*, спричиняє переважно розупорядкування дипольної структури. Зміна дипольного упорядкування зумовлює *первинний піроелект*.

Через великий ступінь зміни спонтанної поляризації з підвищенням температури (dP_c/dE) поблизу точки Кюрі саме сегнетоелектрики найчастіше й застосовують як піроелектричні сенсори. Пропорційність зміни поляризованості вектора ΔP зміні температури ΔT обумовлена тим, що електричний момент кожного диполя змінюється на $\Delta p = p_0 (1 - \cos\theta)$. Оскільки кут θ малий, його можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху: $\theta \sim kT$. Тому й зміна температури на невелику величину $\Delta T = T_2 - T_1$ відповідно змінює

поляризованість $\Delta P = \gamma_1 \Delta T$, де γ_1 – пірокоефіцієнт, який відповідає *первинному піроефекту*.

Для вторинного піроефекту пропорційність зміни ΔP зі зміною ΔT випливає з лінійного закону термічного розширення: $\Delta l = \beta \Delta T$, де β – коефіцієнт термічного розширення, а також з рівняння п'єзоефекту: $\Delta P = e \Delta l / l$, де e – п'єзоелектрична константа деформації. У результаті одержуємо лінійне рівняння вторинного піроефекту: $\Delta P = \gamma_2 \Delta T$.

З урахуванням обох піроефектів зміна поляризованості дорівнює:

$$\Delta P = (\gamma_1 + \gamma_2) \Delta T. \quad (7.25)$$

Оскільки температура T – скаляр, а поляризованість P – вектор, то й пірокоефіцієнт $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ являє собою також *векторну величину*. Але це особливий, «матеріальний», а не «силовий» вектор (як вектори напруженості полів E , D або P). Матеріальний тензор першого рангу (вектор) описує розподіл електричного відгуку в об'ємі піроелектрика: відповідна вказівна поверхня (індикатриса) має вигляд сфери.

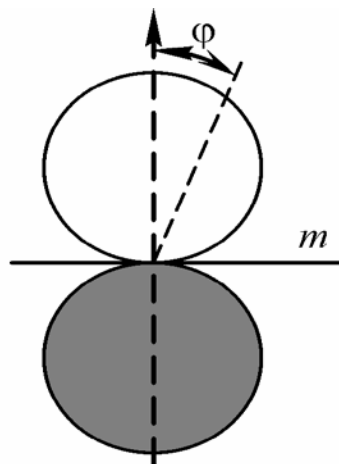


Рис. 7.14. Вказівна поверхня вектора піроелектричного коефіцієнта, темною сферою показаний від'ємний коефіцієнт

Сфера ця розташована на площині m й описується рівнянням: $P(\varphi) = P \cos \varphi$, де φ – кут, під яким із кристала вирізують пластинку, у якій досліджують піроефект. Зріз піроелектричного кристала, перпендикулярний до напрямку спонтанної поляризованості ($\varphi = 0$), має максимальні піроелектричні властивості, у той час як у зрізі кристала, паралельному P_c ($\varphi = \pi/2$), піроефекту немає.

Аналогічно коефіцієнту електромеханічного зв'язку K_{em} п'єзоелектриків (див. розділ 7.2) можна визначити коефіцієнт електротеплового перетворення K_{et} піроелектрика (K_{et}^2 грає роль ККД):

$$K_{et}^2 = [(\gamma_n^{x,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T})] / [C^{x,E} (dT)^2 / T_p] = (\gamma_n^{x,E})^2 T_p / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T} C^{x,E}).$$

Для основних піроелектричних матеріалів цей коефіцієнт лежить у межах 1...4%. Порівняно низька ефективність теплоелектричного перетворення K_{et}^2 обумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, які зазвичай є «електрично-жорсткими» стосовно зовнішніх впливів. У зв'язку з цим зазначимо, що $K_{et}^2 = \text{ККД}$ перетворення енергії набагато вищий у разі п'єзоелектричного ефекту. Відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку K_{em} набагато більший за піроелектричний K_{et} (значення K_{em}^2 іноді досягає значення 0,8), причому в області п'єзоелектричного резонансу в кристалах з високою електромеханічною добротністю коефіцієнт K_{em} підвищується майже до одиниці (100%).

Для застосування піроелектриків у якості датчиків, що перетворюють ІЧ випромінювання (конвертоване у теплову енергію) в електричну енергію ефективність оцінюється за допомогою таких параметрів, як γ , γ/C_V , $\gamma/(C_V \epsilon_0 \epsilon)$ та $\gamma/[C_V (\epsilon_0 \epsilon' \text{tg} \delta)^{1/2}]$ (C_V – об'ємна питома теплоємність). У табл. 7.3 подані основні параметри піроелектриків укупі з параметрами якості, що визначають чутливість піроелементів за як струмом S_i , так і за напругою S_V .

Найважливішими піроелектриками є сегнетоелектрики: тригліцин-сульфат та ізоморфні йому кристали (вони вирощуються зі спеціальними домішками з метою монодоменізації), ніобат і танталат літію (поляризуються струмовим зміщенням під час вирощування кристала), тонкі плівки нітрату калію у сегнетоелектричній фазі, а також керамічні титанат свинцю і цирконат-титанат свинцю з різними домішками. Для забезпечення піроелектричних властивостей сегнетокераміка піддається температурній поляризації.

Піроелектричні властивості сегнетоелектриків обумовлені здебільшого первинним піроелементом. Поблизу точки Кюрі, коли температурна зміна спонтанною поляризованістю виявляється нелінійною, пірокоефіцієнт досягає температурного максимуму, і піроелемент можна використовувати з максимальною ефективністю.

Параметри основних піроелектриків

Піроелектрик	$\gamma, 10^{-5} \times$ $\times \text{Кл}/(\text{м}^2\text{К})$	ϵ'	$\lambda,$ $\text{Вт}/\text{м}$ кКл	$C_V, 10^6 \times$ $\times \text{Дж}/(\text{м}^3\text{К})$	$\gamma/C_V = S_i,$ 10^{-11} $\text{А}\cdot\text{м}/\text{Вт}$	$\gamma/(C_V \epsilon') =$ $= \epsilon_0 S_V, 10^{-12}$ $\text{А}\cdot\text{м}/\text{Вт}$
TGS $T_K = 49 \text{ }^\circ\text{C}$	40	35	0,4	2,5	16	4,6
DTGS $T_K = 61 \text{ }^\circ\text{C}$	27	18	0,4	2,5	10,8	6,0
LaTGS $T_K = 49,5 \text{ }^\circ\text{C}$	70	35	~0,4	2,6	27,5	7,8
DLaTGS $T_K = 49,2 \text{ }^\circ\text{C}$	25	22	~0,4	2,6	9,8	4,5
TGFB $T_K = 73,8 \text{ }^\circ\text{C}$	21	15	~0,4	1,7	12,5	8,3
TGSe $T_K = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	30	400	~0,4	1,8	16,8	0,4
LiTaO ₃ $T_K = 618 \text{ }^\circ\text{C}$	22	52	4,2	3,2	6,9	1,3
LiNbO ₃ $T_K = 1210 \text{ }^\circ\text{C}$	8	30	~4,0	2,8	2,9	0,9
Sr _{1/2} Ba _{1/2} Nb ₂ O ₆ $T_K = 116 \text{ }^\circ\text{C}$	60	400	~2,0	2,34	25,6	0,6
PLZT (6/80/20) $T_K = 120 \text{ }^\circ\text{C}$	76	1000	1,2	2,6	29	0,3
PLZT (4/65/35) $T_K = 225 \text{ }^\circ\text{C}$	52	680	1,2	2,6	20	0,3
ПКД 33/14 $T_K = 420 \text{ }^\circ\text{C}$	17	250	~2,0	3,2	5,3	2,0
PVDF	3	11	0,13	2,4	1,3	1,0

Друга важлива група піроелектричних кристалів – це *лінійні* піроелектрики. На відміну від сегнетоелектриків, що розбиваються на домени з довільним напрямом P_c , у лінійних піроелектриках напрям P_c однаковий по всьому об'ємі кристала. Крім того, у них напрям P_c не може бути змінено зовнішнім електричним полем. Змінюючись з підвищенням температури, P_c лінійних піроелектриків ніде не знижується до нуля (як у сегнетоелектриках). До цих піроелектриків належать монокристали типу CdS (сполуки типу $A^{II}V^{VI}$ зі структурою в'юрциту), а також сульфат літію, тетраборат літію й ін. Важливо відзначити, що в лінійних піроелектриках внесок від вторинного піроєфекту порівняно великий і може перевершувати внесок від первинного піроєфекту.

Третю групу піроелектричних матеріалів складають полярні плівкові полімери типу PVDF. Після спеціальної технологічної обробки, що полягає в розтягуванні плівки в 3...5 разів, та її температурної поляризації (поле

близько 1 МВ/см, температура 130 °С) полімерна плівка набуває піроелектричних властивостей. Незважаючи на те, що пірокоефіцієнт полімерних матеріалів нижчий, ніж у монокристалів і пірокераміки, їх технічне застосування досить перспективне завдяки задовільним механічним властивостям (тонкі, еластичні, міцні плівки).

Лінійні ефекти у кристалах, згідно принципу Кюрі, мають мати обернені ефекти. Так, існують як прямий, так і обернений п'єзоэффект. Оберненим до піроелектричного ефекту є *електрокалоричний ефект*. Цей ефект можна застосовувати для електрично-керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження в криогенній техніці). Отже, твердотільний піроелектрик не тільки перетворює теплову енергію в електричну, але й навпаки. Електрокалоричний ефект, за якого електрична енергія за *лінійним законом* перетворюється в теплову, дозволяє *охолоджувати* кристал прикладанням до нього електричного поля певної полярності.

Електрокалоричний ефект впливає на величину діелектричної проникності полярного кристала. Якщо термічна рівновага встигає встановлюватися на частоті прикладеного електричного поля, то кристал цілком поглинає (віддає) підведену електричну енергію, перетворену ним у теплову. Для еквівалентного електричного кола цей процес зводиться до підвищення електричної ємності елемента, тобто він зумовлює підвищення діелектричної проникності ϵ_{nm}^T (ізотермічної проникності). У разі підвищених частот електричного поля обмін енергії відбувається адіабатичним шляхом (теплова рівновага не встигає встановлюватися). Це виглядає як зменшення електричної ємності піроелементу, тому за на підвищеної частоти можна визначити вже адіабатичну діелектричну проникність ϵ_{nm} піроелектрика. Їх розбіжність (електрокалоричний внесок у проникність $\epsilon_{ек}$) залежить від величини пірокоефіцієнта і теплоємності кристала:

$$\epsilon_{ек} = \frac{\gamma_n^2 T^2}{\epsilon_0 C^{x,E}}.$$

Далі для теоретичного обґрунтування природи $\epsilon_{ек}$ фактично викладається термодинамічна теорія поляризації діелектриків.

Електрокалоричний діелектричний внесок $\epsilon_{ек}$. Розбіжність між діелектричною проникністю ϵ^T , вимірюваною в *ізотермічних* умовах ($T = \text{const}$, коли за півперіод змінної напруги полярний діелектрик цілком

встигає обмінюватися енергією з навколишнім середовищем), і діелектричною проникністю ε^S , виміряною в *адіабатичних* умовах (за сталої ентропії $S = \text{const}$, тобто коли не відбувається теплообміну).

Різниця $\varepsilon^T - \varepsilon^S = \varepsilon_{\text{ет}}$ може виявитися істотною за умови великого значення ε і сильної зміни ε з підвищенням температури (як, наприклад, поблизу сегнетоелектричного фазового переходу).

Розрахунок $\varepsilon_{\text{ет}}$ можна виконати на підставі термодинамічного опису явища електричної поляризації. Термодинаміка, будучи феноменологічною теорією, дозволяє описати процеси поляризації діелектриків з *енергетичного погляду*. При цьому діелектрик розглядається як термодинамічна система, рівноважний стан якої змінюється в зовнішньому електричному полі та під дією інших впливів. Методи термодинаміки використовуються у фізиці діелектриків і особливо важливі для опису фазових переходів. У цьому розділі розглядаються лише найзагальніші енергетичні співвідношення, що характеризують поляризований діелектрик.

Термодинамічний *процес* є зміною стану системи. Термодинамічний *стан* визначається сукупністю всіх термодинамічних параметрів і характеризується внутрішньою енергією системи. *Теплота* – це енергія, що поглинається системою з підвищенням температури, якщо при цьому не виконується робота. Основними термодинамічними функціями, що описують стан *поляризованого діелектрика*, є вільна енергія A , внутрішня енергія U і ентропія S . Термодинамічними *параметрами* (незалежними змінними), як правило, вибираються температура T і напруженість електричного поля E , що дозволяє якнайкраще характеризувати діелектричну проникність $\varepsilon(T)$. За такого вибору параметрів вважається, що об'єм діелектрика підтримується сталим. Отже, не враховується ні температурне розширення (або стиск) діелектрика, ні електрострикція. Хоча обидва ці ефекти малі, це обмеження варто враховувати для використання отриманих нижче енергетичних співвідношень.

Перший закон термодинаміки (закон збереження енергії) для процесу поляризації діелектрика:

$$dU = dQ + EdD, \quad (7.25)$$

де dU – зміна внутрішньої енергії одиничного об'єму діелектрика; dQ – зміна теплоти. Співвідношення (7.25) означає, що збільшення енергії dU у термодинамічному процесі, під час якого змінюється поле E або температура T (або обидва параметри одночасно), дорівнює теплоті dQ ,

отриманій діелектриком, і роботі EdD , що виконується електричним полем у процесі поляризації діелектрика. Це співвідношення випливає з відомої формули для густини електричної енергії.

Вільна енергія A характеризує ту максимальну роботу, яку система може виконати за постійної температури, і визначається виразом

$$A = U - TS.$$

Визначаючи зміну ентропії відповідно до *другого* закону термодинаміки як $dS = dQ/T$, виразимо dS відповідно до параметрів E і T . Однак замість E слід вибрати незалежною змінною E^2 , оскільки енергія є квадратичною функцією напруженості поля:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial (E^2)} d(E^2).$$

Важливо, що ентропія оборотних термодинамічних процесів є повним диференціалом. Це означає, що для оборотного процесу значення інтеграла від dS не залежить від шляху інтегрування, а визначається лише *межами інтегрування*, тобто початковим і кінцевим станами системи в термодинамічному процесі. Оскільки dS – повний диференціал, то для отримання диференціальних рівнянь для внутрішньої енергії в зручному для інтегрування вигляді використовують таку його властивість:

$$dS = M(T, E^2) d(E^2) + N(T, E^2) dT;$$

$$\frac{\partial N}{\partial (E^2)} = \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Далі обчислюють термодинамічні функції поляризованого діелектрика для двох випадків: $\varepsilon = \text{const}$ і $\varepsilon = \varepsilon(T)$.

1. $\varepsilon = \text{const}$. Зміна індукції, що входить у закон збереження енергії (7.25) з урахуванням того, що $D = \varepsilon_0 \varepsilon E$, дорівнює:

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E d\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon dE.$$

Переходячи до змінної E^2 і використовуючи співвідношення $d(E^2) = 2EdE$, отримують

$$dD = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d(E^2).$$

Підставляючи цей вираз у рівняння (1.45) і з огляду на залежність внутрішньої енергії від обраних змінних T і E^2 , дістають:

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon d(E^2) = \frac{\partial U}{\partial E^2} d(E^2) + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

З правої частини цієї рівності визнають dQ , потім знаходять

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial(E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) d(E^2) + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Відповідно до властивості повного диференціала

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial(E^2) \partial T} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial(E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial(E^2)}$$

отримують диференціальне рівняння для внутрішньої енергії:

$$\frac{\partial U}{\partial(E^2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon.$$

Після інтегрування дістають формулу, що виражає зміну внутрішньої енергії під час поляризації діелектрика зі сталою діелектричною проникністю:

$$U = U_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2. \quad (7.26)$$

З наведених виразів випливає $\partial S / \partial(E^2) = 0$. Тому:

$$\begin{aligned} S &= S_0(T); \\ A &= A_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Отже, під час поляризації діелектрика з $\varepsilon = \text{const}$ ентропія не змінюється, а зміна внутрішньої енергії, так само як і зміна вільної енергії, дорівнює $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2$.

2. $\varepsilon = \varepsilon(T)$. Це випадок, коли $\varepsilon = \varepsilon(T)$, але діелектрик лінійний. Зміна індукції

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d(E^2) + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT.$$

Якщо підставити рівняння (1.51) у вираз (1.43), тоді

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon d(E^2) + \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial(E^2)} d(E^2).$$

Визначивши dQ з рівняння (1.52), отримують

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial(E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) d(E^2) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) dT.$$

Щоб отримати диференціальне рівняння для зміни енергії, використовують властивість повного диференціала dS . Після перетворень:

$$\frac{\partial U}{\partial(E^2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon + \frac{1}{2} \varepsilon_0 T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}.$$

Інтегрування диференціального рівняння (1.53) приводить до такого виразу для внутрішньої енергії:

$$U = U_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) E^2.$$

Після інтегрування дістають:

$$\frac{\partial S}{\partial(E^2)} = \frac{\varepsilon_0}{2T} \left(T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right);$$

$$S = S_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} E^2.$$

Тепер вільна енергія

$$A = A_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2. \quad (7.28)$$

Отримані співвідношення для U , S і A істотно відрізняються від виразу (7.27), що характеризує діелектрик зі сталою величиною ε . Зокрема, з порівняння цих виразів стає зрозумілим, що відома формула $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ характеризує саме зміну *вільної енергії* діелектрика в електричному полі, а не зміну його *внутрішньої енергії*.

Отримані енергетичні співвідношення використовують для аналізу багатьох властивостей діелектриків, пов'язаних із процесами поляризації. Зокрема, можна встановити, чи впливає характер термодинамічного процесу встановлення поляризованого стану на величину діелектричної проникності.

Якщо процес поляризації вважати *ізотермічним* ($\delta T = 0$), то внутрішня енергія поляризації дорівнює $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ і її температурна залежність не враховується під час визначення енергії поляризації. На практиці, однак, ізотермічний процес важко провести, оскільки він

можливий лише за дуже повільної зміни електричного поля і якісного контакту досліджуваного діелектрика з навколишнім середовищем («термостатом»), що справедливо лише в діапазоні інфранизьких частот і тільки для тонкоплівкових зразків, нанесених на металеву основу. В інших випадках не буде задоволена основна вимога ізотермічного процесу – встановлення на всіх його стадіях теплової рівноваги діелектрика з термостатом. Такі дослідження важко забезпечити на практиці.

Дослідження діелектриків зазвичай проводяться в *адіабатичних* умовах ($\delta S = 0$), коли за час зміни електричної напруги теплова рівновага діелектрика з навколишнім середовищем установитися не встигає. Уже на частоті 50 Гц поле змінюється 100 разів за секунду, а діелектрики до того ж мають низьку теплопровідність, що утрудняє їх теплообмін з навколишнім середовищем. Отже, у більшості реальних випадків енергія поляризації діелектриків описується співвідношеннями (7.27) і (7.28).

Тому і можлива розбіжність між діелектричною проникністю ϵ^T , визначеною під час ізотермічного процесу ($\delta T = 0$), і проникністю ϵ^S , знайденою під час адіабатичного процесу ($\delta S = 0$). Аналітичне визначення зв'язку між ϵ^T і ϵ^S важливе як для пояснення частотної залежності ϵ в діапазоні інфранизьких частот, так і для теоретичних розрахунків. У теорії передбачається саме ізотермічний процес і розраховується ϵ^T , тому для порівняння теоретичних даних з експериментальними необхідно виконати додатковий розрахунок і перейти до адіабатичних значень ϵ^S .

Переходячи до нових термодинамічних параметрів T і S (замість T і E), можна вивести формулу, що зв'яже ϵ^T і ϵ^S :

$$\frac{\epsilon^T - \epsilon^S}{(\epsilon^T - 1)(\epsilon^S - 1)} = \frac{\epsilon_0 T}{C_P} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P^2, \quad (7.29)$$

де C – питома теплоємність, а індекс P означає, що як теплоємність, так і похідна $\partial E / \partial T$ визначаються за умови сталості величини поляризованості.

З виразу (7.29) видно, що ізотермічна діелектрична проникність завжди більша, ніж адіабатична: $\epsilon^T > \epsilon^S$. Ця різниця здебільшого невелика і нею можна знехтувати. Проте у піроелектриках і особливо в сегнетоелектриках поблизу фазового переходу вона може сягати 10...50 %, тому її необхідно враховувати.

Продовжимо розглядати наслідки з виведених виразів для U , A і S . Зміна вільної енергії під час поляризації не залежить від зміни $\epsilon(T)$ і для

лінійного діелектрика завжди дорівнює $\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon E^2$. Однак температурна залежність ε істотно позначається на зміні ентропії. Якщо ε діелектрика збільшується під час нагрівання, тобто $TK\varepsilon > 0$, то зміна ентропії $S - S(T)$ при поляризації повинна бути додатною. Таким чином, не обговорюючи деталей процесів, що відбуваються в діелектрику, тільки із загальних термодинамічних міркувань можна зробити висновок, що у діелектрику з величиною $TK\varepsilon > 0$ в електричному полі відбуваються фізичні явища, які знижують ступінь упорядкування молекулярної або атомної структури. Навпаки, якщо у діелектрику $TK\varepsilon < 0$, тобто якщо ε помітно знижується з нагріванням діелектрика, то зміна ентропії від'ємна. Це означає, що елементарні механізми, що зумовлюють поляризацію, приводять до *упорядкування* молекул (іонів, атомів) діелектрика в разі прикладення зовнішнього електричного поля.

Зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей. Загальна електрична властивість усіх нецентросиметричних (ацентричних) кристалів – це п'єзоэффект. Він можливий у 20 класах кристалів (з 32 можливих класів точкової симетрії). Із цих 20 ацентричних класів кристалів 10 класів належать до піроелектричної симетрії, а інші 10 можна назвати «істинними» п'єзоелектриками. Отже, кожний піроелектрик володіє п'єзоэффектом, але не навпаки.

В «істинних» п'єзоелектриках для механічно вільних кристалів симетрія забороняє векторний відгук на будь-який *скалярний* вплив. В ідеальних умовах (без механічного напруження) у п'єзоелектриках зміна гідростатичного тиску або температури не викликають ні об'ємного п'єзоэффекту, ні піроелектричного ефекту. Ці ефекти можливі лише для кристалів піроелектричної симетрії.

Проте і в «істинних» п'єзоелектриках електричний відгук може бути спричинений *нескалярним* впливом, а також за особливих граничних умов. Так, об'ємний п'єзоэффект реалізується у п'єзоелектричних композитах, а третинний піроэффект можливий у разі неоднорідного нагрівання п'єзоелектриків. Більш того, піровідгук можна отримати і в «істинних» п'єзоелектриках за скалярного теплового впливу, коли граничні умови забороняють частину термодформацій.

Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики) відрізняються від інших п'єзоелектриків *одновимірною упорядкованістю* (1D), тобто «дипольною» структурою. За аналогією (і з тим же рівнем

наближення) в «істинних» п'єзоелектриках-непіроелектриках можна припустити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності (рис. 7.15).

На відміну від *дипольного* (піроелектричного) моменту P_i полярність п'єзоелектриків можна бути подати або *секступольним* електричним моментом P_{nm} (розмірністю $2D$, рис. 7.15, б), або об'ємним ($3D$) *октупольним* електричним моментом P_{mnk} , схематично показаним на рис. 7.15, в.

Як відомо, енергія електричного поля, створюваного у навколишньому просторі одиночним електричним зарядом, зменшується з відстанню r повільно – як r^{-1} . Енергія електричного поля диполя (у цій моделі – спонтанна поляризація) зменшується з відстанню значно швидше – пропорційно r^{-2} . Розрахунок показує, що у разі «потрійного диполя» – секступоля – енергія зменшується в просторі ще швидше, за законом r^{-3} , а у випадку «чотирьох диполей» – октуполя – зниження енергії електричного поля з відстанню стає ще більшим: пропорційно r^{-4} .

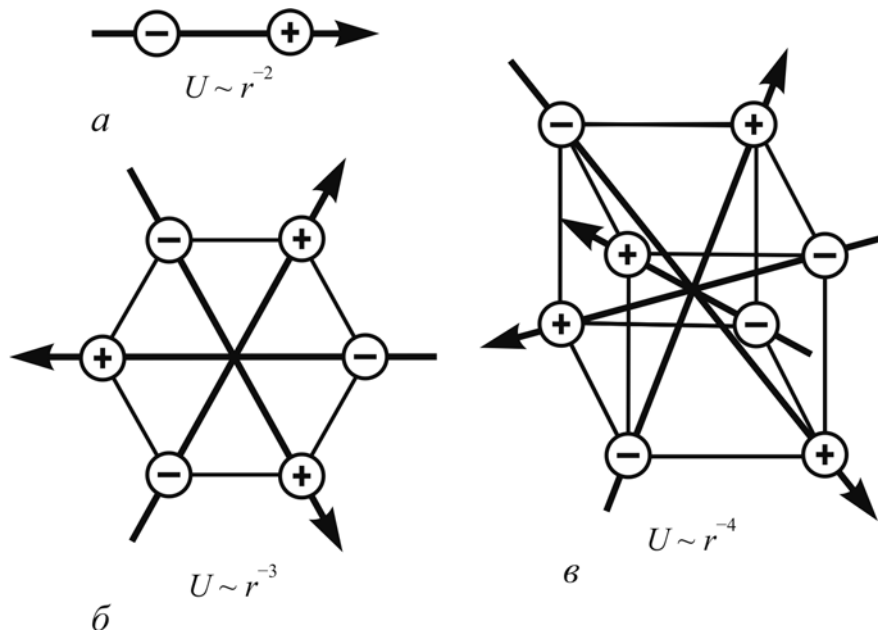


Рис. 7.15. Спрощене подання власної полярності в нецентросиметричних кристалах: а – у піроелектриках домінує одиничний полярний мотив диполя, а енергія взаємодії диполів спадає з відстанню як $\sim r^{-2}$; б – у п'єзоелектриках нижчої симетрії домінує двовимірний полярний мотив секступоля, при цьому енергія взаємодії спадає з відстанню як $\sim r^{-3}$; в – у п'єзоелектриках вищої симетрії домінує тривимірний полярний мотив октуполя, енергія взаємодії октуполів спадає з відстанню як $\sim r^{-4}$

Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як секступольну $2D$, так і октупольну $3D$ власну полярність п'єзоелектричних кристалів і, таким чином, експериментально визначити компоненти як секступольного, так і октупольного електричних моментів.

Температурні залежності полярних моментів різних рангів, розраховані за даними вимірювання ефективних пірокоефіцієнтів, показано на рис. 7.16. У лінійних піроелектриках спонтанна поляризація P_c (електричний момент *першого* порядку: $M_{11} = P_c$) поступово знижується з підвищенням температури аж до температури плавлення T_m , а модуль пірокоефіцієнта $|\gamma|$ трохи зростає з підвищенням температури (рис. 7.16, *a*). У нелінійних піроелектриках (сегнетоелектриках) спонтанна поляризація зменшується з підвищенням температури швидше: $P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$ і спадає до нуля в точці Кюрі θ , де пірокоефіцієнт $|\gamma|$ досягає максимальної величини (рис. 7.16, *б*).

У п'єзоелектриках з «площинною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодформацій виявляється, що компонента ΔP секступоля (електричного моменту другого порядку M_{111}) знижується з підвищенням температури за лінійним законом: $\Delta P \sim (\theta - T)$. При цьому пірокоефіцієнт $|\gamma|$ залишається майже постійним (рис. 7.16, *в*). У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності, як показано на рис. 8.10, *г*, компонента ΔP октуполя (електричного моменту третього порядку M_{111}) знижується із підвищенням температури за законом: $\Delta P \sim (\theta - T)^2$, і відповідний пірокоефіцієнт $|\gamma|$ з підвищенням температури також зменшується.

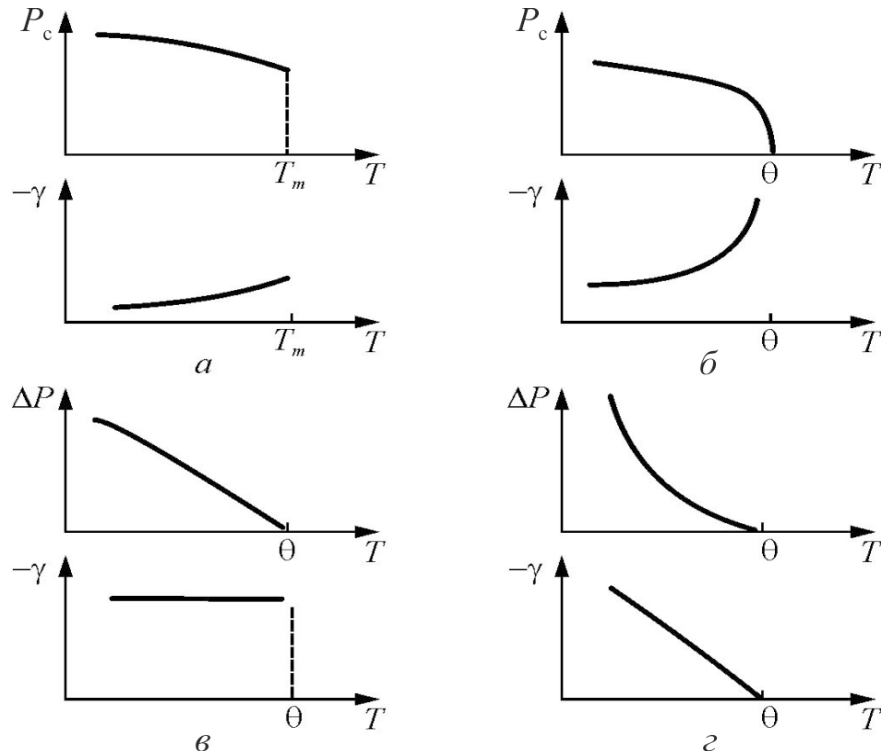


Рис. 7.16. Порівняння температурної залежності спонтанної поляризації P_c , пірокоефіцієнта γ і мультипольного моменту ΔP різних ацентричних кристалів: *a* – піроелектрики; *б* – сегнетоелектрики; *в* – п'єзоелектрики з планарно (2D) скомпенсованою полярністю; *г* – 3D-п'єзоелектрики

Темп температурного зниження електричних моментів різного рангу відповідає швидкості зменшення з відстанню електричної енергії елементарного диполя, секступоля й октуполя (див. рис. 7.15).

Як приклад, на рис. 7.17 подано результати експериментального дослідження полярних властивостей найбільш вивченого «істинного» п'єзоелектрика – кварцу. Видно, що температурні залежності різних теплових параметрів цього кристала (α_1 і α_3), його пружних параметрів (S_{kl}) і п'єзоелектричних модулів (d_{11} і d_{14}) змінюються з підвищенням температури за складними законами. У той же час знайдена з «піроелектричних» вимірювань компонента секступоля ΔP зменшується з підвищенням температури за простим законом $(\theta - T)$, де θ – температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового переходу у кварці.

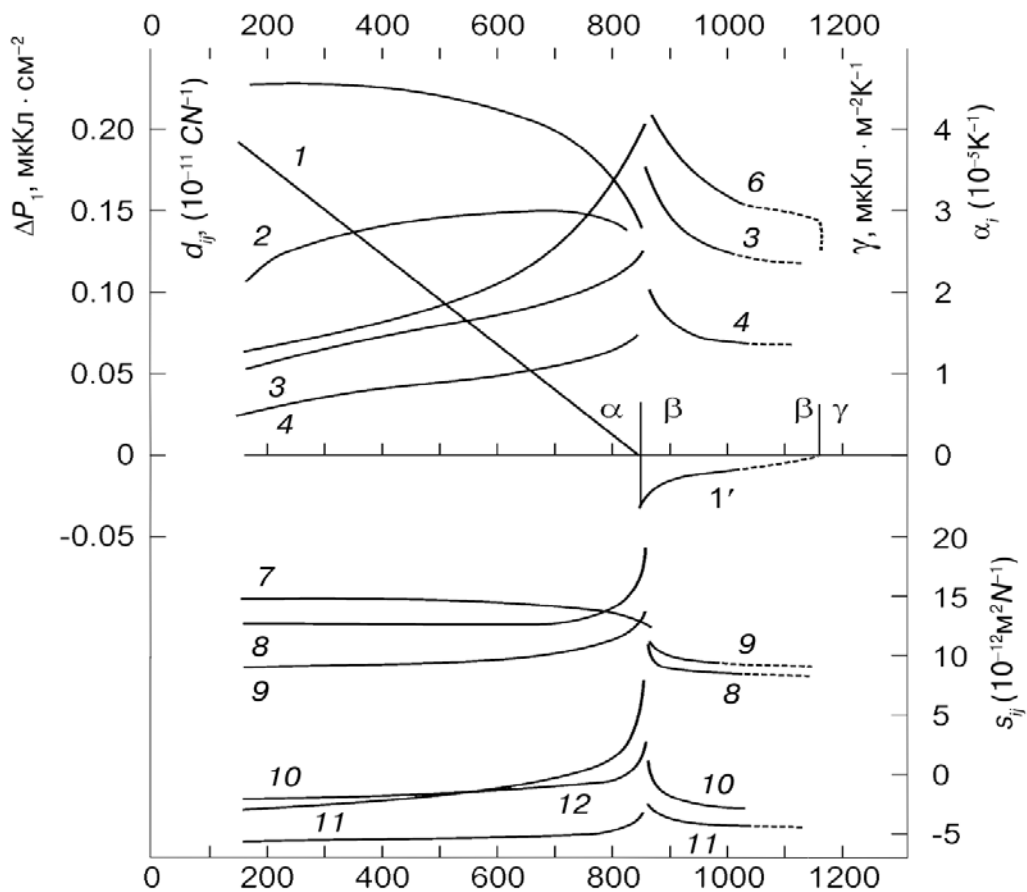


Рис. 7.17. Температурна залежність власної («прихованої») поляризованості кварцу порівняно з основними тепловими й пружними характеристиками цього кристала: 1 – компонента ΔP_1 – за дослідженням зрізу [100] низькотемпературної α -фази кварцу; 1' – компонента ΔP_1 – за дослідженням стрижня [110] у високотемпературній β -фазі кварцу; 2 – пірокоефіцієнт ТПЕЛ для пластинки зрізу [100] низькотемпературної α -фази кварцу; 3, 4 – компоненти α_1 (3) і α_3 (4) – коефіцієнти термічного розширення кварцу; 5, 6 – компоненти d_{11} (5) і d_{14} (6) п'єзомодуль α -фази кварцу; 7–12 – компоненти пружної податливості $0,5S_{66}$ (7), S_{11} (8), S_{33} (9), S_{12} (10), S_{13} (11) і S_{44} (12)

Природа спонтанної поляризації піроелектриків і власної полярності п'єзоелектриків не зводиться тільки до зсувів *іонних* підґраток, але має бути врахована конфігурація *електронної* структури кристала. Відомо, наприклад, що вуглець кристалізується в структурі алмазу. Крім найпоширенішої в природі кубічної (центросиметричної) структури алмазу $m\bar{3}m$, кристалічний вуглець може зрідка мати й піроелектричну (в'юрцитну, $6mm$) модифікацію.

Особливості розподілу електронної щільності в кристалі істотно впливають на симетрію кристалічних решіток. У зв'язку з цим відзначимо, що навіть прості за хімічним складом кристали хімічних елементів: селен Se і телур Te мають досить складну кристалічну структуру – вони належать до п'єзоелектриків типу кварцу (клас симетрії 32). Власну полярність згаданих одноатомних кристалів, мабуть, зумовлено симетрією *електронної структури*.

У зв'язку з розглядом уявлень про *латентну (приховану) полярність* важливо відзначити тісне споріднення фізичних механізмів піроелектриків і п'єзоелектриків. Найкращим прикладом подібності цих фізичних механізмів є **поліморфізм** $\bar{4}3m$ і $6mm$ симетрій у сульфаті цинку ZnS, що може існувати, як у сфалеритній $\bar{4}3m$ (п'єзоелектричній), так і у в'юрцитній $6mm$ (піроелектричній) формах.

Першу полярну структуру можна подати *октупольним електричним моментом* елементарної комірки $4ZnS$. Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу $[111]$, що перетинаються під кутом $109,5^\circ$ (рис. 7.18, *а*). У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3D) полярна структура цілком електрично-скомпенсована.

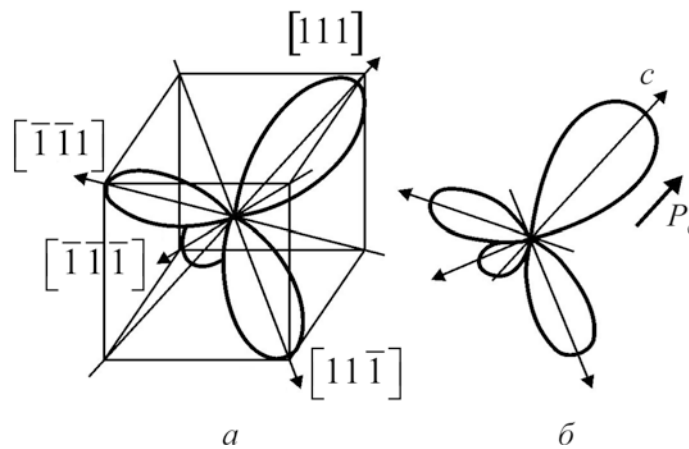


Рис. 7.18. Спрощене подання октупольного електричного моменту в п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії (зі структурою в'юрцитну) і його зміна за часткового обмеження механічних деформацій

Друга, в'юрцитна, модифікація ZnS має не тільки октупольний момент, але також і *дипольний момент* ($1D$), що обумовлює піроелектричні властивості. На рис. 7.18, б показано, як структура в'юрциту із симетрією $\bar{4}3m$ та скомпенсованим октупольним моментом перетворюється в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією btm , у якій, крім октупольного моменту, додатково з'являється і дипольний момент – спонтанна поляризація. Поліморфні структури btm і $\bar{4}3m$ у кристалі ZnS настільки близькі енергетично, що здатні трансформуватися одна в одну і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

Зв'язок між піроелектрикою і п'єзоелектрикою впливає також і зі згаданих вище *електрично-індукованих ефектів*: прикладене ззовні електричне поле («електричний зсув») у будь-якому твердому діелектрику індукує полярну вісь (і піроелектричні властивості). Очевидно, що з появою полярної осі центр симетрії зникає, при цьому штучно отримана «піроелектрика» супроводжується п'єзо ефектом. Отже, у разі електричного зсуву (індукованої поляризації) виникають одночасно як піро ефект, так і п'єзо ефект. Важливо відзначити, що прикладеним ззовні електричним зсувом ці ефекти неможливо одержати *роздільно* – вони з'являються разом. Зв'язок обох ефектів у цьому разі очевидний. Прояв індукованих електричним зсувом ефектів залежить від величини діелектричної проникності ϵ . У більшості діелектриків $\epsilon < 10$ і індуковані полем ефекти дуже малі. Але ж в області розмитого сегнетоелектричного ФП, де $\epsilon > 10^4$ і електроіндуковані п'єзо- і піроактивності настільки великі, що набувають технічного застосування.

Ще є багато відомостей про подібність різних фізичних властивостей ацентричних кристалів – незалежно від їх належності до піро- або п'єзоелектриків. Багато що (зокрема й *електричні* властивості п'єзоелектриків) свідчить про реальну їх латентну полярність.

1. У разі кристалізації п'єзоелектрика із розплаву його *густина зменшується*, на противагу зміні густини неполярних кристалів. Наприклад, кристал GaAs може плавати у власному розплаві, як лід у воді: збільшення об'єму речовини у процесі кристалізації зумовлено встановленням у ньому полярних зв'язків, зокрема й полярно-нейтральних.

2. Температурна залежність коефіцієнта *термічного розширення* α у п'єзоелектриках за низьких температур не підкоряється закону $\alpha \sim T^3$ і найчастіше проходить через нуль в інтервалі температур 10...100 К

(рис. 7.19, а), що свідчить про процеси упорядкування в них полярних зв'язків по мірі зниження температури.

3. В ацентричних кристалах коефіцієнт «теплого опору» R_t (обернений коефіцієнтові теплопровідності) значно перевищує величину R_t центросиметричних кристалів (рис. 7.19, б). Зниження теплопровідності п'єзоелектриків і піроелектриків зумовлено особливостями фононних механізмів розсіювання енергії (унаслідок сильного зв'язку акустичних і оптичних фононів).

4. Фундаментальне діелектричне поглинання у п'єзоелектриках стає помітним уже в діапазоні НВЧ. У нецентросиметричних кристалах енергія НВЧ поля, збуджуючи оптичні коливання ґраток, завдяки оптико-акустичному зв'язку коливальних мод можуть трансформуватися в акустичні моди коливань кристалічних ґраток. Тому поглинання високочастотної енергії фононами в п'єзоелектриках з наближенням до власних частот коливань кристалічних ґраток починає значно перевищувати аналогічне поглинання в центросиметричних кристалах (рис. 7.19, в).

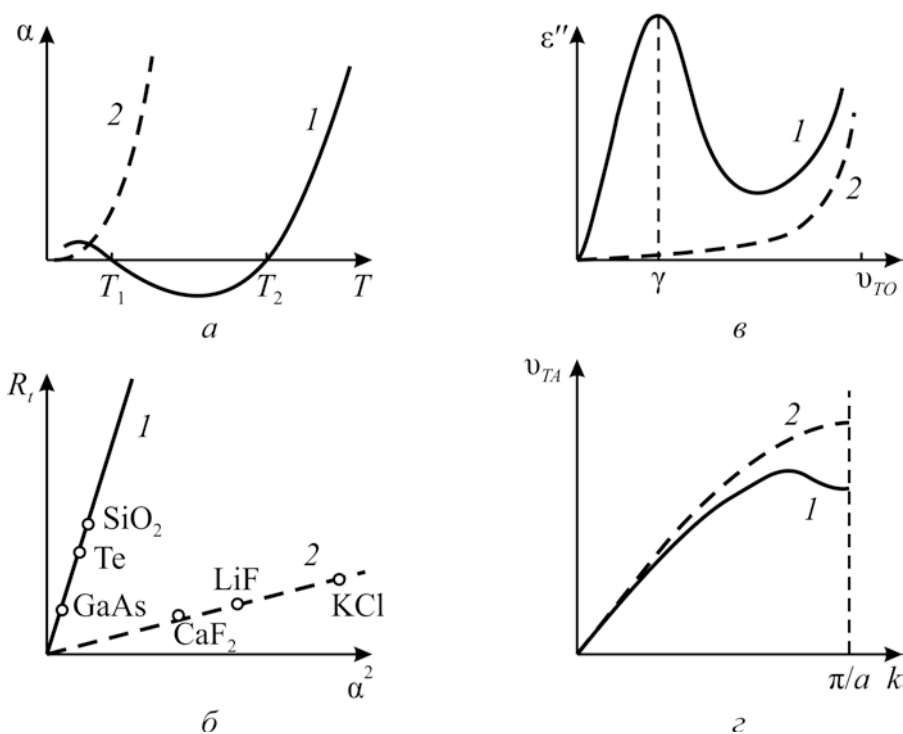


Рис. 7.19. Теплофізичні (а, б) і динамічні (в, г) властивості п'єзоелектричних кристалів (1) порівняно зі звичайними центросиметричними кристалами (2)

5. Особливості теплових і електрофізичних властивостей п'єзоелектриків корелюють з аномалією їх поперечної акустичної моди поблизу межі зони Бріллюена наприклад у кристалах GaAs і кварцу (рис. 7.19, г). Мінімум у залежності $\nu_{TA}(k)$ указує на наявність короткодіючої взаємодії

між найближчими атомами, яку можна характеризувати електричними мультипольними моментами.

Латентна полярність виявляється в нецентросиметричних кристалах. Наприклад, у п'єзоелектриках (як і в піроелектриках) спостерігається *уніполярність хімічних властивостей*. Так, у кристалах кварцу хімічне травлення відбувається набагато інтенсивніше у «додатному» напрямі полярно-нейтральної осі X порівняно з травленням у «від'ємному» напрямі тієї ж осі. Через це «фігури травлення» на «+» і «-» поверхнях X -зрізів кварцу значно розрізняються. Так само і в кубічному кристалі арсеніду галію хімічні властивості двох протилежних поверхонь (111)-зрізу кристала сильно відрізняються одна від одної.

Латентна полярність впливає не тільки на хімічні властивості поверхні п'єзоелектриків, але й виявляється в їх об'ємних властивостях: відомо, що в додатному і від'ємному напрямках полярно-нейтральних осей п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) розрізняються *механічні властивості* (наприклад, міцність, твердість).

Отже, подібність фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії очевидна. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії певним набором мультиполів. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. Їх секступоль можна подати як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – як суму трьох секступолей. У разі «істинних» п'єзоелектриків їх внутрішня полярність скомпенсована, але виявляється вона може за певних граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів (рис. 7.18). Певне спотворення мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанної» поляризації. П'єзоелектрик перетворюється в «штучно створений піроелектрик». На рис. 7.18, *а* показано електричний момент, цілком скомпенсований у чотирьох просторових діагоналях кубічної нецентросиметричної елементарної комірки, так що за однорідного зовнішнього впливу (наприклад, температури) сумарна полярність не змінюється. На рис. 7.18, *б* зображено, як в октуполі, унаслідок спеціального часткового обмеження деформацій, один з полярно-нейтральних напрямів перетворюється в *особливий* полярний напрям з дипольною компонентою P_c . Відповідно до принципу Кюрі кристал перетворюється у «штучний піроелектрик». У відомому

піроелектрику *танталаті літію* епюра внутрішньої полярності подібна до показаної на рис. 7.18, б.

Залишкова поляризація. Крім спонтанної поляризації піроелектриків, тверді діелектрики можуть мати й інший тип поляризації, що існує без прикладання до діелектрика зовнішнього електричного поля. Структура таких діелектриків має бути неоднорідною для того, щоб їх поляризація, спочатку ініційована електричним (або іншим) способом, зберігалася тривалий час, хоча й була метастабільною. Зазвичай електрична поляризація, індукована зовнішнім електричним полем, після вимикання поля дуже швидко зникає, оскільки рівноважний стан діелектрика (якщо він не піроелектрик) відповідає неполяризованому стану.

Однак у деяких випадках поляризований стан усе ж таки зберігається неоднорідним діелектриком тривалий час після зняття поля – виникає *залишкова поляризація*. Її може зумовити, наприклад, «заморожування» деяких механізмів теплової і міграційної поляризації, якщо час релаксації з тим чи тих причин різко зростає. Залишкову поляризацію можуть створювати також електричні заряди, що впроваджені в діелектрик під час попередньої електризації і закріпилися в ньому на поверхневих або об'ємних «пастках». Якщо діелектрик із залишковою поляризацією не екранований металевими електродами, то він створює в навколишньому просторі електростатичне поле, подібно тому, як постійний магніт створює магнітне поле.

Діелектрики, що тривалий час зберігають в об'ємі або на поверхні електричні заряди і створюють у навколишньому просторі постійне електричне поле, називають *електретами*.

Способи формування електретів різні. Звичайний технологічний спосіб створення залишкової поляризації – використання додаткового активуючого впливу на діелектрик (крім сильного електричного поля). Цей вплив прискорює *процес поляризації* (орієнтацію диполів, полярних комплексів, радикалів, доменів) або *процес електризації* (міграцію електронного, діркового або іонного зарядів і їх закріплення на пастках). Залежно від активуючого впливу на залишкову поляризацію (нагрівання, освітлення, радіації, магнітного поля, механічного розтягання) електрети класифікують на термо-, фото-, радіо-, магніто-, механоелектрети й ін.

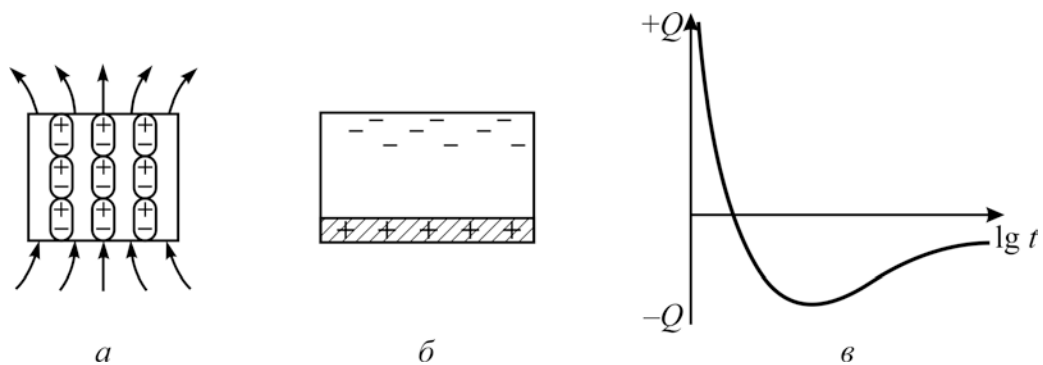


Рис. 7.20. Основні механізми створення залишкової поляризації електретів: *a* – поляризація макродиполів; *б* – упродовження в діелектрик електричного заряду (електронів); *в* – зміна з часом заряду на поверхні електрета (гетерозаряд змінюється гомозарядом)

Залишкова поляризація може формуватися за двома основними механізмами (рис. 7.20): унаслідок утворення гетерозарядів, знак яких протилежний полярності формувальних електродів, або в результаті захоплення діелектриком гомозарядів такого самого знака, що й знак заряду на електроді. Важливі умови тривалого існування сформованого електрета – *мала провідність* вихідного діелектрика ($\sigma < 10^{-11}$ См/м) і великі енергетичні бар'єри для дипольних релаксаторів і захоплених носіїв заряду

Термоелектрети отримують, нагріваючи діелектрик у сильному електричному полі. При цьому утворюються як гомозаряди, так і гетерозаряди. Гомозаряд може формуватися, наприклад, унаслідок термостимульованої інжекції електронів з катода (або дірок з анода).

Гетерозаряд з'являється завдяки різним «домішковим» механізмам поляризації – теплової поляризації (електронної, іонної або дипольної), міграційної поляризації (об'ємнозарядної згідно з механізмом Максвелла–Вагнера). Під дією поля через нагрітий діелектрик проходить абсорбційний струм, що свідчить про нагромадження в діелектрику просторово розділених об'ємних зарядів, що приводять до макроскопічного електричного моменту – поляризованості. Після такої змушеної «температурної поляризації» діелектрик охолоджують, не вимикаючи електричного поля; при цьому поляризований стан «заморожується».

Формуванню термоелектрета сприяє різке збільшення часу релаксації τ для охолодження: $\tau \sim \exp(U/kT)$. Щоб істотно збільшити τ , тобто підвищити тривалість існування електретного стану, використовують не тільки експонентну залежність τ температури T , але й можливість різкого зростання

τ у разі зміни потенціального бар'єра U . Тому воскоподібні діелектрики в процесі підготування термоелектретів поляризують вище від температури плавлення, полімери поляризують вище від температури їх склування, а сегнетоелектрики – вище від точки Кюрі. У результаті після циклу температурної поляризації час релаксації підвищується в мільйони разів, що сприяє збереженню електрета протягом багатьох років.

Проте залишкова поляризація в електретах завжди *метастабільна*: прогрівання термоелектрета без прикладання електричного поля призводить до його деполіризації. Це відрізняє залишкову поляризацію від спонтанної: для сегнетоелектриків і піроелектриків поляризований стан енергетично вигідний і нагрівання їх не деполіризує.

Унаслідок принципової нестабільності властивості електретів змінюються з часом, але ці зміни відбуваються здебільшого відразу ж після їх виготовлення. Змінюється як гетерозаряд, так і гомозаряд, причому зумовлений їх різницею результуючий заряд електрета може згодом навіть змінювати знак.

До термоелектретних матеріалів належать:

- суміші легкоплавких аморфних речовин (віск, бітуми, смоли). Із них виготовляли перші електрети; тепер ці матеріали не мають технічного застосування через низьку механічну міцність і нетермостабільність;
- керамічні матеріали (титанати кальцію і стронцію, рутил і т. ін.), стекла, ситали, різні монокристали (оксиди, фториди, халькогеніди). Ці електрети мають тимчасову термічну стабільність властивостей, але недостатньо технологічні;
- сегнетокераміка (переважно це цирконат-титанат свинцю), температурну поляризацію якої зумовлює орієнтація доменів. Від п'єзоелементів на основі ЦТС електрети відрізняються відсутністю електродів;
- полімерні матеріали, виготовлювані за технологією термоелектретів (наприклад, полівініліденфторид).

Залишкову поляризацію можна отримати майже у будь-якому твердому діелектрику, оскільки термоактивовані носії заряду за наявності поля поляризації захоплюються «пастками» – дефектами структури. Нагріваючи потім термополяризований діелектрик, можна за струмом деполіризації визначити його енергетичну структуру і концентрацію дефектів у кристалах та полікристалах.

Фотоелектрети виготовлюють із діелектриків, які мають підвищену фоточутливість, але дуже малу темнову електропровідність ($\sigma < 10^{-14}$ См/м). Формування електричного заряду в таких електретах залежить як від електричного поля, так і від освітленості. На освітлених ділянках фоточутливого діелектрика носії заряду звільняються унаслідок фотоефекту і потім дрейфують у діелектрик, розподіляючись в ньому відповідно до освітлених і тінювих ділянок (осідаючи на пастках і утворюючи гомозаряд). У результаті після вимикання електричного поля і світла поблизу поверхні діелектрика-фотоелектрета залишається електричне зображення, яке можна або зчитувати електронним променем, або виявляти осадженням барвного порошку, частинки якого притягуються до заряджених ділянок фотоелектрета електростатичними силами. Фотоелектретне зображення може бути ліквідовано («стерто») сильним електричним полем або суцільним засвічуванням фоточутливого діелектричного шару.

У якості матеріалів для фотоелектретів використовують фоточутливі діелектрики, зручні для виготовлення великих пластин (селен, оксид цинку, сульфід і селенід цинку та кадмію й ін). Фотоелектретний ефект можна отримати у досить широкому колі полікристалів і кристалів, таких як сірка, антрацен, нафталін, силікосіленит ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) та ін. Фотоелектрети широко застосовують у техніці ксерографії («суха» фотографія), використовуюваної в сучасних фотокопіювальних пристроях. Типовий ксерографічний процес відрізняється від процесу поляризації фотоелектрета, оскільки використовується деполіаризація електрета світлом. Електрофоточутлива пластина, що являє собою провідну підкладку, покриту тонким шаром фотоелектрета, заздалегідь заряджають у темряві коронним розрядом. На пластину проєктують зображення для репродукції. Завдяки низькій темновій електропровідності гомозаряди сформованого електрета зберігаються досить довго. В освітлених місцях заряди релаксують, створюючи сховане електричне зображення, що потім за допомогою пігментних порошоків переноситься на папір.

Електроелектрети. У деяких випадках для формування залишкової поляризації достатньо лише наявності сильного електричного поля (без додаткового активуючого впливу). Такі *електроелектрети* виготовляють переважно з полімерних плівок. Гомозаряд електроелектрета формується електризацією однієї з поверхонь плівки (на іншу поверхню заздалегідь наносять металевий електрод).

Застосовують різні методи електризації, в результаті яких на поверхню діелектрика осаджується *поверхневий заряд* або в полімер упроваджується *об'ємний заряд*. Для цього часто використовують коронний електричний розряд над поверхнею електризованої плівки: при цьому електрони, що бомбардують діелектрик, закріплюються на поверхневих «пастках». Частина електронів дифундує вглиб діелектрика, заповнюючи об'ємні «пастки». Компенсуючий заряд формується на другому електроді. Просторово розділені заряджені ділянки створюють усередині електрета і над його поверхнею електростатичне поле. У ряді випадків для формування електрета доцільно використовувати іскровий розряд у газі над поверхнею полімеру. Інжекція електронів при цьому відбувається більш інтенсивно, але їх просторовий розподіл виявляється менш однорідним. Для підвищення однорідності гомозаряду застосовують контактні методи електризації, коли електричне поле подається на полімерну плівку через тонкий шар рідкого діелектрика.

Для формування гомозаряду в електретах використовують також електронні пучки. Така сучасна технологія дозволяє контролювати величину інжектваного заряду й енергію електронів (або іонів), що бомбардують полімер, а також задавати глибину їх проникнення в полімер. Таким чином, можна керувати розподілом гомозаряду в електреті. Перспективний метод одержання високостабільних електретів – це метод іонної імплантації, застосовуваний зазвичай для легування напівпровідникових матеріалів.

Електроелектрет може бути приготований майже з будь-якого полімерного діелектрика. Одними з кращих електретних матеріалів є політетрафторетилен (ПТФЕ) і сополімери на його основі: $[-CF_2-CF_2-]_n$, $[-CF_2-CH_2-]_n$ т. ін. Ці матеріали вирізняються термо- і вологостійкістю, еластичністю, високою механічною й електричною міцністю, а також надзвичайно низкою провідністю: $\sigma < 10^{-14}$ См/м. Ці параметри визначають довгострокову стабільність властивостей полімерного електрета.

Радіоелектрети отримують опромінюванням діелектрика швидкими частинками або променями. Незалежно від первісної природи цих частинок у діелектрику під їх дією активуються електрони, що захоплюються структурними дефектами й утворюють об'ємні заряди. У радіоелектретах поділ позитивного і негативного зарядів, що зумовлює утворення залишкової поляризації (електретного стану діелектричного матеріалу), можна отримати як прикладанням зовнішнього електричного поля, так і без нього. В останньому випадку електричні заряди

розділяються через нерівномірність поглинання жорсткого випромінювання в об'ємі діелектрика: при цьому індукується градієнт електричного поля, що розподіляє електрони і дірки по пастках. Цей метод електризації застосовують не стільки для одержання електретів, скільки в радіометрах для вимірювання доз випромінювань.

Електретний стан у діелектриках можна досягнути й іншими методами. Наприклад, для створення поляризованого стану у **магнітоелектретів** використовують одночасно прикладене електричне і магнітне поля. **Механоелектрети** отримують у процесі механічної деформації деяких діелектриків – зазвичай розтяганням полімерних плівок. Деякі полярні полімери під час механічного розтягання поляризуються і набувають нецентросиметричної структури (полівініліденфторид). **Трибоелектрети** виникають унаслідок тертя двох різних діелектриків. Два діелектрики під час зіткнення виконують різну роботу виходу електронів: із діелектрика з меншою роботою виходу електрони переходять у діелектрик з більшою роботою виходу. Цікаво зазначити, що вперше електричні явища спостерігалися під час тертя янтарю по тканині (грецька назва янтарю – «електрон»), і саме цьому явищу зобов'язані назви таких науково-технічних галузей, як «електротехніка» і «електроніка».

7.6. Сегнетоелектрики

Сегнетоелектрики характеризуються *спонтанною поляризацією* P_c , *напрямок якої можна змінювати* прикладанням ззовні електричного поля. Власну поляризацію, крім сегнетоелектриків, мають також електрети і піроелектрики. Однак, на відміну від *залишкової* поляризації електретів, *спонтанна* поляризація характеризує стабільний термодинамічний стан полярних діелектриків. Тому й залишкова поляризація зникає під час нагрівання або опромінення електрета, у той час, як спонтанна поляризація – це структурна особливість полярного кристала. Поляризація тільки змінюється під зовнішніми впливами на піроелектрик (або сегнетоелектрик), але потім цілком відновлюється з набуттям ним початкових умов, у яких перебував кристал до цих впливів.

Піроелектрика – один з можливих проявів спонтанної поляризації P_c полярних кристалів. Прикладене ззовні електричне поле не може змінити напрям спонтанної поляризації *піроелектрика*, що зберігається аж до плавлення кристалу. В сегнетоелектриках, навпаки, напрям P_c змінюється в

електричному полі, а також із підвищенням температури P_c знижується до повного зникнення (зазвичай, задовго до плавлення кристала).

Отже, сегнетоелектрики являють собою підклас піроелектриків, у якому спонтанно поляризований стан недостатньо стійкий і тому досить лабільний (податливий). Цей стан може бути змінено зовнішніми впливами: електричним полем, зміною температури, механічним тиском і т. ін. (рис. 7.21).

Важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх «електричним аналогом феромагнетиків», це спонтанний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів. У середині кожного домену спонтанна поляризація спрямована однаково, але в різних доменах напрями P_c розрізняються. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодомений кристал створює у навколишньому просторі зовнішнє електричне поле (будучи електретом). Очевидно, що енергія цього поля знижується зі зменшенням розмірів доменів. Однак у процесі поділу на домени зростає енергія доменних стінок – меж, що розділяють ділянки з різними напрямками спонтанної поляризації. Залежно від температури, властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів кристала утворюється відносно стійка полідоменна структура: рівноважні розміри сегнетоелектричних доменів зазвичай становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

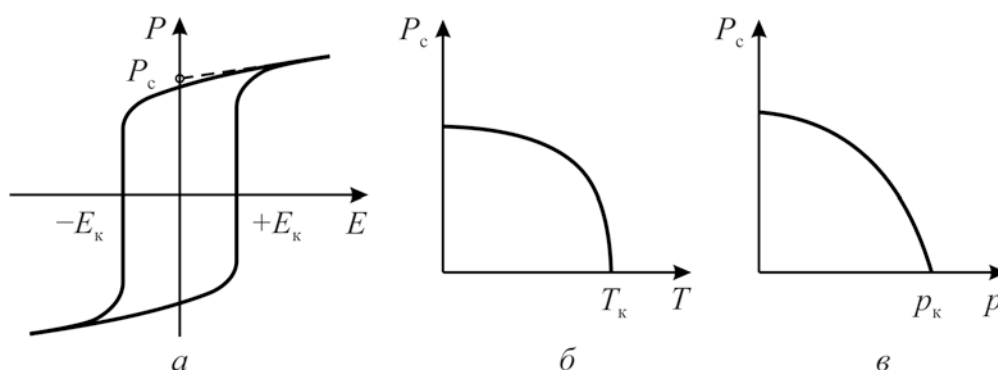


Рис. 7.21. Залежність поляризованості P сегнетоелектриків від напруженості електричного поля (а) і спонтанної поляризованості P_c від температури (б) і тиску (в)

Електричне поле E змушує сегнетоелектричні домени, орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації; але із зростанням величини E домени зливаються і поляризація досягає насичення. Стан з орієнтованими доменами зберігається і у разі зниження поля надалі до нуля. Як видно з рис. 7.21, а, поляризація без прикладання зовнішнього поля (якщо $E = 0$) прагне зберігати свій сталий напрям. Якщо ж змінити полярність прикладеного ззовні поля E і збільшувати його в напрямі, протилежному до

P_c , то поляризація, не змінюючи абсолютної величини, стрибком змінює напрям.

Для такої «примусової» зміни напрямку P_c , тобто для *переполаризації* сегнетоелектрика, до нього треба прикласти електричне поле певної величини, що називається коерцитивним полем E_k (рис. 7.21, а). Іноді величина цього поля досягає дуже великого значення, і тоді сегнетоелектрик стає подібним до піроелектрика. Проте під час нагрівання такого «жорсткого» сегнетоелектрика, у міру наближення його температури до точки Кюрі T_k , його критичне поле E_k швидко знижується, і тому поблизу точки Кюрі вже можна спостерігати діелектричний гістерезис (E_k , як і P_c , перетворюється в нуль, якщо $T = T_k$). У піроелектрику, навпаки, точки Кюрі немає, а коерцитивне поле набагато перевищує поле електричного пробую, тобто такий кристал швидше зруйнується, ніж змінить напрям своєї внутрішньої поляризації.

Тому вважається, що наявність діелектричного гістерезису – це необхідна і достатня властивість сегнетоелектричного стану. Якщо температура перевищує критичну T_k , то зникає як петля гістерезису, так і сегнетоелектричний стан (якщо $T > T_k$, $P_c = 0$, рис. 7.21, б). Так само, як і зростання температури, на значення P_c впливає підвищення гідростатичного (всебічного) тиску (рис. 7.21, в). Високий тиск призводить до зникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрика, але піроелектрик і під дією тиску зберігає P_c аж до руйнування кристала.

Підводячи підсумок, можна зробити висновок, що сегнетоелектрики – це особливі, *нелінійні піроелектрики*. Вони істотно відрізняються від лінійних піроелектриків типу турмаліну або сульфату літію. Ніякі електричні поля лінійних піроелектриків (на відміну від сегнетоелектриків) не можуть змінити напрям спонтанної поляризації аж до електричного пробую. При цьому P_c , хоча і зменшується з підвищенням температури, однак не перетворюється в нуль аж до плавлення кристалів. Спонтанна поляризація P_c нелінійних піроелектриків-сегнетоелектриків – стає нульовою задовго до плавлення кристала через структурну перебудову полярного кристала під час ФП, що відбувається в ньому.

Говорячи про *активні діелектрики*, мають на увазі насамперед сегнетоелектрики або близькі до них діелектрики. Справді, саме у сегнетоелектриках всі «перетворювальні» характеристики виражені найсильніше. Наприклад, рекордно високі значення п'єзоелектричних модулів спостерігаються у кристалах сегнетової солі й у сегнетоелектрику

сульфоїодиду сурми (SbSI). Найвищі значення піроелектричних коефіцієнтів мають також сегнетоелектричні кристали (тригліцинсульфат).

Тому для виготовлення теплових приймачів інфрачервоного випромінювання, у яких використовується піроелектричний ефект, застосовуються саме сегнетоелектрики (нелінійні піроелектрики). У п'єзоелектричній техніці також найбільш широке застосування знаходять сегнетоелектрики, зокрема сегнетоелектрична кераміка типу ЦТС (PZT складом $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$). Як оптичні детектори (де використовується фотополяризація) тепер використовують також кристали сегнетоелектрика дигідрофосфату калію (KDP), а для запису оптичних голограм знову застосовують сегнетоелектричні кристали (ніобату стронцію-барію і ніобату літію).

Фізичні основи сегнетоелектрики. Зупинимося на основних фізичних причинах виникнення сегнетоелектричних властивостей деяких іонних кристалів. Покажемо, насамперед, що для сегнетоелектриків велике значення має *ангармонізм*, який виявляється у коливаннях іонів. Це означає нелінійність квазіпружного зв'язку між взаємним зсувом іонів кристала.

Для якісного аналізу використовують одновимірний ланцюжок іонів – як найпростішу модель. Використаємо розкладання енергії U лінійного ланцюжка іонів у ряд за величиною пружних зміщень x :

$$U(x) = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 + \dots \quad (7.30)$$

Для розгляду поляризації звичайних («лінійних») діелектриків досить обмежитися першим членом цього розкладання: $U(x) = \frac{1}{2} cx^2$. Для виявлення ролі ангармонізму можна обмежитися простим наближенням, що враховує, крім квадратичного члена розкладання енергії з коефіцієнтом пружності c , перший ангармонічний член з коефіцієнтом ангармонізму $b > 0$. Для спрощення передбачається, що сегнетоелектрики вище від точки Кюрі (T_K), тобто у неполярній (параелектричній) фазі центросиметричні, в той час, як полярні сегнетоелектричні кристали нецентросиметричні.

У разі переходу в спонтанно поляризований стан (нижче T_K) до розкладання в ряд функції $U(x)$ додається лінійний за величиною спонтанного зміщення член Fx :

$$U(x) = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 - Fx, \quad (7.31)$$

де x – деформація і F – напруженість внутрішнього (спонтанного) електричного поля.

Графіки функції $U(x)$ для випадків $c > 0$ і $c < 0$ зображено на рис. 7.22. Видно, що нижче від точки Кюрі виникає постійне зміщення x_c , тобто спонтанна деформація, за якої енергія $U(x)$ мінімальна. Оскільки спонтанно поляризований стан при $x = x_c$ рівноважний, то сумарна сила, що діє на систему зарядів у цьому стані, дорівнює нулю:

$$\partial U(x)/\partial x = 0, \text{ якщо } x = x_c, \text{ тобто } cx_c + bx_c^3 - F = 0. \quad (7.32)$$

Зі спонтанною поляризацією пов'язане електричне поле, назване коерцитивним полем: $F_c = \beta P_c$, де β – коефіцієнт Лоренца. Для одно вимірної моделі сегнетоелектрика, поданого простим лінійним ланцюжком іонів, $P_c = np_c = nqx_c$, де n – концентрація; q – заряд іонів. Підставляючи отримане співвідношення в рівняння (7.32), одержуємо кубічне рівняння

$$cx_c + bx_c^3 - nq^2\beta x_c = 0, \quad (7.33)$$

де параметр c характеризує «пружність», а b – параметр ангармонізму. Це рівняння має такі три корені:

$$x_1 = 0; \quad x_{2,3} = \frac{\sqrt{nq^2\beta - c}}{b}. \quad (7.34)$$

Оскільки розглядається спонтанно поляризована фаза зі спонтанною деформацією $x_c \neq 0$, то перший розв'язок ($x_1 = 0$) є побічним і нижче від точки Кюрі не реалізується.

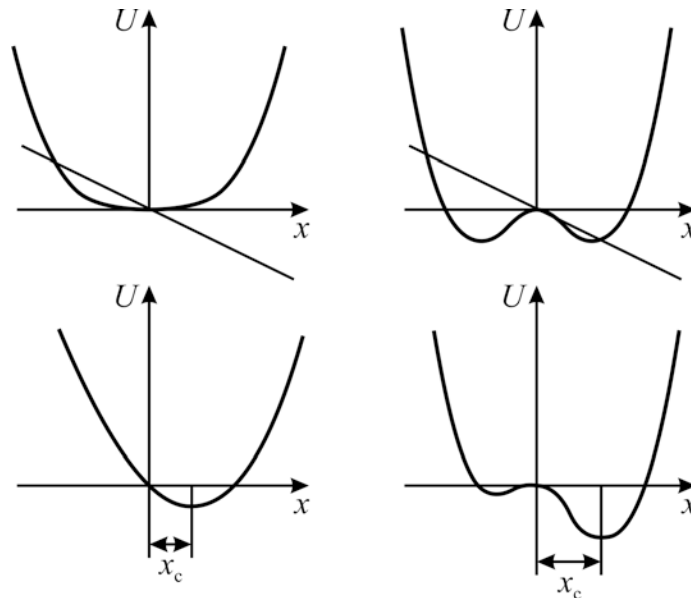


Рис. 7.22. Ангармонізм і сегнетоелектрика: залежність енергії U «сегнетоактивного» іона від його локалізації x у кристалічних решітках з урахуванням лінійного за деформацією внеску Fx , що й зумовлює спонтанну деформацію x_c

Аналіз двох інших отриманих розв'язків дозволяє зробити такі висновки. По-перше, знаки « \pm » означають два рівноцінні можливі напрями

спонтанної поляризації, що відповідають двом однаковим за абсолютною величиною, але різним за напрямом зміщення іонів: $\pm x_c$. Це відповідає двом значенням $\pm P_c$. Зазвичай спонтанна поляризованість сегнетоелектриків в одних частинах кристала спрямована в один бік, а в інших – у другий (саме ці ділянки з однаково спрямованою P_c називають доменами).

По-друге, у кристалах зі слабо вираженим ангармонізмом, коли $b \cong 0$, спонтанні зміщення іонів узагалі неможливі. Отже, *ангармонізм – одна з визначальних властивостей сегнетоелектричних кристалів*.

По-третє, рівняння (7.33) має дійсні корені $x_{2,3}$ тільки за умови $nq^2\beta > c$ (бо $b > 0$). Щоб з'ясувати фізичний зміст цієї важливої нерівності – умови появи спонтанної поляризації – треба помножити ліву і праву частини виразу $nq^2\beta > c$ на деформацію x :

$$nq^2\beta x > cx. \quad (7.35)$$

Права частина нерівності (7.35) відповідає *пружній силі*, що протидіє сегнетоелектричному спонтанному зсуву. Вона за своєю природою відповідає відштовхуванню електронних оболонок іонів і є взаємодією, що *повертає неполярний стан*. Отже, і в лівій частині нерівності (7.35) вираз $nq^2\beta x$ має розмірність і зміст *сили*, що називають *ведучою* взаємодією (що призводить до сегнетоелектрики). Спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких *ведуча взаємодія перевищує протидіючу взаємодію*.

Аналізуючи вираз (7.35), можна дійти висновку, що появі сегнетоелектричного стану в іонних кристалах сприяють: висока густина кристала (для цієї простої моделі це параметр n), великий електричний заряд q зміщуваних іонів – у формулі (7.35) це q^2 – а також підвищений фактор Лоренца β . Порівнюючи цей якісний результат з експериментальними даними, можна переконатися в його справедливості. Дійсно, серед великої кількості добре вивчених лужногалоїдних кристалів типу NaCl сегнетоелектрики невідомі: іони в цих кристалах однозарядні: Na^{+1} і Cl^{-1} , а фактор Лоренца малий: $1/3\epsilon_0$ (ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму).

Проте в одному з найвідоміших сегнетоелектриків – титанаті барію BaTiO_3 , – іон титану Ti^{+4} має валентність 4 (тобто q^2 у 16 разів більший, ніж у лужногалоїдних кристалах). Фактор Лоренца β у титанаті барію у п'ять разів перевищує звичайне для простих кубічних кристалів значення $1/3\epsilon_0$, що зумовлено особливою кристалічною структурою титанату барію (типу перовскиту – мінералу CaTiO_3).

У перовскитах, що мають загальну формулу ABO_3 , малий за величиною іон B оточує кисневий октаедр (рис. 7.23). Саме зміщення цього «сегнетоактивного» іона і робить найбільший внесок у дипольний момент елементарної комірки, де створюється спонтанна поляризація. Значне зміщення малого за розміром чотиривалентного катіона B^{+4} у кисневому октаедрі зумовлено тим, що навколишні його великі аніони O^{-2} , відштовхуючи один одного, залишають усередині октаедра простір для зрушення малого іона B^{+4} . Це сприяє появі спонтанної поляризації в перовскитах.

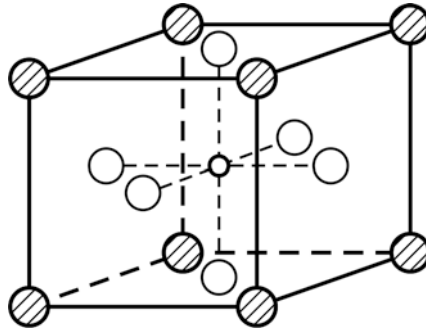


Рис. 7.23. Кристалічна структура перовскиту ABO_3 : «сегнетоактивні» іони B^{+4} оточені кисневими октаедрами, іони A^{+2} розташовані між октаедрами

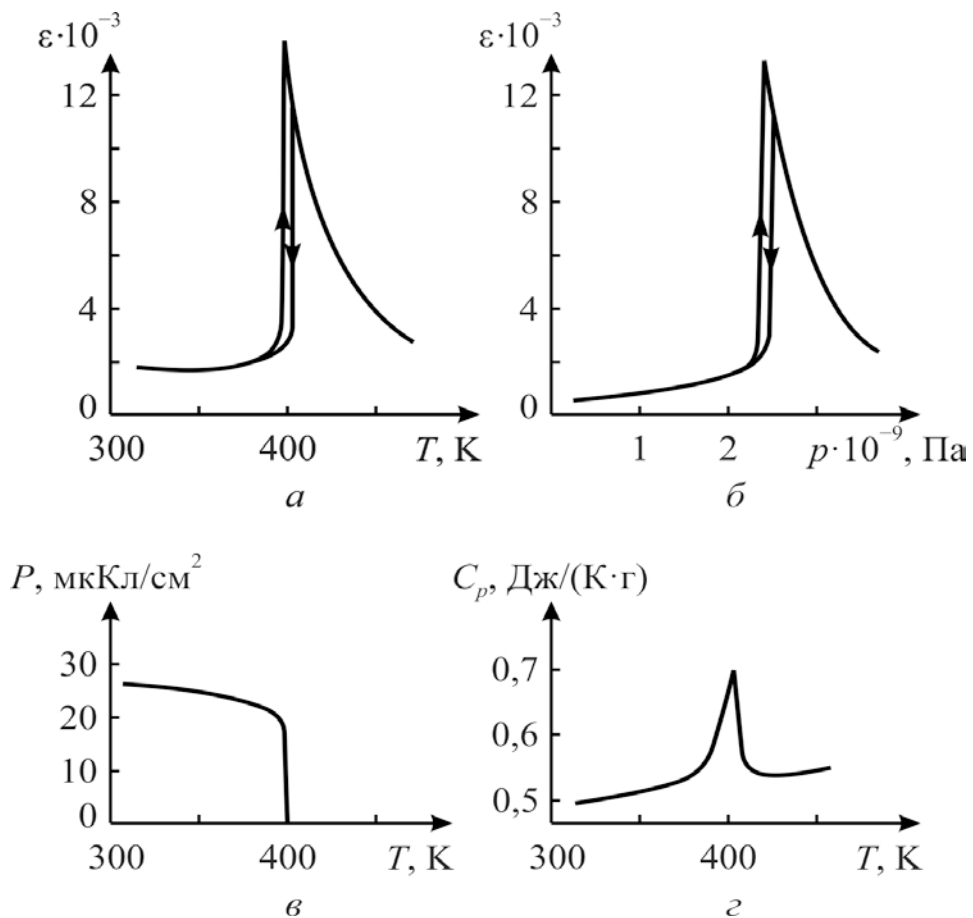


Рис. 7.24. Основні характеристики титанату барію – сегнетоелектрика з ФПІ: a – залежність ϵ від температури; b – залежність ϵ від тиску; c – температурна залежність спонтанної поляризації; d – температурна залежність теплоємності

Титанат барію – один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовскиту (основні експериментальні характеристики цього кристала показано на рис. 7.24). Основні експериментальні дані для декількох інших кристалів цього типу наведено в табл. 7.4.

Таблиця 7.4.

Основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості за даними НВЧ досліджень

Речовина	P_c , мкКл $\cdot \text{см}^{-2}$	T_k , К	θ , К	$3 \cdot 10^{-4}$, К	W_g , еВ	$A/2\pi$, ГГц \cdot $\text{К}^{-1/2}$
<i>Складні оксиди типу перовскиту</i>						
CaTiO ₃	–	–	90	4,5	3,2	170
SrTiO ₃	–	–	35	8,4	3,2	180
BaTiO ₃	30	400	388	12	3,3	75
PbTiO ₃	80	780	730	15	3,1	90
KNbO ₃	30	685	625	18	3,4	95
LiNbO ₃	70	1500	–	–	3,6	–
<i>Кристали з водородними зв'язками:</i>						
сегнетова сіль	0,25	297	291	0,17	–	–
	–	255	257	0,14	–	–
дейтована сегнетова сіль	–	308	300	–	–	–
	0,35	251	253	–	–	–
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	–	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	–	10
КДР	4,7	123	118	0,28	–	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	–	37
<i>Халькогеніди</i>						
SbSI	50	295	285	23	1,9	–
SbSBr	10	95	82	12	2,2	–
PbTe	–	–	–	14	0,2	–

Крім температури T_k фазового переходу (ФП), у цій таблиці подано параметри закону Кюрі–Вейсса, що описують температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі, $\varepsilon \cong C/(T - \theta)$, а також ширину забороненої зони для електронів провідності E_g і температурний

коефіцієнт сегнетоелектричної «м'якої моди» у неполярній (паралельній) фазі: $\omega_{TO} = A\sqrt{T - \theta}$.

Наявність такого особливого поперечного оптичного коливання – відмітна ознака перовскитових сегнетоелектриків, що за природою ФП належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*. (Динамічні властивості цих кристалів описано далі – у розділі 9.3).

Параметри декількох сегнетоелектриків іншого класу із ФП типу *порядок – безпорядок* (табл. 7.4) вирізняються передусім на два порядки меншим значенням сталої Кюрі–Вейса C , а також наближенням температури ФП T_k до температури Кюрі–Вейса θ (сегнетоелектричний перехід у цих кристалах добре описується моделлю переходу першого роду, ФП1, див. розділ 9.3).

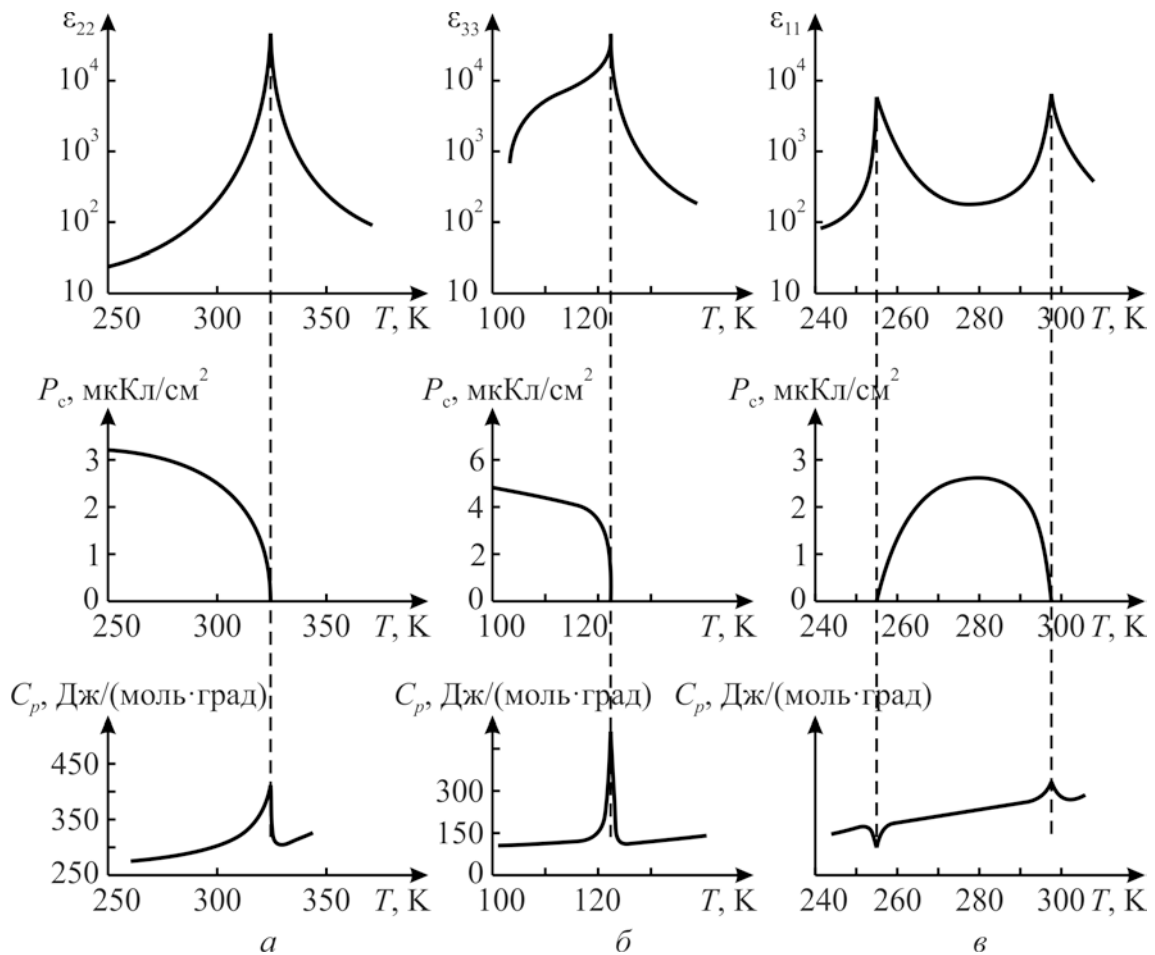


Рис. 7.25. Температурні залежності відносної діелектричної проникності, спонтанної поляризованості (мк·Кл/см²) і питомої теплоємності (Дж/(град·моль)) для кристалів, близьких до моделі ФП «порядок-безпорядок»: *a* – тригліцинсульфату (ТГС), $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; *б* – дигірофосфату калію (KDP), KH_2PO_4 ; *в* – сегнетової солі (СС) $\text{KNa}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Температурну залежність діелектричної проникності та спонтанної поляризованості сегнетоелектриків типу порядок-безпорядок показано на

рис. 7.25, що пояснюється термодинамічною теорією ФП другого роду. Динамічні властивості цих кристалів відрізняються від властивостей сегнетоелектриків з переходом типу зміщення. Особливою і цікавою властивістю кристалів з переходом «порядок – безпорядок» є ізотопний ефект – зміщення точки Кюрі в разі заміни водню на дейтерій (табл. 7.4). Це свідчить про важливу роль *водневих зв'язків* для більшості сегнетоелектриків таких типів. Підсумовані основні експериментальні характеристики сегнетоелектриків цього типу показано на рис. 7.25.

Останніми роками виявлено і досліджено сегнетоелектричні кристали, що не містять кисню. Це здебільшого *халькогеніди* (табл. 7.4). Цих сегнетоелектриків вирізняє низька ширина забороненої зони електронного спектра, тобто такі кристали належать до сегнетоелектриків-напівпровідників.

На властивості сегнетоелектриків істотно впливає їх доменна структура. Утворення полідоменної структури сегнетоелектричних кристалів нижче за температуру ФП енергетично вигідно. Монодомений кристал (рис. 7.26, *а*) створює електричне поле в навколишньому просторі (як електрет), на що затрачається деяка енергія W_1 . Видно, що енергія зовнішнього поля вже дводоменого кристала буде меншою (рис. 7.26, *б*), ніж монодоменого. Отже, з утворенням полідоменної структури загальна енергія кристала має знижуватися. Це зниження енергії обмежується ростом енергії W_2 , затрачуваної на утворення тонких доменних стінок, що розділяють ділянки з різним напрямом P_c (рис. 7.26).

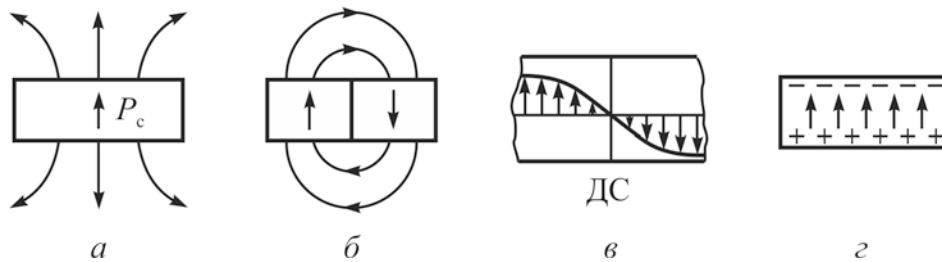


Рис. 7.26. Доменна структура сегнетоелектриків: *а* – монодомений кристал, що створює в навколишньому просторі поле деполяризації; *б* – дводомений кристал, поле деполяризації якого зменшилося; *в* – структура доменної стінки (ДС), в околі якої P_c поступово змінює свій напрям на протилежне; *г* – порівняння з піроелектриком, у якому поле деполяризації екрановане зарядами на поверхні кристала

Залежно від температури, електропровідних властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів стійким стає такий середній розмір доменів, за якого сума $W_1 + W_2$ буде мінімальною. Зазвичай рівноважні розміри доменів сегнетоелектричних кристалів складають від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Лінійні піроелектрики, що характеризуються «жорсткою» орієнтацією спонтанної поляризованості, на домени не розбиваються. Проте в навколишньому просторі вони електричного поля зазвичай не створюють, оскільки в них спонтанна поляризація екранується електричним зарядом, що рухається до поверхні (рис. 7.26, з). Зі змінюванням температури навколишнього середовища поляризованість, що змінюється з підвищенням температури, не встигає компенсуватися електропровідністю і виявляється як піроелектричний ефект. Лише «свіжі відколи» піроелектричного кристала тимчасово утворюють електрет (доки у ньому знову не настане електрична компенсація P_c).

Можливість спонтанного дроблення на домени пояснюється лабільністю сегнетоелектричного стану порівняно з типово піроелектричним станом. У зв'язку з цим сегнетоелектрики іноді визначають як *піроелектрики, що розбиваються на домени*.

Проте для технічного застосування інколи потрібні якраз монодоменні сегнетоелектричні кристали. Їх використовують у піроелектричних датчиках температури, зокрема в теплових телевізійних трубках (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ зображення предметів у видиме на телевізійному екрані зображення. Монодоменну структуру в сегнетоелектриках створюють різними методами: зовнішньою електричною поляризацією, радіоактивним опроміненням кристалів, до яких одночасно додане електричне поле, або введенням спеціальних домішок, що утруднюють утворення і переміщення доменних стінок.

Використовуючи сегнетоелектричну кераміку в п'єзотехніці, треба також створювати монодоменізовані структури (інакше в макроскопічному зразку, що складається з багатьох кристалітів і доменів, орієнтованих у різних напрямках, п'єзо ефекту не виникає). П'єзокераміку найчастіше поляризують так само, як і термоелектрети – нагріванням і наступним охолодженням у сильному постійному електричному полі. Для цього використовують температурну залежність коерцитивного поля, що істотно зменшується зі зниженням температури (у точці Кюрі $E_k = 0$). У нагрітій кераміці домени орієнтуються полем і майже всі залишаються в цьому стані протягом зниження температури до робочого діапазону. Таким чином, п'єзокераміка являє собою *текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів*. Перегрівання п'єзокераміки призводить до її деполіризації (як і у разі перегрівання звичайних термоелектретів) і втрати нею п'єзоелектричних

властивостей, оскільки упорядкування доменів за високої температури порушується.

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків. Нелінійність характеризується гістерезисом. Петля діелектричного гістерезису (рис 7.21, а) спричиняється змушеною орієнтацією всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямі – відповідно до напрямку електричного поля. Така *переполаризація* сегнетоелектрика у зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність: $\epsilon_{\text{дом}} \sim dP/dE$. Цей діелектричний внесок дуже залежить від напруженості електричного поля; нелінійна залежність $\epsilon(E)$ набуває технічного застосування.

Петля діелектричного гістерезису характеризує два різні стани поляризації сегнетоелектричного кристала, які стабільно зберігаються, якщо коерцитивне поле надто велике. Цю властивість використовують у *пристроях пам'яті* цифрових ЕОМ з подвійним кодом інформації, а також в інших приладах сучасної електроніки. Однак переполаризація сегнетоелектричних доменів зі збереженням досить високої прямокутності гістерезисної петлі можлива за відносно невисокої швидкості зміни поля: частота всього циклу не може перевищувати $10^4 \dots 10^6$ Гц для об'ємних кристалів (але набагато вища для тонких плівок). У разі надвисоких частот доменна переполаризація зазвичай не встигає впливати на змінне електричне поле. Тому використання доменної нелінійності об'ємних сегнетоелектриків обмежується радіочастотним діапазоном. Зауважимо, що у тонких (менших за 1 мкм) сегнетоелектричних плівках час перемикання поляризації знижується до 10^{-9} с, що знаходить застосування в пристроях пам'яті ЕОМ.

Антисегнетоелектрики за своєю фізичною природою, структурою та хімічним складом наближені до сегнетоелектричних кристалів. Однак в антисегнетоелектриках $P_c = 0$, оскільки спонтанна поляризація, яка виникає під час ФП, *скомпенсована* в межах однієї елементарної комірки. Енергія антиполярного стану не дуже відрізняється від енергії полярної фази і тому зовнішні впливи можуть перетворити антисегнетоелектрик у сегнетоелектрик: сильне електричне поле ($E > E_k$) спричиняє ФП з антиполярної у полярну фазу, при цьому виникає подвійна петля діелектричного гістерезису, рис. 7.27, е.

Такий фазовий перехід між антисегнето- і сегнетоелектриком може відбуватися не тільки під впливом сильного електричного поля, але й у результаті зміни температури. Подібна ситуація спостерігається, наприклад, у ніобаті натрію NaNbO_3 (рис. 7.27, б). У цьому кристалі

антисегнетоелектрична фаза існує між температурами ФП 630 і 80 К. Нижче за температуру 80 К NaNb_3O_3 перетворюється в сегнетоелектрик, у якому співіснують сегнето- і антисегнетоелектричні фази.

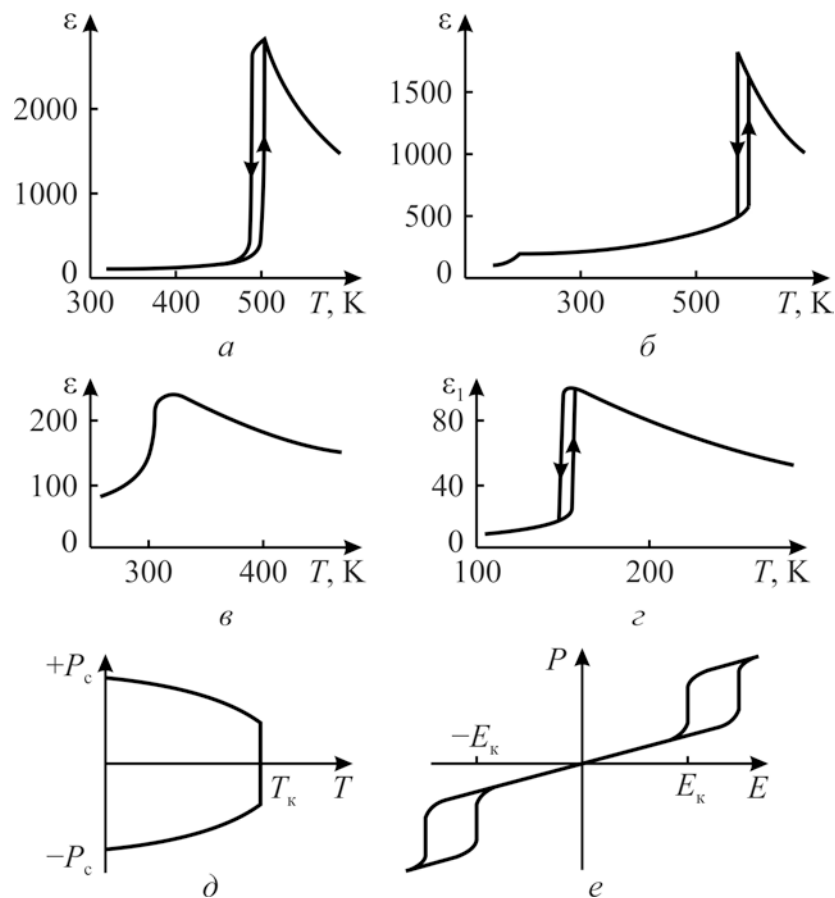


Рис. 7.27. Температурні залежності діелектричної проникності антисегнетоелектриків PbZrO_3 (а), NaNb_3O_3 (б), PbMgWO_6 (в), NH_4PO_4 (г), а також компенсація спонтанної поляризованості в елементарній комірці антисегнетоелектрика (д) і подвійна петля діелектричного гістерезису (е)

Антисегнетоелектрична фаза виникає з параелектричної фази, зазвичай, із «помноженням» елементарної комірки. Отже, нижче від точки Кюрі в антиполярній фазі розмір елементарної комірки такого кристала у 2, 4, 8 разів перевищує розміри комірки в його неполярній фазі. Спонтанна поляризація при цьому компенсується протилежними зміщеннями зарядів у межах нової збільшеної комірки.

Таким чином, в антисегнетоелектриках завдяки «помноженню» елементарної комірки вихідної (неполярної) фази виникле під час ФП полярне зміщення компенсується на елементарному рівні й сумарна спонтанна поляризація $P_c = 0$. Для порівняння зазначимо, що у сегнетоелектриках ефекту помноження елементарної комірки кристала під час ФП зазвичай не спостерігається: кожна елементарна комірка, що нижча від точки Кюрі, поляризована однаково, і цей ефект для

спонтанної поляризації підсумовується в об'ємі кристала, утворюючи $P_c > 0$.

В антисегнетоелектриках помноження комірки кристалічної решітки під час ФП змінює не тільки симетрію, але й *об'єм* зони Бріллюена. Це дозволяє припустити, що до антисегнетоелектричного ФП призводить динамічна нестійкість решітки коливальних мод кристала *на межі* зони Бріллюена. Навпаки, у разі сегнетоелектричного ФП м'яка мода (низькочастотна поперечна оптична гілка) знижується з підвищенням температури *в центрі* зони Бріллюена, унаслідок чого сегнетоелектричний перехід має не змінювати об'єм цієї зони.

Таким чином, в антисегнетоелектриках критичне зниження частоти коливальної моди відбувається на межі зони Бріллюена, і тому внаслідок ФП та зниження симетрії кристала об'єм цієї зони має зменшуватися.

Сегнетіелектрики – це такі кристали, у яких спонтанна поляризація P_c скомпенсована лише *частково* (за аналогією з феримагнетиками, у яких частково скомпенсована спонтанна намагніченість). Отже, *сегнетіелектрик* – це не цілком скомпенсований антисегнетоелектрик. Крім ніобату натрію, до сегнетіелектриків належать WO_3 і $PbCd_{1/2}W_{1/2}O_3$, а також їх деякі ізоструктурні сполуки.

Сегнетоеластики – це кристали, наближені за структурними властивостями до сегнетоелектриків. У них фазові переходи супроводжуються критичними змінами *пружних постійних* кристала, а за нижче критичної температури T_k виникає *спонтанно деформований стан*, подібно до того, як у феромагнетиках виникає спонтанне намагнічення, а в сегнетоелектриках – спонтанно поляризований стан. За аналогією із сегнетоелектриками ці речовини називають сегнетоеластиками (в англійській літературі – фероеластиками).

У сегнетоеластичній фазі кристал може бути деформований по-різному, причому перехід від однієї *спонтанної деформації* до іншої здійснюється у разі прикладання зовнішніх механічних напружень. Як і сегнетоелектрик, сегнетоеластик за нижчої температури T_k розбивається на домени, у яких спонтанна деформація має різний напрям. Подібно до того процесу, під час якого електричне поле переорієнтує сегнетоелектричні домени, однорідне механічне навантаження монодоменізує сегнетоеластик, тобто перетворює його в однодомений кристал.

Отже, до сегнетоеластиків належать кристали, які в певному інтервалі температур спонтанно деформовані, причому ця деформація може бути *переорієнтована* зовнішніми механічними впливами.

Якщо змінюється знак механічної напруги X , то знак спонтанної деформації x також змінюється. У звичайних кристалах механічна жорсткість велика, деформація мала і лінійно залежить від механічного напруження за законом Гука (рис. 7.28, *а*). Механічна жорсткість сегнетоеластиків, навпаки, у деяких напрямках невелика, і тому деформація різко наростає у разі додавання напруги X (рис. 7.28, *б*). Однак після досягнення деякого *коерцитивного зусилля* X_k жорсткість знову зростає, відбувається характерне для гістерезису насичення.

Зняття механічного напруження, на відміну від звичайних кристалів, не сприяє негайному відновленню недеформованого стану сегнетоеластиків: у них якийсь час зберігається *залишкова деформація*, що за величиною наближується до спонтанної деформації $+x_c$. Для того щоб зумовити зміну деформації (від $+x_c$ до $-x_c$) потрібно прикласти до кристала зусилля протилежного знака, яке перевищувало б коерцитивне механічне напруження X_k .

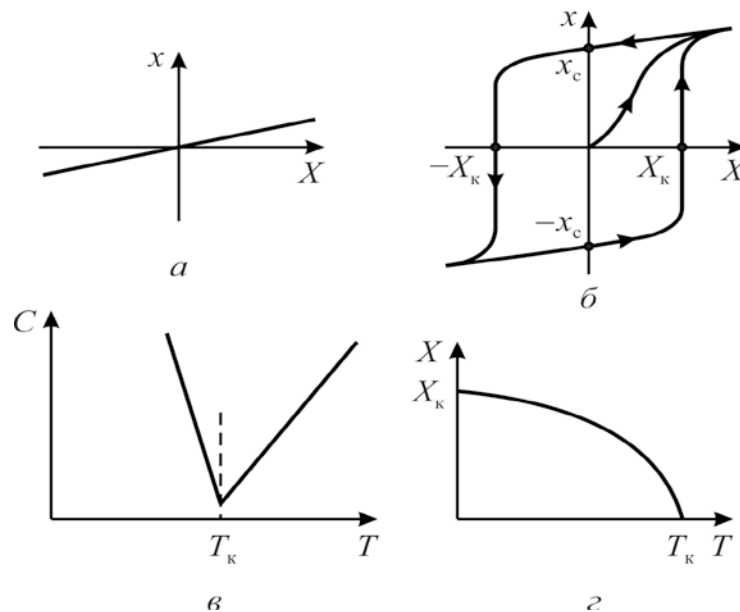


Рис. 7.28. Основні характеристики сегнетоеластиків: *а* – лінійна залежність $x(X)$ у звичайних кристалах; *б* – «механічний» гістерезис сегнетоеластиків; *в* – температурна залежність критичної складової пружної твердості в околі ФП; *г* – температурна зміна спонтанної деформації

Отже, сегнетоеластик якийсь час може перебувати в одному з двох спонтанно деформованих станів – у стані розтягування ($+x_c$) або в стані стискання ($-x_c$). Із часом, однак, з'являються сегнетоеластичні домени, і загальна (макроскопічна) спонтанна деформація поступово релаксує до

середнього значення $x = 0$, наближаючись до вихідної (нульової) точки механічного гістерезису (рис. 7.28, б).

Параметр порядку для сегнетоеластичного ФП – це механічна деформація кристала. Тому в сегнетоеластиках в околі ФП може не бути як діелектричних, так і магнітних аномалій. Однак унаслідок зміни симетрії за ФП, зокрема через появу (або через зміну) п'єзоефекту (або з інших причин), невеликі стрибки діелектричної проникності ϵ в околі сегнетоеластичних переходів усе-таки спостерігаються (рис. 7.28, а, б). Наприклад, такий стрибок ϵ відбувається в сегнетоеластичному – ортофосфаті свинцю $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

В іншому сегнетоеластичному – молібдаті гадолінію $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ – параметром переходу є також механічна деформація, але як наслідок сегнетоеластичного переходу виникає також і спонтанна *поляризація* (рис. 7.29, а). Цікаво зазначити, що на відміну від сегнетоелектриків у цьому кристалі величина спонтанної поляризації P_c зростає у разі охолодження не за квадратичним законом, як у сегнетоелектриках, а за *лінійним законом*. Сегнетоелектрик, що виникає в даному разі як «побічний продукт» під час сегнетоеластичних переходів, називають *невласним*. У невластних сегнетоелектриків параметр переходу – це не векторна величина (поляризованість), а тензорна фізична величина (у цьому разі деформація – тензор другого рангу). Отже, невластний сегнетоелектрик $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ являє собою і сегнетоеластик, і сегнетоелектрик одночасно. Невеликий пік ϵ під час ФП (рис. 7.29, а) спостерігається в цьому кристалі тільки за низьких частот, коли кристал вільно деформується в електричному полі, – як наслідок діелектричного внеску від п'єзоефекту. У діапазоні НВЧ, де п'єзодеформація в кристалі не встигає виникати, залежність $\epsilon(T)$ для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ не має істотних аномалій поблизу переходу.

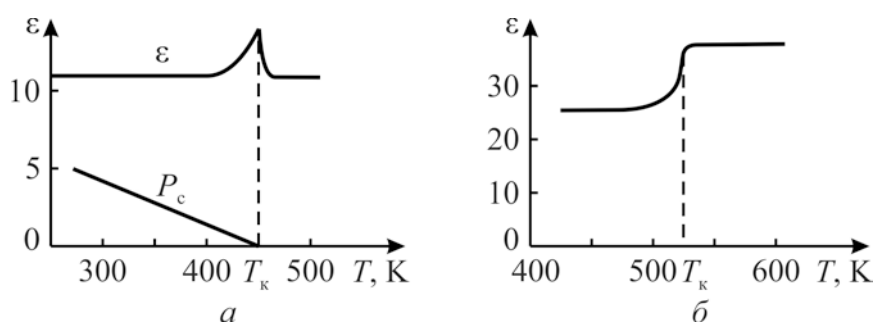


Рис. 7.29. Залежності діелектричної проникності та спонтанної поляризованості молібдату гадолінію (а); залежність $\epsilon(T)$ ортофосфату свинцю (б)

Спонтанна деформація сегнетоеластиків змінюється з підвищенням температури за законом, подібним до квадратичного: $x_c \sim (T_k - T)^2$ (див. рис. 7.28, з). Очевидно, що компонента деформації x_c змінюється в упорядкованій фазі так само, як і спонтанна намагніченість M_c феромагнетиків або як спонтанна поляризованість P_c сегнетоелектриків.

Параметр, що критично змінюється в точці Кюрі (подібно до діелектричної проникності сегнетоелектриків або магнітної проникності феромагнетиків), для сегнетоеластиків – це пружна «постійна», тобто ті компоненти тензора пружної жорсткості c_{ijkl} , які спричиняють спонтанну деформацію за температури нижчої від T_k . Температурну залежність критичної компоненти тензора пружної жорсткості (що обернена величині пружної податливості s_{ijkl}) для одного із сегнетоеластиків показано на рис. 7.28, в. Як і величина $1/\epsilon$ сегнетоелектриків, цей параметр у точці Кюрі наближається до нуля.

Критичне зменшення деяких компонентів тензора пружної жорсткості c_{ijkl} кристала сегнетоеластика у параеластичній фазі зумовлює зниження швидкості звуку $v_{зв}$ у певних напрямках у кристалі. Іноді в околі сегнетоеластичного ФП швидкість звуку знижується аж до 300...400 м/с. (У зв'язку з цим слід зазначити, що у звичайних кристалах $v_{зв} \approx 4000$ м/с, а в рідинах (у воді) – 1500 м/с). Після переходу з параеластичної у сегнетоеластичну фазу швидкість звуку знову підвищується, проте все ж залишається нижчою, ніж у звичайних діелектричних кристалах. Усе це свідчить про те, що динамічні властивості сегнетоеластиків зумовлені **акустичною м'якою модою** коливань кристалічної решітки, частота якої критично знижується в околі переходу так само, як у сегнетоелектриках типу зміщення знижується частота поперечної оптичної моди коливань.

Сегнетоеластичні переходи можуть бути як другого, так і першого роду. У сегнетоеластичному ортофосфаті свинцю ФП за температури 450 К відбувається зі стрибком деформації і належить до першого роду (ФП1). Однак в іншому сегнетоеластичному BiVO_4 ФП за температури 530 К спостерігається ФП2. Нижче від температури переходу в сегнетоеластиках може виникати і сегнетоелектрична фаза. У цьому разі сегнетоеластична фаза одночасно є й сегнетоелектричною.

Низька швидкість звуку свідчить про значну податливість пружних властивостей сегнетоеластиків до зовнішніх впливів. Тому їх застосовують в оптиці для *дефлекторів світла*, призначених для просторового сканування світлового променя. Пружні хвилі, які збуджуються

п'єзоелектричним способом (з частотою 30...300 МГц), утворюють у сегнетоеластичу (або параеластичу) динамічну «оптичну дифракційну решітку», крок якої залежить від *частоти* керуючого електричного поля. Змінюючи частоту модуляції, можна керувати кутом відхилення світлового променя, який проходить через кристал. Крім таких *дефлекторів*, сегнетоеластичи і параеластичи можна застосовувати у датчиках тисків та деформацій і в інших вимірювальних пристроях.

7.7. Оптичні ефекти в активних діелектриках

Останніми роками в техніці зв'язку, приладобудуванні, електроніці й обчислювальній техніці дедалі більшою мірою освоюють оптичний діапазон частот електромагнітних хвиль. В оптичних пристроях, поряд з напівпровідниками, широко застосовують різні діелектрики, зокрема діелектрики з керованими оптичними параметрами. Оптична анізотропія може бути як природною (властивою *рівноважному* стану кристала), так і *індукованою* зовнішніми полями – електричним, механічним або тепловим. При цьому інтенсивність світла може не мати принципового значення або ж навпаки, відігравати визначальну роль. Численні оптичні явища в активних діелектриках зумовлені анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності в лазерних середовищах, особливостями кристалічного стану. Крім того, в активних діелектриках, як і в звичайних, спостерігаються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізотропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція) світла, а у разі зміни частоти світлової хвилі спостерігається дисперсія – зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла.

Фізичні ефекти, використовувані при цьому, досить різноманітні (рис. 7.30). В основі цих ефектів лежить залежність оптичних властивостей деяких прозорих матеріалів від їх структури, від напрямку поширення в них світла, а також реакція діелектрика на вплив зовнішніх полів і світлового випромінювання.

Особливості структури і фізичні властивості тих чи інших діелектриків (і широкозонних напівпровідників) впливають на параметри *відбиття* світла,

рис. 7.30. Нехтуючи втратами, коефіцієнт відбиття $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, де n –

коефіцієнт заломлення. *Заломлення* виникає завдяки різній оптичній густині. Світло також *розсіюється* у прозорому діелектрику (кристали, склі, полімері) завдяки дефектам структури і з тієї ж причини частково *поглинається*, рис. 7.30.

Природна оптична анізотропія – наслідок анізотропії електронної структури кристала, що, у свою чергу, визначається симетрією і фізичними властивостями діелектрика. Найважливіша властивість анізотропного середовища – це *поляризація світла*. Природне світло зазвичай не поляризоване, але коли воно поширюється в анізотропному діелектрику, електромагнітні хвилі збуджують вторинні осциляції, інтенсивність і полярність яких визначаються анізотропією середовища, унаслідок чого світло здобуває поляризацію.

У *лінійно* поляризованій хвилі коливання електричного вектора відбуваються в одній площині. *Колова поляризація* світла виникає в разі додавання взаємно перпендикулярних лінійно поляризованих хвиль однакової амплітуди. У випадку різних амплітуд цих хвиль світло, що проходить через анізотропний діелектрик, виявляється поляризованим *еліптично*.

Крім поляризації світла, що проникає або відбивається, в анізотропних оптичних середовищах відбуваються й інші оптичні явища, важливі для технічного використання цих матеріалів (рис. 7.30). *Подвійна променезаломлюваність* виникає в анізотропних діелектриках унаслідок того, що показник заломлення світла залежить від напрямку його поширення й поляризації.

Світло, що падає на оптично ізотропні середовища (скло, кубічні кристали, нетекстуровані полімери), відбивається й переломлюється за звичайними законами оптики. У випадку анізотропних середовищ (низькосиметричних кристалів, оптично анізотропних текстур і т. ін.) це справедливо лише для падіння світла вздовж головних оптичних осей кристала. Світлова хвиля, що падає *під кутом* до оптичної осі, індукує в анізотропному середовищі *дві хвилі*, поляризовані перпендикулярно одна до одної. В одноосьових кристалах швидкість однієї з цих хвиль («звичайної» хвилі) не залежить, як і в склі, від напрямку її поширення.

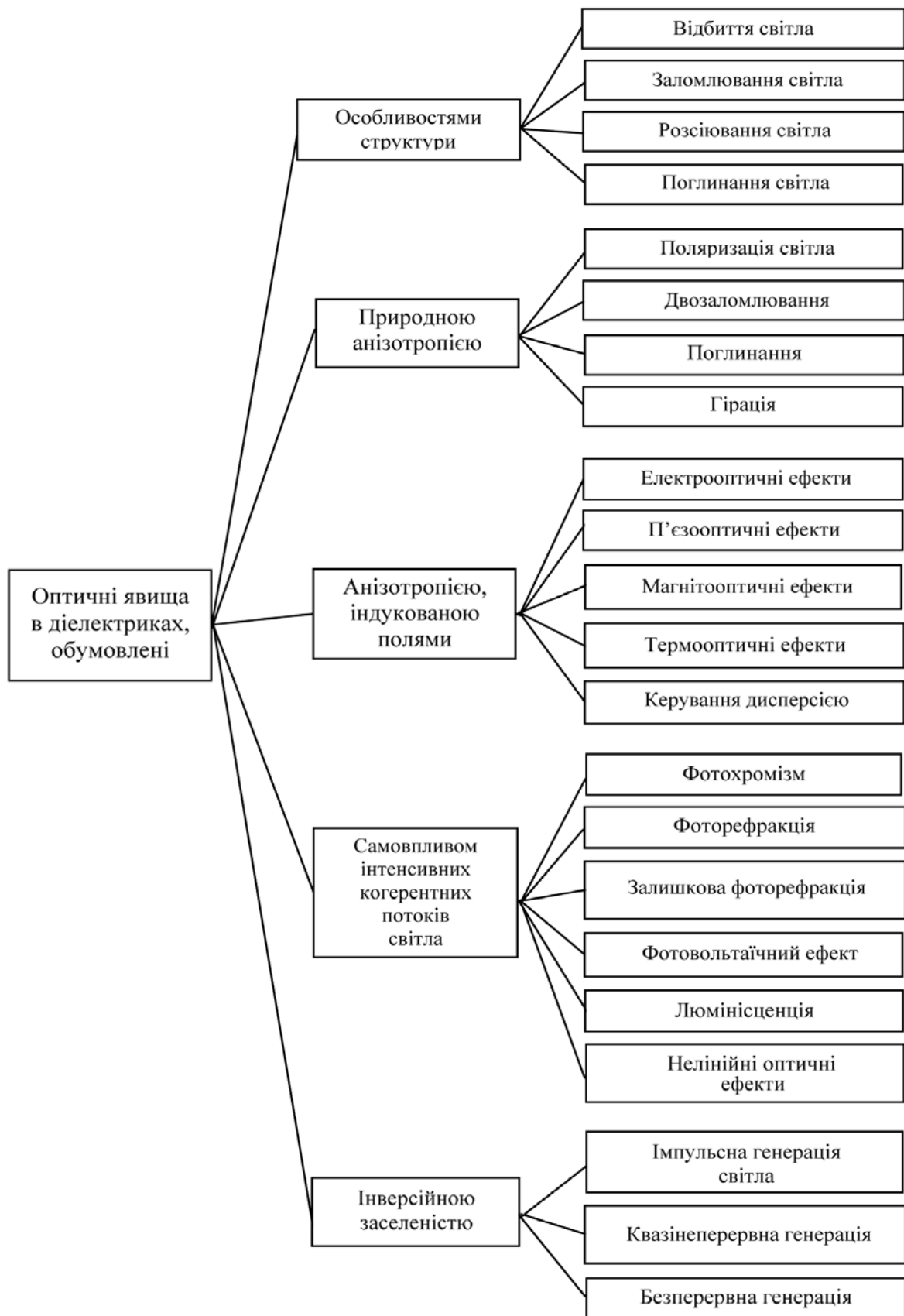


Рис. 7.30. Класифікація оптичних ефектів в діелектриках

Однак швидкість іншої («незвичайної») хвилі змінюється залежно від напрямку, що й приводить до *двозаломлення*. У двоосних кристалах

швидкість обох хвиль залежить від напрямку їх поширення і також спостерігається двозаломлення. Його можна індукувати і в ізотропних середовищах електричним полем або механічною деформацією, що перетворюють ізотропне середовище в оптично анізотропне.

Дихроїзм – властивість анізотропних середовищ по-різному поглинати світло різної поляризації. Дихроїзм низькосиметричних кристалів і середовищ виявляється і в тому, що світло, яке поширюється в різних напрямках, може мати різні значення коефіцієнта поглинання. Отже, від напрямку поширення світлової хвилі залежить не тільки коефіцієнт переломлення, але й коефіцієнт поглинання оптичних хвиль. Це явище зумовлено дисперсією (частотною зміною) показника переломлення, що в анізотропному середовищі відбувається в різних частотних діапазонах – залежно від напрямку поширення світла і його поляризації. Дихроїзм (у загальному випадку – плеохроїзм) пояснюється *анізотропією поглинання світла*.

Унаслідок залежності дисперсії світла від поляризації (або від напрямку поширення світла) в анізотропному дихроїчному середовищі виникає анізотропне забарвлення кристала або оптичної текстури, що використовується, наприклад, для одержання кольорових зображень на плоских екранах. Як і двозаломлення, дихроїзм використовують для одержання лінійно поляризованого світла з неполяризованих світлових пучків (з цією метою зазвичай застосовують дихроїчні полімерні плівки – поляризатори). Дихроїзмом деяких кристалів і текстур можна керувати за допомогою зовнішніх полів.

Гірація, або обертання площини поляризації світла, – ще один приклад оптичних ефектів в анізотропних кристалах. Площина коливання поляризованого світлового променя в міру поширення його в оптично активному кристалі залежить від довжини шляху оптичного променя в кристалі та від структури кристала. Найбільшу оптичну активність мають рідинні кристали. Гірація пояснюється асиметрією електронної побудови оптично активного середовища: поляризація світлового променя вимушено слідує за «гвинтовим» структурним розташуванням зв'язаних у молекулах електронів вторинних осциляторів, які збуджуються в кристалі прохідним світлом. У деяких кристалах гірація може виникати або змінюватися в зовнішніх (керуючих) полях.

Вплив зовнішніх полів на оптичні властивості діелектриків. Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію,

зовнішні поля керують оптичними властивостями діелектриків (рис. 7.30). Якщо керуюче поле електричне, то відповідний ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що викликають деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури відбуваються відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища. Наприклад, до електрооптичних ефектів належить явище *електрогірації* – обертання площини поляризації світла в прикладеному електричному полі. При цьому електрично-керована оптична активність може бути як лінійною, так і квадратичною й використовується для дослідження зміни симетрії в кристалах під час фазових переходів, а також у деяких оптичних пристроях.

Електричне *керування дихроїзмом* широко застосовують у різних галузях оптоелектроніки. У рідинних кристалах з барвниками цей ефект використовують для кольорового телебачення з плоским екраном. Близький до електродихроїзму *електрохромний ефект* – електричне керування коефіцієнтом поглинання світла. У прозорих полікристалічних сегнетоелектриках (оптично прозорій кераміці типу цирконату-титанату свинцю-лантану) електрохромний ефект зумовлений розсіюванням світла на стінках сегнетоелектричних доменів. Без поля світло розсіюється на доменах і тому кераміка непрозора, електричне поле приводить до орієнтації і злиття доменів та до «просвітлення» оптичної кераміки. Електрохромний ефект використовують не тільки для модуляції світла в різних оптичних приладах, але й, наприклад, для світлозахисних окулярів з електричним керуванням прозорістю.

Найважливіші *електрооптичні ефекти* – це ефекти Поккельса і Керра (лінійний і квадратичний). Ефект Керра, як і електрострикція, спостерігається у будь-яких діелектриках, у той час, як ефект Поккельса – тільки у нецентросиметричних кристалах (подібно до п'єзоефекту). Обидва ефекти широко використовують у техніці оптичного зв'язку й приладобудуванні для модуляції, перемикання та інших видів електричного керування світловими сигналами. Електричне поле змінює також коефіцієнт відбиття світла; *електровідбиття* світла – один із сучасних методів дослідження оптичних і динамічних властивостей у кристалах.

П'єзооптичні (або пружнооптичні) явища виникають унаслідок деформації різних діелектриків. У разі неоднорідної деформації оптично ізотропна речовина (скло або полімер) набуває анізотропних властивостей,

а в анізотропних кристалах деформація змінює їхні оптичні параметри. Тому в деформованих діелектриках змінюються умови поширення світла, що можна використовувати з метою керування. Відповідні *n'єзооптичні коефіцієнти* досить високі для кристалів із великою пружною податливістю – сегнетоеластиків і параеластиків. Створюючи в них пружні хвилі (у динамічному режимі цей ефект звичайно називають акустооптичним), можна змінювати напрям поширення світлового променя. Хвилі деформацій великої амплітуди служать своєю дифракційною решіткою. Змінюючи частоту й амплітуду пружних хвиль, можна керувати напрямом поширення світлового пучка (отримувати просторове сканування), що й знаходить застосування в обчислювальній техніці й інших пристроях електроніки. Відповідний науково-технічний напрям *акустооптика* використовує дифракцію світла на пружних хвилях, що поширюються у кристалі як для дослідження властивостей анізотропних кристалів, так і для розроблення технічних приладів – дефлекторів, сканерів, керованих оптичних фільтрів та ін.

Магнітні впливи на прозорі діелектрики досліджують і використовують у *магнітооптиці*. Під дією магнітного поля спостерігається *магнітогірація* (ефект Фарадея), коли площина поляризації лінійно поляризованого світла обертається під дією магнітного поля, причому кут повороту залежить від величини поля, довжини шляху світлового променя в діелектрику і властивостей діелектрика. Причиною магнітогірації є зміна у магнітному полі електронних властивостей діелектрика, унаслідок чого оптичний показник переломлення стає різним для світла різної поляризації.

Крім ефекту Фарадея, у магнітооптиці досліджують і знаходять технічне застосування лінійний та квадратичний магнітооптичні ефекти, магнітодихроїзм та інші явища, аналогічні електрооптичним. У напівпровідниках і діелектриках з підвищеною електропровідністю спостерігається також фотомагнітний ефект – поява фото-ЕДС у разі висвітлення кристала в магнітному полі.

Зміна оптичних властивостей відбуваються також у температурному полі в неоднорідно нагрітих шарах діелектриків. Відповідні *термооптичні* ефекти особливо сильно виявляються (і знаходять застосування) у рідких кристалах. На їх основі ґрунтується термографія та індикація високочастотних випромінювань: деякі рідкі кристали значно змінюють забарвлення вже за досить невеликої зміни температури, причому колірне

зображення на плівці рідинного кристала відповідає досліджуваному тепловому полю.

Оптичні ефекти, що залежать від інтенсивності світла. Під дією інтенсивного світла в деяких діелектриках змінюється коефіцієнт оптичного поглинання (*фотохромний ефект*), унаслідок чого в освітлюваній частині діелектрик змінює прозорість і забарвлення. Спектр оптичного поглинання фотохромного діелектрика змінюється під дією світлових квантів у процесі фотохімічних реакцій, перебудови валентних зв'язків між атомами і появи центрів поглинання (неорганічні речовини) або через зміну конфігурації молекул (органічні речовини). З різних фотохромних матеріалів найчастіше використовують силікатні стекла з домішками галогенідів срібла або спеціальні полімери.

Фотохромний ефект є оборотним і не потребує проявлення зображення. Час фотозаписування може бути як великим (до 10^5 с), так і малим (до 10^{-8} с). Час збереження зображення також досить розрізняється для різних фотохромних матеріалів. «Стирання» фотохромного запису можна досягти простим прогріванням діелектрика.

Прозорість фотохромних діелектриків автоматично змінюється залежно від інтенсивності і тривалості освітлення: наприклад, чим яскравіше світло, тим менш прозорим стає матеріал (ефект «автоматичної штори»). Крім таких очевидних технічних застосувань, як світлозахисні окуляри і вікна з керованою прозорістю, фотохромні матеріали використовуються в приладобудуванні й обчислювальній техніці (у деяких пристроях для оброблення й записування оптичної інформації).

Ефект *фоторефракції* полягає у тому, що в досить інтенсивному світлі, яке генерує лазер, змінюється оптичний коефіцієнт заломлення в місцях підвищеного рівня освітленості. У потужних імпульсах лазерного випромінювання під дією фоторефракції відбувається самофокусування лазерного пучка, що поширюється в діелектрику. У центрі променя напруженість світлового електричного поля вища і тому вищий коефіцієнт оптичного заломлення (який збільшується з напруженістю поля).

Для оптоелектроніки значний інтерес становить ефект *залишкової фоторефракції*, який характерний тільки для ацентричних кристалів у лазерних полях невисокої і середньої потужностей. Суть цього явища полягає в тому, що під впливом світла з енергією фотонів, яка перевищує порогову, на домішках або іонах змінної валентності (зокрема, ніобію в кристалі, наприклад, у ніобаті літію) відбувається перерозподіл

електричних зарядів, який локально змінює внутрішнє електричне поле. За допомогою електрооптичного ефекту виявляються відповідні локальні зміни коефіцієнта заломлення. Індуковане світлом «оптичне ушкодження» може залишатися у кристалі тривалий час; воно стирається прогріванням або суцільним освітленням кристала потоком фотонів з надпороговою енергією. Залишкову фоторефракцію використовують для зворотного записування оптичної інформації в об'ємі кристала, наприклад у вигляді голограм.

Фотовольтаїчний ефект полягає в тому, що в деяких кристалах під час освітлення (у домішковій або власній області спектра) світло генерує стаціонарний фотовольтаїчний струм, якщо електроди, нанесені на діелектрик, замкнуті. Якщо електроди розімкнуті, то на кристалі виникає фотовольтаїчна напруга. У сегнетоелектриках ця напруга може досягати $10^4 \dots 10^5$ В, тобто спостерігається аномальний фотовольтаїчний ефект. Механізм цього ефекту зумовлено фотоелектронними переходами (зазвичай з домішкових рівнів у зону), причому наявність внутрішнього поля в околі домішкових атомів спричиняє високу енергію фотоелектронів.

Люмінесценція виникає в деяких діелектриках і напівпровідниках у вигляді вторинного випромінювання світла, частота якого менша від частоти світла опромінення. Фотолюмінесценція зумовлена наявністю у діелектриках домішкових центрів, які поглинають фотони падаючого світла з частотою ν , що збуджує в діелектрику нестационарні електронні стани. Потім відбувається релаксація цих станів і емісія квантів вторинного світла за частоти $\nu' < \nu$. Наприклад, кристал або полімер, який поглинає високочастотне (невидиме) ультрафіолетове випромінювання, може випромінювати внаслідок цього світло у видимому діапазоні. Коли вторинне випромінювання відбувається безпосередньо під час опромінення діелектрика більш жорстким випромінюванням, описане явище називається флуоресценцією. Якщо ж вторинне випромінювання відбувається зі значною часовою затримкою, то ефект називається фосфоресценцією. Обидва ці ефекти використовують у техніці.

Люмінесценція може бути наслідком не тільки опромінення. Джерелом енергії вторинного випромінювання можуть бути електричне поле (*електролюмінесценція*), пружні хвилі в кристалі (*акустолюмінесценція*), опромінення інтенсивними частинками, хімічні реакції в речовині і т. ін. Механізм випромінювання світла люмінофорами являє собою квантові переходи в багаторівневих системах: джерело збудження надає електронам

деяких атомів люмінофора збудженого стану – метастабільного. Повернувшись на основний рівень, електрони випромінюють кванти світла й спричиняють люмінесценцію.

Принцип дії квантових генераторів електромагнітних хвиль (лазерів в оптичному діапазоні та генераторів НВЧ діапазону) близький до явища люмінесценції. Однак випромінювання квантового генератора – результат узгодженого вимушеного випромінювання електромагнітних хвиль у всьому об'ємі активної речовини й тому на відміну від люмінесценції має велику когерентність. У створюваних при цьому надзвичайно високих густинах світлового потоку напруженість електричного поля вища за 10^8 В/см. Такі поля порівнянні з величиною полів у молекулах і атомах, у результаті чого в прозорих речовинах (спеціальних діелектричних і напівпровідникових середовищах) спостерігається залежність коефіцієнта переломлення від напруженості електричного поля.

До *нелінійних оптичних* явищ належить велика сукупність оптичних взаємодій, що спостерігаються в тих випадках, коли оптичні поля одного або декількох лазерних пучків, які поширюються в матеріалі, досить великі, пропорційні добуткові двох або декількох взаємодіючих полів. Ці нелінійні поля поляризації випромінюють на кратних частотах або на параметрично змінних частотах, амплітуда яких зростає пропорційно збільшенню довжини когерентної взаємодії, тобто за умови оптичного узгодження фаз.

Отже, забезпечуються генерація гармонік основного випромінювання (у разі використання квадратичної та кубічної нелінійностей), сумарних та різницевих частот, сполучення фаз, перетворення хвильового фронту, оптична бістабільність й перемикування, параметричне плавне перетворення частоти і т. ін. Крім того, до нелінійної оптики належать спектральні ефекти типу когерентного комбінаційного антистоксового розсіювання або вимушеного розсіювання Мандельштама–Бріллюена. Усі ці ефекти окремо й у сукупності створюють можливість розробляти багато різноманітних нелінійно-оптичних пристроїв і систем. Винятково важливого застосування набувають оптичні ефекти в рідких кристалах.

Узагальнення

1. П'єзоелектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який з цієї причини отримав назву «прямий»

п'єзоефект. П'єзоефект є непарним (лінійним) ефектом, за якого механічно індукована поляризація прямо пропорційна деформації (і навпаки – викликана електричною деформація прямо пропорційна величині електричного поля). П'єзоефект спостерігається у нецентросиметричних кристалах і структурах.

2. П'єзоефект описується п'єзомодулями – тензорами третього рангу. Математичні співвідношення, що описують п'єзоефект або електрострикцію, залежать від поєднання тих чи інших межових (граничних) умов, за яких використовується або досліджується п'єзоелектрики. Основні «механічні» умови зводяться або до можливості деформацій (якщо кристал вільний), або до їх неможливості (коли кристал затиснутий). Межові електричні умови полягають у тому, що кристал може бути короткозамкненим або розімкнутим.

3. Механічні (пружність) та електричні (поляризація) властивості п'єзоелектриків сильно пов'язані, і тому їх треба розглядати спільно. Цей взаємозв'язок характеризує коефіцієнт електромеханічного зв'язку $K_{зв}$ – що є одним з найбільш важливих параметрів п'єзоелектричних матеріалів та пристроїв. Підведена до кристалу механічна енергія у разі прямого п'єзоефекту витрачається не тільки на пружну деформацію, але й на створення електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії. Навпаки, підведена до кристалу електрична енергія у разі оберненого п'єзоефекту витрачається не тільки на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика і накопичення пружної енергії.

4. Квадрат коефіцієнту електромеханічного зв'язку $K_{зв}^2$ показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрика енергії перетворюється в енергію іншого виду. Однак цей параметр не є коефіцієнтом корисної дії (ККД), по-перше, тому, що втрати електричної або механічної енергії не враховуються, а по-друге дійсний ККД п'єзоелектричного перетворення залежить не тільки від $K_{зв}$, але у значній мірі залежить також від форми, орієнтації і режиму застосування п'єзоелементу.

5. П'єзоефектом можна керувати зовнішнім електричним полем, наприклад, змінювати частоту п'єзорезонансу або параметри фільтрів на поверхневих акустичних хвилях. Ефективність електрокерування

п'єзоефектом найбільш значна у діелектриках з великою діелектричною проникністю.

6. Електрострикція має місце у всіх діелектриках і є парним ефектом, за якого деформація діелектрика, викликана електричним полем, знаходиться у квадратичній залежності від величини поля. Таким чином, знак електрострикційної деформації не змінюється зі зміною знака поля. Електрострикція відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект є виключно електромеханічним, але не «механоелектричним».

7. П'єзоефект може бути індукований електричним полем в будь-якому твердому діелектрику («лінеаризована електрострикція»), причому в параелектриках величина електроіндукованого п'єзоефекту може навіть перевершувати п'єзоелектричну ефективність кращих п'єзоелектричних матеріалів.

8. Піроелектрик, як і п'єзоелектрик, являє собою твердотільний перетворювач енергії. П'єзоелектрика пов'язана з електромеханічним перетворенням, а піроелектрика – з теплоелектричними. Таке перетворення енергії в твердому тілі можливо тільки в тому випадку, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) є поляризованим; тобто піроелектрик має спонтанну поляризацію. Теплоелектричне перетворення є піроелектричним ефектом, а зворотнє йому електротеплове перетворення енергії є електрокалорічним ефектом.

9. Піроелектрика характеризується первинним і вторинним ефектами. Первинний ефект зумовлений температурною зміною спонтанної поляризації полярних кристалів (проте подібний же ефект може бути штучно індукований в будь-яких твердих діелектриках, якщо до них докладено сильне електричне поле). Вторинний ефект являє собою пьезо-перетворену термічну деформацію кристала.

10. У п'єзоелектриках існує латентна (прихована) полярність. У них планарний електричний момент (секступоль) можна представити як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а просторовий електричний момент (октуполь) – у вигляді суми чотирьох диполів. У випадку «істинних» п'єзоелектриків їх внутрішня полярність скомпенсована, але її прояв стає можливим за визначених граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів. Деформація мультиполів призводить до

«виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанною» поляризації. У піроелектриках дипольний мотив структури домінує.

10. Електретами називають тверді діелектрики, в яких штучно отриманий і довго зберігається поляризований стан – *залишкова поляризація*. Головною особливістю електрету є здатність створювати у навколишньому просторі постійне електричне поле (подібно як постійний магніт створює магнітне поле). За способом приготування розрізняють термоелектрети, фотоелектрети, електроелектрети і механоелектрети.

12. Сегнетоелектрики характеризуються спонтанною поляризацією, напрямок якої може бути змінено прикладеним ззовні електричним полем. Власну поляризацією, крім сегнетоелектриків, мають також і електрети, і полярні кристали. Однак, на відміну від нерівноважної залишкової поляризації електретів, спонтанна поляризація полярних діелектриків характеризує їх стабільний (термодинамічно стійкий) стан. Від піроелектриків сегнетоелектрики відрізняє їх здатність до *переполіризації* – переорієнтації спонтанної поляризації під дією електричного поля. При цьому спостерігається діелектричний гістерезис. Ще одним визначенням сегнетоелектрики може бути наступне: сегнетоелектрики – це піроелектрики, що розбиваються на домени.

13. Сегнетоелектрики характеризуються сильно вираженими нелінійними властивостями. На звукових частотах і радіочастотах нелінійні сегнетоелектричні конденсатори (варіконди) дозволяють отримувати модуляцію сигналів і ефективну генерацію вищих гармонік. В діапазоні надвисоких частот (НВЧ) для модуляції фази сигналу і перебудови фільтрів використовуються тонкоплівкові сегнетоелектрики типу зсуву в параелектричеськой фазі. Оптична нелінійність діелектриків знаходить застосування у таких нових галузях електронної техніки, як електрооптика і нелінійна оптика.

14. За аналогією з феро- і антиферомагнетизмом існують *анти-сегнетоелектрики*, в яких спонтанна поляризація скомпенсована у досить складній елементарній комірці та *сегнетіелектрики*, у яких антиполяризація не повністю скомпенсована. Механічним аналогом феромагнетиків і сегнетоелектриків є *сегнетоеластики*, у яких нижче фазового переходу виникає спонтанна деформація. Співіснування

спонтанної деформації і спонтанної поляризації характерно для *невласних* сегнетоелектриків.

15. Численні оптичні явища в активних діелектриках зумовлені анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності у лазерних середовищах, особливостями кристалічного стану. Крім того, в активних діелектриках, як і в звичайних, спостерігаються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізотропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція) світла, а в разі зміни частоти світлової хвилі спостерігається дисперсія – зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла.

16. Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію, зовнішні поля можуть керувати оптичними властивостями діелектриків і напівпровідників. Якщо керуюче поле електричне, то відповідний ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що викликають деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури відбуваються відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища.

Контрольні питання

1. Перерахуйте і поясніть основні механічні властивості діелектриків.
2. Які тензорні параметри входять у закон Гука?
3. Перелікуйте основні напружені стани.
4. Які типи деформацій вам відомі? Яка розмірність деформації?
5. Як співвідносяться пружна жорсткість і пружна піддатливість?
6. Перелікуйте і поясніть основні об'ємні і поверхневі пружні хвилі.
7. В яких діелектриках спостерігається п'єзоелектричний ефект?
8. Поясніть геометрично різницю прямого і оберненого п'єзоелектричного ефекту.
9. Поясніть поздовжній, поперечний і зсувний п'єзоелектричні ефекти.
10. Нарисуйте «п'єзоелектричний квадрат» і поясніть ефекти у ньому.
11. Що таке коефіцієнт електромеханічного зв'язку?
12. Що таке і як математично і графічно описується електрострикція?
13. Які основні електричні властивості сегнетоелектриків?
14. Наведіть модельне представлення сегнетоелектрики.
15. Які ви знаєте основні сегнетоелектрики?
16. Чому виникає і як використовується доменна структура сегнетоелектриків?
17. Що відрізняє антисегнетоелектрики і сегнетоеластики
18. Спільне і різне у ряду «сегнетоелектрик-піроелектрик-електрет-п'єзоелектрик».
19. Проведіть класифікацію електричних-механічних-теплових ефектів у поляризованих діелектриках.
20. Що вказує на зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей?
21. Які основні електричні властивості сегнетоелектриків?

8. Напівпровідники

Зміст

- 8.1. Визначальні особливості і класифікація напівпровідників
- 8.2. Елементи зонної теорії напівпровідників
- 8.3. Власні і леговані напівпровідники
- 8.4. Кінетичні процеси у напівпровідниках
- 8.5. Оптичні явища у напівпровідниках
- 8.6. Напівпровідники у магнітних полях

Фізичні властивості напівпровідників вивчено найбільш ґрунтовно порівняно з металами і діелектриками. Основним стимулом для вивчення напівпровідників є широке виробництво напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Крім того, для фізики твердого тіла важливі й численні ефекти в напівпровідниках, які важко спостерігати в інших речовинах. Ці ефекти зумовлюють особливості електронної зонної структури різних напівпровідників, зокрема малу ширину забороненої зони (основи зонної теорії, на якій базується фізика напівпровідників, були розглянуті у розділі 3.6).

8.1. Визначальні особливості і класифікація напівпровідників

Напівпровідники – широкий клас речовин, що за питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками: провідність металів $\sigma > 10^5$ См/м, а провідність діелектриків $\sigma < 10^{-10}$ См/м (за кімнатної температури). Характерною ознакою напівпровідників, що відрізняє їх від металів, є підвищення провідності σ із зростанням температури. Зазвичай зростання $\sigma(T)$ має експонентний характер і спостерігається у широкому інтервалі температур:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_B T),$$

де E_g – енергія активації електронів. Як видно з формули, поблизу абсолютного нуля температури ($T \approx 0$) напівпровідники мають властивості діелектриків: $\sigma \approx 0$.

Температурна залежність σ виникає внаслідок розриву зв'язку електронів у кристалічній решітці, так що частина електронів, пропорційна $\exp(-E_g/2k_B T)$, стає вільними носіями заряду. Зв'язок електронів у кристалі напівпровіднику може бути розірваним не тільки тепловим рухом, але й різними зовнішніми впливами: світлом, потоком швидких частинок,

сильним електричним полем і т. ін. Крім значної температурної залежності σ напівпровідники відрізняються від провідників також різкою залежністю провідності від концентрації домішок та різних видів випромінювання. Саме тому для напівпровідників характерна висока чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, а також до концентрації домішок і дефектів у кристалах, оскільки енергія активації електронів, локалізованих поблизу домішок або дефектів, істотно менша, ніж енергія активації електронів в ідеальному кристалі. Можливість у широких межах керувати електропровідністю напівпровідників електричним і магнітним полями, зміною температури, введенням домішок тощо є основою їх численних і різноманітних застосувань.

Напівпровідникові матеріали (рис. 8.1) поділяють за їх *хімічним складом* на неорганічні й органічні, а за *структурою* – на кристалічні, аморфні й рідинні напівпровідники (останні тут не розглядаються). Найбільшого практичного застосування набули неорганічні кристалічні напівпровідники, що містять кілька основних груп.

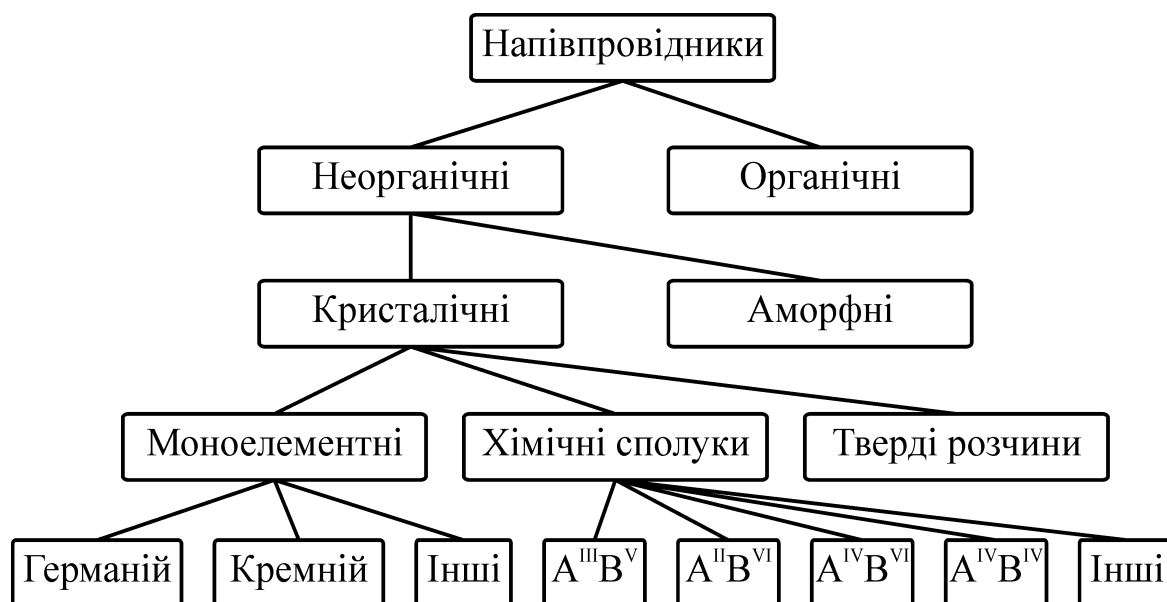


Рис. 8.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

Моноелементні напівпровідники. У Періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва до напівпровідників належать кілька простих речовин. Найважливішу частину моноелементних напівпровідників містить IV група елементів: вуглець С (графіт, графен і алмаз), кремній Si, германій Ge, сіре олово α -Sn. Графіт за електричними властивостями близький до провідників ($E_g < 0,1$ eВ), а чисті природні алмази є діелектриками. Однак

штучні алмази за рахунок уведених домішок набувають властивостей напівпровідників.

Найважливіші представники цієї групи – Ge і Si – мають кристалічну решітку типу алмазу. Вони утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів Ge–Si, які також мають напівпровідникові властивості. До моноелементних напівпровідників III групи умовно належать бор B; V групи – фосфор P, арсен As і сурма Sb; VI групи – сірка S, селен Se та телур Te, а до VII групи – йод J.

Напівпровідникові хімічні сполуки. Кристалічна структура багатьох напівпровідникових хімічних сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, так само як і решітка типу алмазу. Тому такі напівпровідникові сполуки називають алмазоподібними напівпровідниками. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес становлять бінарні сполуки ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$), які натеper є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки. У сучасних технологіях напівпровідників використовуються також потрійні і більш складні хімічні сполуки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників, що мають близькі властивості, утворюють між собою ізовалентні *тверді розчини*. У твердих розчинах через зміну складу сполуки можна плавно й у досить широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони і мобільністю (рухливістю) носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Бінарні сполуки. Це передусім близько 30 кристалів сполук три- та п'ятивалентних елементів $A^{III}B^V$, з яких найбільш значущими є арсенід галію GaAs і GaSb, InSb, AlAs, Ga та ін. Відомі також (і широко застосовуються в електроніці) кристали групи $A^{II}B^{VI}$ – ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, HgSe, HgTe та інші; їх також близько 30.

До напівпровідників належать й інші бінарні сполуки A^IB^{VII} (CuCl, AgBr, ...), A^IB^{VI} (Cu₂O, CuS, ...), A^IB^V (KSb, K₃Sb, ...), $A^{II}B^{IV}$ (Mg₂Sn, Ca₂Si, ...), $A^{III}B^{VI}$ (GaS, In₂Fe₃, ...), $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, ...), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC), A^VB^{VI} (Sb₂Te₃, Bi₂S₃, ...)...

Потрійні сполуки також можуть мати напівпровідникові властивості. Найважливіші з-поміж них куприти (CuAlS_2 , CuInS_2 , CuSbS_2 , CuFeSe_2), сполуки цинку (ZnSiAs_2 , ZnGeAs_2), свинцю (PbBiSe_2), кадмію (CdHgTe) та ін. Потрійні сполуки типу $A^{II}B^{IV}C^V$ кристалізуються зазвичай у кристалічну решітку халькопіриту. Вони можуть упорядковуватися як магнітними, так і електричними полями і утворювати між собою тверді розчини. Сполуки $A^{II}B^{IV}C^V$ багато в чому є електронними аналогами сполук типу $A^{III}B^V$. Типові представники: CdSnAs_2 , CdGeAs_2 , ZnSnAs_2 .

Сполуки типу $A^{III}B^V$ – це найважливіші представники бінарних напівпровідників. Вони є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Кристали $A^{III}B^V$ утворюються в результаті взаємодії елементів III підгрупи (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V підгрупи (азотом, фосфором, арсеном і сурмою). Слід зазначити, що вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду.

Напівпровідники групи $A^{III}B^V$ класифікують за металоїдним елементом. Відповідно розрізняють *нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди*. За винятком нітридів усі сполуки $A^{III}B^V$ кристалізуються в решітці цинкової обманки кубічного типу (сфалериту). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (вюрцит). Незалежно від типу решітки кожен атом елемента III групи міститься в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи і навпаки.

Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість призводить до розбіжності у фізичних властивостях кристалічних граней (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, що (теоретично) цілком складені з однотипних атомів III або V групи. Різне поведіння граней виявляється під час травлення, окиснення і вирощування кристалів. Напівпровідники зі структурою сфалериту мають *п'єзоелектричні властивості*.

Сполуки $A^{III}B^V$ характеризуються ковалентно-іонним характером хімічного зв'язку (частка іонної складової досягає 15...20%). Іноді хімічний зв'язок у цих сполуках трактується як особливий тип хімічного зв'язку, названого донорно-акцепторним зв'язком. Таку назву зумовлено тим, що з чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом вбудовується у решітку, три утворюються усупільненням валентних електронів атомів A^{III} і B^V , а четвертий зв'язок – неподіленою парою валентних електронів

атомів B^V . Утворення зв'язку такого типу відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома B^V в енергетичний стан, загальний для донора (атома B^V) і акцептора (атома A^{III}).

Багато напівпровідників типу $A^{III}B^V$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів – потрійних і більш складних ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, Ga_xIn_{1-x} , $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ і т. ін.), що також є важливими для сучасної електроніки.

Сполуки типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$. Напівпровідники $A^{II}B^{VI}$ характеризуються кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту (рідше – структурою типу NaCl). Зв'язок між *атомами* у решітках має ковалентно-іонний характер (частка іонної складової досягає 45...60 %). Для сполук типу $A^{II}B^{VI}$ характерні *поліморфізм* і політипи кубічної та гексагональної модифікацій. Напівпровідники зі структурою вюрциту мають не тільки *п'єзоелектричні*, але й *піроелектричні* властивості.

Найважливіші представники цієї групи напівпровідників – кристали CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO та ZnS. Багато сполук типу $A^{II}B^{VI}$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними представниками яких є $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $CdTe_xSe_{1-x}$. Фізичні властивості сполук типу $A^{II}B^{VI}$ значною мірою визначаються характером власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і виявляють високу електричну активність.

Сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ мають важливе практичне значення. Вони кристалізуються в структуру типу NaCl або в орторомбічну структуру і теж характеризуються ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники сполук цього типу – напівпровідники PbS, PbSe, PbTe і SnTe; з-поміж твердих розчинів найвідоміші $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$. Становлять технічний інтерес також сполуки типу $A_2^{III}B_3^{VI}$, багато з яких мають кристалічну структуру типу сфалериту з 1/3 незаповненими катіонними вузлами (типові представники: Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Te_3). Серед сполук елементів VI групи з перехідними металами і рідкісноземельними елементами є багато тугоплавких напівпровідників, що мають іонний характер зв'язку і *ферромагнітні* або *антиферромагнітні* властивості.

Карбід кремнію SiC – єдина хімічна сполука, утворена тільки елементами IV групи. Карбід кремнію має напівпровідникові властивості у

всіх структурних модифікаціях: як для β -SiC (структура сфалериту), так і для α -SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Це один з найбільш тугоплавких і широкозонних кристалів поміж використовуваних напівпровідникових матеріалів.

Аморфні напівпровідникові матеріали. Типовими представниками аморфних напівпровідникових матеріалів є склоподібні напівпровідники – халькогенідні й оксидні. До халькогенідних належать *сплави* Tl, P, As, Sb, Bi з S, Se і Te. Вони характеризуються широким діапазоном значень електричної провідності, низькими температурами розм'якшення, стійкістю до кислот і лугів. Типові представники – тверді розчини $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--As}_2\text{Te}_3$ і $\text{Tl}_2\text{Se--As}_2\text{Se}_3$.

Оксидні склоподібні напівпровідники, наприклад сполука типу $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--RO}_x$ (R-метал I–IV груп), характеризуються електричною провідністю $10^{-4}\dots 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Усі склоподібні напівпровідники мають діркову провідність, виявляють фотопровідність і термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Під час повільного охолодження вони зазвичай перетворюються у кристалічні напівпровідники.

Іншим важливим класом некристалічних напівпровідникових матеріалів є тверді розчини ряду аморфних напівпровідників з воднем – *гідровані* некристалічні напівпровідники: $\alpha\text{-Si:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і напівпровідників виявлено ряд особливостей. Водень, що міститься у цих напівпровідниках, має високу розчинність і «замикає» на собі значну кількість вільних зв'язків, характерних для аморфних напівпровідників. У результаті різко знижується густина енергетичних станів у забороненій зоні і з'являється можливість створення *p-n*-переходів.

Органічні напівпровідники (рис. 8.1) являють собою тверді речовини, що мають (або набувають під впливом зовнішніх впливів) електронну або діркову провідність. Органічні напівпровідники характеризуються системою міжмолекулярних валентних зв'язків. Носії заряду в органічних напівпровідниках утворюються в результаті збудження електронів, делокалізованих у межах полімерних ланцюгів. Енергія активації, потрібна для утворення носіїв заряду в органічних

напівпровідниках, знижується в міру збільшення сполучень у молекулі й у полімері може досягати рівня середньої теплової енергії.

Більшість органічних матеріалів є електроізоляторами зі значенням електричної провідності за кімнатної температури в діапазоні $10^{-9} \dots 10^{-14}$ См/см. Вони зазвичай являють собою молекулярні структури, що не мають системи ковалентних зв'язків, які охоплюють макроскопічні стани. Тому квантово-механічні взаємодії між найвищими зайнятими молекулярними орбіталями суміжних молекул є слабкими, і зони валентності, утворені цими взаємодіями, дуже вузькі. Зона провідності, що виникає під час взаємодії між орбіталями, теж дуже мала, тому енергетична щілина виявляється такою ж самою, як і зона вільних молекул.

Щоб досягти підвищеної провідності і, отже, властивості напівпровідника, необхідно зменшити заборонену зону між орбіталями. Цього можна домогтися в органічних сполуках додаванням гетероатомів з парою валентних електронів (наприклад, поліацетилену, поліаніліну або поліароматиків). Така зменшена зона полегшує для електронів переходи між зонами провідності та валентною зоною, що наближає речовину до властивостей напівпровідника.

Органічні напівпровідники мають вигляд монокристалів, полікристалічних або аморфних порошоків і плівок. Значення питомого опору ρ за кімнатної температури органічних напівпровідників становить від 10^{18} Ом·см (нафталін, антрацен) до 10^{-2} Ом·см (іон-радикальні солі). Найбільшу електропровідність мають іон-радикальні солі, здебільшого на основі аніон-радикалу тетраціанхінодіметану. Вони виявляють електропровідність, наближену до електропровідності металів. В органічних напівпровідниках з низькою електропровідністю спостерігається явище фотопровідності.

У неупорядкованих органічних напівпровідниках зонний транспорт не реалізується, а носії заряду (полярони) транспортуються за допомогою стрибків між локалізованими станами, і розсіюються на кожному стрибку (стрибкова провідність). Стрибки полегшуються взаємодією поляронів з фононами, тому мобільність зростає з підвищенням температури, залишаючись однак дуже низькою ($u < 1$ см²/В·с).

Межу між зонним стрибком і транспортом визначають за значенням мобільності – для стрибкового транспорту $u < 0,1$ см²/В·с; для зонного $u > 1$ см²/В·с. Високо-впорядковані органічні напівпровідники, такі як

антрацен і пентацен, мають рухливість носіїв заряду в цьому проміжному діапазоні і відзначаються незалежністю мобільності від температури, зокрема в полікристалічних тонких плівках пентацену. Це спостереження стало аргументом на користь того, що активований температурою механізм стрибкового транспорту зарядів не може бути реалізованим для високоякісних тонких плівок пентацену.

8.2. Елементи зонної теорії напівпровідників

Згідно з квантовою теорією твердого тіла (див. розділ 3), у напівпровідниках усі дозволені енергетичні рівні, на яких можуть знаходитися електрони, зайняті. Ці рівні в сукупності складають валентну зону. Для того щоб «звільнити» електрони і викликати електричний струм, необхідно ззовні надати їм енергію (напр., нагріти кристал). Завдяки цьому електрони будуть переведені на більш високі енергетичні рівні та почнуть наповнювати зону провідності (зону вільних електронів). У напівпровідниках, як і у діелектриках, між валентною зоною і зоною провідності існує проміжна – заборонена зона. Особливість цієї зони – повна відсутність дозволених рівнів. Ширина забороненої зони дорівнює величині енергії, яку необхідно надати електрону, щоб перевести його зі зв'язаного стану у валентній зоні в зону провідності та в напівпровідниках складає звичайно 0,5...2,5 еВ.

В елементарній теорії енергетичних зон електронів у напівпровідниках враховується та обставина, що маса атомів (точніше – атомних остовів) значно більша маси електронів, і тому характер руху цих частинок різний. Важкі атоми можна навіть вважати нерухомими, проте передбачається, що їх рух відбувається у деякому усередненому полі. У цьому випадку енергія атомів і енергія електронів в кристалі знаходяться з *незалежних* рівнянь Шредінгера, тобто гамільтоніан (функція, що визначається узагальненими координатами та імпульсами) вихідного рівняння Шредінгера розпадається на *суму гамільтоніанів* для важкої і легкої підсистем. Хвильова функція буде представляти собою добуток двох співмножників, один з яких залежить тільки від координат атомів, а інший – тільки від координат електронів. Такий підхід називається **адіабатичним наближенням**. Його основний результат – хвильова функція, що описує поведінку всіх валентних електронів в кристалі – може

бути знайдена з рівняння, в яке в якості параметрів входять просторові координати, що описують миттєві положення атомів.

Операторне рівняння Шредінгера для стаціонарного стану системи атомів та електронів $\hat{H}\Psi = E\Psi$ має стільки розв'язків (тобто хвильових функцій Ψ і значень енергії E) скільки ядер і електронів міститься у твердому тілі. Атомна густина твердих тіл становить $10^{22}\dots 10^{23} \text{ см}^{-3}$, приблизно стільки ж електронів. Тому точно розв'язати рівняння Шредінгера у таких умовах неможливо.

Загальний принцип розв'язання системи рівнянь для великої кількості взаємодіючих частинок полягає у потребі перетворити гамільтоніан системи до такого вигляду, щоб він був простою сумою гамільтоніанів окремих частинок. Тоді досить розв'язати тільки одне рівняння $\hat{H}_k \psi_k = E_k \psi_k$ (тобто мати весь спектр його розв'язків) і можна отримати певну інформацію про те, що відбуватиметься в цій системі з валентними електронами і атомами. Електрони внутрішніх оболонок зазвичай розглядають разом з ядрами, оскільки вони безпосередньої участі у формуванні валентних зв'язків у твердих тілах не беруть.

Адіабатичне наближення ґрунтується на тому, що $m_e \ll M$, тобто атоми – відносно важкі частинки (приблизно у 10^4 разів важчі за електрон). Тому й електрони *безінерційно* відслідковують миттєве положення ядер у процесі їх руху, а ядра реагують на середнє поле, створюване електронами. З огляду на цю нерівність, умовилися вважати ядра нерухомими, а їх положення – фіксованим ($\bar{R}_\alpha = \text{const}$). Це дозволяє розділити атомну й електронну підсистеми і незалежно розглядати процеси у цих підсистемах.

Однак у межах адіабатичного наближення втрачається інформація про теплові коливання атомів (фонони) і взаємодію електронів з тепловими коливаннями атомів (електрон-фононну взаємодію). Енергетичний спектр теплових коливань атомів (фононний спектр) визначають через розв'язання квазікласичних рівнянь, оскільки атоми – це важкі частинки і квантові ефекти для них виражені дуже слабо. Інформацію про електрон-фононну взаємодію поновлює теорія розсіювання електронів на фононах.

Далі необхідно багатоелектронну задачу звести до одноелектронної, оскільки і в адіабатичному наближенні хвильова функція електронів у кристалі залежала би від $\sim 10^{23}$ змінних. Вводиться у розгляд *середнє ефективне поле*, яким замінюється результат взаємодії даного електрона з усіма іншими. При цьому енергія електрона складається з кінетичної

енергії, потенціальної енергії у полі решітки (взаємодія з ядрами) та потенціальної енергії в середньому ефективному полі, створеному усіма іншими електронами.

Одноелектронне наближення полягає у тому, що у певній точці міжатомного простору r_i умовно фіксують i -й електрон. Інші електрони створюють у цій точці деякий опосередкований потенціал $U(r_i)$. Аналогічну процедуру виконують для іншої точки простору, причому тільки у межах найближчих сусідніх атомів, оскільки кристалічна структура має трансляційну симетрію і конфігурація потенціального поля періодично повторюється. Таким чином, послідовно визначається потенціальне поле у міжатомному просторі, створюване всіма електронами, окрім i -го. Електрони – це нерозрізнені мікрочастинки, тому i -м електроном може бути будь-який інший. Тепер достатньо розв'язати одне рівняння $\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i$, щоб визначити хвильові функції і енергетичний спектр усіх електронів у кристалі.

У результаті гамільтоніан системи електронів розпадається на суму гамільтоніанів, що залежать тільки від координат окремих електронів, а хвильова функція системи електронів являє собою лінійну комбінацію з добутків одноелектронних хвильових функцій. Рівняння Шредінгера представляється у вигляді сукупності рівнянь для відшукування хвильових функцій окремих електронів. Само середнє ефективне поле (самоузгоджене поле), яким представляється міжелектронна взаємодія, немає необхідності обчислювати, важливіше показати, що таким шляхом багатоелектронна задача може бути зведена до одноелектронної.

Отже, завдяки адіабатичному наближенню та введенню самоузгодженого поля на першому етапі розгляду задачі про поведінку валентних електронів у полі рухомих ядер кристалу зводиться до задачі про поведінку одного електрона в потенційному полі кристалічної решітки.

Розглянемо питання про вид хвильових функцій електронів у кристалі. Кожна хвильова функція описує квантовий стан електрона, і перебуваючи у цьому стаціонарному стани електрон має певну енергію, іншими словами, кожна хвильова функція завжди є функцією координат і завжди містить параметри, що визначають величину енергії E . З урахуванням *трансляційної* властивості хвильової функції електрона, можна показати, що у разі просторового зміщення у періодичній структурі

на вектор трансляції \mathbf{n} хвильова функція електрона помножується на фазовий множник $e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}$. Власною функцією оператора трансляції стає

$$\Psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}.$$

Цю модульовану плоску хвилю називають хвилею Блоха. Отже, виходячи з того, що рівняння Шредінгера для електрона в кристалі зводиться до системи лінійних однорідних алгебраїчних рівнянь високого порядку, у визначник яких входить величина енергії, можна зробити висновок, що енергетичний спектр електрона в кристалі має зонний характер, т. е. складається із зон дозволених і заборонених значень енергії, рис. 8.2.

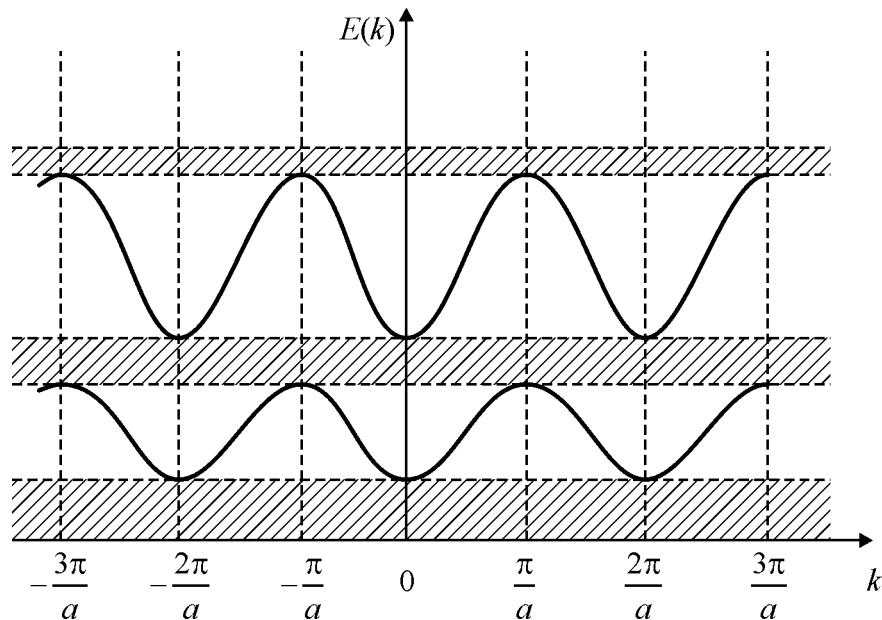


Рис. 8.2. Дозволені і заборонені (заштриховані) зони енергії

Існування набору різних функцій $E_1(k)$, $E_2(k)$, ... складає основу зонної теорії твердого тіла. При цьому зони можуть перекриватися частково або повністю (як для металів, див. рис. 3.26 та 3.27 у розділі 3.3), але можуть і не перекриватися, тобто можуть утворюватися області значень енергії, якими не володіє жоден електрон даного кристала ні за яких умов (як для діелектриків, див. рис. 3.26). Це зони заборонених значень енергії, або заборонені енергетичні зони.

Найбільш типовий випадок – це такий, коли функції $E_i(k)$ змінюються у певних межах, причому області їх зміни не перекриваються. Можна показати, що чим більше за номером значення енергії, тобто чим у більш високоенергетичній ділянці спектру розглядається функція $E(k)$, тим ширші зони дозволених і вужчі зони заборонених значень енергії (коли $E \rightarrow \infty$ спектр стає неперервним).

Одним із важливих наслідків трансляційної властивості хвильової функції є наявність фізично еквівалентних точок для електронних станів. Із квантової механіки відомо, що фізичний зміст має квадрат модуля хвильової функції $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ – це ймовірність перебування електрона у точці з координатами \mathbf{r} . У разі зміщення електрона на вектор трансляції \mathbf{n} квадрат модуля $|\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{n})|^2$ не змінюється. Це означає, що в точках \mathbf{r} і $\mathbf{r} + \mathbf{n}$ ймовірність знайти електрон однакова.

Трансляційної властивості хвильова функція електрона може набути лише за умови, що хвильовий вектор \mathbf{k} має дійсні значення. У випадку уявних значень \mathbf{k} , хвильова функція електрона буде характеризувати локалізований стан електрона біля точки \mathbf{r} , а квадрат її модуля – ймовірність знайти електрон лише у цій точці.

Наслідком трансляційної симетрії структури з далеким порядком розміщення атомів є наявність фізично еквівалентних точок у міжатомному просторі. Трансляційна властивість хвильової функції електрона в періодичній структурі реалізується лише за умови дійсних значень хвильового вектора. Розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера для електронів у кристалі мають вигляд модульованих плоских хвиль – хвиль Блоха.

У розділі 2 був розглянутий взаємозв'язок прямої та оберненої решіток. Пряма решітка – це *фізичний простір*, у якому положення кожного атома визначає вектор прямої решітки \mathbf{a} . Обернена решітка – це *імпульсний простір* з розмірністю оберненої довжини, геометричну конфігурацію якого визначає вектор оберненої решітки \mathbf{b} . Для простої кубічної прямої решітки обернена решітка буде такою кубічною; для кубічної гранецентрованої решітки обернена решітка буде об'ємноцентрованою; для прямої кубічної об'ємноцентрованої – обернена решітка буде гранецентрованою.

Для структури алмазу елементарна комірка оберненої решітки, являє собою зрізаний октаедр. Одночасна трансляція хвильової функції у прямому просторі на вектор \mathbf{a} і на вектор $2\pi/\mathbf{a}$ в оберненому не порушає трансляційної властивості хвильової функції:

$$\psi\left(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}, \bar{k} + \frac{2\pi}{\bar{a}}\right) = \psi(\bar{\mathbf{r}}) e^{i\left(\bar{k} + \frac{2\pi}{\bar{a}}\right)\bar{\mathbf{a}}} = \psi(\bar{\mathbf{r}}) e^{i\bar{k}\bar{\mathbf{a}}}.$$

Таким чином, хвильова функція має подвійну періодичність – період \mathbf{a} у прямій решітці і період $2\pi/\mathbf{a}$ в оберненій. Основний період хвильового

вектора k у оберненій решітці: $0 \leq k \leq 2\pi/a$. Для зручності цей період роблять симетричним: $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$. У межах основного періоду перебувають усі можливі значення хвильових векторів, тому його називають зведеною зоною хвильових векторів. Знаки « $-$ » та « $+$ » указують на те, що можуть існувати дві однакові електронні хвилі, які рухаються зустрічно.

Якщо виокремити у просторово необмеженій періодичній структурі *одновимірний* (лінійний) ланцюжок однакових атомів довжиною L , то відстань між атомами a збігається з періодом потенціального поля. Мінімальна можлива довжина електронної хвилі становитиме $2a$, максимальна – $2L$. Таким чином, довжина електронних хвиль має діапазон значень:

$$2a \leq \lambda \leq 2L.$$

Найважливішим у цій формулі є те, що довжина електронних хвиль у кристалі *дискретна*, тобто може змінюватися лише *кратно* $2a$. Дискретність хвиль означає, що й хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$, і імпульс $p = h/\lambda$ також *дискретні*. Дискретний спектр дає змогу визначити кількість дозволених значень k у межах зведеної зони. Для ланцюжка атомів $L = Na$ (де N – кількість атомів у ланцюжку) лінійний розмір зведеної зони в оберненій решітці становить $2\pi/a$.

Для *тривимірного* простору $k = \frac{2\pi m_i}{a_i N_i}$, де $i = 1, 2, 3$, звідки випливає,

що кількість значень k у зведеній зоні дорівнює кількості атомів в об'ємі $L^3 = L_1 L_2 L_3$, тобто $N = N_1 N_2 N_3$ – кількість атомів в об'ємі L^3 . Якщо $L^3 = 1$, то N – це концентрація атомів. Таким чином, у тривимірному імпульсному просторі зведена зона займає певний об'єм, але, на відміну від реального фізичного простору, має розмірність оберненої довжини і тому називається елементарною коміркою *оберненої решітки*. Елементарні комірки щільно заповнюють увесь простір і утворюють обернену решітку. Кількість значень хвильового вектора у межах зведеної зони визначається кількістю атомів і їх валентністю, тобто кожний валентний стан кожного атома вносить одне дозволене значення хвильового вектора. Однакове значення k можуть мати лише два електрони з протилежними спінами.

Особливістю квантовомеханічного опису фізичної системи є те, що кожному стаціонарному стану системи відповідає повний набір фізичних величин, що мають у даному стані певні значення, а власні функції

відповідних їм операторів збігаються з хвильовими функціями системи. Вище вже обговорювалися енергетичні властивості електрона в кристалі. Іншою важливою характеристикою електрона є величина, що аналогічна імпульсу. Оскільки електрон – квазічастинка, яка характеризує взаємодію електрона з його кристалічним оточенням, то стан електрона в кристалі не можна характеризувати «звичайним» імпульсом. Тому вводиться поняття про *квазіімпульс*, який має розмірність імпульсу, а хвильова функція електрона в кристалі вважається власною функцією цього квазіімпульса.

Квазіімпульс. В ідеальній кристалічній структурі без дії зовнішніх силових полів повна енергія електронів не залежить від часу. Повну енергію й інші фізичні величини, які зберігаються у процесі руху, називають інтегралами руху. Потенціальне поле ідеальної структури має трансляційну симетрію, але поле градієнтне. У свою чергу, градієнту потенціалу відповідає певна внутрішня періодична сила, яка діє на електрон і повинна змінювати його імпульс. Це означає, що в ідеальній періодичній структурі наявне силове поле, але енергія й імпульс не залежать від часу. Як наслідок – електронні хвилі в періодичній ідеальній структурі стаціонарні, незгасаючі. Імпульс p , пов'язаний із періодичним потенціалом, називають квазіімпульсом.

Якщо на кристал діє зовнішнє силове поле, то квазіімпульс електрона повинен змінюватись під впливом цього поля. Справа у тому, що зовнішнє силове поле виводить систему електронів зі стану термодинамічної рівноваги, змінюючи модулі векторів квазіімпульсів і впорядковуючи їх напрямки. Квазіімпульс повинен також змінюватись за будь-яких порушень періодичності потенціального поля кристала. Дефекти структури зумовлюють внутрішнє силове поле. Це означає, що в неідеальній періодичній структурі електронні хвилі розсіюються; найчастіше розсіяння викликають такі дефекти, як теплові коливання атомів (фонони), а також нейтральні й заряджені домішкові атоми.

Таким чином, одним з наслідків трансляційної симетрії потенціальної енергії і трансляційної властивості хвильової функції електрона є інтеграл руху – незмінний у часі квазіімпульс. Незмінність у часі квазіімпульсу в ідеальній періодичній структурі означає, що електронні хвилі стаціонарні, тобто розсіяння не відбувається. Дефекти у структурі, які порушують її періодичність, змінюють квазіімпульс і розсіюють електронні хвилі. Розсіяння електронів є фізичною причиною обмеженої електропровідності металів (див. розділ 4).

Енергетичний спектр електронів. До утворення кристалічної структури з N атомів усі валентні енергетичні стани N -кратно вироджені, тобто одному значенню енергії валентного електрона атомів E_a , що не взаємодіють між собою, відповідає $\psi_{a1}, \psi_{a2}, \dots, \psi_{aN}$ хвильових функцій. Взаємодію валентних електронів і утворення валентних зв'язків у кристалічній структурі можна розглядати як збурення у виродженій системі, яке повністю або частково знімає виродження. За цих умов атомні валентні рівні розщеплюються на N окремих рівнів, кожному з яких відповідає своя хвильова функція: $E_1 \rightarrow \psi_1, E_2 \rightarrow \psi_2, \dots, E_N \rightarrow \psi_N$. Сукупність енергетичних рівнів E_1, E_2, \dots, E_N утворює *енергетичну зону*. Розщеплюються як s , так і p валентні стани незалежно від того, чи зайняті вони електронами, чи ні. Таким чином утворюються s - і p -зони, а також можлива гібридизація станів у цих зонах (sp^3 -гібриди).

Створення енергетичних зон у системі взаємодіючих електронів можна пояснити потребою утримувати їх у межах твердого тіла, оскільки електрони є негативно зарядженими мікрочастинками і між ними відбувається електростатичне відштовхування. Стабільність системи валентних зв'язків забезпечується не лише притяганням електронів до позитивно заряджених ядер, але й магнітним притяганням електронів з протилежними спінами, яке почасти компенсує їх електростатичне відштовхування. Така компенсація можлива лише для *пари електронів* з однаковою енергією, інші електронні пари повинні мати іншу енергію (принцип Паулі), і це також потребує зонного енергетичного спектра.

Розв'язки рівняння Шредінгера мають вигляд хвиль Блоха (див. рис. 8.2) для дійсних значень хвильового вектора \mathbf{k} , а відповідні значення енергії електронів утворюють дозволені енергетичні зони: для електронів на валентних зв'язках – валентну зону, для першого збудженого стану валентних електронів – зону провідності.

Термін «дозволені енергетичні зони» означає, що тільки у цих діапазонах енергій можливі *нелокалізовані*, хвильові розв'язки рівняння Шредінгера у межах кристала. У напівпровідниках і діелектриках між валентною зоною і зоною провідності є енергетична щілина E_g (*energy gap*) або заборонена зона (*forbidden zone*) – енергетичний діапазон, у якому неможливі хвильові розв'язання, і він відповідає *уявним* значенням хвильового вектора. Зони для діелектриків, металів і напівпровідників

порівнювались раніше у розділі 3, а значення E_g за температур 0 К і 300 К для деяких напівпровідників наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1.

Ширина забороненої зони у деяких напівпровідниках

Параметр	InSb	Ge	Si	GaAs	PbS	PbTe
$E_g(0)$, eB	0,23	0,74	1,17	1,52	0,286	0,19
$E_g(300)$, eB	0,17	0,66	1,12	1,42	0,41	0,31

Із фізичного погляду наявність забороненої зони енергій, розміщеної між валентною зоною і зоною провідності (рис. 8.2 та 8.3), означає, що на граничних межах цих зон відбувається повне внутрішнє відбиття електронних хвиль, тобто електрони самі по собі *не можуть вийти за межі дозволених зон*. Заборонену зону можна розглядати як енергетичний бар'єр між зв'язаними на валентних рівнях станами електронів і вільними станами, яким відповідає зона провідності.

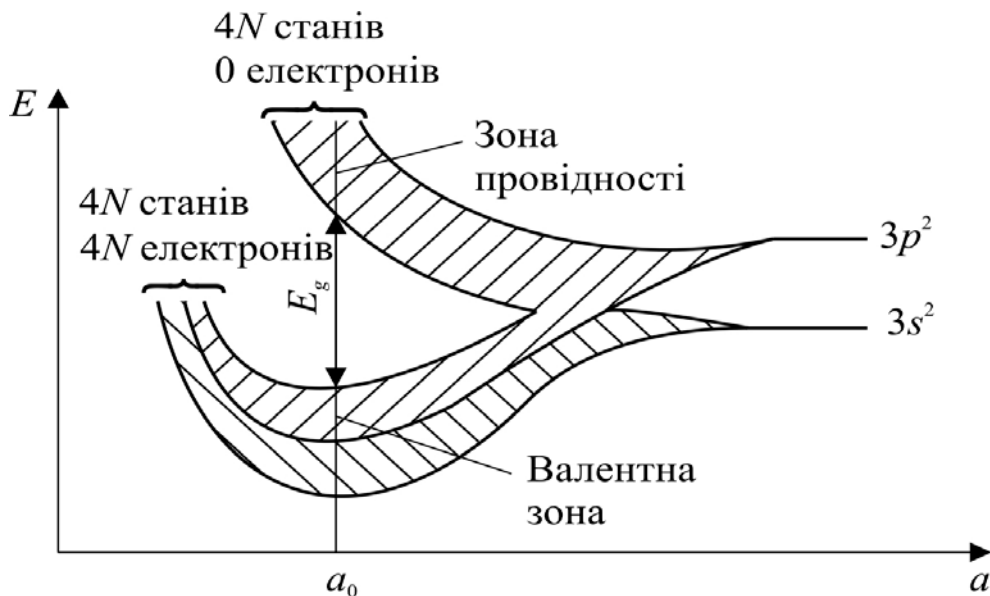


Рис. 8.3. Розщеплення валентних рівнів кремнію і утворення енергетичних зон (порівняйте із зонами металів – натрію, рис. 3.23 і міді, рис. 3.24)

У забороненій зоні немає хвильових станів електрона, але можливі *локалізовані стани*. Хвильові функції локальних станів мають вигляд, подібний до радіальних функцій електрона в атомі водню: $\psi(\vec{r}) \sim r^2 e^{-\gamma r}$. Квадрат модуля такої функції (імовірність знайти електрон у точці з координатами \vec{r}) має максимум у цій точці і спадає у міру віддалення від неї. Зазвичай *локальні* енергетичні стани в забороненій зоні утворюють дефекти структури (домішкові атоми, вакансії, дислокації і т. ін.).

Основні властивості енергії електронів (як функції хвильового вектора) у дозволених зонах це *однозначність* – електрон не може одночасно перебувати в різних станах; *парність* – енергія не повинна залежати від напрямку руху електронної хвилі і *періодичність* – усі можливі значення хвильового вектора містяться у зведеній зоні, яка має вигляд елементарної комірки оберненої решітки. У сусідніх комірках значення хвильових векторів повторюються з періодом $\pm\pi/a$. Вихід за межі елементарної комірки оберненої решітки не дає нових значень енергії, тобто у сусідній комірниці повторюються ті ж самі значення енергії. Треба відзначити також таку особливість енергії електронів як *квазінеперервність* – хвильовий вектор у кристалі обмежених розмірів має дискретні значення. Відповідно й енергетичний спектр повинен бути *дискретним*. Кількість значень хвильового вектора у зоні $N_a \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, де N_a – типове значення концентрації атомів у напівпровідниках і металах.

Розмір енергетичних зон напівпровідників зазвичай становить 0,5...2,5 еВ; відповідно різниця енергій сусідніх станів дорівнює $10^{-22} \dots 10^{-21}$ еВ. Слід порівняти цю дуже малу різницю енергій сусідніх рівнів із середньою енергією теплового руху: за температури 300 К вона становить $2,6 \cdot 10^{-2}$ еВ. Кількість енергетичних станів, які долають електрони у процесі теплового руху, величезна – близько 10^{20} . Тому й називають такий енергетичний спектр *квазінеперервним*.

Наповнення дозволених зон. У металах *s*- і *p*-орбіталями валентні зони перекриваються – забороненої зони немає. З урахуванням принципу Паулі місткість зон подвоюється, і тому у металів наповнення дозволених зон часткове, так що вільні електрони існують за будь-яких умов (див. розділ 4).

У напівпровідниках, як і у діелектриках в основному стані (за температури $T \approx 0$ К) вільних електронів немає, тобто валентна зона повністю заповнена, а зона провідності абсолютно порожня (рис. 8.3). Якщо $T > 0$ К, то з'являються вільні електрони – вони народжуються *термоіонізацією* валентних зв'язків і локальних станів. Однак процеси термоіонізації можуть створити у напівпровідниках не більше як 10^{20} см^{-3} носіїв заряду, що на 2 порядки менше від місткості дозволених енергетичних зон. *Незначне наповнення зон* призводить до зосередження вільних носіїв заряду в околі мінімуму енергії (дна) зони провідності, або максимуму енергії (стелі) валентної зони – тобто поблизу екстремальних значень енергії. Отже, немає потреби розглядати весь енергетичний

діапазон дозволених зон, а найбільший інтерес для практичного застосування напівпровідників становлять процеси поблизу екстремальних значень енергії.

На відміну від зони провідності, у яку вільні електрони *додаються* внаслідок термо- або фотоіонізації валентних зв'язків, валентна зона, навпаки, *втрачає* електрони внаслідок цих же процесів. На місці неповних валентних зв'язків залишаються *енергетичні дірки* – не зайняті електронами енергетичні стани. Наявність вільних енергетичних станів дозволяє валентним електронам мігрувати між неповними валентними зв'язками. Упорядковане *зовнішнім полем* просторове переміщення електронів зони провідності та електронів валентної зони у неповних зв'язках – енергетичних дірках – створює електричний струм. Кількість дірок у спектрі валентної зони *невелика* порівняно із загальною кількістю валентних електронів, і тому зручно відслідковувати саме рух дірок, а не всієї маси валентних електронів. Але у поведінці дірок під дією зовнішнього поля спостерігається особливість: негативно заряджені електрони рухаються *проти напрямку поля* і залишають після себе дірки, які рухаються *у напрямку поля*, тобто як позитивно заряджені частинки.

Така особливість поведінки енергетичних дірок у частково заповненій валентній зоні стала основою для введення поняття позитивно заряджених квазічастинок – дірок, які мають заряд $+e$.

Ефективна маса. У зв'язку із специфічним заповненням зон (тільки поблизу екстремальних енергій) залежність енергії від хвильового вектора $E(k)$ у зоні провідності досліджується в околі абсолютного *мінімуму* енергії, рис. 8.4, *a*. За такої умови залежність енергії від хвильового вектору має вигляд *параболи*:

$$E(k^2) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} k_x^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} k_y^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} k_z^2 \right).$$

Для вільного електрона у *вакуумі* і в одновимірному просторі $E(p) = p^2/2m_e$, імпульс $p = \hbar k$ і тому $E(k^2) = \hbar^2 k^2/2m_e$, а у тривимірному просторі:

$$E(k^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{m_e} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{m_e} k_y^2 + \frac{\hbar^2}{m_e} k_z^2 \right).$$

Якщо зіставити ці вирази для енергії електрона (у кристалі та у вільному просторі) за розмірністю, то можна отримати такий вираз

$$m_{ii}^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right)^{-1},$$

де $i = x, y, z$. Компоненти m_{ii}^* мають розмірність маси і називаються *ефективною масою*.

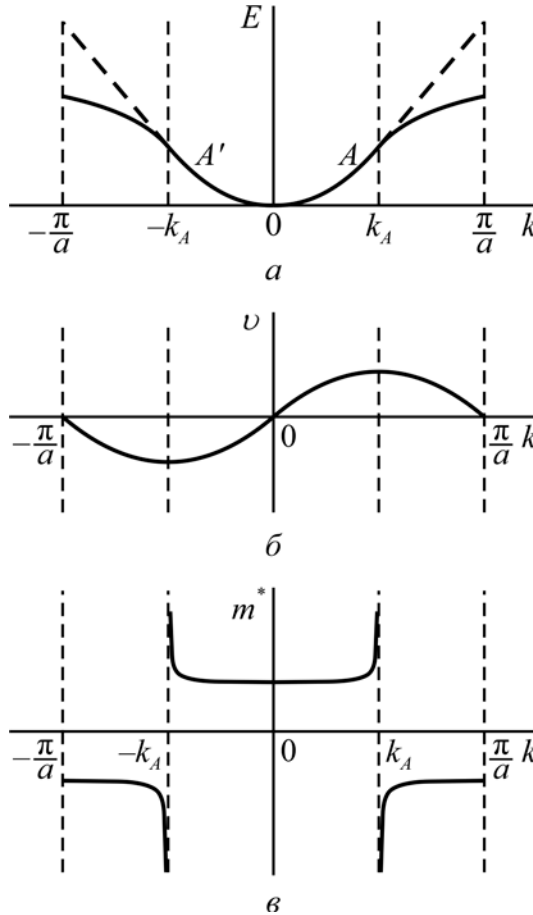


Рис. 8.4. Залежність від хвильового числа: *a* – енергії, *б* – швидкості, *в* – ефективної маси електрона (пунктир відповідає залежності енергії від хвильового числа для вільного електрона)

Для вільного електрона у *вакуумі*, енергія якого визначається як $E = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, ефективна маса має значення маси спокою електрона m_e . Ефективна маса носіїв заряду у *напівпровіднику* є специфічним параметром зарядженої квазічастинки кристалу m_e^* , вона відрізняється від маси спокою і не є масою в її звичайному розумінні (вона не визначає ні гравітаційних, ні інерційних властивостей електрона). За величиною m_e^* може бути як більше, так і менше маси вільного електрона m_e , а за знаком m_e^* може бути як позитивною, так і негативною величиною.

Електрон у першій зоні Бріллюена у відсутності зовнішнього поля розташовується *на дні зони*. Якщо до кристалу прикласти зовнішнє поле E , під дією якого електрон буде прискорюватися, то його кінетична енергія зростатиме, що призведе до його переходу на більш високі енергетичні

рівні зони. За невеликих значень хвильового числа k , поки крива $E(k)$ залишається параболою $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e^*$ (рис. 8.4, *a*), швидкість руху електрона $v = \hbar k / 2m_e^*$ лінійно зростає з ростом k , (рис. 8.4, *б*), а ефективна маса $m_e^* = \hbar^2 (\partial^2 E / \partial k^2)^{-1}$ залишається практично постійною (рис. 8.4, *в*).

У міру віддалення від нуля крива $E(k)$ відходить від параболи, наростання швидкості зі збільшенням k сповільнюється (рис. 8.4, *б*), а отже, ефективна маса m_e^* збільшується (рис. 8.4, *в*). У точці A (точка перегину, рис. 8.4, *a*) перша похідна енергії по хвильовому числу dE/dk максимальна, а друга похідна d^2E/dk^2 звертається в нуль. Тому за значенням хвильового числа k_A , відповідного точці перегину залежності $E(k)$, швидкість руху електрона максимальна, а ефективна маса m_e^* звертається в нескінченність. За значеннями $k > k_A$ ефективна маса електрона змінює знак і стає негативною. Швидкість руху електрона у разі $k > k_A$ зменшується, хоча напрям зовнішньої сили зберігається. У точці $k = \pi/a$ (межа зони Бріллюена) електрон відчуває бреггівське відбиття (k переходить до значення $-\pi/a$). Далі електрон прискорюється в напрямку, протилежному дії зовнішньої сили, і його швидкість змінюється від нуля до максимального значення, а ефективна маса m_e^* зростає до $-\infty$. У точці A' знак ефективної маси змінюється на позитивний, і електрон прискорюється в напрямку дії зовнішньої сили.

Інакше кажучи, у середній частині зони ($k = \pm\pi/2a$) змінюється знак кривизни залежності $E(k)$ і вона проходить через нульове значення, а відповідне значення $m_e^* \rightarrow \infty$ втрачає фізичний зміст. Тому наближення ефективної маси справедливе лише для таких носіїв заряду, які перебувають *поблизу дна зони провідності* або *поблизу стелі валентної зони*.

Анізотропія кристалів зумовлює анізотропію динамічних властивостей електронів під час їх руху. Внаслідок цього ефективна маса є величиною *тензорною*. Найчастіше анізотропія проявляється у двох напрямках, а поверхні постійної енергії мають вигляд еліпсоїдів обертання. В цьому випадку ефективна маса поділяється на ефективну масу в поздовжньому напрямку m_l^* і ефективну масу в поперечному напрямку m_t^* .

У разі відсутності анізотропії поверхня постійної енергії мала б вигляд сфери, і ефективна маса була б величиною скалярною. У табл. 8.2 наведені експериментальні значення ефективної маси електронів для кремнію і германію.

Компоненти тензора ефективної маси для кремнію і германію

Напівпровідник	Електронний			Дірковий		
	m_t^*	m_l^*	m_{dn}^*	m_t^*	m_l^*	m_{dp}^*
Кремній	$0,19m_e$	$0,98m_e$	$1,08m_e$	$0,52m_e$	$0,16m_e$	$0,58m_e$
Германій	$0,082m_e$	$1,59m_e$	$0,56m_e$	$0,34m_e$	$0,04m_e$	$0,35m_e$

Позначення m_{dn}^* – це ефективна маса для еліпсоїдів обертання навколо осі Z . Фізичний зміст уведення m_{dn}^* – еліпсоїдальні ізоенергетичні поверхні всіх абсолютних мінімумів енергії – замінюються на одну еквівалентну за кількістю енергетичних станів сферу, радіус якої пропорційний m_{dn}^* . У межах окремо взятого мінімуму енергії ефективна маса анізотропна, але завдяки симетричному просторовому розміщенню мінімумів енергії середнє за всіма еліпсоїдами значення маси m_{dn}^* є ізотропним.

Для валентних зон кремнію і германію ситуація з ефективною масою провідності дірок m_{dp}^* дещо інша – через наявність підзон важких і легких дірок. Ізоенергетичні поверхні – це деформовані сфери, але їх можна апроксимувати звичайними сферами і відповідними значеннями ефективних мас важких та легких дірок.

Висновки:

1. Ефективна маса вводиться, коли є *параболічний закон дисперсії*, інакше маса починає залежати від енергії (у зв'язку з цим можлива і негативна ефективна маса). Ефективна маса обернено пропорційна другій похідній від виразу $E(k^2)$, а друга похідна характеризує *кривизну* функції у точці екстремуму. Обернена кривизні величина – це радіус кривизни. У результаті ефективна маса прямо пропорційна радіусу кривизни залежності $E(k^2)$.

2. Кривизна функції у точці екстремуму має знаки: « \rightarrow » у максимумі, « \leftarrow » у мінімумі. Для дірок стеля валентної зони є мінімумом енергії, і тому напрямок енергетичної осі у валентній зоні обирають протилежним її напрямку в зоні провідності. У такій системі відліку енергії ефективна маса дірок стає додатною. Тому дірка – це квазічастинка із зарядом $+e$ і додатною ефективною масою. Внаслідок того, що валентна зона у кремнію

створюється як суміш $3s^2$ - і $3p^2$ -орбіталей дірки у кремнію мають різну ефективну масу – легкі дірки, де кривизна залежності $E(k^2)$ мала, і важкі дірки, де кривизна велика, рис. 8.5, *a*.

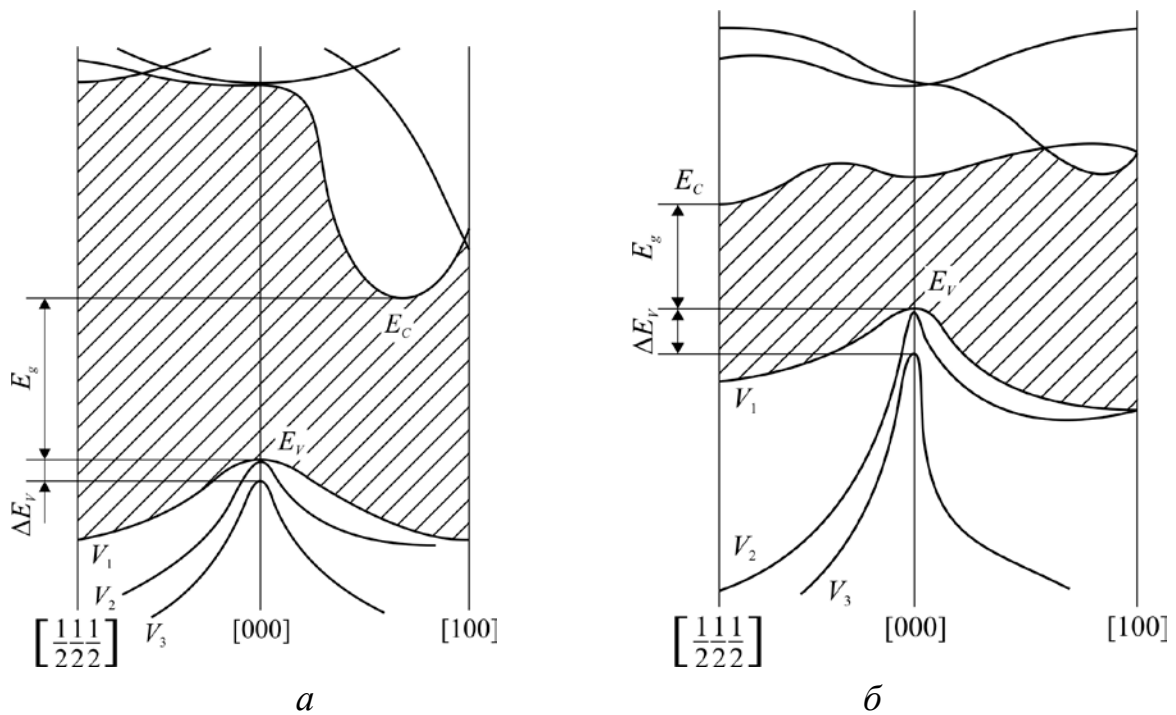


Рис. 8.5. Енергетичний профіль: *a* – кремнію; *б* – германію

3. Щоб ефективна маса виконувала таку саму роль, як і дійсна маса електрона, вона не повинна залежати від енергії і хвильового вектора, які змінюються під дією зовнішніх сил. Параболічна залежність $E \sim k^2$ якраз і дозволяє виконати цю умову, оскільки друга похідна для такої залежності – константа.

4. Тензорна природа ефективної маси ілюструє той факт, що в кристалічній решітці електрон рухається не як частинка з масою спокою, а як квазічастинка, у якій маса залежить від напрямку руху щодо кристалографічних осей кристала.

У наближенні ефективної маси не обов'язково знати точну конфігурацію періодичного потенціалу кристалічної структури, достатньо у рівняннях руху електронів і дірок замінити дійсну масу на ефективну. Якщо зафіксувати певне значення енергії $E(k^2) = \text{const}$, то буде отримано рівняння замкненої поверхні другого порядку – еліпсоїду загального вигляду:

$$\frac{k_x^2}{a_x^2} + \frac{k_y^2}{a_y^2} + \frac{k_z^2}{a_z^2} = 1,$$

де $a_i = \sqrt{\frac{2m_{ii}^*}{\hbar^2} E}$ – півосі еліпсоїда, $i = x, y, z$.

Для кристалів з високим рівнем симетрії – кубічних структур, які найбільш характерні для напівпровідників – абсолютний екстремум міститься у центрі зведеної зони, і тоді він єдиний, ізоенергетичні поверхні сферичні, ефективна маса є скаляром. Але абсолютний екстремум може міститься у проміжній точці на одній з головних осей симетрії куба ($\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$), і тоді ізоенергетичні поверхні – це еліпсоїди обертання, вісь обертання є головною віссю куба. Ефективна маса має дві компоненти: m_t^* і m_ℓ^* (табл. 8.2.)

Грунтуючись на цих загальних положеннях, розглянемо зонну структуру найбільш уживаних напівпровідників.

Зони провідності кремнію і германію. Енергетичний профіль зонної структури кремнію показано на рис. 8.4, а. Як у кремнії, так і в германії мінімуми та максимуми енергії відповідають різним значенням хвильових векторів, тобто $k_{\min} \neq k_{\max}$. Такі напівпровідники називають **непрямозонними**.

Розгортку енергетичного профілю забороненої зони показано на рис. 8.5 заштрихованою смугою для певних напрямків у просторі оберненої решітки. Абсолютний мінімум енергії у кремнії розміщений на осі $\langle 100 \rangle$, координати мінімуму: $k_{\min} \approx 2/3(\pi/a)$, кількість екстремумів – шість, кількість повних еліпсоїдів – шість, ефективні маси становлять: $m_t^* = 0,19m_e$, $m_\ell^* = 0,98m_e$, анізотропія еліпсоїдів $m_\ell^* / m_t^* = 5,16$.

Енергетичний профіль зонної структури германію показано на рис. 8.5, б. Розгортку енергетичного профілю забороненої зони (заштрихована смуга) показано для певних напрямків у просторі оберненої решітки.

Розмір зведеної зони за напрямком $\langle 111 \rangle$ становить $\pi/2a$, точка абсолютного мінімуму енергії – це центр шестигранника з координатами $\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$. Кількість екстремумів – вісім, кількість повних еліпсоїдів – чотири, ефективні маси: $m_\ell^* = 0,082m_e$, $m_t^* = 1,58m_e$, $m_\ell^* / m_t^* = 19,3$.

Зонна структура напівпровідників $A^{III}B^V$. У більшості сполук $A^{III}B^V$ $k_{\min} = k_{\max}$, тобто вони **прямоzonні** (виняток становлять GaP, AlP). Тому зона провідності з $k_{\min} = 0$ має **сферичні** ізоенергетичні поверхні.

Як приклад, на рис. 8.6 показано зонну структуру GaAs. Скалярна ефективна маса електронів має досить широкі межі: $0,01m_e < m_n^* < 2m_e$. У зоні провідності два мінімуми енергії: абсолютний мінімум (у центрі зведеної зони з ефективною масою $m_n^* = 0,067m_e$) і неабсолютний мінімум (а межі зведеної зони у напрямку $\langle 111 \rangle$) вищий на 0,36 eV відносно абсолютного мінімуму. Для неабсолютного мінімуму ізоенергетичної поверхні – це еліпсоїди обертання, кількість повних еліпсоїдів – чотири, їх характерні маси $m_t^* = 0,075m_e$, $m_l^* = 1,9m_e$; $m_l^* / m_t^* = 25,3$.

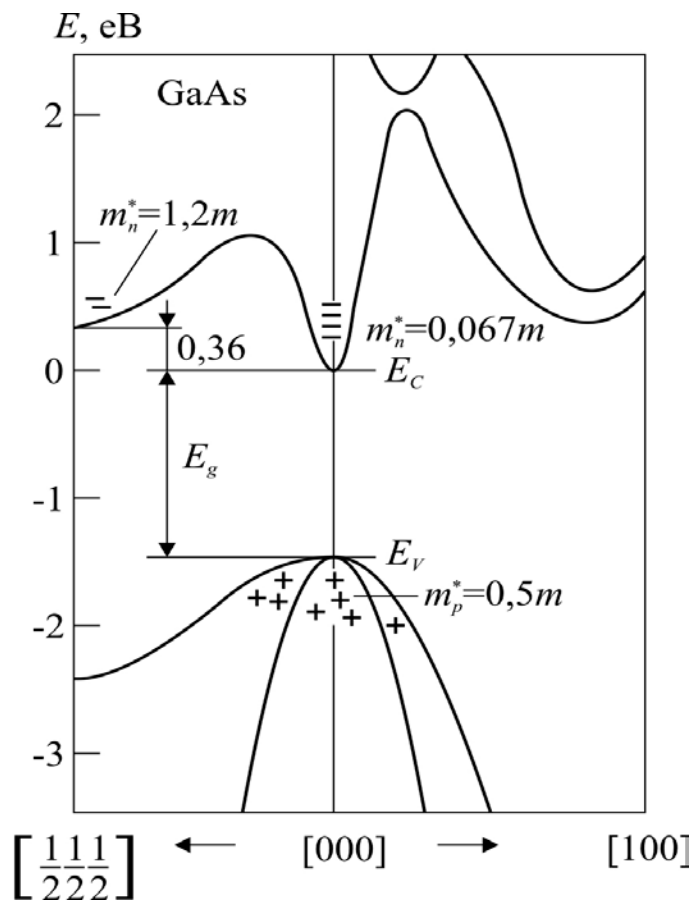


Рис. 8.6. Енергетичний профіль арсеніду галію

Увага до неабсолютного мінімуму зумовлена тим, що в сильних електричних полях відбувається його заселення електронами з одночасним суттєвим збільшенням їх ефективної маси. За певних умов це можна використати для генерації надвисокочастотних коливань (ефект Ганна).

Для всіх сполук $A^{III}B^V$ характерним є помітне відхилення від параболічного закону $E(k^2)$, що означає залежність m_n^* від квазіімпульсу електрона, який змінюється під дією зовнішнього електричного поля. Структура валентних зон сполук $A^{III}B^V$ у цілому така сама, як у Si і Ge – максимум енергії розміщення у центрі зведеної зони; наявні дві підзони – важких і легких дірок, ізоенергетичні поверхні сферичні, *ефективні маси скалярні*.

Введення поняття ефективної маси дозволило значно спростити опис руху електронів в кристалі. Ефективна маса – це та маса, яку треба приписати електрону, щоб його рух у кристалі під дією зовнішньої сили мало форму рівняння другого закону Ньютона. Хоча ефективна маса і має розмірність звичайної маси, але в загальному випадку вона задається не одним числом, а дев'ятьма величинами, які є компонентами тензора другого рангу. Тим не менш, концепція ефективної маси виявилася дуже плідною у фізиці твердого тіла і, зокрема, у фізиці напівпровідників.

8.3. Власні і леговані напівпровідники

Власні напівпровідники.

У цих напівпровідниках практично немає електрично-активних домішок і концентрація вільних носіїв заряду визначається тільки *температурою* і властивою даному напівпровідникові значенням *енергії зв'язку* валентних електронів, тобто *шириною забороненої зони* E_g .

Ковалентний зв'язок – це чітко спрямований парно-електронний зв'язок, коли *пара* електронів належить *двом сусіднім атомам*. Число ковалентних зв'язків, яке може створити атом, обмежене валентністю і дорівнює числу електронів, відсутніх у зовнішній оболонці даного атома для створення заповненої стійкою конфігурації найближчого інертного газу. Наприклад, моноатомні напівпровідники четвертої групи Періодичної системи елементів (Ge і Si) утворюють кристалічну решітку типу алмазу з тетраедричними ковалентними зв'язками, тобто кожен атом вступає у чотири парно-електронні ковалентні зв'язки. На рис. 8.7 показана модель решітки напівпровідника четвертої групи: якщо всі зв'язки заповнені, то й вільних електронів у кристалі немає; відповідно електропровідність такого кристала буде дорівнювати нулю.

В ідеалі, коли тепловий рух відсутній (абсолютна температура $T = 0$) вільних електронів у решітці немає, так як усі валентні електрони беруть

участь у зв'язках. В реальному випадку, коли $T > 0$, флуктуації теплового руху атомів призводять до розриву ковалентних зв'язків у деяких місцях кристала і відбувається звільнення електронів, які тепер вже можуть брати участь у електропровідності. Отже, щоб валентний електрон став електроном провідності із зарядом $-e$, йому треба додати деяку енергію активації E_g , рівну енергії розриву ковалентного зв'язку. У свою чергу, незаповнений зв'язок може розглядатися як носій позитивного заряду $+e$ і також може вільно переміщатися по кристалу завдяки переходам на цей зв'язок валентних електронів із сусідніх (заповнених) зв'язків.

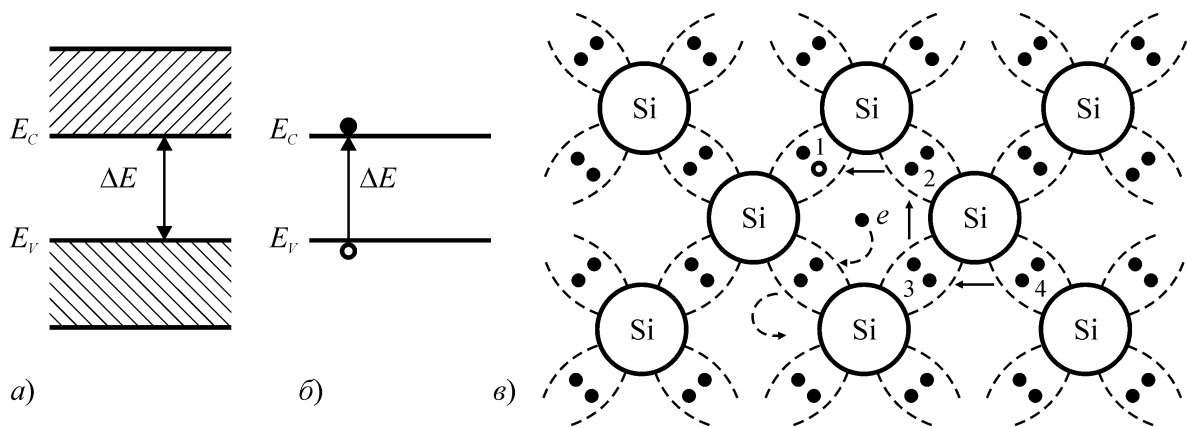


Рис. 8.7. Зонна діаграма (а, б) і плоска модель (в) кристалічної решітки власного напівпровідника (кремнію)

Енергія хаотичного теплового руху, що розриває електронні зв'язки між атомами, дорівнює $k_B T$, де $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана. Як уже відзначалося, за кімнатної температури $T = 300$ К енергія теплового руху $k_B T \approx 0,026$ еВ. Однак це значення $k_B T$ характеризує лише середню теплову коливальну енергію атомів. Через випадковий, хаотичний тепловий рух у кристалі у кожен даний момент часу знайдуться атоми, чия енергія набагато більше, ніж середня величина, у тому числі і такі, чия енергія більше, ніж значення E_g . Таких атомів відносно небагато, але вони існують, і частина електронних зв'язків між атомами виявиться розірваною – це *термоіонізація* валентних зв'язків. Імовірність такої події в статистичній фізиці визначається експонентною залежністю $\exp(-E_g/2k_B T)$, де E_g – енергія термоіонізації (розриву) валентних зв'язків.

Легко переконатися, що ця імовірність за температури 300 К складає значення $3 \cdot 10^{-2}$ для кристала InSb ($E_g = 0,18$ еВ), дорівнює $6,5 \cdot 10^{-10}$ для кристала Si ($E_g = 1,1$ еВ) та $1,4 \cdot 10^{-12}$ для кристала GaAs ($E_g = 1,4$ еВ). Тобто збільшення E_g приблизно у 8 разів при переході від антимоніду індію до арсеніду галію спричиняє зменшення імовірності термоіонізації

(розриву) валентних зв'язків у $2 \cdot 10^{10}$ разів. Помітимо, що значна зміна імовірності термоіонізації валентних зв'язків буде спостерігатися у напівпровіднику і у разі зміни його температури. Наприклад, охолодження Si усього лише до температури «сухого льоду» (твердий CO_2), рівної 216 К (-57°C), призводить до зменшення імовірності термоіонізації у 4 000 разів.

Розрив валентних зв'язків може спостерігатися у напівпровіднику не тільки за рахунок термоіонізації, але й за рахунок поглинання світла, якщо енергія фотонів $h\nu \geq E_g$ (це – *фотоіонізація* валентних зв'язків).

На рис. 8.7, а, б параметр E_c – це нижній енергетичний рівень зони провідності, *мінімум енергії* або *дно зони провідності*; E_v – верхній енергетичний рівень валентної зони – *максимум енергії* або *стеля валентної зони*; $E_g = E_c - E_v$ – *ширина забороненої зони*. На зонних діаграмах стрілками показані електронні переходи між зонами при розриві валентних зв'язків.

Порушення валентних зв'язків має два основних наслідки: перший – *звільнені електрони* потрапляють у зону провідності і отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення під дією зовнішнього поля, іншими словами, *створювати електричний струм*; другий – у валентній зоні звільнюється певна частина енергетичних станів і валентні електрони також отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення і створювати електричний струм.

Другий наслідок – звільнення енергетичних станів у валентній зоні – необхідно розглянути більш детально. Із ковалентної зв'язуючої орбіти *один електрон видалений, але один залишився*. Це неповний зв'язок, який має дозволений, але не зайнятий електроном стан – *дірку* у енергетичному спектрі. За відсутності зовнішнього електричного поля як дірка, так і електрон, хаотично рухаються у межах кристала. Відбувається це внаслідок того, що електрон сусіднього ковалентного зв'язку за рахунок енергії теплових коливань решітки може заповнити незавершений ковалентний зв'язок, у результаті чого дірка з положення 1 перейде в положення 2 (рис. 8.7, в) У силу тих же причин вона може перейти і далі. Таким чином, *рух дірки* здійснюється фактично за рахунок *переміщення електронів по ковалентним зв'язкам*.

Відсутність негативного заряду електрона на ковалентній орбіті *порушує нейтральність міжатомного простору* навколо такої орбіти – він стає *позитивно зарядженим*. Немає принципової різниці у тому, рух якої частинки відстежувати – *електрона*, як матеріального носія негативного

заряду у частково заповненій валентній зоні, чи *дірки*, як позитивно зарядженого носія заряду. На користь такого підходу можна навести ще й такий аргумент: електричне поле створює потік електронів направлений проти поля, але ж електрони залишають після себе дірки, які рухаються по полю, тобто так, як повинні рухатися позитивні заряди. У будь-якому випадку, дірка – це пусте місце і, які б властивості їй не надавалось, вона не може бути матеріальним носієм позитивного заряду. Однак матеріальний носій позитивного заряду у природі існує – це позитрон і, щоб не було плутанини, *дірку називають квазічастинкою із позитивним зарядом*, яка може існувати лише у частково заповненій валентній зоні.

Отже, у результаті розриву ковалентних зв'язків утворюються *пари вільних носіїв заряду* – електрони у зоні провідності і дірки у валентній зоні, які й зумовлюють електропровідність власного напівпровідника. Концентрацію *власних носіїв заряду* прийнято позначати таким чином: $n_i = n = p$ (індекс *i* походить від англійського *intrinsic* – власний). Концентрація власних носіїв заряду для деяких напівпровідників за температури 300 К наведена у табл. 8.1. Ця концентрація пропорційна імовірності термоіонізації валентних зв'язків: $n_i \sim \exp(-E_g/2k_B T)$. Аналіз температурної залежності цієї експонентної функції показує, що вона монотонно змінюється при зміні температури, відповідно змінюється і n_i – по експонентному закону в усьому діапазоні температур.

Питома провідність власних напівпровідників є сумою електронної і діркової компоненти провідності: $\sigma_i = en_i(u_n + u_p)$, де u_n і u_p мобільності електронів і дірок відповідно. Зазвичай $u_n > u_p$ за рахунок того, що дірки „важчі” ніж електрони. Питомий опір $\rho_i = 1/\sigma_i$ для деяких напівпровідників за температури 300 К наведений у табл. 8.3. З таблиці видно, як радикально впливає E_g на власну концентрацію і власний питомий опір.

Таблиця 8.3

Властивості основних власних напівпровідників за температури 300 К

Напівпровідник	Ge	Si	GaAs
E_g , eV	0,66	1,12	1,42
n_i , см^{-3}	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,45 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^6$
$\rho_i = 1/\sigma_i$, Ом·см	47	$2,3 \cdot 10^5$	10^8

Рух негативно заряджених зв'язаних електронів по вакантним незаповненим зв'язкам проти напрямку поля є еквівалентним руху позитивно заряджених незаповнених зв'язків у протилежному напрямку. Таким чином, у разі розриву ковалентних зв'язків в напівпровіднику

виникають два механізми електропровідності: провідність вільних електронів ($-e$), що рухаються проти електричного поля, і провідність валентних електронів по незаповненим зв'язкам, яку можна еквівалентно описати як рух у напрямку по електричному полю позитивно заряджених незаповнених зв'язків ($+e$), названих дірками.

Повна електропровідність складається з діркової і електронної компонент. Очевидно, що у чистому напівпровіднику концентрації електронів n і дірок p рівні, так як ці вільні носії заряду створюються парами під час розриву одного ковалентного зв'язку, але рухливості електронів і дірок можуть бути різними, тому що механізми руху в електричному полі вільних електронів і електронів, що переміщуються по незаповненим зв'язків, суттєво відрізняються. Повна електропровідність кристала σ дорівнює:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e_n u_n n + e_p u_p p = e n_i (|u_n| + |u_p|),$$

де індекси n і p відносяться до електронної та діркової компонентів відповідно, а $n_i = n = p$ – концентрація електронно-діркових пар.

Таким чином, напівпровідники, в яких електропровідність виникає за рахунок розриву власних ковалентних зв'язків в решітці, називають власними, а концентрація носіїв заряду n_i – власною концентрацією. Власна концентрація зростає з підвищенням температури. Чим менше в напівпровіднику енергія активації E_g , що визначає енергію розриву ковалентного зв'язку, тим більше буде власна концентрація за даної температури

Генерація і рекомбінація. Коли мова йде про утворення власних носіїв заряду, використовують терміни *термогенерація*, *фотогенерація*, тощо. У зв'язку з цим необхідно зазначити, що термогенерація – це неперервний у часі процес, і постає питання: чому концентрація власних носіїв заряду має фіксоване значення за певної температури? Відповідь на це питання можна отримати, якщо розглянути споріднений з генерацією, але протилежний за наслідками, процес – *рекомбінацію*. За фізичним змістом, рекомбінація – це відновлення валентних зв'язків за рахунок закріплення у решітці електронів зони провідності. Для відновлення валентного зв'язку необхідно виконати щонайменше *три умови*: електрон повинен просторово «зустрітися» з діркою, він повинен *втратити енергію* $\geq E_g$ і *спінові стани* вільного електрона та електрона на неповному

валентному зв'язку повинні відповідати принципу Паулі, і всі ці події повинні *відбутися одночасно*.

Саме необхідність *одночасного виконання* цих умов вимагає багатьох спроб і затягує процес рекомбінації у часі. Електрони зони провідності і дірки у валентній зоні рухаються незалежно із середньою тепловою швидкістю $v_T \approx 5 \cdot 10^5$ м/с (якщо $T = 300$ К). Ця швидкість важлива, тому що «зустріч» електрона і дірки відбувається через певні проміжки часу. Втрата енергії відбувається шляхом передачі її тепловим коливанням атомів і у момент зустрічі атоми повинні прийняти енергію $\geq E_g$, а це буває не завжди можливим. Нарешті, спіни електронів весь час «перемикаються» при зіткненні електронів між собою і з атомами, що коливаються, і виконання третьої умови також вимагає певного часу. Таким чином, *час очікування* сприятливих умов для рекомбінації і є часом існування певної кількості електронів і дірок у вільному стані.

Під час збільшення температури *зростає темп генерації* – кількість електронно-діркових пар, що утворюються у одиниці об'єму за 1 секунду. З'являється більше енергетичних вакансій у валентній зоні, тобто *зростає і темп рекомбінації* – кількість електронно-діркових пар, які рекомбінують у одиниці об'єму за одну секунду. Якщо зафіксувати температуру, то встановиться *стаціонарна рівновага* між темпами генерації і рекомбінації, наслідком якої буде *незалежність концентрації* вільних носіїв від часу. За рахунок того, що темпи генерації і рекомбінації зростають синхронно за збільшенням температури, то порушення валентних зв'язків під час термогенерації не викликає руйнування напівпровідника як твердого тіла.

Концентрація електронів і дірок у власному напівпровіднику. У *стаціонарному* стані існує динамічна рівновага: скільки вільних пар «електрон–дірка» звільнюється щосекунди в об'ємі напівпровідника за рахунок теплової генерації, стільки ж їх буде «гинути» (зв'язуватись у кристалі) за рахунок рекомбінації.

У напівпровіднику за певної температури установлюється *рівноважна* концентрація електронів і дірок. Для її розрахунку треба визначити, скільки вільних носіїв створюється в одиниці об'єму напівпровідника в одиницю часу і скільки їх гине за рахунок рекомбінації. Число пар електрон–дірка (K_1), *створюваних щосекунди* в одиниця об'єму напівпровідника, дорівнює

$$K_1 = \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right),$$

де α – коефіцієнт пропорційності, різний для різних напівпровідників. Температурна залежність концентрації носіїв заряду у власному германію і кремнію показана на рис. 8.8.

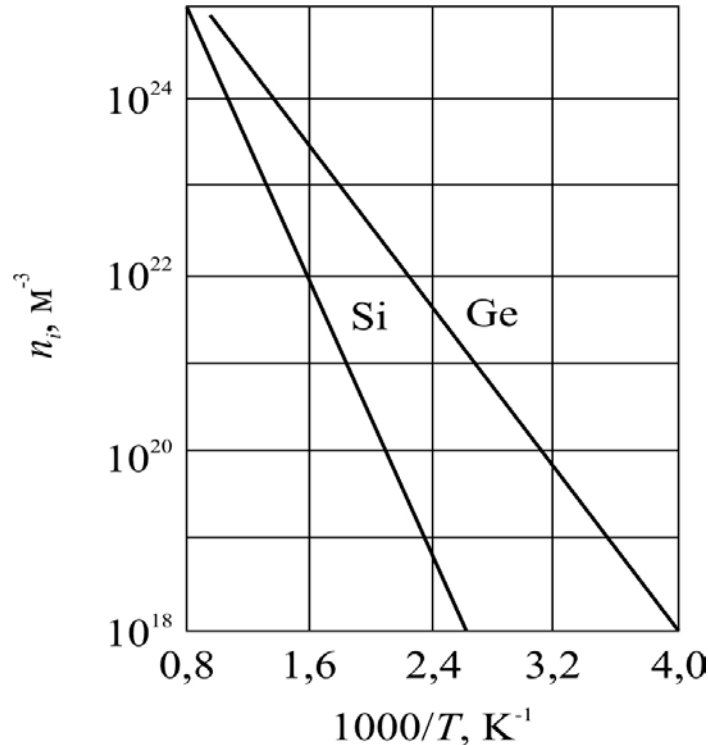


Рис. 8.8. Температурна залежність власної концентрації у кремнії та германії

Число носіїв, що *рекомбінують щосекунди* в одиниці об'єму (K_2), дорівнює

$$K_2 = \beta n_i p_i = \beta n_i^2 = \beta p_i^2,$$

де n_i і p_i – відповідно концентрації електронів і дірок в одиниці об'єму напівпровідника. Ці концентрації, які пропорційні імовірності появи вільного електрона і дірки, *рівні між собою*, оскільки носії генеруються і рекомбінують *завжди парами*.

Рівноважна концентрація електронів і дірок у власному напівпровіднику визначається прирівнюванням чисел K_1 і K_2 , коли

$$\alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \beta n_i^2 = \beta p_i^2.$$

Звідси можна знайти, що

$$n_i = p_i = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \sqrt{\frac{A}{B}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

Для всіх напівпровідників величина констант A и B , як правило, добре відома, вони вимірюються в см^{-3} . При кімнатній температурі ($\sim 300\text{ K}$) ці значення лежать у межах приблизно від 10^{17} до 10^{19} см^{-3} .

Леговані напівпровідники.

Напівпровідники виявляють свої особливі властивості тільки в умовах *високої чистоти кристалів*. Зазвичай *чистою* можна назвати речовину, у якої утримується один сторонній атом на 1000 власних (тобто концентрація домішок $\sim 0,1\%$). З *хімічної* точки зору досить чистою буде речовина, у якому один сторонній атом приходить на 10^5 власних. Багато домішок порівняно легко віддають вільний електрон або утворюють дірку. Тому з хімічної точки зору досить чистий германій (концентрація домішок $0,001\%$) буде при кімнатній температурі містити створених домішкою електронів у 4000 разів більше, ніж власних, кремній – у 10^7 , а фосфід галію – у 10^{17} разів більше. Таким чином, чистота напівпровідників повинна бути у багато разів вища, ніж звичайне уявлення про «хімічно чистий» матеріал.

Зовсім позбутися від домішок неможливо, але розроблені технології, що дозволяють отримувати напівпровідникові кристали дуже високої чистоти. Проте, навіть у надчистому кремнії з концентрацією домішок, що не перевищує 10^{12} см^{-3} , кількість домішкових носіїв заряду за *кімнатної температури* виявляється приблизно у 100 разів більше, ніж концентрація власних електронів і дірок.

Однієї із самих характерних рис напівпровідників є їх дуже висока чутливість до малих кількостей домішок. Додаток сторонньої речовини в кількості одного атома на мільйон або навіть на мільярд атомів напівпровідника може помітно змінити його властивості і призвести до того, що концентрація вільних носіїв заряду буде визначатися не власними властивостями напівпровідника, а кількістю і типом введеної домішки.

Власні напівпровідники мають однакову кількість електронів і дірок, тобто *не мають домінуючого типу провідності* – електронного чи діркового. Але мікроелектроніка для створення приладів (діодів, транзисторів, інтегральних мікросхем і т.п.) *використовує напівпровідники лише з певним типом провідності*. Для цього власний напівпровідниковий матеріал легують *домішками*, вбудованими у його кристалічну структуру шляхом *заміщення основних атомів*. За рахунок легування вирішуються важливі технологічні проблеми:

- отримання певного типу носіїв заряду – електрони або дірки;
- реалізація необхідної концентрації носіїв заряду;
- керування часом релаксації носіїв заряду;
- отримання у певному інтервалі температур незалежної від температури концентрації носіїв заряду.

Для вирішення першої проблеми необхідно мати таке джерело електронів або дірок, яке не залежить від власної концентрації носіїв заряду. З цією метою у напівпровідники IV групи вводять атоми, валентність яких відрізняється на одиницю, тобто атоми елементів III або V групи. Вказані напівпровідники мають ковалентний тип зв'язку, тобто чотири зв'язуючі орбіти по два електрони на кожній.

Відповідно, у напівпровідникові сполуки типу $A^{III}B^V$ вводять атоми елементів II або VI групи.

Акцептори. У атомів, валентність яких на одиницю менша ніж у Si або Ge, не вистачає одного електрона для повноцінного зв'язку і тому вони доповнюють свої орбіти шляхом локалізації електронів, перетворюючись у негативно заряджені іони (рис. 8.9, б). Локалізація вимагає певних енергетичних витрат і реалізується шляхом термоіонізації (рис. 8.9, а). Таким чином, загальне число валентних зменшилось і у енергетичному спектрі валентної зони з'являються незаповнені енергетичні стани, тобто дірки, і їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на 1 менше. Такі домішки називають акцепторами (від англійського терміну *acceptor* – приймаючий на себе). Найчастіше акцептором для Si є бор, для Ge – галій, індій, а для GaAs – цинк.

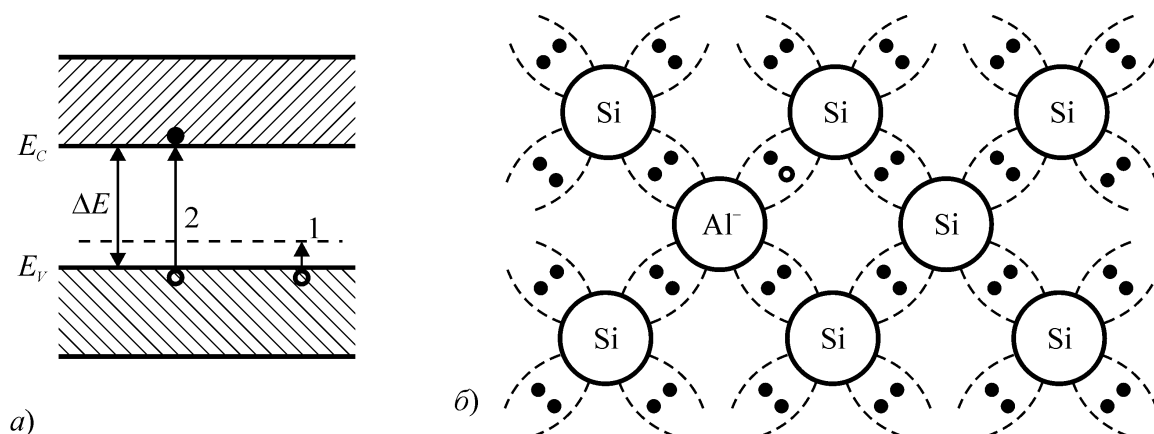


Рис. 8.9. Зонна діаграма (а) і спрощена модель (б) кристалічної решітки напівпровідника *p*-типу (кремнію, легованого алюмінієм)

На рис. 8.9, *a*, енергетичним рівнем 1 позначено стан «домішкового» електрона в атомі акцептора. Під час іонізації акцепторного атома він приймає електрон з валентної зони, за рахунок чого у валентній зоні виникає вільна дірка. Якщо енергії активації акцептора набагато менша за $E_g = E_c - E_v$ (іонізація з рівня 2 на рисунку) то домішкова електропровідність буде активуватися за набагато нижчих температур, ніж власна. У домішковому напівпровіднику за умов достатньої концентрації домішок у певному температурному інтервалі можна отримати $\sigma_{\text{вл}} \ll \sigma_{\text{дом}}$, оскільки власна іонізація вимагає значно більшої енергії, ніж домішкова. Тоді $\sigma \approx \sigma_{\text{дом}}$, і якщо всі домішки використані (домішкові центри «виснажені»), то необхідна електропровідність задається потрібної концентрацією впровадженої домішки.

Донори. У тих домішкових атомів, впроваджених у напівпровідник, у яких валентність на одиницю більше, з'являються *надлишкові електрони*, які не приймають участі у формуванні валентних зв'язків. Оскільки такі атоми у структурі напівпровідника оточені чотирма зв'язуючими орбітами, то зв'язок надлишкових електронів з ядрами суттєво послаблюється, що й полегшує їх звільнення у зону провідності шляхом термоіонізації (рис. 8.10, *a*).

У результаті утворюються *вільні електрони* і *позитивно заряджені іони* (рис. 8.10, *б*), і їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на одиницю більше. Такі домішки називають **донорами** (від англійського слова *donor* – той, що віддає). Найчастіше донором для Si є фосфор, сурма, миш'як, для Ge – сурма, миш'як, для GaAs – телур.

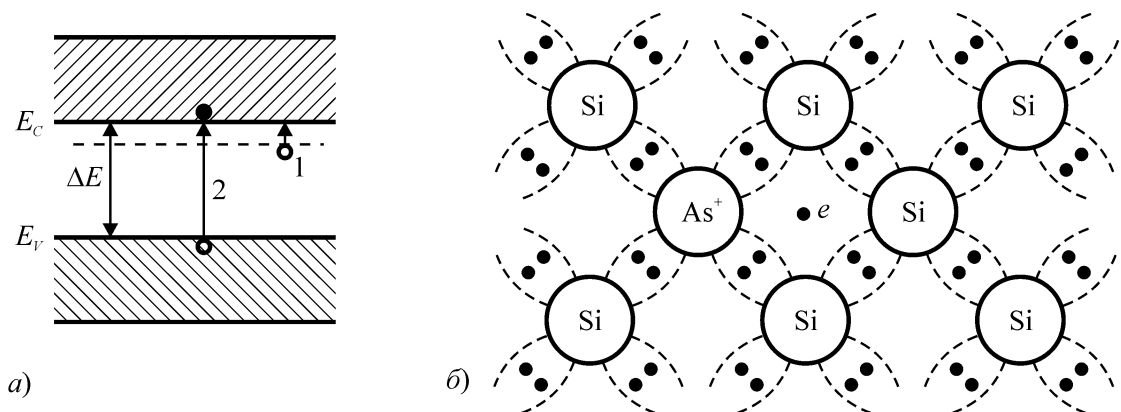


Рис. 8.10. Зонна діаграма (*a*) і спрощена модель (*б*) кристалічної решітки напівпровідника *n*-типу (кремнію, легованого миш'яком).

Домішкова електропровідність уніполярна, тобто вона створюється носіями заряду одного знака, на відміну від біполярної власної

електропровідності, в якій беруть участь носії обох знаків. Друга важлива відмінність домішкової електропровідності від власної – це істотно менша величина енергії активації домішкової електропровідності.

Друга проблема, яка вирішується при легуванні – отримання необхідної *концентрації* носіїв заряду, на перший погляд досить проста: скільки введено донорів або акцепторів, стільки ж буде вільних електронів або дірок. Але це тільки на перший погляд: *нижча межа* легування залежить від концентрації власних носіїв заряду, а *вища межа* – від можливості розчинення домішки у кристалі.

Будь-який напівпровідник має власну концентрацію електронів і дірок. Якщо напівпровідник не легований, то власна концентрація буде мінімальною за даної температури: $n_{min} = p_{min} = n_i$. Щоб напівпровідник мав електронний або дірковий тип провідності, концентрація «домішкових» електронів або дірок повинна щонайменше у 10 разів перевищувати n_i .

Що ж до максимальної концентрації, то і в цьому є певні обмеження. Домішкові атоми спотворюють структуру і потенціальне поле легованого напівпровідника за будь-якої кількості домішки. Досвід показує, що напівпровідниковий матеріал ще зберігає свої основні властивості за умови заміни не більше як *кожного сотого* основного атома на домішковий. Атомна щільність більшості напівпровідників, які використовуються у мікроелектроніці, становить приблизно $5 \cdot 10^{22}$ атомів/см³, відповідно їй максимальна допустима концентрація домішок дорівнює приблизно 10^{20} см⁻³ і такою ж буде максимальна концентрація носіїв заряду $n_{max} \approx 10^{20}$ см⁻³.

У підсумку, можлива концентрація носіїв заряду лежить у межах

$$n_i < n < 10^{20} \text{ см}^{-3}.$$

Зазвичай у напівпровіднику присутні носії заряду обох знаків. Якщо $n = p$, то, як уже зазначалося, такий напівпровідник власний. Домішки роблять напівпровідник домішковим. Якщо концентрації домішкових атомів донорів N_d і акцепторів N_a однакові або близькі по порядку величини, то такі напівпровідник відповідно називаються повністю або частково *скомпенсованим*. Однак значно частіше зустрічаються випадки, коли $n \neq p$. В такому разі, якщо концентрація одних носіїв більше, ніж інших, то такі носії називаються *основними*. Ті носії, яких менше, називаються *неосновними*. Основними носіями в напівпровіднику n -типу будуть електрони, а в напівпровіднику p -типу – дірки.

Таким чином, у напівпровідниках провідність за абсолютного нуля температур дорівнює нулеві, тому що валентні електрони зв'язані на міжатомних орбітах і не здатні переносити електричний струм. Однак енергія зв'язку електронів у напівпровідниках невелика, і тому за відносно невисоких температур за рахунок теплового руху електронні зв'язки розриваються. Виникають вільні електрони (електрони провідності) і дірки. Концентрація електронів провідності (n) і дірок (p) експоненціально зростає з ростом температури, рис. 8.11 (по абсцисі температура подана в оберненій координаті T^{-1} , а по ординаті для концентрації застосовано логарифмічний масштаб).

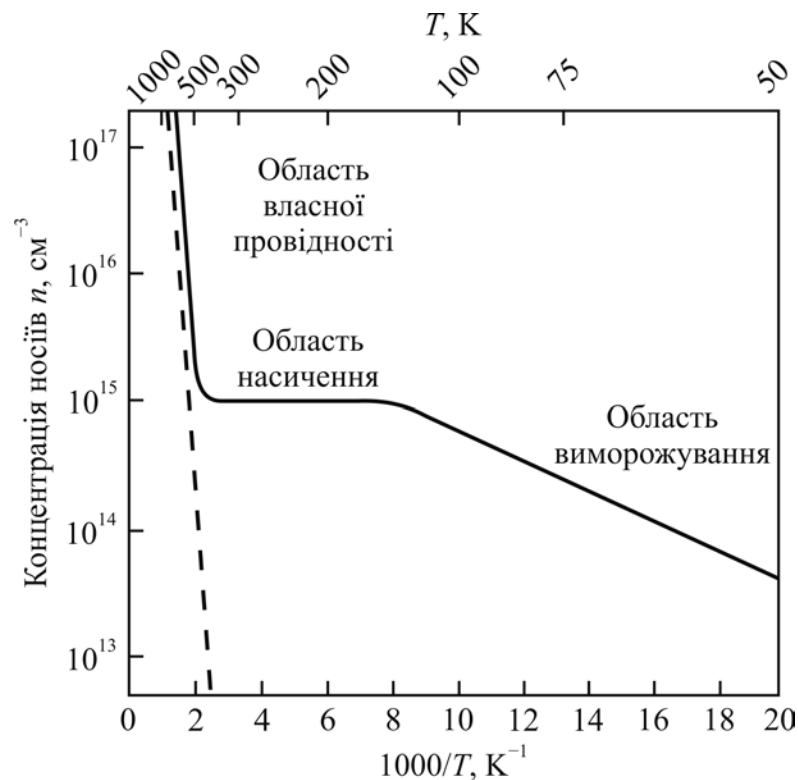


Рис. 8.11. Температурна залежність концентрації вільних носіїв заряду (електронів) для кремнію з концентрацією донорів приблизно 10^{15} см^{-3}

У разі високих температур (вищих за $\sim 500 \text{ К}$, на початку графіку на рис. 8.11) домінує власна провідність напівпровідника і спостерігається швидка температурна зміна концентрації носіїв заряду. У діапазоні низьких температур (нижчих за $\sim 200 \text{ К}$, в середині графіку на рис. 8.11) провідність вже зумовлена домішками, але поступово знижується – це ділянка «виморожування» домішкових носіїв заряду. В температурному діапазоні, зазвичай використовуваним у технічних напівпровідникових пристроях, концентрація носіїв практично постійна, і тому напівпровідник є термостабільним (відповідний діапазон насичення показано на рис. 8.11). Дійсно, завдяки легуванню домішками у температурній області

застосування напівпровідникових приладів ($t = -60 \dots +80 \text{ }^\circ\text{C}$, тобто $T \approx 200 \dots 350 \text{ K}$, або $10^3/T \approx 5 \dots 3$) спостерігається насичення.

Відповідно до зміни концентрації носіїв заряду експоненціально збільшується з температурою *електропровідність* напівпровідників – тобто, зменшується їхній електроопір, рис. 8.12. Видно, що діапазон зміни питомого опору напівпровідників дуже великий: він охоплює п'ять порядків по величині.

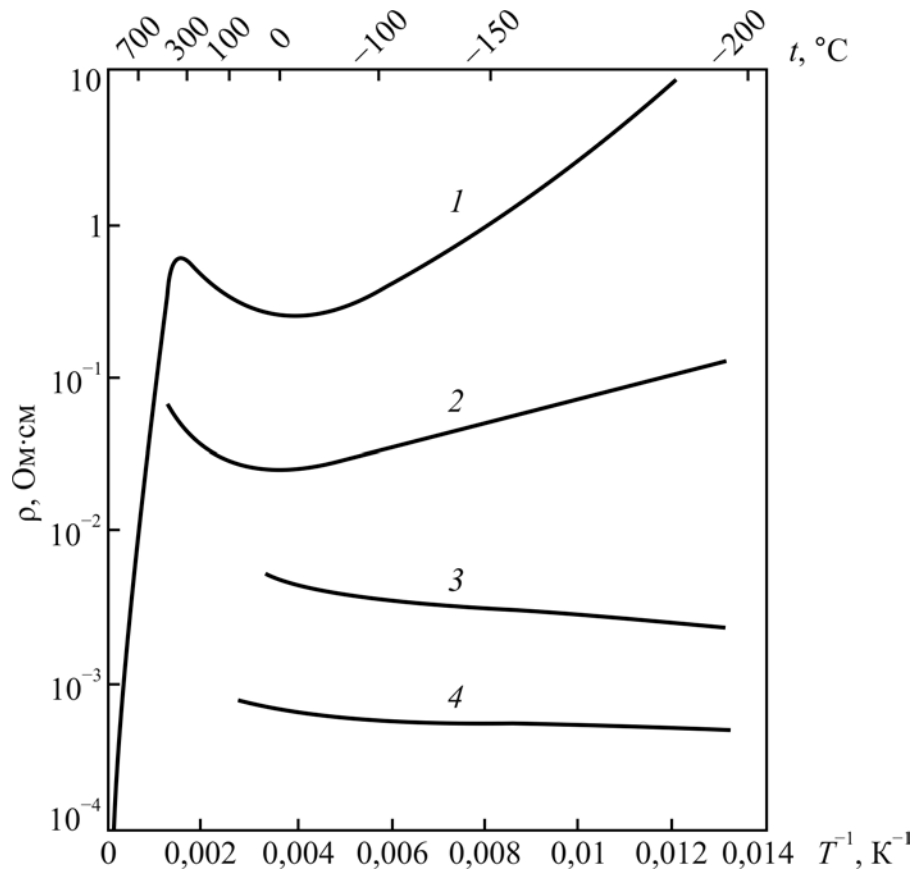


Рис. 8.12. Температурні залежності питомого опору для кремнію з різним дозованим змістом домішки фосфору: 1 – $4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2 – $2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $4,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 – $4,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Таким чином, прості модельні уявлення наочно пояснюють температурну залежність електропровідності напівпровідників зростанням концентрації вільних носіїв заряду за рахунок *термічної іонізації* – або власних атомів, або атомів домішки. Однак, за виміром тільки електропровідності напівпровідника, не можна визначити її тип, тобто зробити висновок про те, яка вона: електронна, діркова або взагалі змішана, так як електропровідність – *парна функція* від знака носіїв заряду (знак заряду \times знак полю). Експериментально існування переважно діркового чи переважно електронного механізму електропровідності може

бути підтвердженою тільки дослідженням такого фізичного ефекту, величина якого є *непарною функцією* знака рухливих носіїв заряду. Найважливішими серед таких ефектів є ефект Холла (див. розділ 4.2, рис. 4.3) і ефект появи термо-ЕРС (ефект Зеєбека, див. розділ 8.3).

У разі ефекту Холла у магнітному полі під дією сили Лоренца електрони відхиляються від початкового напрямку руху до однієї з граней, тому що магнітне поле закручує рух електрону. При відхиленні носіїв заряду до межі зразка всередині зразка виникає поперечне електричне поле. Процес іде тих пір, поки це електричне поле не компенсує силу Лоренца, що викликала відхилення носіїв заряду до бічних граней. У зразку *n*-типу основні носії заряду – електрони – створюють у тій поверхні зразка, до якої вона напрямлена, негативний об'ємний заряд. У зразку *p*-типу дірки з тієї ж причини створюють позитивний об'ємний заряд. Експериментально вимірюється знак і величина холлівської різниці потенціалів, що дозволяє визначити не тільки знак носіїв заряду, але й величину їх *концентрації*.

Можна також визначити знак носіїв зі зміни термо-ЕРС. Цей спосіб визначення типу провідності отримав назву *методу термозонда*. Зразок закріплюють на металевій пластинці, що служить «холодним» контактом. До зразка торкаються нагрітим зондом, що служить «гарячим» контактом. В електричне коло, що замикає «холодний» і «гарячий» контакти, включений гальванометр. Напрямок термоелектричного струму вказує знак основних носіїв заряду в зразку. Для зразка *n*-типу від'ємний потенціал створюється на «холодному» контакті. Детально пояснення цього ефекту дано у розділі 8.4 і, коротко кажучи, полягає в тому, що між «гарячим» і «холодним» контактами в зразку створюється градієнт температур. Якщо основні носії – електрони, то вони дифундують з нагрітої області зразка в холодну, так як їх теплові швидкості будуть вищими. Тому «холодна» ділянка зразку збагачується основними носіями заряду і в ній виникає від'ємний об'ємний заряд. Відповідно, «гаряча» ділянка зразку збіднюється електронами і матиме позитивний заряд. У разі зміни типу провідності знак термо-ЕРС, що вказується стрілкою гальванометра, змінюється на протилежний.

8.4. Кінетичні процеси у напівпровідниках

Лабільна електронна структура напівпровідників породжує велику кількість кінетичних ефектів, багато з яких використовуються (або враховуються) під час розробки електронних приладів. Деякі з кінетичних явищ розглядаються далі, рис. 8.13.



Рис. 8.13. Класифікація основних кінетичних ефектів у напівпровідниках

Електропровідність.

У наближенні ефективної маси рівняння руху електронів у кристалі за формальними ознаками співпадає із другим законом Ньютона: $\mathbf{a}_{кр} = -e\mathbf{E}/m^*$ (знак « \leftarrow » означає, що електрони рухаються проти поля). Це дає можливість стверджувати, що у кристалі, за певних умов, *електрони мають динамічні властивості електронів у вакуумі, але із іншою інертною масою.*

Визначившись із прискоренням, можна розрахувати дрейфову швидкість \mathbf{v}_d електронів, але для цього необхідно знати час, протягом якого поле прискорює електрони. Необхідність визначати час дії поля може здатися дивною вимогою, адже зовнішнє поле може діяти протягом будь якого часу, обмежень у цьому немає. Внутрішні динамічні процеси у напівпровідниках супроводжуються не лише прискоренням і збільшенням кінетичної енергії електронів, але й втратами – розсіюванням отриманої від зовнішнього поля енергії. У процесі розсіювання енергія електронів, що отримана від зовнішнього поля, передається коливанням атомів, що супроводжується виділенням теплової енергії (так звана джоулева теплота) і підвищенням температури напівпровідника в електричному струмі.

Час, протягом якого поле прискорює електрони, називається *часом вільного руху* і позначається літерою τ . По закінченні часу τ електрони повністю втрачають набуту енергію і починається новий період прискорення і т.д. Щоб визначити середню дрейфову швидкість, множимо прискорення на час τ :

$$\mathbf{v}_d = - (e\tau/m^*)\mathbf{E}.$$

Із наведеного розрахунку видно, що дрейфова швидкість прямо пропорційна напруженості електричного поля. Коефіцієнт пропорційності позначається літерою u і називається *рухливістю* або *мобільністю*:

$$v_d = -uE.$$

За фізичним змістом, мобільність – це дрейфова швидкість у електричному полі 1 В/м або 1 В/см. Наприклад, за температури 300 К мобільність електронів у кремнії $u_n = 1450 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Електричний струм є спрямований рух заряджених частинок під дією електричного поля. *Густина* дрейфового потоку електронів – це добуток концентрації електронів n на v_{dn} , який визначає кількість електронів, що перетинають одиницю площі за одиницю часу. Кожен електрон має негативний заряд $-e$; густина струму $j = env_{dn} = enuE$ – прямо пропорційна напруженості електричного поля (закон Ома). Коефіцієнт пропорційності $\sigma = enu$ називається питомою провідністю. За фізичним змістом, *питома провідність* σ – це щільність струму в електричному полі 1 В/м або 1 В/см.

Класифікація твердих тіл за значенням їх електропровідності визначає напівпровідники як речовини, провідність яких має проміжне значення між діелектриками і металами, а також, і це найважливіше, провідність яких зростає зі збільшенням температури.

Генерація і рекомбінація носіїв заряду. За фіксованої температури напівпровідника концентрація вільних носіїв заряду (n та p), що утворилися внаслідок термоіонізації валентних зв'язків та домішок, залишається незмінною, і тому ця концентрація називається *рівноважною*. Незалежність теплової рівноважної концентрації від часу забезпечується рівністю темпів термогенерації і рекомбінації.

Процес термогенерації характеризується швидкістю G_T , що має розмірність $[\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}]$ – це кількість вільних носіїв заряду, які утворилися в одиниці об'єму за одиницю часу. Такою ж розмірністю характеризується і швидкість рекомбінації R_T . У стані теплової рівноваги відбувається рівноймовірний обмін носіями заряду між зонами вільного руху і локалізованими станами на валентних зв'язках та домішках. Такий обмін супроводжується зміною енергії носіїв заряду через поглинання та народження квантів теплової коливальної енергії, тобто фононів. Під час термогенерації електрони *поглинають фонони* (сумарна енергія фононів зменшується), а у процесі рекомбінації електрони *народжують фонони* (відновлюють сумарну енергію фононів). Незмінною для термодинамічної рівноваги є умова: $G_T = R_T$.

Частота обмінних переходів у стані теплової рівноваги становить близько 10^{13} Гц (за температури 300 К), а середній час перебування окремо взятого носія заряду у вільному стані, залежно від чистоти і якості кристалу, становить $10^{-4} \dots 10^{-12}$ с. За цей час електрон, рухаючись зі швидкістю близько $2,5 \cdot 10^5$ м/с, «знаходить» дірку з відповідним у цей момент часу напрямком спіну (або іонізований донор, чи неіонізований акцептор) і локалізується на певний час. Наступна взаємодія кристалічної решітки напівпровідника із фононом (поглинання фонона) знову термоіонізує валентний зв'язок або домішку і все починається з початку.

Вільні носії заряду в зоні провідності (або у валентній зоні) виникають не лише за рахунок термогенерації, а й з інших джерел енергії, наприклад, світлової енергії, енергії електричного поля, радіаційного опромінення та ін. У цьому разі кажуть про *нетеплову генерацію*. Повна концентрація електронів або дірок складається із двох частин – теплової рівноважної n та p та надлишкової нерівноважної Δn та Δp , що зумовлені нетепловими джерелами енергії. Надлишкові носії заряду порушують енергетичну і концентраційну рівновагу в зоні провідності або у валентній зоні. За час фононної релаксації надлишкові носії стають енергетично рівноважними у межах відповідної зони, але концентраційна рівновага залишається порушеною.

Стаціонарна рівновага (незалежність надлишкової концентрації від часу) встановлюється за умови, що темп нетеплової генерації G і темп рекомбінації надлишкових носіїв заряду R однакові: $G = R$. Ця умова, однак, відрізняється від умови термодинамічної рівноваги: $G_T = R_T$. Справа у тому, що надлишкові носії заряду виникають не через поглинання фононів і тому не змінюють сумарну енергію фононів. Енергія, яку вони мають втратити внаслідок рекомбінації, найчастіше виходить за межі енергії фононного спектру і не може безпосередньо трансформуватися у теплові коливання атомів.

Рекомбінація – це процес відновлення концентраційної рівноваги, порушеної нетепловими механізмами генерації. Рекомбінація зводиться у кінцевому підсумку до відновлення стану концентраційної рівноваги. Енергія кожного окремо взятого електрона під час квантових переходів змінюється миттєво, але кількість переходів за одиницю часу (тобто частота, імовірність переходів) обмежена, і тому для відновлення концентраційної рівноваги потрібен певний проміжок часу.

Темп (або швидкість) рекомбінації R – це число електронно-діркових пар, які рекомбінують за одиницю часу в одиниці об'єму. Для цих процесів темп рекомбінації

$$R = -\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} = -\frac{n - n_0}{\tau},$$

де Δn – концентрація нерівноважних носіїв заряду і τ – час релаксації, протягом якого надлишкова концентрація носіїв заряду у процесі рекомбінації зменшується у 2,7 рази (рис. 8.14).

Графічне зображення релаксаційного процесу у нормованих координатах показано на рис. 8.14. За умови, коли нерівноважні носії генеруються прямокутним світловим імпульсом $\Phi(t)$ тривалістю $T \gg \tau$. Під час дії світлового імпульсу концентрація носіїв заряду підвищується і досягає максимуму, а після виключення світла – спадає до рівноважної концентрації.

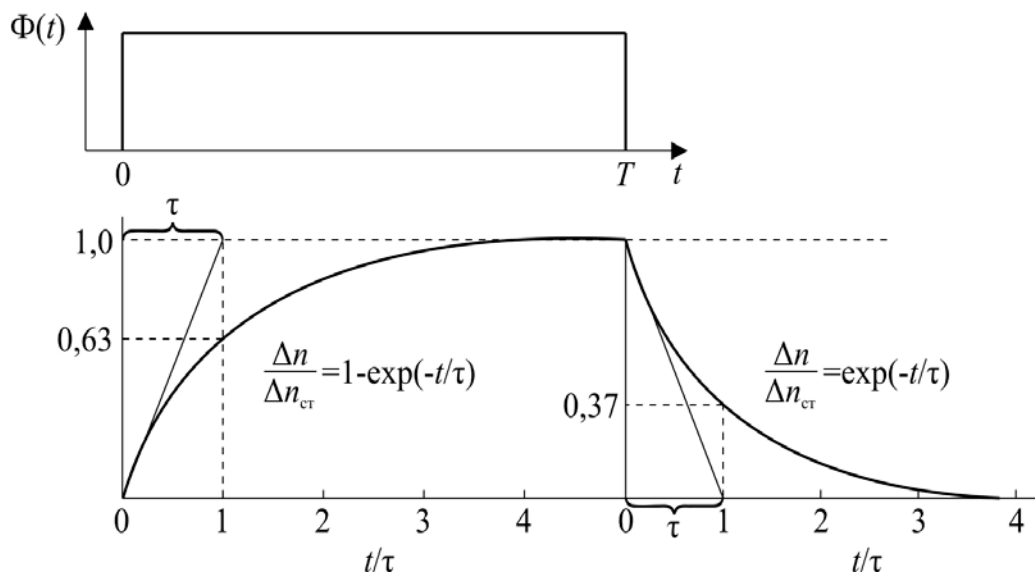


Рис. 8.14. Релаксаційний процес під дією прямокутного світлового імпульсу

Визначений таким чином параметр τ є середнім часом процесу рекомбінації, який називають часом життя надлишкових носіїв заряду. Принцип дії майже всіх електронних приладів заснований на явищі інжекції нерівноважних носіїв, що провадиться за рахунок впливу на кристал зовнішніх сил. Тому швидкість рекомбінації визначає швидкодію приладу. Чим більше швидкість рекомбінації, тим на більш високих частотах може працювати прилад.

Швидкість рекомбінації характеризується часом життя носіїв заряду τ – характеристичним часом, після закінчення якого надмірна концентрація носіїв заряду за рахунок рекомбінації зменшується в e раз. Таким чином, τ

характеризує середній час існування надлишкової концентрації і залежить від виду і механізму рекомбінації, складу напівпровідника, температури.

Під час рекомбінації відбувається повернення енергії, отриманої під час генерації. Механізми рекомбінації класифікують за способом віддачі енергії, що виділяється під час акту захоплення носіїв заряду.

Існує два механізми рекомбінації:

- механізм «зона–зона», за якого надлишкові електрони із зони провідності безпосередньо переходять у валентну зону (характерно для прямозонних напівпровідників);
- рекомбінація через глибокі рівні у забороненій зоні напівпровіднику (характерно для непрямозонних напівпровідників).

Найбільш ймовірні механізми рекомбінації у напівпровідниках:

- *фононна* рекомбінація, (безпосередня передача енергії коливанням решітки);
- *випромінювальна* рекомбінація (коли енергія виділяється у вигляді кванта електромагнітного випромінювання);
- *ударна* рекомбінація, коли енергія спочатку передається найближчому вільному електрону (або дірці), який потім віддає свою надлишкову енергію або коливанням атомів решітки, або іншим носіям.

Всі три механізми можуть здійснюватися як за механізмом рекомбінації зона–зона, так і за механізмом рекомбінації через локальні центри.

Розсіювання носіїв заряду. Рухливість носіїв заряду в електричному полі залежить від довжини їх вільного пробігу, а, отже, визначається процесами розсіювання рухомих електронів у напівпровіднику. Процес розсіювання являє собою викривлення траєкторії руху носія заряду під впливом сил, що діють на електрон або дірку з боку центру розсіяння.

Якщо центром розсіяння електрону є позитивний *іон* (наприклад, іон донору), то причиною розсіювання буде кулонівський потенціал. Таким же чином, негативний іон акцептору розсіює дірки.

Якщо центром розсіяння є нейтральний *атом* домішки, то вільний електрон, стикаючись з атомом, вибиває з нього інший електрон. Перший електрон залишається в атомі, а вибитий, отримавши енергію, рухається за зміненою траєкторії. Так як електрони невиразні, то акт обміну електронами розглядається як акт зміни траєкторії електрона, тобто розсіювання. Характерною особливістю розсіювання на нейтральних

атомах є незалежність часу релаксації від енергії розсіювання носіїв заряду і температури.

Процес розсіювання електронів на *теплових коливаннях* решітки розглядається як зіткнення з фононами. Оскільки число фононів визначається температурою, то й розсіювання носіїв заряду залежить від температури.

Центрами розсіювання під час руху електрона є також *структурні дефекти* кристалічної решітки – дислокації, вакансії, має місце також електрон-електронне розсіювання.

У реальних напівпровідниках діють одночасно кілька механізмів розсіювання, причому внесок кожного з них може значно мінятися зі зміною температури і концентрації домішки.

Рухливість електронів і дірок. Вільні носії заряду знаходяться у стані хаотичного руху, що відбувається з великою швидкістю. За звичайних умов середня швидкість такого хаотичного руху складає $10^5 \dots 10^6$ м/с.

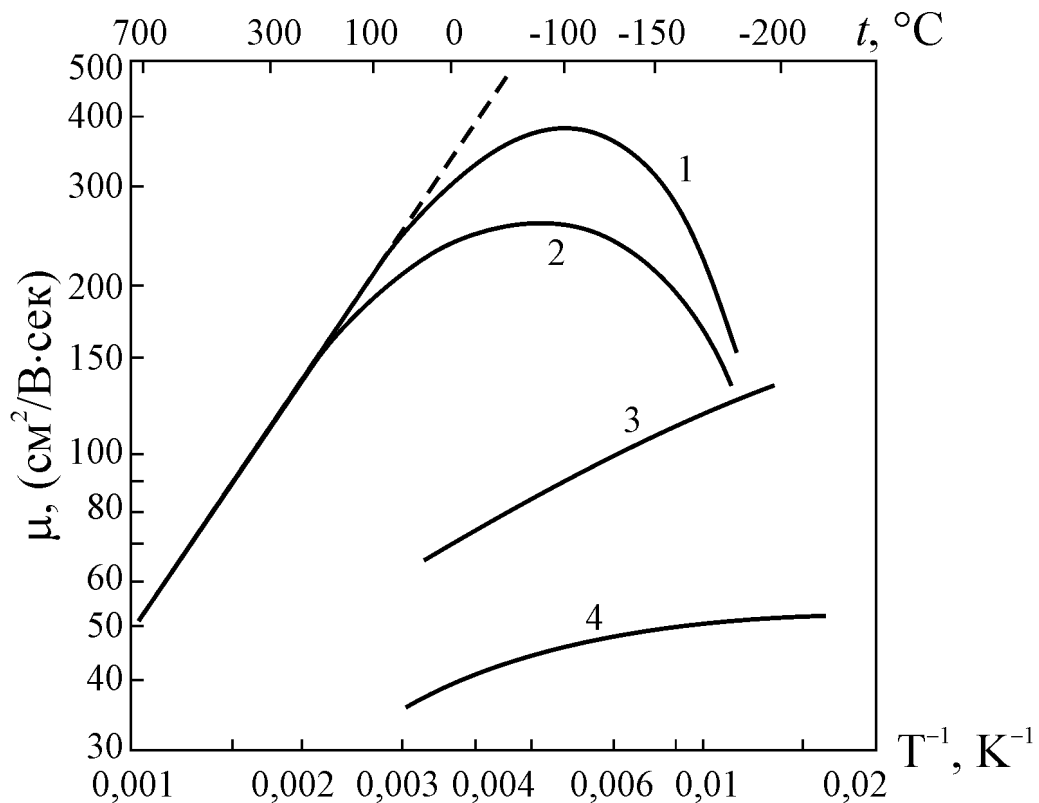


Рис. 8.15. Експериментальні залежності дрейфової рухливості електронів у кремнії з різним дозованим змістом домішок фосфору: 1 – $4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2 – $2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $4,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 – $4,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; пунктир вказує на статичну залежність $\mu(T) = 15 \cdot 10^5 \cdot T^{-3/2}$

Якщо концентрація вільних носіїв розподілена у напівпровіднику неоднорідно, то виникає дифузія – потік носіїв заряду з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією.

Під дією електричного поля на тепловий хаотичний рух накладається спрямований дрейф носіїв заряду в електричному полі. Середня швидкість дрейфу в слабких полях пропорційна напруженості електричного поля (закон Ома). У сильному полі дрейфова швидкість носіїв насичується – ця швидкість не може перевищити швидкість теплового руху.

Здатність збільшувати швидкість під дією поля характеризує *дрейфову рухливість* носіїв заряду. Саме ця рухливість у край важлива для мікрохвильових напівпровідникових пристроїв, оскільки визначає частотну межу застосовності даного напівпровідника на НВЧ.

На рухливість носіїв заряду впливає температура і концентрація дефектів структури (особливо – заряджених донорних і акцепторних домішок). На рис. 8.15 показані ці залежності рухливості на прикладі кремнію. Температурна залежність рухливості характеризується максимумом, який розтошований за порівняно низьких температурах.

На рухливість u впливають, головним чином, два основних процеса розсіювання носіїв заряду – розсіювання на іонах (заряджених домішках) $u_{\text{іон}}$ і розсіювання на коливаннях кристалічної решітки – фононах, $u_{\text{фон}}$:

$$1/u = 1/u_{\text{іон}} + 1/u_{\text{фон}}.$$

Перша складова впливає на рухливість в основному за низьких температур і залежить від температури за законом $u_{\text{іон}} \sim T^{+3/2}$. Дійсно, згідно експерименту, в температурному інтервалі $-200 \dots -50^\circ\text{C}$ рухливість носіїв заряду значно зростає: рис. 8.15, криві 1 і 2 для невисокої концентрації домішків (якщо домішок занадто багато, цей зріст вже не спостерігається). Підвищення рухливості з температурою у ділянці низьких температур пояснюється зростанням середньої теплової швидкості носіїв заряду з температурою: $\bar{v} \sim T^{-1/2}$. За підвищеної швидкості зменшується час взаємодії носія заряду із дефектом і тому рухливість зростає.

Друга складова, розсіювання на фононах, навпаки швидко знижує розсіювання носіїв із зростанням температури: $u_{\text{фон}} \sim T^{-3/2}$. Справа у тому, що з підвищенням температури пропорційно T зростає концентрація фононів і до того ж як $T^{-1/2}$ зростає швидкість руху фононів. Таким чином, сумарна залежність $u(T)$ характеризується максимумом (рис. 8.15).

Рівень Фермі. Для визначення числа вільних носіїв заряду в напівпровіднику необхідно знати число енергетичних рівнів (станів) у зоні

провідності, фактично зайнятих електронами, і число вільних рівнів (станів) у валентній зоні. Залежна від температури й енергії імовірність $w(T, E)$ перебування електрона на даному енергетичному рівні енергії E визначається функцією розподілу Фермі–Дірака

$$w(T, E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1},$$

де k_B – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, а енергія E_F називається рівнем Фермі (див. розділ 4.4). З наведеної формули видно, що функція розподілу для рівня $E = E_F$ при $T \neq 0$ дорівнює $w = 1/2$. Таким чином, рівень Фермі – це такий енергетичний рівень, імовірність заповнення якого при температурі, відмінної від абсолютного нуля, дорівнює $1/2$.

Для температури $T = 0$ К:

- для енергій, що лежать *нижче* рівня Фермі, функція розподілу Фермі–Дірака дорівнює одиниці, тому що $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \ll 1$, і це означає, що всі рівні, що лежать нижче рівня Фермі, за температури абсолютного нуля зайняті електронами;

- для енергій, що лежать *вище* рівня Фермі, функція розподілу Фермі–Дірака дорівнює нулеві, тому що $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \gg 1$, тобто за температури абсолютного нуля всі рівні, що лежать вище рівня Фермі, вільні.

У металах за температури $T = 0$ рівень Фермі поділяє зону провідності навпіл – на заповнену частину зони і на порожню частину зони, без яких-небудь енергетичних щілин між цими частинами, див. розділ 4.4. У напівпровідниках за відсутністю зовнішнього впливу і $T = 0$ валентна зона цілком заповнена, а зона провідності вільна від електронів. Звідси можна зробити висновок про те, що рівень Фермі напівпровідників розташований у самій енергетичній щілині – у забороненій зоні. Тільки на перший погляд такий висновок суперечить визначенню рівня Фермі як рівня, імовірність заповнення якого при температурі, відмінної від нуля, дорівнює $1/2$. Насправді функція розподілу Фермі–Дірака справедлива лише

для дозволених енергетичних станів, і тому зазначений висновок не буде означати, що електрони повинні знаходитися на рівні Фермі.

Розрахунок показує, що у власних напівпровідниках рівень Фермі розташований майже в середині забороненої зони:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{2}{3} k_B T \ln \left(\frac{m_e^*}{m_p^*} \right),$$

де m_e^* і m_p^* – ефективні маси електрона і дірки відповідно. Введення поняття «ефективна маса» дає можливість описувати рух «вільних» носіїв заряду в напівпровіднику як переміщення заряджених часток без обліку періодичного поля кристалічних решіток. Для електронів, що знаходяться поблизу дна зони провідності, прискорення на довжині вільного пробігу пропорційне прикладеній силі.

Ефективна маса введена як коефіцієнт пропорційності між силою і прискоренням за аналогією з другим законом Ньютона. Для електрона вона може бути як менше, так і більше маси електрона у вільному просторі. Під час руху електрона у кристалі за відсутністю зовнішнього поля його повна енергія залишається постійною. Завдяки дії періодичного поля кристалічних решіток періодично міняється лише співвідношення між потенційною і кінетичною енергією. Як уже відзначалося, у результаті цього міняється і швидкість руху електрона. Середня швидкість електрона, у силу періодичності полю кристалічної решітки, залишаються постійною.

Під дією зовнішнього електричного поля рух електрона може змінитися таким чином, що значна частина роботи зовнішнього поля піде на збільшення потенційної енергії, тоді швидкість електрона під дією полю збільшується менше, ніж якби він мав масу, рівній масі у вільному просторі. У випадку, коли при русі електрона під дією зовнішнього поля зміна його кінетичної енергії більше роботи сил полю за рахунок переходу частини потенційної енергії в кінетичну, електрон має швидкість частки більш легкої, чим електрон у вільному просторі.

Повертаючись до приведеного вище вираження, можна зробити висновок, що положення рівня Фермі у *власному* напівпровіднику приходить приблизно на середину забороненої зони і залежить від співвідношення ефективних мас електрона і дірки (рис. 8.16, а). В *електронних* напівпровідниках рівень Фермі розташований ближче до дна зони провідності, у *діркових* – ближче до стелі валентної зони (рис. 8.16, б, в). Однак з підвищенням температури *власна провідність*

починає переважати над домішковою, і рівень Фермі переміщається ближче до середини енергетичної щілини.

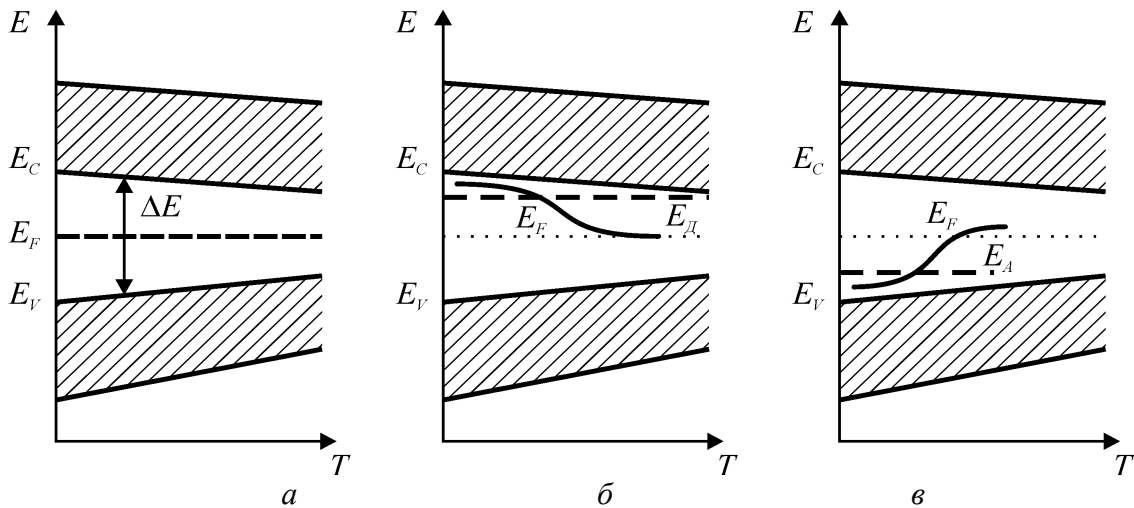


Рис. 8.16. Положення і температурна залежність рівня Фермі в напівпровіднику: *a* – власному; *б* – електронному; *в* – дірковому

Знання положення рівня Фермі, який є також електрохімічним потенціалом металу або напівпровідника, відіграє визначальну роль для розробки різних напівпровідників приладів і мікроелектронних схем.

Напівпровідники у сильному електричному полі. Сильне електричне поле впливає як на рухливість, так і на концентрацію носіїв заряду. Існують кілька механізмів збільшення концентрації носіїв у сильному електричному полі. Основними механізмами є три: термоелектрична (термопольова) іонізація, електростатична іонізація (тунельний ефект) і ударна іонізація.

Механізм термопольової іонізації реалізується за низьких температур, коли концентрація електронів у зоні провідності визначається ймовірністю їх звільнення з донорних рівнів (або захватом електронів акцепторними рівнями). На електрон, що знаходиться на донорному рівні, в електричному полі крім сили кулонівського притягання до іону-донору діє сила $F = -qE$, що здатна допомогти електрону відірватися від донора і стати вільним. Тобто підвищується ймовірність переходу електронів з донорних рівнів у зону провідності, що й означає збільшення концентрації носіїв і зростання електропровідності.

За більш високих температур, коли донори (акцептори) іонізовані повністю, головну роль у збільшенні концентрації носіїв грають явища, пов'язані з ударною і електростатичною (тунельною) іонізацією решітки кристала в полях великий напруженості.

Теплопровідність напівпровідників.

Теплопровідність обумовлена прагненням системи зайняти стан, більш близький до термодинамічної рівноваги, що виражається у вирівнюванні температури. Як було показано раніше в розділі 2.8, якщо в кристалі створити градієнт температури ($\text{grad } T$), то в ньому виникне потік енергії ΔQ у напрямку, протилежному градієнту: $\Delta Q = -\lambda \text{ grad } T$. Кінетичний коефіцієнт $\lambda = \Delta Q / \text{grad } T$ є коефіцієнтом теплопровідності. Він дорівнює кількості енергії, що проходить в одиницю часу через одиничне поперечний переріз зразка, в якому створено одиничний градієнт температур.

У твердому тілі тепла енергія переноситься зазвичай вільними електронами і пружними хвилями – фононами. У металах домінує електронний характер переносу тепла, а у діелектриках – фононний. Перенесення теплоти в напівпровідниках може здійснюватися багатьма механізмами:

$$\lambda = \lambda_{\text{фон}} + \lambda_{\text{ел}} + \lambda_{\text{бп}} + \lambda_{\text{фот}} + \lambda_{\text{екс}}.$$

Позначення:

$\lambda_{\text{фон}}$ – фононна теплопровідність, обумовлена перенесенням теплоти за рахунок теплових коливань атомів кристалічної решітки;

$\lambda_{\text{ел}}$ – електронна (діркова) теплопровідність, обумовлена перенесенням теплоти вільними носіями заряду;

$\lambda_{\text{бп}}$ – біполярна теплопровідність за рахунок руху пар електрон-дірка в області власної провідності;

$\lambda_{\text{фот}}$ – фотонна теплопровідність за рахунок перенесення теплоти електромагнітним випромінюванням;

$\lambda_{\text{екс}}$ – екситонна теплопровідність, обумовлена рухом екситонів.

Механізм *фононної* теплопровідності – універсальний для усіх твердих тіл, і він був розглянутий у розділі 2.8. Коефіцієнт

$$\lambda_{\text{фон}} = (1/3) \cdot C \cdot v \cdot l = (1/3) C \cdot v^2 \cdot \tau,$$

де C – теплоємність, v – середня швидкість фононів, l – середня довжина вільного пробігу фонону і τ – час вільного пробігу. Температурна залежність фононної теплопровідності має максимум за температури близької до $0,1 \theta_D$ і, досягнув максимуму, починає зменшуватися.

Механізм *електронної* теплопровідності домінує у металах, зв'язаний з електропровідністю σ законом Відемана–Франца і розглядався

раніше у розділі 2.8. Відношення $\lambda_{\text{ел}}/\sigma = L_{\text{Лор}}T$, тобто змінюється прямо пропорційно абсолютній температурі T , де $L_{\text{Лор}}$ – число Лоренца, стала, однакова для всіх металів.

Специфічними для напівпровідників є *біполярна, фотонна та екситонна* теплопровідність.

Біполярна теплопровідність виникає за рахунок *власної електропровідності* напівпровідникових кристалів. Енергія і концентрація електронів та дірок на гарячому кінці напівпровідника більше, ніж на холодному, і це викликає дифузію електронно-діркових пар від гарячого кінця зразка до холодного. При цьому на гарячому кінці *поглинається енергія*, необхідна для утворення такої пари, а на холодному – *енергія виділяється* під час рекомбінації цієї електронно-діркової пари. Ця енергія складається не тільки з кінетичної енергії електрона та дірки, але й енергії, необхідної для переходу електрона із валентної зони у зону провідності, що дорівнює ширині забороненої зони. У більшості напівпровідників $E_g \gg k_B T$. Тому енергія, що переноситься парою електрон-дірка, набагато більша за енергію, яку переносять кожний із носіїв заряду у разі домішкової електропровідності. Таким чином, під час власної електропровідності виникає *додатковий потік теплоти* і додаткова теплопровідність $\lambda_{\text{бп}}$, саме за рахунок біполярної дифузії. Очевидно, що біполярна теплопровідність буде залежати від концентрації електронно-діркових пар і ширини забороненої зони.

Для біполярної теплопровідності можна запропонувати формулу, за своїм виглядом аналогічну формулі електронної теплопровідності:

$$\lambda_{\text{бп}} = L_{\text{бп}}\sigma T,$$

де $L_{\text{бп}}$ – аналог числа Лоренца (див. розділ 2.8), але застосовується для біполярної теплопровідності.

У напівпровідниках зі складною структурою енергетичних зон за аналогією процесам електропереносу заряду необхідно враховувати внесок носіїв заряду різного типу у теплоперенесення, а також вплив міжзонного розсіювання. Наприклад, у напівпровідниках *p*-типу (GeTe, SnTe, PbTe, Cu₂Te), що мають у валентній зоні дві підзони легких (1) і важких (2) дірок (рис. 8.17), із зростанням температури збільшується внесок у теплопровідність важких дірок і зростає розсіювання важких дірок на легких дірках. Отже, у разі підвищення температури дифузія носіїв заряду з підзон дає додатковий внесок біполярної теплопровідності.

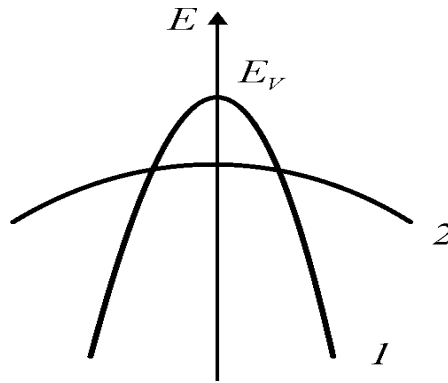


Рис. 8.17. Енергетична структура напівпровідника зі складною валентною зоною

На гарячому кінці такого напівпровідника концентрація носіїв у підзоні легких дірок буде більше, ніж на холодному. Під час дифузії носіїв заряду з підзони легких дірок у підзону важких дірок виділяється енергія, що дорівнює енергетичному інтервалу між максимумами цих підзон. Тому й з'являється додаткова теплопровідність – за рахунок дифузії цих носіїв заряду.

Фотонна теплопровідність актуальна в таких напівпровідниках, у яких коефіцієнт поглинання в області теплового випромінювання невеликий, а отже й фонони мають велику довжину вільного пробігу. Тому й необхідно враховувати внесок у перенесення тепла за рахунок електромагнітного випромінювання.

Екситонна теплопровідність обумовлена дифузією екситонів у разі створенні градієнта температур. Вона стає значущою, коли напівпровідник схильний до утворення екситонів.

Термоелектрика.

Термоелектричні ефекти – це сукупність явищ, завдяки яким різниця температур створює електричний потенціал, або електричний потенціал створює різницю температур. У разі потоку теплоти, частково обумовленому переносом носіїв заряду, повинно виникати деяке електричне поле. Так як середня енергія і концентрація носіїв заряду зростає з підвищенням температури, то виникає спрямований градієнтом температури ∇T потік вільних зарядів. Явища у кристалах, які пов'язані з перенесенням носіїв заряду в умовах градієнту температури, називаються термоелектричними ефектами. До них відносяться ефект Зеєбека (виникнення термоЕРС), ефект Пельтьє (електростимульована зміна температури) і ефект Томсона (перенесення теплоти струмом), рис. 8.18.

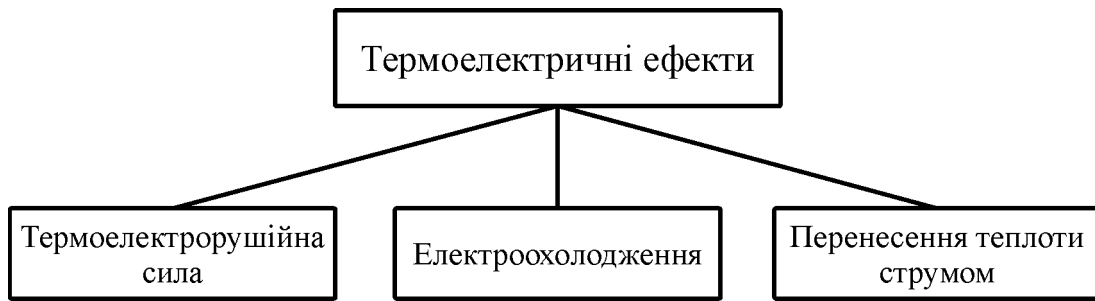


Рис. 8.18. Класифікація термоелектричних ефектів у напівпровідниках

Ефект Зеебека полягає в тому, що в замкнутому колі, що складається з різнорідних провідників, виникає ЕРС (термоЕРС), якщо місця контактів підтримуються за різних температур. Коло, що складається тільки із двох різних провідників, називається термоелементом або термопарою. Величина термоЕРС, що виникає, залежить тільки від матеріалу провідників і температур гарячого (T_1) і холодного (T_2) контактів. У невеликому інтервалі температур термоЕРС можна вважати пропорційною різниці температур:

$$U = \alpha(T_2 - T_1),$$

де α – термоелектрична здатність пари (або коефіцієнт термоЕРС). Коефіцієнт α визначається матеріалами провідників і залежить від температури (у деяких випадках зі зміною температури α навіть змінює знак). У металах, де швидкість носіїв заряду через виродження електронного газу дуже слабо залежить від температури, термоЕРС досить мала, але все ж іноді використовується для вимірювання температури. У деяких напівпровідниках термоЕРС досягає тисяч мікрвольт на градус, що обумовлює застосування таких матеріалів у термогенераторах для безпосереднього перетворювання теплової енергії в електричну. Застосовують термоелектрику також для створення мініатюрних і дуже точних термодатчиків (необхідних у комп'ютерах).

Слід розрізняти різні механізми виникнення термоЕРС.

1. *Різна залежність середньої енергії електронів від температури в різних речовинах.* Якщо вздовж провідника існує градієнт температур, то електрони на гарячому кінці набувають більш високої енергії і швидкості, ніж на холодному; у напівпровідниках на додаток до цього й концентрація електронів провідності зростає з температурою. В результаті виникає потік електронів від гарячого кінця до холодного, так що на холодному кінці накопичується негативний заряд, а на гарячому кінці залишається

некомпенсований позитивний заряд. Процес накопичення заряду продовжується до тих пір, поки виникла різниця потенціалів не викличе потік електронів у зворотному напрямку, рівний первинному, завдяки чому встановлюється рівновага. ТермоЕРС, виникнення якої описується даними механізмом, називається об'ємною ЕРС.

2. *Різна залежність від температури контактної різниці потенціалів.* Контактна різниця потенціалів викликана відмінністю енергій Фермі у різних контактуючих провідників. У разі створення контакту хімічні потенціали електронів стають однаковими і виникає контактна різниця потенціалів, що дорівнює

$$U = (F_2 - F_1)/e,$$

де F – енергія Фермі, e – заряд електрона. У підсумку на контакті існує електричне поле, локалізоване у тонкому приконтактному шарі. Якщо скласти замкнуте коло з двох металів, то потенціал U виникає на обох контактах. Електричне поле буде направлено однаковим чином в обох контактах – від більшого значення F до меншого. Це означає, що якщо зробити обхід по замкнутому контуру, то в одному контакті обхід відбуватиметься по полю, а в іншому – проти поля. Циркуляція вектора E тим самим буде дорівнює нулю. Якщо температура одного з контактів зміниться на dT , то, оскільки енергія Фермі залежить від температури, потенціал U також зміниться. Але якщо змінилася внутрішня контактна різниця потенціалів, то змінилося й електричне поле в одному з контактів, і тому циркуляція вектора E буде відмінна від нуля, тобто у замкнутому колі з'являється ЕРС. Дана ЕРС називається контактною ЕРС. Якщо обидва контакти термоелемента мають однакову температуру, то і контактна, і об'ємна термоЕРС зникають.

3. *Фононне захоплення.* Якщо у твердому тілі існує градієнт температури, то число фононів, що рухаються від гарячого кінця до холодного, буде більше, ніж у зворотному напрямку. В результаті зіткнень з електронами фонони можуть захоплювати за собою електрони, і на холодному кінці напівпровідника накопичуватиметься негативний заряд (на гарячому – позитивний) до тих пір, поки виникла різниця потенціалів не врівноважить ефект захоплення. Ця різниця потенціалів і являє собою третю складову термоЕРС.

Ефект захоплення електронів фононами проявляється як у металах, так і у напівпровідниках. Однак у випадку напівпровіднику зазвичай

враховується те, що носії заряду взаємодіють тільки з довгохвильовими фононами. Тому й ефект захоплення носіїв заряду фононами тим більше, чим сильніше взаємодія фононів з носіями заряду і чим більше час релаксації довгохвильових фононів. Отже, за низьких температур захоплення повинно виявлятися сильніше, ніж за високих, так як в цьому випадку розподіл фононів повільніше повертається до рівноважного. Експериментально виявлено, що у разі низьких температур ця додаткова термоЕРС може бути у десятки і сотні разів більше звичайної термоЕРС, зумовленої лише дією градієнта температур та рухом носіїв заряду. У разі високих температур зростає роль фонон-фононного розсіяння, і ефект захоплення електронів поступово зникає.

Слід зазначити також, що в магнетиках спостерігається ще одна додаткова складова термоЕРС, зумовлена захопленням електронів магнонами.

Ефект Пельтьє у деякому сенсі протилежний ефекту Зеєбека і полягає в тому, що за постійної температури і у разі проходження електричного струму через провідник (або напівпровідник) на контактах може виділятися або поглинатися (залежно від напрямку струму) деяка кількість теплоти $Q_{\text{п}}$, яка пропорційна кількості електрики $I \cdot dt$, що пройшла через контакт:

$$Q_{\text{п}} = \Pi \cdot I \cdot dt,$$

де Π – кінетичний коефіцієнт ефекту Пельтьє.

Якщо зовнішній електричний струм збігається по напрямку із термоелектричним струмом, який виникає під час нагрівання даного контакту, то цей контакт охолоджується. Аналогія з ефектом Зеєбека тут складається у тому, що циркуляція електричного струму по контуру з двох речовин, за відсутності початкового градієнта температур ($\nabla T = 0$) охолоджує один контакт і нагріває інший. Слід зауважити, що в ефекті Зеєбека зовнішнє поле відсутнє, але наявний градієнт температур ($\nabla T \neq 0$).

Фізичний сенс ефекту Пельтьє можна пояснити на основі енергетичної діаграми контакту метал-напівпровідник. Для визначеності можна розглянути контакт метал – напівпровідник n -типу в умовах, коли робота виходу електронів з металу більша, ніж із напівпровідника: $\Phi_{\text{м}} > \Phi_{\text{н}}$. Причина виникнення термоелектричного ефекту полягає в тому, що середня кінетична енергія електронів, що беруть участь у створенні електричного струму в металі і напівпровіднику, різна. Як уже

вказувалось, у металі електропереносом здійснюється тільки такими електронами, енергія яких розташована поблизу поверхні Фермі. У напівпровіднику n -типу струм переноситися електронами, що знаходяться у зоні провідності. Енергія електронів у зоні провідності напівпровідника більша, ніж енергія електронів у металі на рівні Фермі, на величину $E_c - F$. Під дією зовнішнього електричного поля, спрямованого так, що здійснюється перехід електронів із напівпровідника у метал, більш високоенергетичні електрони напівпровідника, перейшовши у метал, будуть опускатися до рівня Фермі і віддавати під час зіткнень з атомами решітки металу свою надлишкову енергію. Тепло, що виділяється при цьому, і є тепло Пельтьє. Так як електрони приходять у теплову рівновагу в результаті невеликого числа зіткнень у безпосередній близькості до контакту, то практично вся тепло Пельтьє виділяється на самому контакті. У разі протилежного напрямку зовнішнього електричного струму електрони з металу можуть перейти у напівпровідник тільки здолавши енергетичний бар'єр $E_c - F$. Для цього вони повинні отримати енергію від решітки, внаслідок чого провідник в області контакту охолоджується.

У разі контакту двох металів ефект Пельтьє настільки малий, що він непомітний на фоні омичного нагріву і теплопровідності. Тому для практичного застосування цього ефекту використовується контакт двох напівпровідників.

Таким чином, електричний струм фактично переносить теплоту з одного боку елемента Пельтьє на протилежну і створює різницю температур. Якщо охолоджувати нагріту сторону елемента Пельтьє, наприклад, за допомогою радіатора або вентилятора, то температура холодної сторони стає ще нижче. У одноступінчатих елементах у залежності від типу елемента і значення струму, різниця температур може досягати приблизно 70 К.

Ефект Томсона полягає у перенесенні теплоти струмом, що протікає через однорідний матеріал, в якому створено градієнт температури. В обсязі провідника поглинається або виділяється (в залежності від напрямку струму) деяка кількість теплоти, що пропорційна силі струму, часу і градієнту температури:

$$Q_T = \tau_T(dt/\nabla T),$$

де τ_T називається кінетичним коефіцієнтом ефекту Томсона.

Фізичну причину ефекту Томсона можна пояснити розгляданням перенесення теплоти вільними носіями у зовнішньому електричному полі. Дійсно, якщо вздовж провідника, по якому тече електричний струм, є й градієнт температур, а напрям струму відповідає руху електронів від гарячого кінця до холодного, то електрони, переходячи від гарячої ділянки до холодної, віддають надлишкову енергію оточуючим атомам. У цьому місці виділяється теплота і провідник нагрівається. У разі зворотного напрямку струму електрони, переходячи з більш холодної ділянки у гарячу, набувають енергію за рахунок околиць атомів. Очевидно, цей випадок відповідає поглинанню теплоти.

У неоднорідному напівпровіднику ефект Томсона може виникнути і в умовах відсутності зовнішнього електричного струму. Якщо провідник нагрітий нерівномірно, то концентрація носіїв в ньому буде більше там, де вище температура. Тому й градієнт температури призведе до градієнту концентрації і, отже, виникає *дифузійний струм* носіїв заряду. Поділ заряду створює внутрішнє електричне поле.

У разі відсутності струму ($I = 0$) можна отримати такий вираз для напруженості електричного поля E у разі термоелектричних ефектів:

$$E = \Delta F/e + \alpha \nabla T.$$

Це співвідношення описує всі три термоелектричних ефекти. Слід зазначити, що з точки зору механізму виділення або поглинання теплоти ефекти Пельтьє і Томсона аналогічні. Ефект Томсона являє собою виділення енергії в термоелектричному полі $E_{\alpha} = \alpha \nabla T$, а ефект Пельтьє – виділення енергії в полі $E = 1/e \Delta F$. Між кінетичними коефіцієнтами термоелектричних ефектів існує взаємозв'язок, який можна отримати з термодинаміки:

$$\alpha = \Pi/T;$$

$$\tau_T = -T d\alpha/dT.$$

Таким чином, усі термоелектричні явища тісно зв'язані один з одним і можуть бути описані за допомогою одного лише параметра α , що визначається експериментально.

8.5. Оптичні явища у напівпровідниках

Оптичні явища включають у себе досить широкий круг процесів, що протікають у кристалах під час їх взаємодії з електромагнітним

випромінюванням у оптичному діапазоні електромагнітних хвиль. Передбачається, що на кристал падає зовнішнє світлове електромагнітне випромінювання, яке характеризується довжиною хвилі λ та інтенсивністю $I_{\text{пад}}(\lambda)$. Дослідженням інтенсивності відбитого світла $I_{\text{від}}(\lambda)$ та світла, що пройшло через зразок $I_{\text{пр}}(\lambda)$ можна вивчати процеси, яке виникають у кристалі під дією падаючого на нього світла.

Для дослідження оптичних залежностей введено декілька оптичних характеристик.

Коефіцієнт відбиття $R(\lambda)$, що визначається співвідношенням

$$R(\lambda) = I_{\text{від}}(\lambda)/I_{\text{пад}}(\lambda)$$

характеризує частку відбитого від кристала світла і є величиною безрозмірною, яка часто виражається у відсотках. Коефіцієнт відбиття описується класичною залежністю:

$$R(\lambda) \approx [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]^2,$$

де n і k – дійсна та уявна частини комплексного коефіцієнта заломлення: $n^* = n - ik$. Параметри n і k безрозмірні і залежать від безрозмірної комплексної діелектричної проникності $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Коефіцієнт заломлення $n = (\epsilon\mu)^{1/2} \approx (\epsilon)^{1/2}$, тому що в оптичному діапазоні $\mu \approx 1$, а показник поглинання $k = \epsilon''/2n$.

У металах енергія фотонів витрачається на збудження вільних електронів, енергетичний спектр яких є квазінеперервним. Поглинання світла у металах відбувається на самої поверхні метала (у межах декількох атомних прошарків) і супроводжується перевипромінюванням фотонів. Саме цим й пояснюється сильна (понад 95%) відбивна здатність металів.

Коефіцієнт заломлення напівпровідників дорівнює $n = 3 \dots 4$, і тому відбиття їх кристалічної решітки на *інфрачервоних хвилях* призводить до значення $R(\lambda) = 25 \dots 36 \%$. Однак на *оптичних частотах*, коли енергія падаючих на напівпровідник світлових квантів *перевищує* заборонену зону напівпровідника, у них спостерігається *фундаментальне поглинання*: $k \gg n$. Тому й на поверхні напівпровідника виникає *велика концентрація вільних носіїв заряду*, завдяки чому коефіцієнт відбиття $R(\lambda) \approx 90 \%$, тобто напівпровідники зазвичай мають майже «металевий блиск» і практично непрозорі. Головна умова фундаментального поглинання світу – щоб енергія фотонів $h\nu$ повинна бути достатньою для *фотоіонізації* валентних зв'язків: $h\nu \geq E_g$, де E_g – ширина забороненої зони напівпровідника.

Коефіцієнт поглинання α визначається показником поглинання k і довжиною світлової хвилі λ : $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ й характеризується інтенсивністю світла, поглиненого у зразку з одиничною товщиною (закон Бугера–Ламберта):

$$I_x = I_{\text{пад}}(1 - R)\exp(-\alpha x), \quad \alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_{\text{пад}}(1 - R)}{I_x}.$$

Величина $(1 - R)$ являє собою ту частку світла, яка пройшла через освітлювану поверхню зразку з урахуванням коефіцієнта відбиття R . Під час проходження будь-якого шару речовини інтенсивність світлового потоку зменшується на певну частку, залежну тільки від товщини шару. Процес втрати фотонів світлового пучка у середовищі не залежить від інтенсивності світла і від товщини поглинаючого шару. Коефіцієнт поглинання α має розмірність оберненої довжини і вимірюється у см^{-1} .

Під час освітлювання кристалів енергія падаючих фотонів передається напівпровіднику і в ньому можуть відбуватися різні фізичні чи хімічні процеси, рис. 8.19.



Рис. 8.19. Класифікація оптичних явищ у напівпровідниках (з перерахованих ефектів перші два у даному підручнику детально не розглядаються)

Зовнішній фотоэффект, на відміну від деяких металів, у напівпровідниках в оптичному діапазоні незначний. Для виникнення у напівпровіднику зовнішнього фотоэффекту необхідно, щоб енергія поглиненого кванта була достатньою для викиду електрона із заповненою зони і видалення електрону з напівпровідника. Це потребує значної енергії, і тому зовнішній фотоэффект із напівпровідників під впливом випромінювання стає помітним лише на частотах, значно більших, ніж частота світла, за якої спостерігається внутрішній фотоэффект. Зазвичай частка такого височастотного випромінювання у загальному падаючому

сонячному випромінюванні відносно невелика, тому й зовнішній фотострум у звичайних напівпровідників малий.

Фотолюмінесценція – це вторинне випромінювання, що виникає за рахунок збудження речовини світлом і пояснюється квантовими переходами атомів або іонів зі збудженого стану в основний чи менш збуджений стан. Під час поглинання світла у напівпровідниках утворюються *пари* вільних електронів та дірок. Ці вільні носії перебувають у збудженому стані лише певний час τ (час життя), а далі електрон і дірка зазвичай рекомбінують. Енергія, яка віддається під час рекомбінації, може виділитися у вигляді фотона – це й є явище *фотолюмінесценції*.

Основна умова виникнення вторинного випромінювання: система не повинна бути у рівновазі. Для відхилення від рівноваги потрібна одна із форм збудження: люмінесценція, що відбувається лише *під час збудження*, називається *флуоресценцією*, а та, що продовжується деякий час *після закінчення збудження* – *фосфоресценцією*.

Розрізняють декілька механізмів фотолюмінесценції.

Спонтанна люмінесценція спостерігається тоді, коли спочатку виникає безвипромінювальний перехід електронів із збудженого рівня на енергетичний рівень, з якого далі й відбувається випромінювання. Саме такий тип люмінесценції є характерним для домішкових станів у твердих тілах.

Вимушена люмінесценція визначається процесами, що відбуваються після поглинання енергії, тобто переходом на проміжний (метастабільний) рівень, з якого в результаті додаткового поглинання системою коливної енергії, або поглинання додаткового світла (скажімо, інфрачервоного) відбувається перехід на рівень випромінювання.

Рекомбінаційна люмінесценція відбувається в результаті з'єднання частинок, які розділилися під час поглинання збуджуючої енергії. Рекомбінаційна люмінесценція характерна саме для напівпровідників і виникає у разі переходів «зона-зона», люмінесценції екситонів, дефектних або домішкових центрів.

Люмінесценція відноситься до нерівноважних оптичних явищ, які характерні для напівпровідникових кристалів і знайшли застосування в напівпровідниковому приладобудуванні.

Внутрішній фотоэффект зумовлений тим, що у разі освітлення поверхні напівпровідника у ньому зростає кількість вільних електронно-

діркових пар. Цей ефект пояснюється тим, що енергія деяких фотонів виявляється достатньою для відриву електронів від атомів і перекидання їх із заповненої зони у зону провідності. Найважливішим процесом під час поглинання світла твердим тілом є переведення електронів із валентної зони у зону провідності. Саме таке поглинання світла й називається *власним поглинанням*.

Вимірювання спектру поглинання – важливий експериментальний метод дослідження зонної структури багатьох твердих тіл, насамперед напівпровідників. Власне поглинання виявляється у різкому зростанні поглинання світла, коли енергія фотонів відповідає енергії щілини між валентною зоною і зоною провідності, тобто енергії забороненої зони напівпровідника. Однак імпульс фотонів h/λ (де $\lambda \sim 10^{-4}$ см – довжина оптичної хвилі) є досить малим порівняно з імпульсом електронів у кристалі h/a ($a \sim 10^{-8}$ см – стала кристалічної решітки), і тому під час поглинання фотонів імпульс електронів практично *не змінюється*.

Збільшення концентрації електронів і дірок призводить до зростання електропровідності напівпровідникового матеріалу. Під дією зовнішніх факторів електропровідність у чистому монокристалічному напівпровіднику є *власною провідністю*, тому що вона обумовлена збудженим станом атомів самого напівпровідника. Оптичне поглинання твердих тіл зазвичай описується частотною залежністю коефіцієнта поглинання α .

Фоторезистивність і **стаціонарна фотопровідність** напівпровідника є слідством внутрішнього фотоефекту і зумовлена світловою генерацією носіїв заряду за рахунок власного або домішкового поглинання. У разі опромінювання напівпровідника і поглинання світла один фотон може створювати одну електронно-діркову пару. Оскільки фотонів є величезна кількість, то під час опромінювання електропровідність напівпровідника значно підвищується. Ефект фотопровідності використовується для створення широкого класу електронних приладів.

Власне поглинання супроводжується генерацією електронно-діркових пар, яка значно підвищує електропровідність напівпровідника. Повну питому провідність можна подати у вигляді двох складових:

$$\sigma_{\text{фп}} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{ген}} = e(n_0u_n + p_0u_p) + e\Delta n (u_n + u_p),$$

де $\sigma_{\text{фп}}$ – стаціонарна фотопровідність, σ_0 – темривна рівноважна провідність, $\Delta\sigma_{\text{ген}}$ провідність, що зумовлена світловою генерацією носіїв

заряду Δn за рахунок власного поглинання світла. Для практичного застосування фоторезистивного ефекту необхідно мати фотопровідність *домінуючою* у повній провідності, тобто $\Delta\sigma_{\text{ген}} \gg \sigma_0$. Досягти цього можна у слабо-легованих або у власних напівпровідниках.

Генерація носіїв заряду світлом залежить від *квантового виходу* внутрішнього фотоефекту η – це кількість вільних носіїв заряду, яку створює один фотон під час поглинання. Квантовий вихід залежить від частоти світла, рис. 8.20. У германії, рис. 8.20, *а*, фотогенерація починається із значення $E_g = 0,68$ еВ; у діапазоні енергій фотонів $1 \dots 2,7$ еВ квантовий вихід має незмінне значення $\eta = 1$, тобто один фотон генерує одну електронно-діркову пару. Надлишкова енергія носіїв заряду відносно E_g розсіюється на фононах.

У міру подальшого зростання енергії фотонів генерується все більше носіїв заряду. Надлишок енергії виявляється достатнім для *міжзонної ударної іонізації* валентних зв'язків і утворення додаткових електронно-діркових пар, і тому квантовий вихід поступово збільшується: $\eta > 1$.

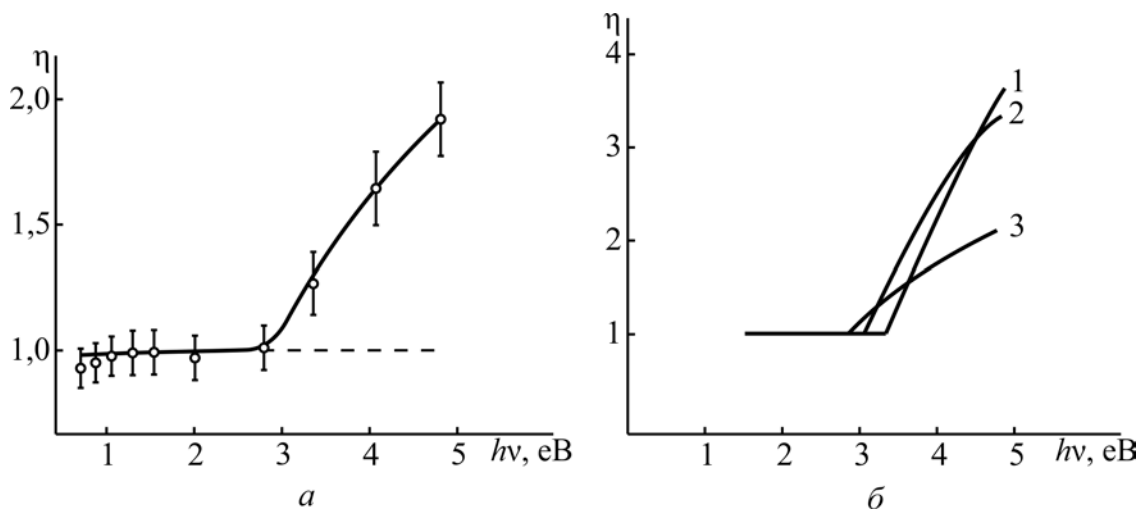


Рис. 8.20. Спектральні характеристики квантового виходу внутрішнього фотоефекту за різних температур: у германії Ge – 300 К; у кремнії Si: 1 – 100 К; 2 – 300 К; 3 – 400 К

На прикладі кремнію (рис. 8.20, *б*) показано вплив температури на квантовий вихід. Із підвищенням температури енергетична межа початку ударної міжзонної іонізації зміщується у бік менших значень енергії фотонів, що можна пояснити *температурним зменшенням ширини забороненої зони*.

Таким чином, у разі внутрішнього фотоефекту стає можливою ударна іонізація валентних зв'язків із утворенням вторинних електронно-діркових пар з підвищенням квантового виходу. Енергія фотонів, за якої

$\eta > 1$, зазвичай відповідає видимому та ультрафіолетовому діапазонам світлових хвиль.

Фотовольтаїчний ефект (Дембера) – це біполярна дифузія носіїв заряду, що породжує ЕРС. Природа цього ефекту така: світло поглинається у поверхневому прошарку напівпровідника, середня товщина якого дорівнює пробігу фотонів; в об'єм напівпровідника світло не проникає. Поверхневий прошарок стає джерелом нерівноважних електронно-діркових пар. Ця генерація хаотичних носіїв є нерівномірною, що спадає за експоненціальним законом углиб зразка (згідно із законом Бугера–Ламберта). Виникає спільна біполярна (електрони і дірки) дифузія вглиб напівпровідника завдяки градієнту надлишкової концентрації носіїв заряду.

Оскільки дифузійні потоки електронів і дірок направлені в один бік, то ці струми могли б повністю компенсувати один одного – у разі однакових значень коефіцієнтів дифузії електронів і дірок. Однак внаслідок того, що коефіцієнт дифузії у електронів більший, ніж у дірок, порушуються умови електронейтральності – електрони, що мають більшу мобільність (і більший коефіцієнт дифузії), випереджають дірки і їх заряди просторово розділяються. Виникає об'ємний заряд, що призводить до появи електричного поля, спрямованого уздовж поширення потоків розділених зарядів.

Наслідком такої динамічної поляризації між освітленою та протилежною, неосвітленою гранями напівпровідника товщиною d є різниця потенціалів U_D і статичне електричне поле E_D , яке називають *полем Дембера*:

$$E_D = \frac{U_D}{d}.$$

Різниця потенціалів U_D для германію і кремнію становить від десятків мікрвольтів до одиниць мілівольтів.

Таким чином, у спрощеному визначенні ефект Дембера – це порушення електричної нейтральності напівпровідника з неоднаковими мобільностями електронів і дірок під час власного поглинання світла.

Механізми поглинання світла. Поглинання світла – це зменшення інтенсивності світла по мірі проходження крізь середовище за рахунок взаємодії з ним, у результаті чого світлова енергія переходить в інші види

енергії. Коефіцієнт поглинання не залежить від інтенсивності світла, але, як правило, він різний для різних довжин хвиль.

Виходячи з експоненціального виду закону ослаблення інтенсивності світла на глибині x можна інтерпретувати параметр α як показник поглинання фотонів на одиниці товщини зразка, а величину α^{-1} – як середню довжину вільного пробігу фотона у зразку. У разі великих значень показника заломлення ($n \gg 1$) відбувається майже повне відбиття світла: $R \approx 1$. Якщо ж дуже великим є поглинання світла, то теж $R \approx 1$ і також спостерігається майже повне відбиття. Саме тому спостерігається як дзеркальний блиск металів, так і тусклий виблиск багатьох напівпровідників, тому що коефіцієнт поглинання цих матеріалів у видимій області спектра дуже високий ($\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$).

Особливості спектральних залежностей оптичних коефіцієнтів у різних ділянках спектру пояснюються різними механізмами взаємодії світлової хвилі з середовищем кристала і, головним чином, різними механізмами поглинання енергії світлової хвилі кристалом. Тому теорія оптичних явищ розвинена стосовно аналізу спектрів поглинання світла.

У різних спектральних інтервалах можна виділити переважаючі механізми поглинання. Так як поглинання світла пов'язане із переходом енергії фотонів у інші види енергії в кристалах, то класифікація механізмів поглинання зумовлена особливостями енергетичних станів частинок напівпровідника (рис. 8.21).

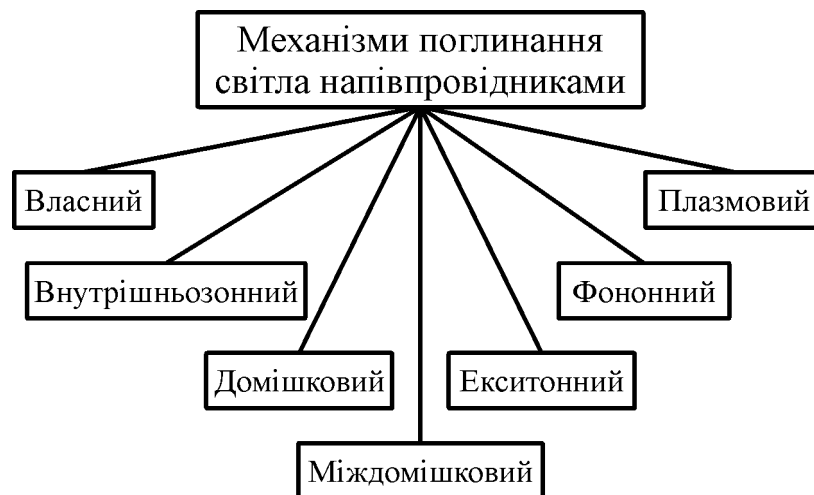


Рис. 8.21. Класифікація механізмів поглинання світла напівпровідниками

У наведеній таблиці перераховано тільки основні механізми поглинання світла. *Власне* (або фундаментальне) поглинання пов'язане з електронними переходами між дозволеними зонами енергії. За цих умов

відбувається взаємодія фотонів з електронами у валентній зоні, тобто з власними електронами атомів, що складають кристалічну решітку. Фотони певної енергії здатні віддати свою енергію цим електронам, відірвати їх від атомів і перевести електрони на більш високі енергетичні рівні. В цьому випадку фотони поглинаються у кристалі. Під час власного поглинання переходи можуть бути *прямі*, коли хвильовий вектор електрона залишається незмінним, і електрон та залишена їм дірка мають однакові квазіімпульси. Можливі також *непрямі* переходи з участю фононів, яким передається надлишковий імпульс.

Під час дослідження частотної залежності α краю власного поглинання можна визначити ширину забороненої зони напівпровідника. Поглинання *вільними носіями заряду* обумовлено електронними (або дірковими) переходами *всередині* відповідних дозволених зон або між підзонами дозволених зон. Таким чином, це поглинання має місце тоді, коли фотони реагують із вільними носіями заряду в дозволених зонах. Енергія фотонів витрачається на перехід носіїв заряду на більш високі енергетичні рівні. Під дією електричного поля світлової хвилі носії заряду здійснюють коливальні рухи синхронно із полем і під час зіткнення з вузлами решітки віддають накопичену енергію.

Домішкове поглинання пов'язано з електронними (або дірковими) переходами між дозволеними зонами і домішковими рівнями у забороненій зоні. *Междомішкове* поглинання пояснюється електронними (або дірковими) переходами між домішковими станами у забороненій зоні. У разі домішкового поглинання світла фотони взаємодіють із домішковими атомами, іонізуючи або збуджуючи їх. Взаємодія фотонів із домішковими атомами носить резонансний характер.

У напівпровідниках під час поглинання фотонів можуть утворюватись *екситони* (зв'язані електронно-діркові пари), які хаотично переміщуються по кристалу. *Екситонне* поглинання, пов'язане з порушенням екситонів, дає істотний внесок безпосередньо *поблизу краю власного поглинання*, так як за оцінкою енергія екситонного стану є дрібною. В напівпровідникових кристалах також має місце поглинання світла кристалічною решіткою – *фононне* поглинання. Воно проявляється у далекій ІЧ-області спектра і накладається на інші види поглинання. Фононне поглинання зумовлене поглинанням енергії світлової хвилі коливаннями атомів кристалічної решітки і народженням у решітці нових фононів. На рис. 8.21 згадується також *плазмове* поглинання – це

поглинання енергії світлової хвилі електронно-дірковою плазмою, що призводить до переходу плазми в більш високий квантовий стан.

Майже всі механізми оптичного поглинання, які зумовлені різними електронними (або дірковими) переходами, супроводжуються поглинанням або випромінюванням *фононів*. Необхідність участі фононів в процесах поглинання світла, пов'язаних з електронними (або дірковими) переходами, обумовлена виконанням закону збереження імпульсу. Справа у тому, що велика зміна імпульсу електронів (або дірок) під час деяких переходів не може бути викликана зазвичай малими імпульсами фотонів, які поглинаються у цих переходах, що вимагає *участі фононів*, які можуть мати досить великий імпульс. Тому й в механізмах поглинання, перерахованих на рис. 8.21 відбувається *комбіноване поглинання*, в якому беруть участь, як електрони та дірки, так і фонони. Саме електронні переходи, відповідні механізмам поглинання 1...5, зображені на рис. 8.22.

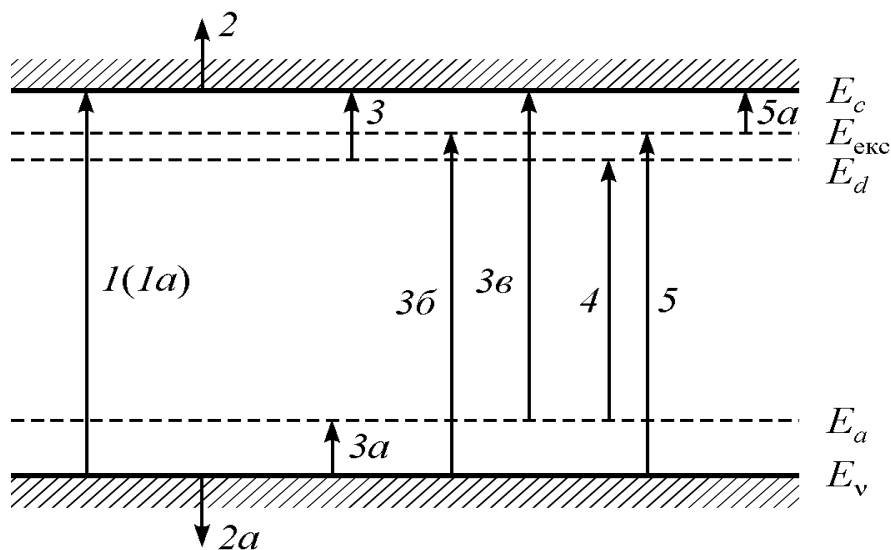


Рис. 8.22. Схема електронних переходів під час оптичного поглинання:

1, 1а – власне поглинання; 2, 2а – поглинання вільними носіями заряду;
3, 3а – домішкове поглинання (домішка – ближня зона); 3б, 3в – домішкове поглинання (домішка – далека зона); 4 – междомішкове поглинання; 5 – екситонне поглинання (оптичне збудження екситонів); 5а – екситонне поглинання (оптичний розпад екситонів)

Далі основні механізми поглинання світла розглядаються більш детально. Для оцінки ролі тих чи інших механізмів поглинання в різних ділянках спектру потрібно порівнювати енергії електронних переходів, що відбуваються у напівпровіднику.

Власне, або фундаментальне поглинання для напівпровідників є основним механізмом поглинання в інфрачервоній і видимій частинах

спектра. Головна умова фундаментального поглинання – енергія фотонів достатня для фотоіонізації валентних зв'язків:

$$h\nu \geq E_g,$$

де h – стала Планка, ν – частота падаючих фотонів і E_g – заборонена зона напівпровідника. Знак рівності у цій умові визначає *край власного поглинання* $\lambda_k = hc/E_g$, де c – швидкість світла. У короткохвильовій частині спектра власне поглинання супроводжується біполярною генерацією нерівноважних електронно-діркових пар. Для електронних переходів у разі власного поглинання закони зберігання енергії та імпульсу визначаються енергетичною зонною структурою напівпровідника.

На рис. 8.23 електронні та діркові переходи зображені у k -просторі. Власне поглинання світла показано переходами 1 і $1a$. Переходи 1 йдуть без істотної зміни хвильової вектора електронів і тому таке поглинання отримало назву *прямого власного поглинання*. Переходи $1a$ йдуть з істотною зміною хвильового вектора електронів. Ця зміна у германії і кремнії складає величину порядку розмірів зони Бріллюена, тобто $k \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$. Таке поглинання отримало назву *непрямого власного поглинання*. В непряму власному поглинанні, як уже зазначалося, обов'язково беруть участь фонони.

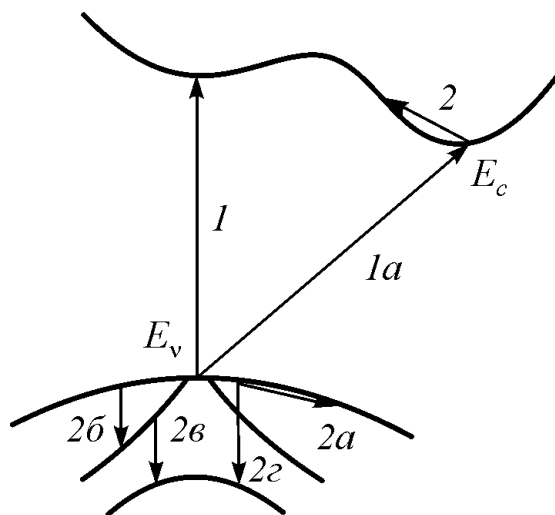


Рис. 8.23. Електронні переходи у k -просторі під час оптичного поглинання: 1 – пряме власне поглинання; $1a$ – непряме власне поглинання; 2 і $2a$ – внутрішньозонне (селективне) поглинання вільними електронами і дірками; $2б$, $2в$, $2г$ – селективне поглинання вільними дірками

З розгляду переходів ясно, що власне поглинання неможливе у разі енергій квантів $h\nu < \Delta E$. Тому спектр власного поглинання повинен мати спад, званий *краєм власного поглинання*, в діапазоні частот фотонів $\nu < \Delta E/h$.

Пряме власне поглинання характеризується на рис. 8.24, а, де показана зонна структура прямозонного напівпровідника в околиці точки $k=0$, а на рис. 8.24, б – форма краю поглинання для такого ж напівпровідника (показано профіль краю поглинання для дозволених переходів, що відповідає параболі ступеня 1/2).

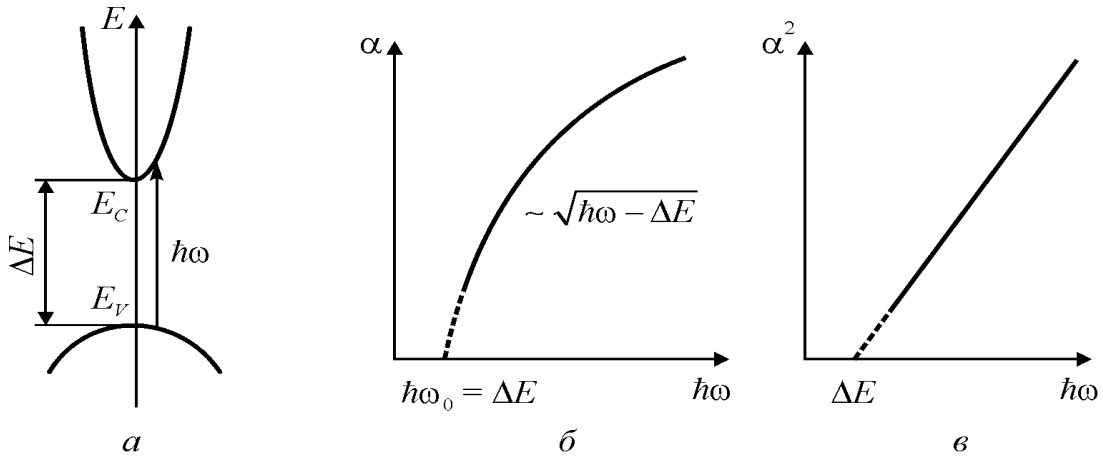


Рис. 8.24. Електронні переходи (а) і спектр поглинання (б, в) у прямозонному напівпровіднику

Параболічна залежність $\alpha(\hbar\omega)$, що спостерігається для прямих переходів, є наслідок параболічності зон. Тому й відхилення залежності $\alpha(\hbar\omega)$ від параболічного закону свідчить про непараболічність закону дисперсії для валентної зони (або зони провідності). У разі $m_n^* < m_p^*$ функція $\alpha(\hbar\omega)$ несе більше інформації про форму зони провідності, а у припущенні $m_n^* \ll m_p^*$, що часто реалізується у вузькозонних напівпровідниках, можна вважати, що відхилення $\alpha(\hbar\omega)$ від параболічного закону однозначно свідчить про непараболічність саме зони провідності.

Спостерігаючи спектр поглинання прямозонного напівпровідника, можна визначити значення ширини його забороненої зони, екстраполюючи криву поглинання у ділянці краю поглинання до значення $\alpha = 0$. Для збільшення точності треба екстраполювати залежність $\alpha(\hbar\omega)$ у таких координатах, де вона спрямляється. Очевидно, що з цією метою спектр поглинання потрібно побудувати в осях $\alpha^2 - \hbar\omega$. На рис. 8.24, в наведена така залежність для прямих дозволених переходів. Показано, що ширина забороненої зони визначається лінійною екстраполяцією до нульового значення α .

Непрямі власні переходи мають іншу форму краю власного поглинання (саме цей випадок реалізується для кремнію або германію). Відповідна зонна діаграма має вигляд, наведений на рис. 8.25 у просторі

імпульсів. Так як екстремум валентної зони E_v знаходиться у центрі зони Бріллюена, а екстремум зони провідності E_c – на межі зони Бріллюена (або поблизу цієї межі), то зміна квазіімпульсу електрона під час переходу з E_v у E_c має бути дуже великою – близькою до розмірів зони Бріллюена.

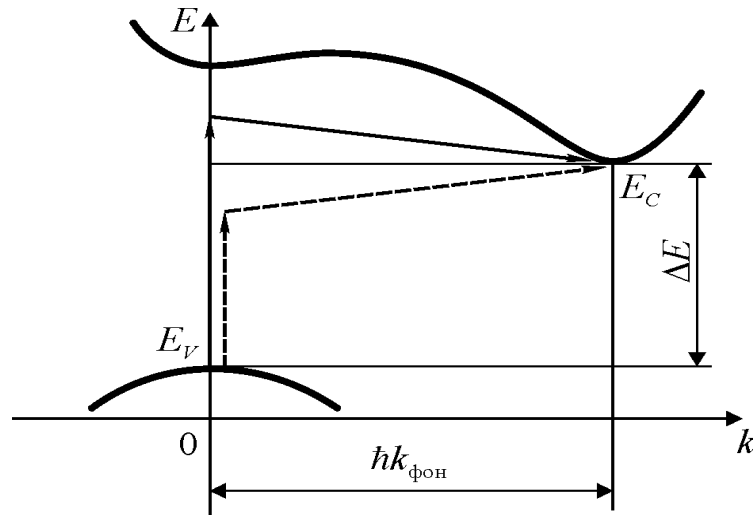


Рис. 8.25. Процес поглинання світла непрямыми переходами через проміжний віртуальний стан; пунктиром показаний перехід з поглинанням фонона, а суцільними стрілками – перехід із генерацією фонона

Імпульс фотона, що поглинається $p_{\text{фот}} = \hbar k_{\text{фот}}$, невеликий – він зумовлений його енергією $\hbar\omega$. Оцінюючи $\hbar\omega \approx \Delta E \approx 1$ eV, можна отримати для $k_{\text{фот}}$ значення близько 10^4 см⁻¹, що значно менше розмірів зони Бріллюена. Таким чином, непрямі переходи електронів не можуть йти тільки із поглинанням фотонів, так як не виконуватиметься закон збереження імпульсу. Закон збереження імпульсу виконується в даному випадку тільки за участю в поглинанні фононів з досить великою величиною імпульсу. Тоді для непрямих переходів закон збереження імпульсу (нехтуючи малою величиною імпульсу фотона) приймає такий вигляд:

$$\hbar k' - \hbar k \approx \pm \hbar k_{\text{фон}}$$

Знак плюс відповідає поглинанню фонона одночасно з фотоном, а знак мінус – народженню (генерації) фонона під час поглинання фотона.

Закон збереження енергії для непрямих переходів приймає вигляд:

$$E_{h'} - E_h = \hbar\omega - \hbar\omega_k,$$

де $\hbar\omega_k$ – енергія фононів, що приймають участь у поглинанні. Спостерігається два різних значення енергії для особливого значення $E_0 = \hbar\omega_0$ у залежності від того, чи йде процес із поглинанням, чи із

випромінюванням фонона. Так як у непрямих переходах повинно брати участь більше число частинок (електрон, фотон і фонон), ніж під час прямих переходів (електрон і фотон), то ймовірність непрямих переходів, а значить, і коефіцієнт поглинання повинні бути меншими, ніж для прямих переходів. Це можна пояснити, розбиваючи процес поглинання у разі непрямих переходів умовно на дві стадії, показані на рис. 8.25.

У першій стадії електрон, поглинаючи фотон шляхом прямого переходу, переходить із валентної зони у *віртуальний стан* у зоні провідності (що не пов'язане із порушенням закону зберігання енергії). На другій стадії електрон переходить із віртуального стану в зоні провідності у кінцевий стан – в екстремум E_c , випромінюючи або поглинаючи фонон. Ймовірність переходу буде визначатися перемноженням густини станів. Ймовірність процесу із поглинанням фонону повинна бути пропорційна числу фононів, що задається функцією Бозе–Ейнштейна, а ймовірність процесу з випромінюванням фонона повинна бути пропорційна функції, що визначає ймовірність випромінювання фонона. Тому й коефіцієнт поглинання для непрямих дозволених переходів повинен визначатися складною залежністю.

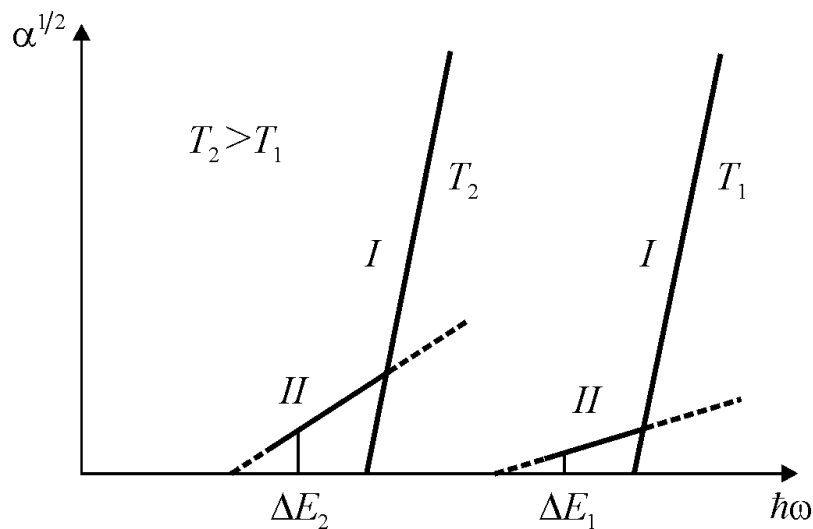


Рис. 8.26. Визначення ширини забороненої зони та енергії фононів, що приймають участь у поглинанні, по краю власного поглинання для непрямих переходів

Для інтерпретації залежності $\alpha(\hbar\omega)$ у разі *непрямих* дозволених переходів її потрібно побудувати у координатах $\alpha^{1/2}(\hbar\omega)$, як то показано на рис. 8.26. Спектр поглинання може бути представлений у вигляді суми двох лінійних залежностей, екстраполяції яких до значень $\alpha = 0$ дає два значення енергії: $\hbar\omega_1 = \Delta E - \hbar\omega_k$ та $\hbar\omega_2 = \Delta E + \hbar\omega_k$. Точка, що лежить посередині між $\hbar\omega_1$ і $\hbar\omega_2$, відповідає ширині забороненої зони ΔE . На

рис. 8.26 ці залежності показані для двох різних температур із урахуванням температурної зміни ширини забороненої зони ΔE . Слід враховувати, що внесок переходів, що йдуть із поглинанням фонона, з пониженням температури падає. У разі температур, нижчих за температуру Дебая, переходи з поглинанням фононів практично не відбуваються, тому що число фононів стає дуже малим. Тоді поглинання визначається, в основному, переходами з випромінюванням фононів, як це показано на рис. 8.26 за температурі T_1 . Навпаки, з підвищенням температури зростає внесок переходів з поглинанням фононів.

Температурний зсув краю смуги поглинання спостерігається і для прямих переходів. Слід також врахувати, що з ростом енергії фотонів у непрямозонних напівпровідниках, крім непрямих переходів, можливі й прямі переходи, причому коефіцієнт поглинання у разі прямих переходів повинен різко підвищитись, оскільки збільшується вірогідність поглинання за участю тільки двох частинок – електрона і фотона.

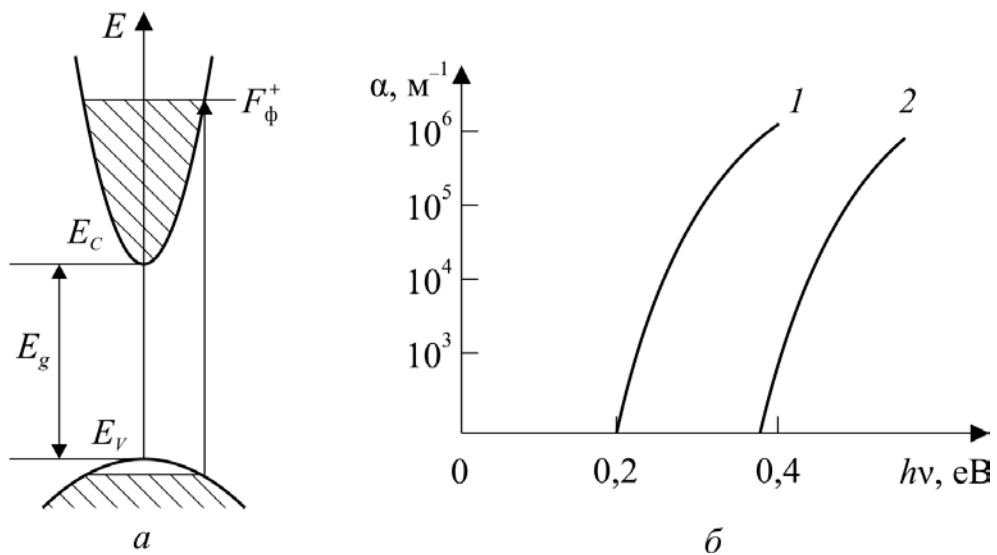


Рис. 8.27. Зсув краю поглинання у спектрі InSb: *a* – зонна діаграма; *б* – край поглинання нелегованого (1) і сильно легovanого (2) зразків

Слід вказати на ще одну важливу можливість зсуву краю поглинання, крім температурного зсуву. Припустимо, що розглядається поглинання у сильно легovanому донорами прямозонному напівпровіднику, зонна діаграма якого наведена на рис. 8.27, *a*. Тоді у разі *виродження електронів* рівень Фермі заходить у зону провідності, і стани, що лежать нижче рівня Фермі F , будуть практично всі заповнені. Переходи електронів з валентної зони під час поглинання фотонів $\hbar\omega = \Delta E + (F - E_c)$ будуть неможливі, тому що відповідні стани у зоні провідності вже зайняті електронами. Тому край смуги поглинання виявиться зсунутим у бік більш

високих енергій фотонів. На рис. 8.27, б показаний такий зсув для сильно легованого антимоніду індію.

Внутрішньозонне поглинання світла вільними носіями заряду в напівпровідниках можливе за наявності вільних носіїв заряду. Переходи відбуваються у межах відповідної зони – електронів у зоні провідності (рис. 8.28) або дірок у валентній зоні, що виникають у разі поглинання фотонів і фононів. Переходи 2, 2а, 2б, 2в, 2г, що були показані схематично на рис. 8.22, відбуваються під час поглинання світлової енергії вільними носіями заряду в дозволених зонах. Переходи 2 та 2а йдуть зі зміною хвильового вектора, що обов’язково вимагає участі фононів. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для внутрішньозонних переходів електронів і дірок має вигляд монотонної кривої і таке поглинання отримало назву *неселективного* (невибіркового) поглинання вільними носіями.

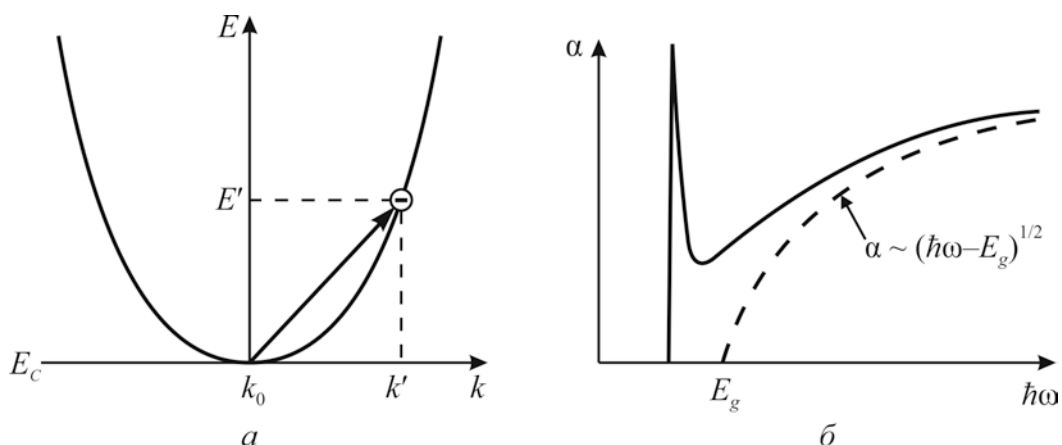


Рис. 8.28. Поглинання світла: а – вільними електронами, б – екситонами (суцільна крива – екситонне поглинання; пунктирна крива – власне поглинання)

Якщо ж вільні носії під час поглинання світлової енергії переходять у межах *однієї* дозволеної зони і змінюють при цьому свій закон дисперсії (як це показано для переходів 2б, 2в, 2г дірок між підзонами валентної зони), то спектр поглинання має структурні особливості у вигляді максимумів і мінімумів, що чергуються, і таке поглинання отримало назву *селективного* (вибіркового) поглинання вільними носіями (для наведеного на рис. 8.22 випадку – дірками). Селективне поглинання вільним носіями може йти й без участі фононів і бути *прямим*. Дослідження показують, що внесок поглинання вільними носіями заряду сильно зростає в інфрачервоній ділянці спектру.

Закони збереження енергії і хвильового вектора для електронів виконуються лише у разі одночасної участі у процесах поглинання

розсіяння на фонах та іонізованих домішках. Річ у тім, що імпульс фотона у кристалі нехтовно малий і не відповідає енергії, яка передається електрону. Водночас під час розсіяння імпульс носія заряду змінюється у широких межах.

Показник поглинання вільними електронами α_n прямо пропорційний їх концентрації n , довжині хвилі η та обернено пропорційний середньому часу релаксації τ і ефективній масі m_n^* . Такі закономірності мають просте фізичне пояснення: чим більша концентрація n , тим більша ймовірність електрон-фотонної взаємодії; чим більша довжина хвилі λ , тим менша енергія фотонів і відповідно зміна модуля хвильового вектора електрона, що полегшує виконання закону збереження імпульсу.

Домішкове поглинання теж було показане на рис. 8.22 (переходи 3, 3а, 3б, 3в), у тому числі і міждомішкове поглинання (перехід 4), що відбуваються за участю локальних домішкових станів. Атоми домішки можуть переходити із нейтрального стану в іонізований, як у переходах 3 та 3а, а також навпаки – з іонізованого стану в нейтральний, як для переходів 3б і 3в. У разі міждомішкових переходів змінюється зарядовий стан домішкових рівнів. Спектральні ділянки, у яких вклад у поглинання дають переходи 3 – 3а і 3б – 3в, відстоять досить далеко одна від одної для дрібних домішкових станів. Переходи 3 – 3а в цьому випадку будуть давати вклад у поглинання в далекій інфрачервоній частині спектра, а переходи 3б – 3в і перехід 4 поблизу краю власного поглинання. Якщо у домішковому поглинанні приймають участь глибокі домішкові стани, то такі переходи будуть давати вклад у поглинання за краєм поглинання у більш довгохвильовій ділянці спектра.

Екситонне поглинання може бути значущим у деяких напівпровідниках. Екситонні переходи 5, 5а на рис. 8.22 зображені умовно, так як опис станів екситону – це проблема взаємодії двох частинок: електрона і дірки, і тому показані на рисунку рівень $E_{\text{екс}}$ лише умовно зображує стан тільки однієї частинки з пари електрон–дірка.

Інтенсивне поглинання світла, яке пов'язане з утворенням екситонів, рис. 8.28, б, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частот світла) ніж міжзонне поглинання, оскільки енергія зв'язку екситону мала у порівнянні з E_g . Тому й на шкалі енергій екситонне поглинання розташовується близько до власного поглинання світла напівпровідника, але відрізняється більш низькою частотою початку поглинання. Міжзонне

поглинання у напівпровіднику, як видно з рисунка 8.28, б, описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, у той час як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергій, менших за порогове значення енергії міжзонного поглинання. Треба зауважити також, що власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, у той час як під час екситонного поглинання світла фотопровідність відсутня.

Екситон характеризується не лише своєю водневоподібною структурою, а й хвильовим вектором, імпульсом, моментом кількості руху і т. д. Отже, екситон – це збуджений стан решітки у цілому. Внаслідок періодичності решітки це збудження може переходити з одного атома до іншого. Розмір екситонів у напівпровідниках значно перевищує сталу кристалічної решітки. Наприклад, для кристала германію радіус екситону у 800 разів більший за борівський радіус атому водню. Такі екситони великого радіуса називають *екситонами Ваньє–Мотта*.

Якщо ж взаємодія між електроном і діркою досить велика, то радіус взаємодіючої пари може бути порядку сталої решітки. Екситон в цьому разі являє собою збуджений стан окремого атома, який легко рухається по кристалу. Такий екситон – екситон малого радіуса, *або екситон Френкеля*.

Екситони Ваньє–Мотта спостерігаються переважно у напівпровідникових кристалах, а екситони Френкеля – в іонних та органічних кристалах. Екситони проявляються в оптичних спектрах як порівняно вузькі лінії на краю власного поглинання. При цьому врахування електронно-діркової взаємодії може приводити як до зв'язаного стану екситонів, так і до їх незв'язаного стану. Це й спричинює зміну залежності $\alpha(h\nu)$ на краю власного поглинання напівпровідників.

У напівпровідниках під час поглинання фотонів можуть утворюватись і такі екситони, які хаотично переміщуються по кристалу. У разі зіткнення з домішковими центрами екситон може або розпастися і утворити електрон і дірку, або рекомбінувати і перевести атом у збуджений стан. У першому випадку екситону необхідна теплова енергія, у другому – або відбувається випромінювання кванта енергії, або енергія екситону переходить до решітки напівпровідника у вигляді теплоти.

Фононне поглинання, пов'язане з переходом світлової енергії в енергію коливань решітки, виникає в спектральному інтервалі, відповідному енергії фононів, тобто у *далекій інфрачервоній області*, і

лише частково перекривається з областю поглинання вільними носіями заряду.

Плазмове поглинання виникає у разі достатньо великих концентрацій вільних носіїв заряду і має таку важливу особливість як так званий *плазмовий резонанс*. Так як коефіцієнт поглинання у деякій околиці плазмового резонансу дуже великий, то зазвичай досліджують не спектр поглинання, а спектр відбиття. На частоті плазмового резонансу спостерігається *мінімум плазмового відбиття*, частотне положення якого пов'язано із концентрацією та ефективною масою носіїв заряду. Плазмовий мінімум відбиття різних напівпровідників і металів знаходиться у досить широких межах ближньої або середньої частині інфрачервоної ділянки спектра.

На рис. 8.22 не можна було відобразити фононне і плазмове поглинання, так як рівні енергії, наведені на цих рисунках, відносяться до одноелектронного наближення і зобразити на цих діаграмах енергію коливань решітки або системи електронів і дірок (плазми) у принципі неможливо.

8.6. Напівпровідники у магнітних полях

У цьому розділі розглядається вплив магнітного поля на рух електричних зарядів (електронів і дірок) у провідниках і напівпровідниках, які є діамагнетиками або парамагнетиками, тобто магнетиками з неупорядкованою структурою. Ефект намагнічування у такому разі незначний ($\mu \approx 1$), але у прикладеному ззовні магнітному полі \mathbf{B} у провідниках і, особливо, у напівпровідниках виникає багато цікавих і важливих для електроніки ефектів завдяки дії сили Лоренца на рухомі електричні заряди.

Вільний носій заряду (електрон або дірка) під впливом постійного магнітного поля і у разі необмеженого часу вільного пробігу (за відсутністю розсіювання) формує замкнену траєкторію у площині xu , перпендикулярній напрямку магнітної індукції B_z . Параметри цієї траєкторії: частота обертання $\omega_c = eB_z / m^*$, радіус орбіти $r = v / \omega_c$ (v – середня лінійна швидкість електрона), період його обертання $T = 2\pi / \omega_c$. Таким чином, можна вважати, що дія магнітного поля зводиться до повороту проекцій вектора швидкості \vec{v} у площині xu без зміни середнього значення модуля швидкості.

У стані термодинамічної рівноваги усі напрямки лінійної швидкості носіїв електричного заряду рівноймовірні, і тому магнітні моменти замкнених орбіт компенсуються. Крім того, під час утворення ковалентних зв'язків спіни електронів паруються, і тому сумарний спіновий момент практично дорівнює нулю. Лише у разі великого значення індукції дія зовнішнього магнітного поля може порушити цю спінову компенсацію. Таке явище спостерігається як *парамагнетизм електронного газу* в металах і напівпровідниках. Однак зміна енергії електронів у зовнішньому магнітному полі у таких умовах незначна.

Ситуація змінюється, коли зовнішнє магнітне поле діє на провідник (напівпровідник), що знаходиться у термодинамічно-нерівноважних умовах, коли з багатьох причин (градієнт електричного поля, градієнт температури, освітлення) відбувається *напрявлений рух* електричних зарядів. Неабияке значення має і те, що мобільність електронів зазвичай вища, ніж мобільність дірок.

Важливим є також механізм переноса заряду (дрейф, дифузія) і швидкість v руху потоку електронів. Треба зауважити, що ця швидкість неоднакова у потоці носіїв зарядів – є як відносно повільні («холодні») носії, так і значно більш швидкі («гарячі») носії заряду. Для невідроджених напівпровідників діє максвеллівський розподіл носіїв заряду за швидкостями у потоці:

$$f(v) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} v^2 \exp(-\alpha v^2), \quad \beta = \frac{m^*}{2k_B T},$$

де m^* – ефективна маса носія заряду, k_B – стала Больцмана.

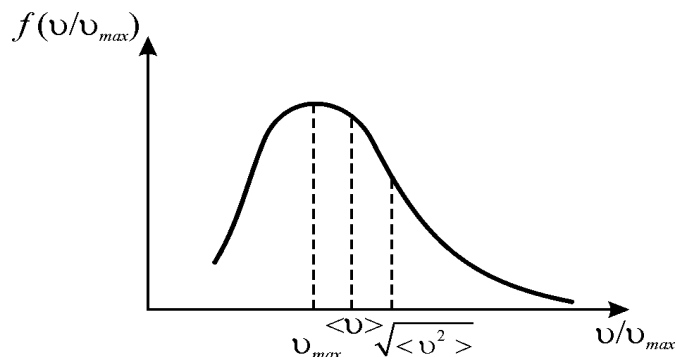


Рис. 8.29. Максвеллівській розподіл носіїв заряду по швидкостям у невідроджених напівпровідниках

Графічно функцію розподілу швидкості $f(v)$ показано на рис. 8.29. Розрізняють три характеристичні швидкості цього розподілу: найвірогідніше значення v_{max} , середня швидкість $\langle v \rangle$ та середня

квадратична швидкість $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Магнітна сила встановлюється по середньоквадратичній швидкості, а електрична сила – по середній швидкості.

Як видно з рис. 8.29, максвеллівський розподіл носіїв заряду по характеристичним швидкостям є несиметричним відносно значення v_{\max} , а відносна кількість носіїв заряду при збільшенні швидкості зменшується повільніше, ніж зростає $\langle v \rangle$ і $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Гальваномагнітні ефекти. Під час спільної дії електричного і магнітного полів у провідниках та напівпровідниках виникає ряд кінетичних явищ, за яких виникає різниця електричних потенціалів або температур, або ж змінюється електропровідність і теплопровідність. Такі явища звичайно називають *гальваномагнітними ефектами*, рис 8.30.

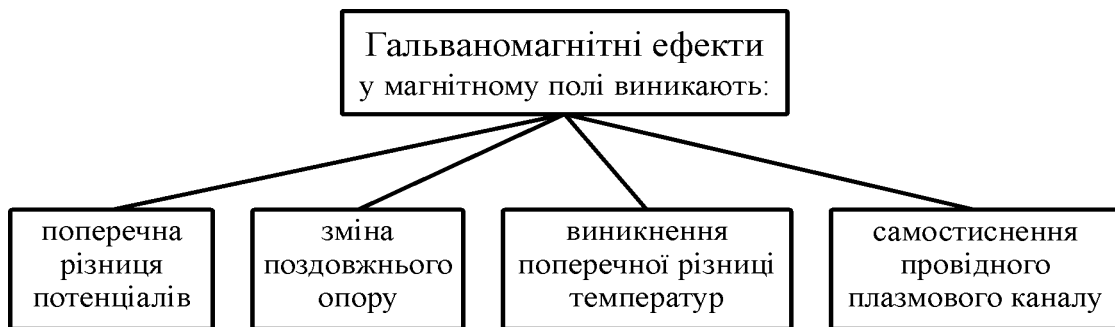


Рис. 8.30. Основні гальваномагнітні ефекти

Виникнення поперечної різниці потенціалів у провіднику зі струмом, вміщеному у магнітне поле, називають ефектом Холла, а зміну поздовжнього опору в магнітному полі – *магнітоопір*, або магніторезистивний ефект – іноді називають ефектом Гаусса. Виникнення в магнітному полі поперечної різниці температур називають *поперечним гальванотермомагнітним ефектом* Еттінгсгаузена, а виникнення поздовжньої різниці температур – *поздовжнім гальванотермомагнітним ефектом* Нернста. Стиснення електропровідного плазмового каналу під дією самоіндукованого електричним струмом магнітного поля називається *пінч-ефектом*.

Такі зміни електричних та теплових властивостей провідника можуть відбуватися як у *поздовжньому напрямку*, вздовж якого прикладене електричне поле, так і в *поперечному напрямку*.

По відношенню до магнітного поля гальваномагнітні ефекти діляться на парні і непарні. Ефект називається *непарним*, якщо у разі зміни

напрямку магнітного поля він змінює свій знак на протилежний. До непарних ефектів відносяться ефект Холла і поперечний гальвано-термомагнітний ефект. Якщо ж у разі зміни напрямку магнітного поля знак ефекту не змінюється, то такий ефект називається *парним*, до них відноситься ефект магнітоопору і поздовжній гальванотермомагнітний ефект.

Всі гальваномагнітні явища можна розглядати як у *адіабатичних*, так і в *ізотермічних* умовах. Ефект є адіабатичним, якщо досліджуваний зразок не обмінюється енергією з навколишнім середовищем і в ньому виникає градієнт температур ∇T . В ізотермічних умовах, навпаки, має місце обмін енергією з навколишнім середовищем і, отже, ефект ізотермічний: $\nabla T = 0$. Ефекти Холла і магнітоопору зазвичай розглядаються в ізотермічних умовах.

Якісну картину гальваномагнітних ефектів можна описати, розглядаючи рух зарядженої частинки у схрещених магнітному \mathbf{B} і електричному \mathbf{E} полях. Як відомо з електродинаміки, сила, що діє на електричний заряд у такому електромагнітному полі, є силою Лоренца:

$$\mathbf{F}_{\text{Лор}} = e (\mathbf{E} + [\mathbf{v}_d \mathbf{B}])$$

У схрещених полях ($\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$) носій заряду рухається по циклоїді, що виникає як результат складання двох видів руху частинки:

- обертання по колу радіуса $r_0 = m^* E / e B^2$ під дією електричного і магнітного поля;
- переміщення під дією електричного поля зі швидкістю дрейфу $\mathbf{v}_d = u \mathbf{E}$, де u – дрейфова рухливість носія заряду.

Таким чином, накладення магнітного поля на провідник, у якому протікає електричний струм, змінює траєкторію носіїв заряду, «закручуючи» їх по круговій орбіті тим більше, чим сильніше магнітне поле. Критерієм величини магнітного поля є співвідношення між радіусом кривизни r_0 і довжиною вільного пробігу носія заряду λ .

Якщо радіус r_0 кривизни траєкторії руху електрона значно перевищує середню довжину вільного пробігу λ , тобто $r_0 \gg \lambda$, то у таких полях час вільного пробігу (час релаксації) менший, ніж період обертання. У такому випадку за час релаксації формується лише частина повного оберту електрона у магнітному полі, тобто його кругова орбіта виявляється розімкненою. Тому рух електрона мало спотворюється, і такі поля називаються *слабкими*.

Навпаки, якщо $r_0 \ll \lambda$, то магнітне поле є *сильним*, оскільки воно закручує носії заряду настільки сильно, що вони істотно змінюють свою траєкторію. За цією умовою час релаксації більший, ніж період обертання електрона і, отже, носій заряду встигає зробити декілька повних обертів у магнітному полі і механізм розсіювання носіїв заряду буде іншим, ніж у слабких полях.

Поняття слабого або сильного поля залежить не тільки від «зовнішнього» фактора – від величини індукції магнітного поля B , але і від рухливості носіїв у кристалі, тобто від властивостей провідника (напівпровідника). При цьому може виявитися, що одне і теж поле B для одного значення рухливості буде слабким, а для іншого – сильним. Наприклад, для германію за високих температур (близько 400 К) рухливість електронів становить $u_n \approx 0,3 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і магнітне поле напруженістю 10 кВ буде задовольняти критерію слабого поля. Однак те ж саме магнітне поле для германію за низьких температур (близько 10 К), коли рухливість електронів дуже велика ($u_e \approx 100 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), вважається сильним. В металах у нормальних умовах рухливість електронів $u_e \leq 0,1 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Тому гальваномагнітні ефекти у металах розглядаються, як правило, за критерієм слабого магнітного поля.

У разі розглядання спільної дії магнітного та електричних полів необхідно також враховувати розподіл носіїв заряду за швидкостями та енергіями. Зазвичай фігурує *середня швидкість* електронів. Але іноді в магнітному полі доводиться розрізняти поведінку більш швидких (у порівнянні із середньою швидкістю) електронів – «гарячих» – і більш повільних «холодних» електронів.

Ефект Холла. Цей ефект полягає у виникненні так званої холлівської різниці потенціалів при вміщенні провідника чи напівпровідника зі струмом у схрещенні електричне E і магнітне B поля. В умовах спільної дії перпендикулярних один одному електричного і магнітного полів рухливі носії заряду відхиляються силою Лоренца у третьому – перпендикулярному до обох полів напрямку, див. розділ 4.2, рис. 4.3. У розглянутому раніше розділі 4.2 ефекті швидкість електрона \boldsymbol{v}_d , яку він набуває під дією електричного поля E_x , спрямована уздовж зразка, а вектор магнітної індукції B перпендикулярний до \boldsymbol{v}_d . Тоді електрон буде відхилятися під дією сили Лоренца $\boldsymbol{F}_{\text{Лор}} = e[\boldsymbol{v}_d B]$ від первісного напрямку

руху до однієї з граней. Це відповідає уявленню про закручування траєкторії електрона під дією магнітного поля.

Під час відхилення носіїв заряду до граней зразка виникає поперечне електричне поле E_y всередині зразка. Оскільки у цьому напрямку провідник розімкнутий, то й перерозподіл зарядів призводить до появи гальмуючої сили – напруженості поля у напрямки осі y (осі координат позначені на рис. 4.3). Процес буде йти до тих пір, поки це електричне поле E_y не стане досить великим, щоб компенсувати силу, яка викликала відхилення носіїв заряду до бічних граней.

У рівнянні (4.9) слід покласти $E_{\text{Лор}} = 0$, звідки для поперечного електричного поля впливає вираз для поля Холла:

$$E_y = v_x B_z = R_H j_x B_z.$$

Поле Холла прямо пропорційне густині струму і магнітній індукції. Коефіцієнт пропорційності R_H називається *коефіцієнтом або сталою Холла* (у слабких магнітних полях він не залежить від магнітної індукції). У разі сильних магнітних полів стала Холла не залежить від механізму розсіяння: $R_H = (ne)^{-1}$. Після перетворень можна отримати: $E_y = \frac{1}{n_e e c} j_x$.

Оскільки заряд електрона e і швидкість світла c відомі, а параметри j і B вимірюються безпосередньо, то ця формула дозволяє визначити n_e – число електронів в одиниці об'єму провідника.

У напівпровіднику n -типу основні носії заряду – електрони. Відхиляючись у напрямку сили Лоренца, вони створюють на тій поверхні зразка, до якої ця сила спрямована, від'ємний об'ємний заряд. У провіднику p -типу дірки з тієї ж причини створять на поверхні зразка позитивний об'ємний заряд. Експериментально виміряні знак і величина холлівської різниці потенціалу між поверхнями зразків, перпендикулярними силі Лоренца, дозволяють визначити не тільки знак носіїв заряду, але й їх концентрацію. Тому ефект Холла широко використовується в техніці напівпровідників як один з основних методів дослідження.

У вироджених напівпровідниках, як і у металах, в електропровідності беруть участь електрони, що знаходяться на найвищих рівнях енергії. Тому в цьому випадку можна не враховувати розподілу електронів по енергіях. У разі змішаної електропровідності, коли в процесі перенесення беруть участь і електрони, і дірки, аналіз ефекту Холла

ускладнюється. Як видно з формули (4.9), сила Лоренца для електронів і дірок спрямована в один бік. Отже, електрони і дірки відхиляються в одну сторону. Враховуючи, що рухливість і концентрації електронів і дірок різні, у даному випадку не можна говорити про взаємну компенсацію об'ємних зарядів електронів і дірок. Тоді на одній поперечній грані буде накопичуватись від'ємний заряд, а на іншій – некомпенсований додатний заряд. Таким чином, і в цьому випадку виникає поперечне холлівське поле, яке гальмує рух носіїв одного знака (наприклад, електронів) і прискорює рух інших (дірок). Холлівське поле буде зростати до тих пір, поки воно не зрівняє потоки електронів і дірок.

Оскільки ефект Холла широко використовується для вимірювання магнітних полів, слід зауважити, що найбільші значення поля Холла E_y можна отримати у невідроджених домішкових напівпровідниках за умови, що концентрація основних носіїв заряду перевищує не менше ніж на порядок концентрацію неосновних носіїв заряду. Якщо порівняти ефект Холла у напівпровідниках і металах, то необхідно врахувати, що концентрація електронів у металах на декілька порядків більша, ніж у напівпровідниках. За інших рівних умов у стільки ж разів холлівське поле у металах буде менше, ніж у напівпровідниках. Тому у датчиках магнітних полів на ефекті Холла використовуються саме напівпровідники.

Серед різновидів цього ефекту виділяють також аномальний ефект Холла, квантовий ефект Холла і спіновий ефект.

Випадок появи у зразку електричного поля, перпендикулярного напрямку струму, який пропускається через зразок, що спостерігається при відсутності прикладеного постійного магнітного поля (тобто явище, повністю аналогічне ефекту Холла, але без зовнішнього магнітного поля), називається *аномальним ефектом Холла*. Необхідною умовою для спостереження аномального ефекту Холла є порушення інваріантності по відношенню до обернення часу в системі (T -симетрія). Наприклад, аномальний ефект Холла може спостерігатись у зразках з намагніченістю.

У сильних магнітних полях у плоскому провіднику (тобто у $2D$ електронному газі) починають проявлятися квантові ефекти, що призводять до виникнення *квантового ефекту Холла* – квантування холлівського опору (рис. 8.31). У ще сильніших магнітних полях проявляється також дробовий квантовий ефект Холла, який пов'язаний з кардинальною перебудовою внутрішньої структури двовимірної електронної рідини.

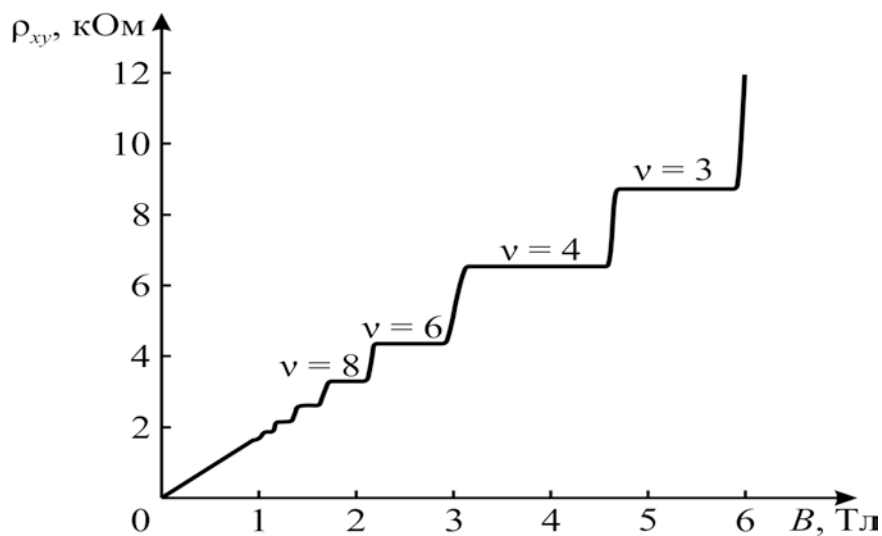


Рис. 8.31. Залежність холлівського опору від магнітного поля

Відомий також *спіновий ефект Холла* – ефект відхилення електронів з антипаралельними спінами до протилежних сторін немагнітного провідника в умовах відсутності зовнішнього магнітного поля. Розрізняють зовнішній і внутрішній спінові ефекти Холла. Перший з них пов’язаний із спін-залежним розсіюванням, а другий – із спін-орбітальною взаємодією.

Магнітоопір (або *магніторезистивний ефект Гаусса*) – це зміна електричного опору провідника у магнітному полі. У загальному випадку завжди спостерігається ефект деякої зміни струму через досліджуваний зразок – за такій же незмінній електричній напрузі, але зі зміною магнітного поля. Усі електропровідні речовини тією чи іншою мірою демонструють магнітоопір. Однак у напівпровідниках відносна зміна опору може бути в сотні разів більшою, ніж у металах.

Кількісною характеристикою зміни опору в магнітному полі є коефіцієнт

$$K_{\rho m} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)},$$

де $\rho(B)$ – опір за включеного магнітного поля і $\rho(0)$ – опір за відсутністю магнітного поля. Магнітоопір матеріалу залежить і від орієнтації зразка щодо магнітного поля. Це зумовлено тим, що магнітне поле не змінює проекцію швидкості часток на напрямок магнітного поля, але завдяки силі Лоренца закручує траєкторії в площині, перпендикулярній магнітному полю. Це пояснює, чому поперечне магнітне поле діє сильніше поздовжнього.

Магнітоопір вже розглядався раніше у *металах*, розділ 4.2. Без магнітного поля носії заряду рухаються прямолінійно між двома зіткненнями. В зовнішньому магнітному полі B (перпендикулярному струму) траєкторія електронів буде ділянкою циклоїди довжиною l (довжина вільного пробігу). Тому за час вільного пробігу (час між двома зіткненнями) уздовж поля E частка пройде шлях *менший*, ніж l , а саме $l_x \approx l \cdot \cos\varphi$. Це відповідає зменшенню дрейфової швидкості, або рухливості, а тому і електропровідності електронного газу, тобто *опір повинен зростати*. Відносну різницю між опором за наявності магнітного поля й опором у разі відсутності магнітного поля прийнято називати магнітоопором.

У *напівпровідниках* фізичною причиною ефекту магнітоопору є також розподіл носіїв заряду за швидкостями, але впливає також і *анізотропія часу релаксації та ефективної маси* носіїв заряду, якщо ізоенергетичні поверхні несферичні. Дійсно, якби всі носії заряду рухалися з однією середньою дрейфовою швидкістю, то вони мали б однакову довжину вільного пробігу і ізотропну ефективну масу. Тому в результаті компенсації магнітної сили Лоренца холлівським полем носії заряду рухалися б прямолінійно без зміни довжини вільного пробігу. Оскільки за незмінної довжини пробігу швидкість носія заряду не змінюється, то не змінюється і електропровідність зразка.

Однак електрони і дірки мають певний *розподіл* по енергіях і швидкостях, і тому у разі включення магнітного поля траєкторія їх руху вже не буде прямолінійною, тому що зазначена компенсація буде виконуватися тільки для носіїв, які рухаються із середньою швидкістю. На ті носії заряду, які мають швидкість меншу, ніж середня, сильніше діє електричне холлівське поле E_y . У той же час на носії зі швидкостями, більшими, ніж середня швидкість, сильніше діє магнітна складова сили Лоренца, що відхиляє носії в протилежну сторону. І в тому, і іншому випадку відхилення швидкості руху носіїв заряду від середньої величини ефективної довжини вільного пробігу в магнітному полі *зменшиться*.

Дійсно, якщо носій заряду за відсутності магнітного поля ($B = 0$) мав деяку певну траєкторію, то у разі включення магнітного поля і виникнення електричного поля Холла ця траєкторія змінюється. Отже, за час вільного пробігу носій вздовж прикладеного ззовні поля E_x (рис. 4.3 у розділі 4) пройде менший шлях. Якщо врахувати, що рухливість пропорційна довжині вільного пробігу у бік поля E_x , а електропровідність визначається

рухливістю, то зменшення шляху вздовж поля знижує електропровідність, тобто у магнітному полі опір зростає.

Розподіл носіїв за швидкостями зменшує у магнітному полі внесок в електропровідність як швидких, так і повільних носіїв заряду. Для домішкових напівпровідників з *одним типом носіїв заряду* та врахуванням статистичного розподілу за швидкостями теорія дає такий вираз для кінетичного коефіцієнта магнітоопору:

$$K_{\rho m} = C u^2 B^2,$$

де u – рухливість, B – магнітна індукція і C – коефіцієнт, що залежить від механізму розсіювання. Як випливає з цієї формули, ефект магнітоопору – парний (B^2), а вимірювання опору в магнітному полі дозволяє знайти рухливість носіїв, якщо відомий механізм розсіювання.

На основі магніторезистивного ефекту створюють датчики магнітного поля. Для вибору матеріалів таких датчиків вирішальне значення має *мобільність* носіїв заряду, як то й впливає з наведеної формули, тому що магнітоопір пропорційний до u^2 . Чутливість *датчика-магніторезистора* цілком залежить від мобільності носіїв заряду. Зазвичай $u_n > u_p$, і тому для магніторезисторів використовують переважно електронні напівпровідники. Однак параболічна залежність магнітоопору від індукції ускладнює градування магнітометрів, які використовують ефект Гаусса.

Натепер у *нано*структурних напівпровідниках-магнетиках знайдені гігантський та колосальний ефекти магнітоопору.

Поперечний гальванотермомагнітний ефект (Еттінгсгаузена) полягає у виникненні градієнта температури у зразку в напрямку, перпендикулярному магнітному полю B й вектору густини струму \mathbf{j} , що протікає у напрямку прикладеного електричного поля E_x :

$$\nabla_{\perp} T = A_{\perp} [\mathbf{j} \mathbf{B}],$$

де A_{\perp} – кінетичний коефіцієнт поперечного гальванотермомагнітного ефекту. Знак поперечного градієнта температур $\nabla_{\perp} T$ змінюється з напрямком магнітного поля.

Фізичний сенс ефекту Еттінгсгаузена обумовлений тією ж причиною, що і магнітоопір: різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на швидкі і повільні носії заряду. Як вже розглядалось, для

носіїв, швидкість яких більша, ніж середня, магнітна складова сили Лоренца буде перевищувати дію поперечного електричного холлівського поля E_y , і вони будуть відхилятися до однієї з граней зразка. Для носіїв заряду, швидкість яких менша за середню, холлівське поле буде діяти сильніше, ніж сила Лоренца, і вони відхиляться до протилежної грані.

Очевидно, що більш швидкі носії, накопичуючись біля однієї із граней, будуть віддавати свою енергію кристалічній решітці, і ця грань буде нагріватися. Протилежна грань, на якій скупчуються повільні носії, буде охолоджуватися, оскільки, повертаючись до термодинамічної рівноваги, носії заряду будуть забирати енергію у кристалічної решітки. Таким чином, вздовж напрямку, поперечного як до магнітного, так і до електричного полів, поряд з поперечним полем Холла E_y виникає і поперечний градієнт температур $\nabla_{\perp} T$.

Поздовжній гальванотермомагнітний ефект (Нернста) також пов'язаний з різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на носії заряду, що рухаються з різною швидкістю.

Більш повільні носії будуть сильніше закручуватися магнітним полем, ніж швидкі. Внаслідок різного відхилення «гарячих» і «холодних» носіїв буде змінюватися їх внесок в енергію, що переноситься уздовж електричного поля в поздовжньому напрямку x . Більш швидкі носії заряду будуть накопичуватися біля тієї грані вздовж напрямку x , до якої вони рухаються, і нагрівати її. Більш повільні носії заряду через їх уповільнення магнітним полем будуть збиратися біля протилежної грані вздовж напрямку x , викликаючи її охолодження.

Таким чином, за відсутності теплового потоку вздовж напрямку електричного поля E_x виникає поздовжній градієнт температур:

$$\nabla_{\parallel} T = A_{\parallel} j_x B,$$

де A_{\parallel} – кінетичний коефіцієнт поздовжнього гальванотермомагнітного ефекту. Знак поздовжнього градієнта температур $\nabla_{\parallel} T$ не залежить від напрямку магнітного поля.

Ефект стиснення (пінч-ефект, від англ. *pinch* – звуження, стиснення) – це самотиснення електричного розряду, тобто, стягання електричного струмового каналу в шнур. Ефект цей спостерігається в провідному середовищі і обумовлений дією власного (породжуваного самим струмом) магнітного поля. У процесі стиснення *плазми* носіїв

заряду настає короткочасний (декілька мікросекунд) період квазістаціонарного утримання звуження струмового каналу, коли тиск плазми врівноважується магнітним тиском, після чого розвиваються коливання і настає обрив струму.

Пінч-ефект в основному досліджений у газовому розряді, але він має певне значення і у плазмі твердих тіл, особливо у виродженій електронно-дірковій плазмі напівпровідників, де його використовують для дослідження властивостей носіїв заряду в напівпровідниках.

Залежно від напрямку струму в плазмовому стовпі розрізняють *z-пінч*, коли стиснення відбувається при взаємодії поздовжнього струму в плазмі зі створеним ним *азимутальним магнітним полем*, і *θ -пінч* (тета-пінч), коли магнітне поле створюється *зовнішнім струмом* і взаємодіє з наведеним струмом у плазмі. Стиснення плазми спостерігається не тільки в циліндричних струмових потоках, але і в конфігураціях, що мають вигляд тонкого плоского плазмового шару зі струмом.

Механізм ефекту стиснення можна розглянути на прикладі *z-пінча*. Силкові лінії магнітного поля, створюваного струмом, мають вигляд концентричних кіл, площини яких перпендикулярні осі струму, рис. 8.32. Виникаюча електродинамічна сила, що діє на одиницю об'єму середовища зі струмом, спрямована по радіусу до осі токового каналу і викликає його стиснення. Стискуючу дію струму можна пояснити також як наслідок закону Ампера про магнітне тяжіння окремих паралельних струмових ниток, в яких проходить електричний струм однакового спрямування. За деяким значенням струму магнітний тиск на рухоме плазмове середовище стає настільки великим, що струмовий канал почне зменшувати свій перетин – виникає пінч-ефект.

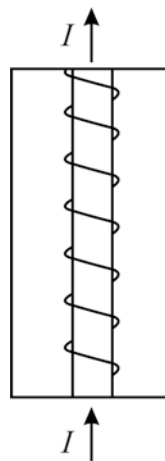


Рис.8.32. Стиснення електронно-діркової плазми у вузький шнур

У стаціонарних умовах має існувати рівновага між газокінетичним тиском, що прагне розширити плазмовий шнур, і електродинамічними силами, які стискають його. Умова рівноваги в загальному випадку має вигляд:

$$-\frac{dp}{dr} = \frac{1}{c} jH,$$

де j – густина струму; H – напруженість магнітного поля на відстані r від осі плазмового шнура; p – тиск; c – швидкість світла.

Відоме співвідношення, що зв'язує силу струму з середнім тиском в плазмовому шнурі:

$$I_A^2 = 200pR^2,$$

де I_A – сила струму; p – середній тиск по перетину плазмового шнура; R – радіус плазмового шнура.

Пінч-ефект з'являється у струмовому каналі, наприклад у циліндрі, заповненому провідним середовищем. Електричне поле прикладене до протилежних кінців циліндра і діє по його осі. Силкові лінії магнітного поля мають вигляд концентричних кіл, площини яких перпендикулярні до осі циліндра. Сила спрямована до осі циліндра і прагне стиснути провідне середовище.

Пінч-ефект має місце як у твердотільній плазмі (за умови однакової концентрації носіїв заряду протилежних знаків), так і в низько-температурній плазмі. У напівпровідниках пінч носить магнітотепловий характер. Справа в тому, що в результаті магнітного стиснення і появи тонкого плазмового шнура (в якому зосереджений практично весь струм) у каналі цього шнура виділяється майже вся потужність. Якщо тривалість імпульсу струму досить велика, то температура кристалічної решітки у каналі пінча зростає і концентрація рівноважної плазми збільшується. У разі сильного розігрівання решітки рівноважна плазма, яка утворюється в результаті термічної іонізації, грає істотну роль у загальному балансі числа носіїв струму. Ця стадія пінч-ефекту називається назово *магнітотепловою*. За умови дуже великих потужностей магнітотепловий пінч переходить у *тепловий*, що має характер електричного пробою, який супроводжується плавленням кристалічної решітки в області розташування плазмового шнура.

Як вже зазначалося, пінч-ефект може виникати тільки у біполярній плазмі, коли у напівпровіднику присутні рухливі носії струму з *різним знаком заряду* (електрони зони провідності і дірки валентної зони). У

монополярній плазмі сили розштовхування об'ємного заряду перешкоджають навіть слабкому просторовому перерозподілу носіїв струму. Основними чинниками, що перешкоджають сильному стиску електронно-діркової плазми, є амбіполярна дифузія і об'ємна рекомбінація носіїв струму. Тому пінч-ефект може виникати лише у напівпровідниках з високою рухливістю носіїв струму і великим часом об'ємної рекомбінації; для дослідження пінч-ефекту найбільш часто використовуються InSb, Ge і BiSb.

Термомагнітні ефекти. Магнітне поле змінює не тільки електропровідність. Оскільки *теплопровідність* також пов'язана з потоком носіїв заряду, то за наявності градієнту температури у магнітному полі повинні відбуватися термомагнітні явища, зумовлені *викривленням траєкторій носіїв у магнітному полі*.

У розділі 8.4 вже розглядалися термоелектричні ефекти (Томсона, Зеебека та Пельтьє). Тому тут розглядається тільки специфіка теплових і електричних взаємодій у *магнітному полі*. Фізична основа *термомагнітних ефектів* – це взаємодія носіїв заряду провідника (або напівпровідника) з магнітним полем в умовах, коли зовнішнє електричне поле до провідника не підключено. До термомагнітних явищ, як показано на рис. 8.33, відносяться ефекти виникнення поперечного електричного поля (поперечний ефект Нернста–Еттінгсгаузена), виникнення поздовжнього електричного поля (поздовжній ефект Нернста–Еттінгсгаузена), виникнення поперечного градієнта температур (ефект Рігі–Ледюка) і виникнення поздовжнього градієнта температур (ефект Маджі–Рігі–Ледюка).



Рис. 8.33. Основні термомагнітні явища у напівпровідниках

Поперечне електричне поле, що з'являється у напівпровіднику в напрямку, перпендикулярному як до вектора індукції магнітного поля B , так і до градієнта температур ∇T (ефект Нернста–Еттінгсгаузена) пропорційне і градієнту температур, і магнітному полю:

$$E_{\perp} = A_{\perp T} \cdot \nabla T \cdot B,$$

де $A_{\perp T}$ – кінетичний коефіцієнт поперечного ефекту, який залежить від властивостей матеріалу. У металах і вироджених напівпровідниках цей ефект дуже малий, оскільки значення E_{\perp} сильно залежить від виродження. Тому вимірювання поперечного електричного поля у магнітному полі за наявності температурного градієнту використовують, в основному, для дослідження невироджених напівпровідників.

Фізичний сенс виникнення електричного поля, поперечного до температурного градієнта і до магнітного поля, полягає в наступному. Теплова швидкість носіїв заряду, що рухаються від гарячого кінця, більша, ніж швидкість носіїв заряду, які дифундують у протилежному напрямку, і тому вони мають різні часи релаксації. Оскільки магнітна складова сили Лоренца по різному діє на швидкі і повільні носії заряду, то вони й відхиляються магнітним полем на різні кути. Отже, потоки носіїв на бічні грані досліджуваного зразку не будуть однаковими, тому виникає поперечне електричне поле (рис. 8.34).

Поперечний ефект Нернста–Еттінгсгаузена виникає з тієї ж причини, що і ефект Холла, тобто у результаті відхилення потоку заряджених частинок силою Лоренца. Різниця, однак, полягає в тому, що у разі ефекту Холла спрямований потік частинок виникає в результаті їх дрейфу в електричному полі, а в цьому випадку – внаслідок термодифузії.

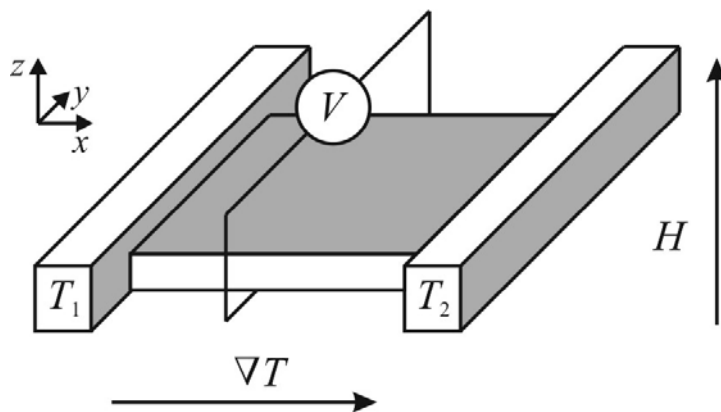


Рис. 8.34. Ілюстрація до ефекту Нернста–Еттінгсгаузена

Істотною відмінністю є також той факт, що, на відміну від постійної Холла, знак E_{\perp} не залежить від знаку носіїв заряду. Дійсно, у разі дрейфу в електричному полі зміна знаку заряду призводить до зміни напрямку дрейфу, що і дає зміну знака поля Холла. У даному ж випадку потік дифузії завжди спрямований від нагрітого кінця зразка до холодного, незалежно від знаку заряду частинок. Тому й напрямок сили Лоренца для позитивних і негативних частинок протилежний, проте напрямок потоків електричного заряду в обох випадках один і той же.

У металах і напівпровідниках ефект Нернста зумовлений залежністю часу релаксації носіїв заряду у разі їх взаємодії з кристалічною решіткою – від їх енергії (або швидкості) – і тому цей ефект чутливий до механізму розсіювання.

Завдяки вимірюванню поперечного ефекту можна знайти рухливість носіїв заряду, або, якщо відома рухливість, то можна встановити механізм розсіювання носіїв заряду. Для швидких електронів час релаксації більший, ніж для повільних, і тому одна грань зразка заряджається негативно (тобто поперечний ефект має позитивний знак, $E_{\perp} > 0$). Цей випадок свідчить про розсіювання носіїв заряду *на акустичних фонах*. Якщо умови руху електронів у зразку такі, що час релаксації носіїв заряду зменшується із зростанням їх швидкості, то протилежна грань зразка заряджається негативно і ефект має негативний знак ($E_{\perp} < 0$). Такий випадок характерний для механізму розсіювання носіїв заряду *на іонізованих атомах домішки*. Слід зауважити, що знак ефекту Нернста не залежить від знаку носіїв, а тільки від механізму їх розсіювання.

Останнім часом ефект Нернста активно застосовується для вивчення куперівських пар надпровідників. У надпровідникових аморфних плівках $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ через надзвичайно малу довжину вільного пробігу вклад вільних електронів в ефект Нернста зневажливо малий, у той час як вклад куперівських пар досить суттєвий; тому й експеримент дозволяє безпосередньо вимірювати цей вклад. Таким чином, наприклад, було доведено існування куперівських пар (і, відповідно, локальної надпровідності) за температур, значно вищих від точки переходу у надпровідний стан.

Поздовжнє електричне поле виникає вздовж поздовжнього градієнта температур ∇T у поперечному магнітному полі. Однак, як зазначалося вище, навіть за відсутністю магнітного поля ($B = 0$), вздовж

поздовжнього градієнту температур ∇T вже існує термо-ЕРС – *термоелектричне поле* $E(B=0) = \alpha(B=0) \cdot \nabla T$. Тому виникнення *додаткового поля* вздовж ∇T рівносильне зміні термо-ЕРС у поздовжньому напрямку при накладенні магнітного поля:

$$E_{\parallel} = E_{\parallel}(B) - E_{\parallel}(0) = A_{\parallel\tau} \cdot \alpha(0) \cdot \nabla T \cdot B^2,$$

де $A_{\parallel\tau}$ – кінетичний коефіцієнт поздовжнього ефекту і $\alpha(0)$ – термоелектричний коефіцієнт. У слабких магнітних полях значення E_{\parallel} квадратично залежить від індукції магнітного поля.

Фізична природа поздовжнього ефекту зумовлена тим, що магнітне поле, відхиляючи електрони, *зменшує їх середню швидкість*, а отже, зменшує й перенос енергії у цьому напрямку. Термо-ЕРС за відсутності магнітного поля ($B=0$) визначається різницею компонент швидкостей швидких v_1 і повільних v_2 електронів: $v_1(0) - v_2(0)$ уздовж градієнта температури. У магнітному полі ці компоненти змінюються, причому їх зміна залежить від ефекту Холла і, отже, від часу релаксації τ .

Наприклад, якщо τ_2 для повільних електронів більше, ніж для швидких електронів (τ_1), то й відносна зміна швидкості

$$\frac{v_1(B)}{v_1(0)} > \frac{v_2(B)}{v_2(0)}.$$

Тоді $\alpha(B)$, що визначається різницею $v_1(B) - v_2(B)$, буде більше за $\alpha(0)$. Термо-ЕРС у магнітному полі збільшується.

Якщо ж час релаксації збільшується з ростом енергії, то

$$\frac{v_1(B)}{v_1(0)} < \frac{v_2(B)}{v_2(0)}$$

і, отже, $\alpha(B) < \alpha(0)$, тобто термо-ЕРС у магнітному полі зменшується.

Таким чином, в електронних напівпровідниках термо-ЕРС зростає, якщо час релаксації зменшується зі збільшенням енергії електрона (розсіяння на *акустичних фонах*), і зменшується, якщо час релаксації зростає із збільшенням енергії електрона (розсіяння на *іонізованих атомах* домішки). Характер зміни величини термо-ЕРС у залежності від механізму розсіювання для діркових напівпровідників такий же, як і для електронних.

Поперечний градієнт температури $\nabla_{\perp} T$ виникає в магнітному полі в провіднику, в якому існує тепловий потік (ефект Рігі–Ледюка). Величина

вторинного градієнта температур пропорційна як магнітному полю, так і поздовжньому ($\nabla_{\parallel}T$ – «основному») температурному градієнту:

$$\nabla_{\perp}T = A_{\parallel} \cdot B \cdot \nabla_{\parallel}T$$

де A_{\parallel} – кінетичний коефіцієнт поперечного ефекту.

У деякому сенсі цей ефект є *тепловим аналогом ефекту Холла*, причому роль зовнішнього електричного поля E грає тепловий потік у цьому ж напрямку $\nabla_{\parallel}T$, а замість поперечного електричного холлівського поля виникає поперечний градієнт температур $\nabla_{\perp}T$. Цей ефект, як і інші термомагнітні явища, обумовлений тим, що траєкторії носіїв заряду в магнітному полі викривляються під дією сили Лоренца. Носії заряду під час дифузії переносять з собою теплоту. У відсутності магнітного поля потік теплоти спрямований від гарячого кінця зразка до холодного. Під час включення магнітного поля потік дифузії відхиляється силою Лоренца на деякий кут, тому й виникає поперечний градієнт температури.

Механізм виникнення теплового поперечного ефекту, як і в разі поперечного електричного ефекту, пов'язаний також з тим, що швидкі («гарячі») носії заряду під дією магнітного поля відхиляються в один бік, а повільні («холодні») носії – в протилежний бік. Отже, одна грань зразка нагрівається, а протилежна їй грань – охолоджується.

Тепловий поперечний ефект для діркових напівпровідників позитивний, а для електронних – негативний.

Поздовжній градієнт температури $\nabla_{\parallel}T$ виникає в магнітному полі у напрямку вже існуючого градієнта температур. Цей ефект (Маджі–Рігі–Ледюка) полягає у зміні електронної теплопровідності $\Delta\xi$ внаслідок того, що ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду вздовж теплового потоку зменшується через закручування траєкторій руху носіїв та зміни їх швидкостей в напрямку градієнта температур.

Зі зміною внеску в тепловий потік «гарячих» і «холодних» носіїв заряду змінюється і різниця температур вздовж напрямку теплового потоку. Таким чином, з'являється додатковий (до вже існуючого) градієнт температур.

Поздовжній ефект прийнято описувати як зміну теплопровідності ξ , зумовленої перенесенням теплоти електронами:

$$\frac{\Delta\xi}{\xi} = \frac{\xi(0) - \xi(B)}{\xi(0)}.$$

Теоретичні розрахунки показують, що зміна теплопровідності квадратично залежить від магнітного поля і пропорційна існуючому без магнітного поля градієнту температур:

$$\Delta\xi = A_M \cdot B^2 \cdot \nabla T,$$

де A_M – кінетичний коефіцієнт додаткового поздовжнього градієнту температури. У напівпровідниках значення поздовжнього ефекту набагато більше, ніж у металах. Вимірювання зміни теплопровідності дозволяє *виділити електронну частину теплопровідності від фононної*.

З опису гальваномагнітних явищ випливає, що ці ефекти дуже чутливі до взаємодії носіїв заряду з дефектами решітки, і тому їх використовують для дослідження механізму розсіяння носіїв заряду в напівпровідниках. Кінетичні коефіцієнти термомагнітних ефектів можна виразити через комбінацію відповідних магнітоелектричних коефіцієнтів, які, однак, тепер будуть залежати від значення індукції магнітного поля B .

Дослідження термомагнітних явищ у напівпровідниках використовують для визначення типу провідності, рухливості носіїв заряду, або для встановлення механізму розсіювання носіїв. Для магнітних провідників такі дослідження проводять з метою уточнення точок Нееля та Кюрі. Всі пояснення зміни теплопровідності під впливом магнітного поля здійснюються на основі розгляду потоку електронів та відхилення цього потоку силою Лоренца.

Магнітооптичні ефекти. Під час дослідження магнітооптичних ефектів зазвичай використовуються досить сильні магнітні поля. Ці ефекти розглядаються за умови, коли перпендикулярно до поверхні твердого тіла падає паралельний монохроматичний світловий потік, який частково відбивається, частково поглинається, частково проходить через речовину обмежених розмірів без поглинання.

Світло, що поглинається у напівпровіднику, призводить до різних фотогальванічних процесів, (внутрішній фотоефект, ефект Дембера і інші ефекти, розглянуті раніше у розділі 8.4). Магнітне поле, прикладене під час опромінювання напівпровідника, призводить до багатьох інших ефектів (рис. 8.35).

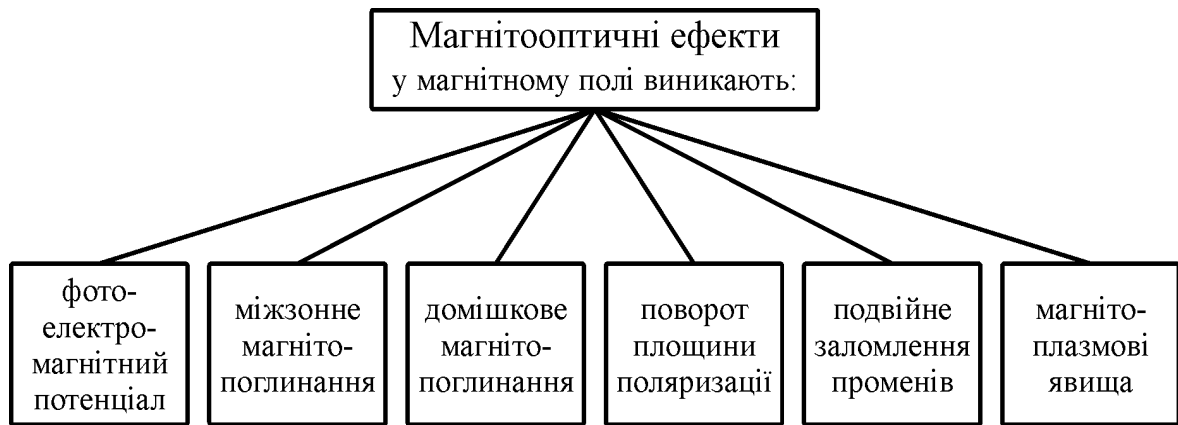


Рис. 8.35. Основні магнітооптичні ефекти у напівпровідниках

Фотоелектромагнітний ефект (Кікоїна–Носкова) обумовлений біполярної дифузією з освітленої поверхні напівпровідника. Під час освітлення напівпровідника, вміщеного у магнітне поле, що спрямоване перпендикулярно поширенню світла в кристалі, виникає ЕРС, як і при ефекті Дембера.

Дифузійні потоки генерованих світлом надлишкових електронів і дірок, що рухаються від поверхні вглиб напівпровідника внаслідок градієнта надлишкової концентрації, повертаються магнітним полем до *протилежних граней* зразка, що паралельні напрямкам поширення світла і магнітного поля.

Фотоелектромагнітний ефект виглядає аналогічним ефекту Холла, однак в ефекті Холла магнітне поле повертає *дрейфові потоки* носіїв заряду, що задаються зовнішнім електричним полем. Відмінність фотоелектромагнітного ефекту полягає у тому, що в ефекті Холла електрони і дірки (які *дрейфують у різні сторони*) повертаються магнітним полем до *однієї грані* зразка, а в разі фотоелектромагнітного ефекту *дифузійні потоки* електронів і дірок направлені в один бік, так що магнітне поле розгортає їх до *різних граней* зразка. Виникає ситуація, коли електронно–діркові пари розділяються не лише за рахунок різних дифузійних швидкостей, а й протилежно направленими магнітними силами.

Якщо магнітне поле H напрямлено вздовж осі z (рис. 8.36), а світловий пучок і дифузійний потік – вздовж осі y , то магнітне поле відхиляє електрони і дірки у різні боки, викликаючи у напрямку x просторове розділення зарядів. Якщо кінці зразка замкнуті, то в ланцюгу виникає струм j_x , якщо ж кінці зразка розімкнуті, то фото-ЕРС.

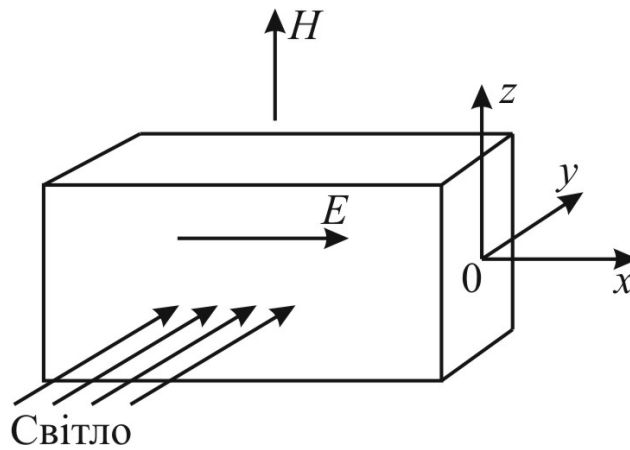


Рис. 8.36. Ілюстрація до фотоелектромагнітного ефекту

На відміну від ефекту Дембера, фотоелектромагнітний ефект не зумовлений обов'язковою різницею мобільності електронів і дірок, тому що він для електронів і дірок є ефектом сумарним, а не різницевим. Фотоелектромагнітний ефект може спостерігатися як у разі власного, так і у разі домішкового поглинання світла. Фотомагнітна напруга прямо пропорційна магнітній індукції та світловому потоку і обернено пропорційна концентрації рівноважних носіїв заряду. Фотоелектромагнітний ефект спостерігається за будь-якого співвідношення мобільності електронів і дірок, чим суттєво відрізняється від ефекту Дембера. За рівності інших умов, фотомагнітна напруга більша у слабо легованих і власних напівпровідниках.

Досліджуючи спектральні характеристики фотоелектромагнітного ефекту, можна отримати інформацію про *параметри зонної структури і домішкових станів* у напівпровіднику. Фотоелектромагнітний ефект визначається, по-перше, часом життя носіїв заряду, і по-друге швидкістю поверхневої рекомбінації. Тому цей ефект може бути використаний для визначення цих параметрів напівпровідника, навіть у випадку малих часів життя носіїв заряду.

Більшість з перерахованих на рис. 8.35 фотомагнітних ефектів зумовлені квантуванням рівнів енергії електронів і дірок у сильному магнітному полі. У випадку такого квантування енергетичний спектр електронів у напівпровіднику вже не можна вважати квазінеперервним. Це явище має відношення до циклотронного резонансу в напівпровідниках. У кристалі можна створити умови, аналогічні умовам у циклотроні. Якщо помістити кристал у постійне магнітне поле і опромінювати його високочастотним електромагнітним випромінюванням, частота якого

дорівнює циклотронній частоті, то буде спостерігатися резонанс у поглинанні енергії електромагнітного випромінювання.

За частоти такого резонансного поглинання можна встановити циклотронну частоту $\omega_{\text{ц}} = eB/m^*$, за якою можна обчислити ефективну масу носіїв заряду m^* . Слід зауважити, що маса, обчислена за значенням *циклотронної частоти*, збігається з *ефективною масою* носіїв заряду тільки у разі сферичних поверхонь постійної енергії. Якщо ж поверхня постійної енергії є еліпсоїдом і компоненти тензора ефективної маси по головних осях еліпсоїда дорівнюють m^*_{xx} , m^*_{yy} і m^*_{zz} , то обчислена за циклотронною частотою ефективна маса $m^*_{\text{ц}}$ називається *циклотронною ефективною масою*, яка залежить від кута між напрямком магнітного поля і осями еліпсоїда постійної енергії.

За значеннями $m^*_{\text{ц}}$, визначеним для різних орієнтацій магнітної індукції до кристалографічних осей, можна обчислити компоненти тензора ефективної маси носіїв і знайти форму та орієнтацію поверхні постійної енергії. Отже, можна отримати дуже важливу інформацію про форму закону дисперсії у дозволених зонах енергії. З розв'язку рівняння Шредінгера випливає, що рух електронів у площині, перпендикулярній магнітному полю, є квантованим. Відповідні рівні енергії називаються **рівнями Ландау**. Відстань між рівнями Ландау з квантовими числами n та $n + 1$ буде відповідати енергії:

$$\Delta\varepsilon = \hbar\omega_{\text{ц}} = \hbar eB/m^*.$$

Таким чином, у *сильних* магнітних полях електрони у зоні провідності і дірки у валентній зоні вже не будуть мати квазінеперервний спектр. Цей спектр у дозволених зонах у магнітному полі перетворюється на *дискретні рівні Ландау*, відстань між якими визначається величиною магнітної індукції B та значенням ефективної маси носіїв заряду m^* .

Саме квантування енергії в магнітному полі призводить до цілої низки резонансних і магнітоосциляційних явищ, основні з яких перераховані на рис. 8.35. Ефекти квантування спектру можна помітити експериментально, якщо виконуються умови

$$\hbar\omega_{\text{ц}} > k_B T,$$

тобто за досить низьких температур і досить сильних магнітних полів.

Підставляючи значення констант, з цієї формули з урахуванням $\omega_{\text{ц}} = eB/m^*$ можна отримати значення магнітної індукції:

$$B(\text{Гс}) = \left(\frac{m^*}{m} \right) 10^4 T(\text{К}).$$

За температури рідкого гелію ефекти квантування у магнітному полі можуть бути виявлені у полях з індукцією $B > 40$ кГс, якщо $m^* \approx m$. За умови $m^* = 0,1m$ квантування можливо вже у магнітному полі $B > 4$ кГс. Звідси ясно, що дослідження магнітоосциляційних і резонансних ефектів можливе лише в умовах низьких температур і з застосуванням сильних магнітних полів.

Для підрахунку концентрацій носіїв заряду в квантованій магнітним полем дозволений зоні потрібне знання функції густини станів у магнітному полі, тобто числа станів, що припадають на одиничний інтервал зміни енергії. Закон дисперсії у магнітному полі зображений на рис. 8.37.

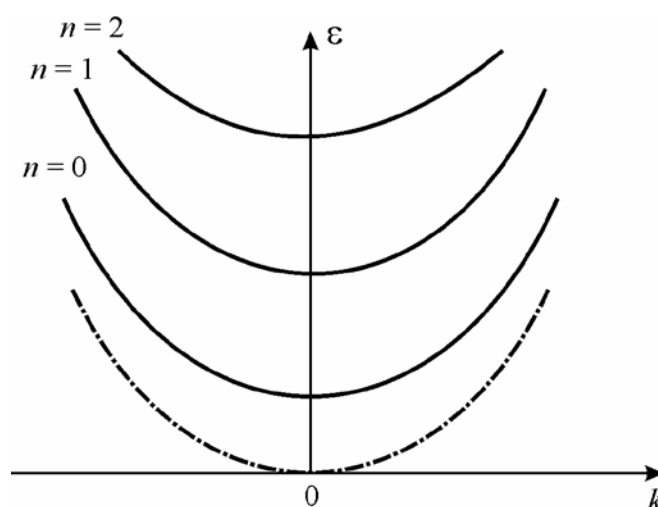


Рис. 8.37. Закон дисперсії для електрона в сильному магнітному полі, штрих-пунктирною кривою показано закон дисперсії за відсутності магнітного поля

Цей закон дисперсії являє собою систему парабол. Гілка закону дисперсії з квантовим числом $n = 0$ піднята над початком координат (відповідним дну зони провідності за відсутності магнітного поля) на енергію $\hbar\omega_c/2$. На рис. 8.38 показані окремі випадки для $n = 1$ і $n = 2$.

Функція густини станів (рис. 8.38) має вигляд суми гіпербол – відповідно кожній з парабол закону дисперсії. Поблизу значення енергії, що відповідає рівню Ландау за значенням $k = 0$, густина станів перетворюється на нескінченність, тобто функція носить δ -подібний характер. Можна показати, що число станів у будь-якому скінченному інтервалі енергії скінчене.

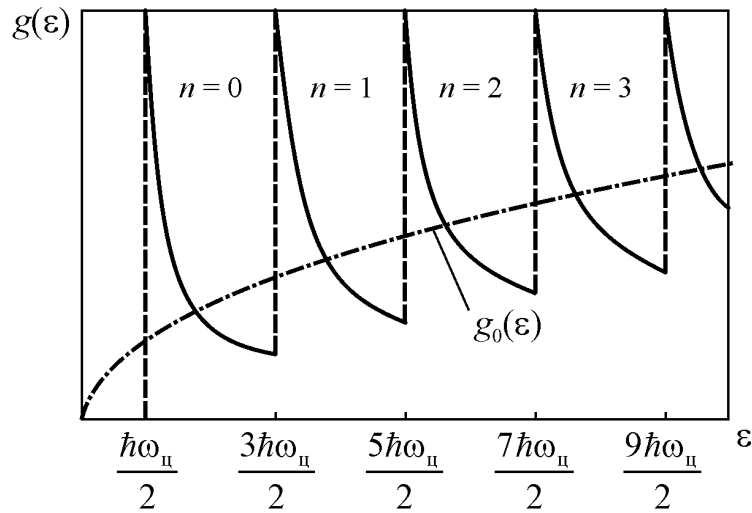


Рис. 8.38. Функція густини станів у сильному магнітному полі; штрих-пунктирною кривою показано функцію густини станів за відсутності магнітного поля

Важлива особливість зонної структури напівпровідника у магнітному полі – зміщення екстремумів зон. Дно зони провідності піднімається на $\frac{\hbar\omega_c}{2} = \frac{e\hbar B}{2m_n^*}$, а дно валентної зони опускається на $\frac{\hbar\omega_c}{2} = \frac{e\hbar B}{2m_p^*}$.

Квантування станів у магнітному полі призводить до цілого ряду *магнітооптичних ефектів* завдяки можливостям реалізації *міжзонних*, *домішкових* і *внутрішньозонних* оптичних переходів. Далі перелічені найважливіші з магнітооптичних ефектів з їх короткою характеристикою.

Міжзонне магнітопоглинання відбувається через осциляції власного поглинання світла в магнітному полі. Цей ефект зумовлений переходами між рівнями Ландау валентної зони і зони провідності.

У разі зміни частоти світла коефіцієнт поглинання у разі прямих переходах має осциляції, якщо енергія фотона більша, ніж енергія забороненої зони. Максимуми у спектрі поглинання відповідають переходам між рівнями Ландау різних зон із правилом відбору $\Delta n = 0$. Такі осциляції спостерігалися у германії, антимоніді індію та інших напівпровідниках. Якщо побудувати залежність положення піків осциляції від величини магнітної індукції, то, екстраполюючи до значення $B = 0$, можна знайти ширину забороненої зони. Це один з найточніших методів її визначення. З нахилу прямих $\hbar\omega(B)$ можна визначити приведену ефективну масу носіїв заряду:

$$\left(m_r^*\right)^{-1} = \left(m_n^*\right)^{-1} + \left(m_p^*\right)^{-1}$$

і знаючи одну з мас m_n^* або m_p^* знайти іншу.

Якщо переходи непрямі, то у спектрі міжзонного магнітопоглинання спостерігається ряд сходинок (які зі зростанням температури розмиваються). Непряме поглинання йде за участю фононів, і правило відбору $\Delta n = 0$ вже не буде обов'язковим.

Домішкове магнітопоглинання відбувається під час оптичних переходів електронів і дірок з основного стану в збуджений стан (ефект Зеемана на домішкових рівнях), а також під час переходів між домішковими станами та рівнями Ландау в дозволених зонах.

Спектр магнітопоглинання має осциляції – такі, як і під час міжзонних переходів, рис. 8.39. По відстані між піками осциляцій у спектрі домішкового магнітопоглинання можна визначити ефективну масу носіїв заряду у дозволених зоні, з якою пов'язані ці переходи, тоді як міжзонне магнітопоглинання дає тільки приведену ефективну масу.

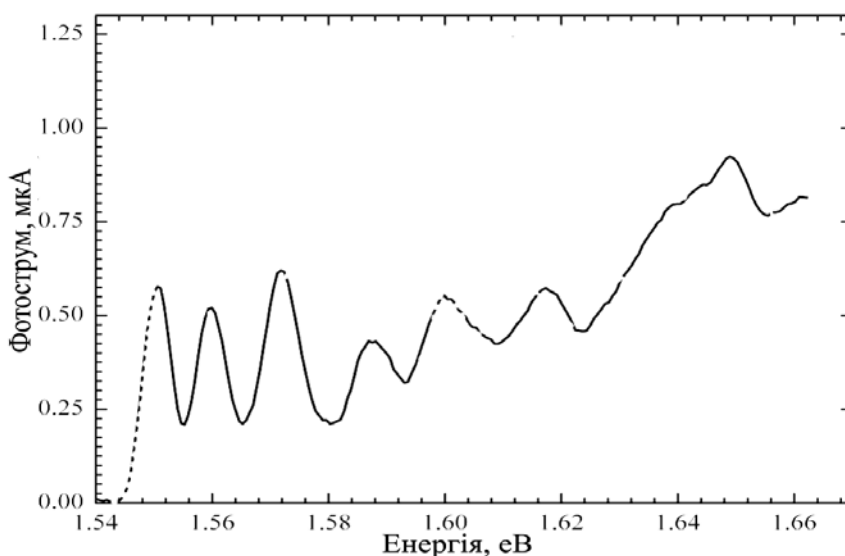


Рис.8.39. Спектр магнітопоглинання для структури GaAs/AlGaAs у перпендикулярних до електричного (10^4 В/см) та магнітного (8 Тл) полях за температури рідкого гелію

Поворот площини поляризації світла (ефект Фарадея) на вільних носіях заряду та міжзонний ефект Фарадея визначаються різницею оптичних шляхів двох кругових електромагнітних хвиль протилежної поляризації.

Цей ефект спостерігається у разі проходження плоскополяризованої світлової хвилі через кристал, вміщений у постійне магнітне поле, що паралельне напрямку поширення хвилі. У результаті площина поляризації світла після проходження крізь кристал повертається на деякий кут ϕ , який залежить від віддалення від циклотронної частоти та товщини кристала. Поблизу циклотронної частоти кут ϕ змінює знак на протилежний. Коли

частоти великі ($\omega \gg \omega_{\text{ц}}$), то кут φ обернено пропорційний квадрату частоти і прямо пропорційний магнітному полю:
$$\varphi = \frac{B}{\omega^2 m^*{}^2}.$$

Експериментально отримана залежність $\varphi(B)$ або $\varphi(\omega)$ дозволяє знайти ефективну масу носіїв заряду.

Нещодавно був зареєстрований ефект Фарадея у одношаровому та багатшаровому графені. Передбачалося, що кут обертання складе близько 0,01 радіана, але в експерименті він виявився рівним 0,1 радіана (приблизно 6°). За величиною кута в перерахунку на один шар атомів графен випередив усіх своїх напівпровідникових «суперників».

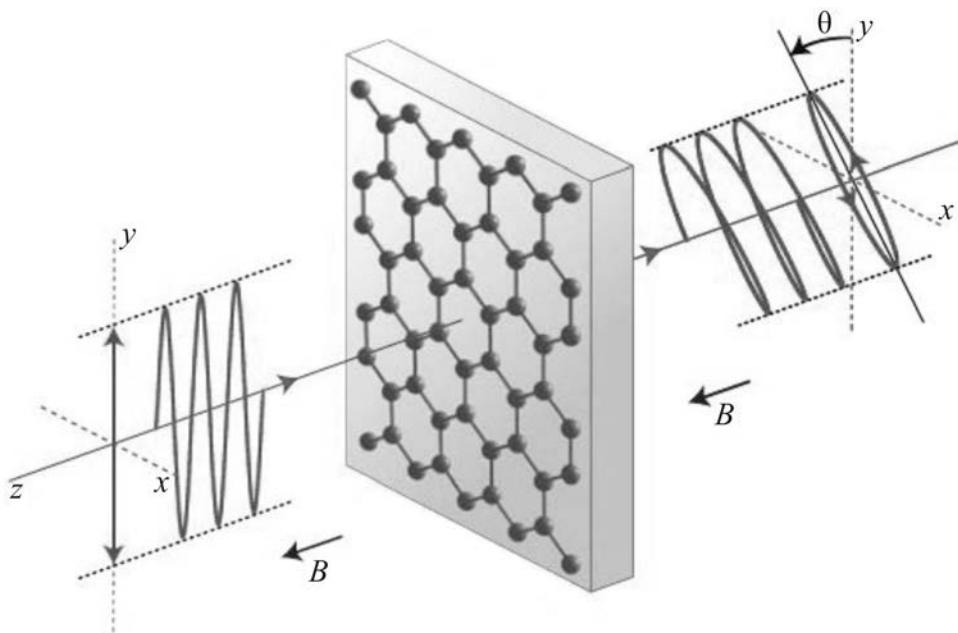


Рис. 8.40. Ефект Фарадея у графені

Ефект Фарадея і споріднений йому магнітооптичний ефект Керра знаходять застосування в оптичному зв'язку, пристроях зберігання інформації, обчислювальних системах. Виявлені властивості графену дають можливість створювати унікальні пристрої. На практиці, втім, потрібні досить великі кути обертання площини поляризації (45°), для реалізації яких потрібно близько 10 шарів графену. Крім того, цей матеріал поглинає інфрачервоне випромінювання, що призводить до помітного ослаблення сигналу в готових пристроях – наприклад, в оптичних діодах.

Подвійне променезаломлення, що виникає у магнітному полі (ефект Фойгта), можна вважати ефектом, спорідненим ефекту Фарадея на вільних носіях заряду. Цей ефект виникає в умовах, коли магнітне поле перпендикулярне до напрямку поширення світла.

Після проходження через напівпровідник, вміщений у магнітне поле, лінійно поляризоване світло виявляється еліптично поляризованим. За цих умов між складовими електричного вектора $E_{||}$ і E_{\perp} з'являється зсув фаз θ , який можна обчислити. Зіставляючи кут φ (поворот площини поляризації у ефекті Фарадея) і кут θ (у ефекті Фойгта), можна знайти співвідношення $\frac{\varphi}{\theta} = \frac{\omega_{\text{ц}}}{m^*}$. Таким чином, з дослідження ефектів Фарадея і Фойгта можна безпосередньо визначити ефективну масу носіїв заряду.

Ефекти Фарадея і Фойгта можуть спостерігатися не тільки у разі внутрішньозонних переходів, але й під час міжзонних переходів. Інтерпретація експериментальних результатів у цьому випадку трохи складніша, ніж для внутрішньозонних переходів вільних носіїв заряду. Як і в міжзонному магнітопоглинанні, для міжзонного ефекту Фарадея спостерігаються осциляції у залежності від енергії фотонів при постійному магнітному полі. Спектр магнітопоглинання для непрямих переходів – ступінчастий, а у разі ефекту Фарадея осциляції виглядають як черга максимумів, що дає перевагу в точності вимірювань.

Магнітоплазмові явища – спостерігаються в кристалі, вміщеному у постійне магнітне поле, коли виникає взаємодія світла з кристалом на частоті, близькій до плазмової частоти. Проявлення цього класу явищ різні – залежно від методики спостереження.

Основні експериментальні методики полягають у спостереженні *відбиття світла* поблизу плазмової частоти від кристала, поміщеного у магнітне поле, й у спостереженні *обертання площини поляризації* світла.

Досліджуючи спектри плазмового відбиття без магнітного поля, можна отримати за певним значенням плазмової частоти $\omega_{\text{пл}}$ знаючи діелектричну проникність і відношення концентрації до ефективної маси n/m^* . Помилка у визначенні ефективної маси m^* у цьому випадку в значній мірі залежить не від точності вимірювання плазмового резонансу, а від точності холлівських вимірювань для визначення величини концентрації носіїв n і від точності значення діелектричної проникності. Якщо вимірювати плазмове відбиття у постійному магнітному полі, то можна визначити ефективну масу безпосередньо за зсувом плазмового мінімуму, не знаючи значення концентрації носіїв заряду.

Метод магнітоплазмового резонансу може бути використаний як безконтактний експрес-метод для визначення концентрації і рухливості

електронів у тонкоплівкових зразках і мезоструктурах, нанесених на високоомні підкладки.

Магнітоплазмові ефекти в напівпровідниках зазвичай досліджують експериментально в інфрачервоній області спектра, де $\omega\tau \gg 1$. Частота плазмового резонансу $\omega_p^2 = ne^2(m^* \epsilon_0 \epsilon_r)^{-1}$ визначається концентрацією електронів n і не залежить від розмірів зразка. Виміряні частотні залежності магнітоплазменного відбиття світла у присутності магнітного поля, що перпендикулярне площині зразка, дозволяють також визначити значення ефективної маси електрона m^* та час релаксації по імпульсу τ .

В експериментах на надвисоких частотах (НВЧ) можна спостерігати розмірні резонанси (*гелікони*), які виникають в умовах, коли товщина зразка дорівнює цілому числу півхвиль. Вимірювання довжини хвилі в зразку під час резонансу дозволяє визначити концентрацію носіїв. Товщина зразка при цьому значно більша, ніж глибина скін-шару за нульового магнітного поля.

Схрещені електричне і магнітне поля: оптичні явища. У цих умовах можна спостерігати осциляції поглинання світла для міжзонних переходів. У випадку прямих дозволених переходів максимумами осциляції звичайного оптичного поглинання у магнітному полі у разі накладання перпендикулярного електричного поля зміщуються у бік менших енергій.

Спостерігаючи осциляції магнітопоглинання у схрещених полях, можна знайти суму $(m_n^* + m_p^*)$, а спостерігаючи осциляції тільки в магнітному полі можна знайти приведену ефективну масу m_r^* . Таким чином, спільне дослідження цих ефектів дозволяє безпосередньо визначити m_n^* і m_p^* . Зауважимо, що такі експерименти слід проводити в умовах не надто сильних магнітних полів.

Осциляції різних електрофізичних властивостей за своєю фізичною природою примикають до класу магнітооптичних явищ у сильних магнітних полях, і тому ці ефекти викликані квантуванням станів носіїв заряду в зонах завдяки сильному магнітному полю:

- осциляції *магнітної сприйнятливості* (осциляції де Гааза–Ван-Альфена);
- осциляції *проходження світла* у вироджених кристалах (осциляції Шубнікова–де Гааза);
- осциляції *поглинання ультразвуку* в кристалах, поміщених у магнітне поле;
- осциляції *термо-ЕРС* у магнітному полі.

Осциляції *магнітної сприйнятливості* та *термо-ЕРС* зумовлені зміною термодинамічного потенціалу в магнітному полі. Осциляції світлопропускання під час зміни магнітного поля спостерігаються у вироджених напівпровідниках і зумовлені різкою зміною густини станів електронів у дозволених зонах при проходженні квантового рівня Ландау через рівень Фермі. Спостереження осциляцій дозволяють отримувати інформацію про динамічні властивості носіїв заряду в околі рівня Фермі, тобто відновлювати форму поверхні Фермі металів і вироджених напівпровідників.

Узагальнення

1. Напівпровідники – матеріали, які за своєю питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками і відрізняються від провідників сильною залежністю електропровідності від концентрації домішок, температури і впливу різних видів випромінювання. Основною властивістю цих матеріалів є різке *збільшення* електричної провідності з ростом температури. Поблизу температури абсолютного нуля напівпровідники мають властивості діелектриків.

2. Напівпровідниками вважаються кристали, ширина забороненої зони яких складає декілька електрон-вольт. Наприклад, алмаз можна віднести до широкозонного напівпровідника, а арсенід індію – до вузькозонного. До числа напівпровідників відносяться багато хімічних *елементів* (германій, кремній, селен, телур, миш'як та інші), величезна кількість сплавів і хімічних *сполук* (арсенід галію та ін.). Майже всі неорганічні речовини навколишнього нас світу – це напівпровідники. Найпоширенішим у природі напівпровідником є кремній, що становить майже 30% земної кори.

3. Напівпровідники характеризуються як властивостями провідників, так і властивостями діелектриків. В напівпровідникових кристалах атоми встановлюють *ковалентні* зв'язки; електронам необхідний певний рівень внутрішньої енергії для вивільнення з атома, чим і характеризується відмінність між напівпровідниками і діелектриками. Ця енергія з'являється в них під час підвищення температури (наприклад, за кімнатної температурі рівень енергії теплового руху атомів дорівнює 0,026 eV), і окремі атоми отримують енергію для відриву електрона від атома.

4. Аналіз рівняння Шредінгера для електрона в кристалі (теорема Блоха) показує, що хвильова функція в цьому випадку залежить від деякого вектора k , модуль якого має розмірність оберненої довжини, і тому вводиться у розгляд *квазіімпульс*. Це поняття виявляється дуже корисним для розглядання багатьох завдань електронної теорії твердих тіл.

5. У кристалічних напівпровідниках атомна просторова структура має далекий порядок, тобто положення окремих атомів або групи атомів періодично повторюється у межах об'єму кристала. Відповідно й потенціальне поле періодично відтворює своє значення на відстані, кратній періоду структури. Компактний запис цього положення має такий вигляд: $U(r) = U(r + na)$, де a – період структури, n – ціле число. Для найпростішого випадку – ланцюжка однакових атомів – період a співпадає з відстанню між атомами.

6. Хвильові функції вільних електронів «відчувають на собі» періодичність потенціального поля – вони стають плоскими хвилями, амплітуда яких модульована з періодом потенціалу (так звані хвилі Блоха). Мінімальна можлива довжина електронної хвилі становить $2a$, максимальна – $2L$, де L – лінійна довжина ланцюжка атомів. Таким чином, довжина електронних хвиль лежить у межах: $2a \leq \lambda \leq 2L$.

7. Довжина електронних хвиль у кристалі *дискретна*, тобто може змінюватися лише кратно $2a$. Дискретність хвиль означає, що й хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$ і імпульс $p = \hbar k = h/\lambda$ також дискретні. Основний діапазон значень хвильового вектора: $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$. Знаки « \rightarrow » та « \leftarrow » враховують те, що можуть існувати дві однакові хвилі, які рухаються зустрічно. Якщо розширювати основний діапазон шляхом додавання зліва і справа відрізки π/a , то нові значення k не виникають, оскільки всі вони вже враховані в основному діапазоні. У зв'язку з цим основний діапазон значень хвильового вектора $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ отримав назву *зведена зона* хвильових векторів.

8. У тривимірному просторі зведена зона займає певний об'єм, але, на відміну реального фізичного простору, простір хвильових векторів і імпульсів має розмірність оберненої довжини. Такий простір називається *обернена решітка*. Геометрична конфігурація зведеної зони і всієї оберненої решітки однозначно визначається структурою прямої решітки, в якій визначено просторове положення атомів даного напівпровідника.

Число значень хвильового вектора у межах зведеної зони визначається числом атомів N і їх валентністю, тобто кожний валентний стан кожного атома вносить одне дозволене значення хвильового вектора. Для напівпровідників IV групи (Ge, Si) це число становить $4N$ і приблизно дорівнює 10^{22} см^{-3} .

9. Енергія електронів у дозволених зонах – однозначна функція їх хвильових векторів і імпульсів. Якщо врахувати дискретність хвильових векторів, імпульсів і величезну кількість дозволених станів, то можна стверджувати, що енергія електронів – однозначна, квазінеперервна функція хвильових векторів і імпульсів. Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями у дозволених зонах зазвичай описують у просторі імпульсів – в оберненій решітці. Закон дисперсії $E(p)$ для вільних електронів у дозволених енергетичних зонах кристалу відрізняється від залежності $E(p)$ для електронів, що рухаються у вакуумі.

10. Інертні властивості електрона характеризуються величиною його маси, але визначення сили прискорення електрону у періодичному кристалі – досить складне завдання, і тому різницю прискорень, як наслідок впливу внутрішніх сил, наближено компенсують заміною дійсної маси m на *ефективну масу* m^* (ефективна маса – це інертна маса електрона, який рухається у потенціальному полі кристалу).

11. З підвищенням температури напівпровідника число вільних електронів і дірок збільшується, і тому в напівпровіднику, який не містить домішок, питомий опір зменшується. Умовно прийнято вважати напівпровідниками елементи з енергією зв'язку електронів меншою ніж 2...3 еВ. Електронно-дірковий механізм провідності виявляється у власних (тобто без домішок) напівпровідників. Він називається *власною* електричною провідністю напівпровідників.

12. Дірка з'являється як вільне місце в електронній оболонці атома під час розриву зв'язку між електроном і ядром, що обумовлює перехід електрона з іншого атома на атом із вільним місцем. На атом, звідки перейшов електрон, переходить інший електрон із іншого атома і т. д. (завдяки ковалентних зв'язків атомів). Таким чином, відбувається переміщення *позитивного заряду* без переміщення самого атома. Цей умовний позитивний заряд і називають діркою. Зазвичай рухливість дірок в напівпровіднику нижче рухливості електронів.

13. Деякої домішки в напівпровідниках (*донори*) здатні легко віддавати електрони, а інші домішки (*акцептори*) – захоплювати електрони з атомів напівпровідника. Введення таких домішок, навіть у незначній кількості, здатне у величезному ступені збільшувати число вільних носіїв і, отже, підвищувати провідність напівпровідника. Характер домішки може змінюватися в залежності від того, який атом кристалічної решітки вона заміщує і в яку кристалографічну площину вона вбудовується.

14. Під впливом теплових коливань у напівпровіднику безупинно генеруються вільні носії заряду – електрони провідності і дірки. Також безупинно електрони і дірки рекомбінують. Під дією цих двох процесів – генерації і рекомбінації – у напівпровіднику за даної температури існує визначена *рівноважна концентрація* вільних носіїв заряду. Значення рівноважної концентрації електронів і дірок у напівпровіднику залежить від температури, а також від типу і концентрації введеної домішки.

15. Різні зовнішні впливи, наприклад, освітлення, за рахунок фотоэффекту можуть збільшити рівень концентрації електронів і дірок щодо рівноважного значення. Однак у разі усунення зовнішнього впливу (світла, радіоактивного опромінення й та ін.) концентрація надлишкових (нерівноважних) носіїв заряду швидко зменшується, прагнучи до рівноважного значення (обумовленому тепловою генерацією і рекомбінацією). Швидкість рекомбінації надлишкових носіїв характеризується *часом життя* носіїв заряду τ . Значенням τ можна керувати технологічно: цей час у тисячі разів зменшується за умови введення у напівпровідник спеціальних домішок, що обумовлюють виникнення *глибоких рівнів* у забороненій зоні. Але ці глибокі рівні збільшують не тільки швидкість рекомбінації, але і швидкість генерації носіїв заряду.

16. Вільні носії заряду знаходяться у стані безладного хаотичного руху, що відбувається з великою швидкістю. У звичайних умовах середня швидкість такого хаотичного руху дорівнює $10^5 \dots 10^6$ м/с. Під дією електричного поля на цей хаотичний рух накладається *спрямований дрейф* носіїв в електричному полі. Середня швидкість дрейфу в слабких полях пропорційна напруженості електричного поля (закон Ома). У сильному полі дрейфова швидкість носіїв насичується – ця швидкість не може перевершити швидкості теплового руху.

17. Якщо концентрація вільних носіїв заряду розподілена в напівпровіднику неоднорідно, то виникає *дифузія* – потік носіїв заряду з області більшої концентрації в область меншої концентрації.

18. Поблизу границі, що розділяє кристал і навколишнє середовище, існують сили, що перешкоджають електронам залишати кристал і вилітати назовні. Енергія, необхідна для того, щоб електрон міг перебороти дію цих сил (*робота виходу*), складає декілька електрон-вольт. У напівпровідниках величина роботи виходу залежить від типу провідності і рівня легування напівпровідника. Крім того, вона залежить від спектра поверхневих станів, тобто від поверхневих рівнів, що завжди є присутніми на поверхні напівпровідника. Негативний заряд поверхневих рівнів збільшує роботу виходу, позитивний – зменшує.

19. Ширина енергетичних (потенціальних) бар'єрів у напівпровіднику визначається рівнем їх легування. Для низьколегованих напівпровідників вона може складати сотні тисяч атомних шарів (десятки мікрометрів), а для сильно легованих – одиниці атомних шарів (тисячні частки мікрометра). За заданої висоті бар'єру його ширина обернено пропорційна, а максимальне електричне поле у бар'єрі – прямо пропорційно концентрації легуючої домішки.

20. Між частинами напівпровідникового кристала, одна з яких легована донорною, а інша – акцепторною домішкою, виникає енергетичний (потенціальний) бар'єр: *p-n перехід*. Під час відсутності зовнішньої напруги висота цього бар'єра приблизно дорівнює ширині забороненої зони напівпровідника E_g . Зовнішній електричний зсув, «плюс» якого прикладений до *n*-області переходу, а «мінус» – до *p*-області (*зворотна* напруга), збільшує висоту бар'єра. При цьому через *p-n* перехід тече вкрай малий зворотний струм. Тому діод з *p-n* переходом при оберненому зсуві являє собою дуже великий опір. У разі *прямого* зсуву («плюс» зовнішньої напруги прикладений до *p*-, а «мінус» – до *n*-області діода) висота бар'єра знижується. Густина прямого струму через діод різко збільшується із ростом зсуву і може досягати дуже високих значень.

21. Поглинання світла – це зменшення інтенсивності оптичного випромінювання під час його проходження крізь середовище за рахунок взаємодії з ним, у результаті чого світлова енергія переходить в інші види енергії. Коефіцієнт поглинання не залежить від інтенсивності світла, але,

як правило, він різний для різних довжин хвиль. Виходячи з експоненціального виду закону ослаблення інтенсивності світла у зразку на глибині x , можна інтерпретувати параметр α як показник поглинання фотона на одиниці товщини зразка, а величину α^{-1} – як середню довжину вільного пробігу фотона у зразку.

22. *Внутрішній фотоефект* зумовлений тим, що у разі освітлення поверхні напівпровідника зростає кількість вільних електронно-діркових пар. Збільшення концентрації електронів і дірок призводить до зростання провідності напівпровідникового матеріалу. *Фотовольтаїчний ефект* (Дембера) – це біполярна дифузія носіїв заряду, що породжує ЕРС внаслідок різної рухливості електронів і дірок у разі власного поглинання світла.

23. Механізми поглинання світла різняться у різних спектральних інтервалах. *Власне* (або фундаментальне) поглинання пов'язане з електронними переходами між дозволеними зонами енергії. *Поглинання вільними носіями заряду* обумовлено електронними (або дірковими) переходами *всередині* відповідних дозволених зон або між підзонами дозволених зон. *Домішкове поглинання* пов'язано із електронними (або дірковими) переходами між дозволеними зонами і домішковими рівнями у забороненій зоні. *Междомішкове* поглинання пояснюється електронними (або дірковими) переходами між домішковими станами у забороненій зоні. *Екситонне* поглинання, пов'язане з порушенням екситонів, дає істотний внесок *безпосередньо поблизу краю власного поглинання*, так як оцінки енергії екситонного стану є дрібними станами. В напівпровідникових кристалах також має місце поглинання світла кристалічною решіткою – *фононне* поглинання. *Плазмове* поглинання – це поглинання енергії світлової хвилі електронно-дірковою плазмою, що призводить до переходу плазми в більш високий квантовий стан.

24. Спільна дія електричного і магнітного полів у провідниках та напівпровідниках призводить до *гальваномагнітних ефектів*, за яких виникає різниця електричних потенціалів або температур, або ж змінюється електропровідність і теплопровідність.

25. *Ефект Холла* полягає у виникненні різниці потенціалів у разі вміщення провідника чи напівпровідника зі струмом у схрещені електричне і магнітне поля. Цей ефект широко використовується для

вимірювання магнітних полів, а також для визначення концентрації носіїв заряду як у напівпровідниках, так і у металах.

26. Провідник або напівпровідник змінюють електричний опір у магнітному полі – це *магнітоопір*, або магніторезистивний ефект Гаусса. У напівпровідниках фізичною причиною ефекту магнітоопору є розподіл носіїв заряду за швидкостями. На основі магніторезистивного ефекту створюють датчики магнітного поля.

27. У магнітному полі спостерігаються також:

- поява градієнту температури у напрямку, перпендикулярному магнітному полю B й вектору щільності струму j – це *поперечний гальванотермомагнітний ефект*, який пояснюється різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на швидкі і повільні носії заряду;

- *поздовжній гальванотермомагнітний ефект*, зумовлений різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на носії заряду, що рухаються із різною швидкістю.

28. *Пінч-ефект* – самостиснення електричного розряду – спостерігається у провідному середовищі і обумовлений дією *власного* (породжуваного самим струмом) магнітного поля. Цей ефект характерний тільки для таких електропровідних середовищах, де рухливі носії заряду (електрони і дірки в напівпровідниках) присутні у приблизно однаковій кількості.

29. *Термомагнітні ефекти* зумовлені електронною теплопровідністю, що являє собою потік носіїв заряду, викликаний градієнтом температури. Магнітне поле викривляє траєкторії носіїв заряду, спонукаючи електричні та температурні градієнти.

30. До електричних термомагнітних ефектів можна віднести:

- *поперечне електричне поле* у магнітному полі виникає за наявності температурного градієнту; цей ефект використовують для дослідження невідроджених напівпровідників;

- *поздовжнє електричне поле*, зумовлене тим, що магнітне поле, відхиляючи електрони, зменшує їхню середню швидкість, а отже, зменшує перенос енергії у цьому напрямку.

31. До теплових термомагнітних ефектів можна віднести:

- *поперечний градієнт температури* виникає у магнітному полі в провіднику, в якому існує тепловий потік; під час включення магнітного поля потік дифузії відхиляється силою Лоренца на деякий кут; даний ефект є тепловим аналогом ефекту Холла;

- *поздовжній градієнт температури* виникає у магнітному полі в напрямку вже існуючого градієнту температур тому, що ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду вздовж теплового потоку зменшується через закручування траєкторій руху носіїв та зміни їх швидкостей в напрямку градієнта температур.

32. Під час освітлення напівпровідника у сильному магнітному полі виникають:

- *фотоелектромагнітний ефект*, обумовлений біполярної дифузіїєю з освітленої поверхні напівпровідника; дифузійні потоки генерованих світлом надлишкових електронів і дірок повертаються магнітним полем до *протилежних граней* зразка (аналогічно ефекту Холла);

- *міжзонне магнітопоглинання*, що відбувається через осциляції власного поглинання світла в магнітному полі (це переходи між рівнями Ландау валентної зони і зони провідності);

- *домішкове магнітопоглинання*, яке відбувається під час оптичних переходів електронів і дірок з основного стану в збуджений стан, а також під час переходів між домішковими станами та рівнями Ландау в дозволених зонах;

- *поворот площі поляризації світла* (ефект Фарадея) на вільних носіях заряду та міжзонний ефект Фарадея, що визначаються різницею оптичних шляхів двох кругових електромагнітних хвиль протилежної поляризації;

- *подвійне променезаломлення* (ефект Фойгта, споріднений ефекту Фарадея на вільних носіях заряду); з дослідження ефектів Фарадея і Фойгта можна безпосередньо визначити ефективну масу носіїв заряду.

33. У освітленому кристалі, вміщеному у постійне магнітне поле, виникає взаємодія світла з кристалом за частотою, близькою до плазмової частоти – *магнетоплазмові явища*.

34. У магнітному полі виникають також *осциляції* різних електрофізичних властивостей – осциляції *магнітної сприйнятливості*, осциляції *проходження світла*, осциляції *поглинання ультразвуку*, осциляції *термо-ЕРС*.

Контрольні питання

1. Східне і різне у напівпровідників, металів та діелектриків.
2. Ковалентний зв'язок. Напівпровідники.
3. Класифікація напівпровідників.
4. Методи отримання неорганічних напівпровідників.
5. Напівпровідникові гетероструктури.
6. Зонна теорія. Принципи розділення системи частинок твердого тіла на електронну и ядерну підсистеми. Адіабатичне наближення.
7. Квазіімпульс та енергетичний спектр електронів.
8. Непрямозонні та прямозонні напівпровідники.
9. Власні і леговані напівпровідники.
10. Наближення ефективної маси. Динамічні властивості електронів.
11. Генерація і рекомбінація. Рекомбінація зарядів нетеплового походження.
12. Темп рекомбінації і час життя. Рекомбінація и дифузія, дифузійна довжина.
13. Залежність концентрації носіїв заряду від температури.
14. Власна і домішкова провідність.
15. Залежність питомого опору від температури.
16. Механізми електропереносу. Швидкість і прискорення. Ефективна маса.
17. Сильно леговані напівпровідники.
18. Рівень Фермі, залежність від температури.
19. Термоелектрика: ефект Зеебека, ефект Пельтьє, ефект Томсона.
20. Оптичні явища в напівпровідниках: внутрішній фотоефект, фотолюменесценція.
21. Фотовольтаїчні ефекти. Фото ЕРС на $p-n$ -переході.
22. Фотовольтаїчні ефекти. Ефект Дембера. Фотемагнітний ефект.
23. Механізми поглинання світла.
24. Напівпровідники у магнітних полях.
25. Гальваномагнітні ефекти. Ефект Холла.
26. Гальваномагнітні ефекти. магніторезистивний ефект Гаусса.
27. Гальваномагнітні ефекти.
28. Пінч-ефект – самостиснення електричного розряду.
29. Термомагнітні ефекти у поперечному та поздовжньому електричному полі.
30. Магнітооптичні ефекти. Класифікація та пояснення.
31. Магнітооптичні ефекти Фарадея і Фойгта.

9. Фазові переходи

Зміст

- 9.1. Фазові переходи першого і другого роду
- 9.2. Фізичний зміст параметра порядку
- 9.3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей
- 9.4. Фазові переходи з аномалією електропровідності
- 9.5. Фазові переходи у рідких кристалах
- 9.6. Надвисокі параметри і надвеликі ефекти у матеріалах електронної техніки

Із макроскопічного погляду *фаза* визначається як фізично і хімічно однорідний стан речовини, що має визначену сукупність властивостей. Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей. У хімії найбільш відомі фазові переходи – це агрегатні перетворення типу: *газ* \Leftrightarrow *рідина* \Leftrightarrow *тверде тіло*.

Для багатьох технічних застосувань твердотільних матеріалів вагоме значення мають фазові переходи (ФП), що відбуваються у деяких твердих і рідинних речовинах *без зміни їх агрегатного стану* – у межах тільки твердої або тільки рідкої фази. Ці перетворення відбуваються внаслідок електронних, фононних, дипольних, магнітних й інших взаємодій структурних елементів речовини – іонів, атомів, молекул або їхніх комплексів.

Поблизу ФП структура речовини виявляється надзвичайно піддатливою до зовнішніх впливів (теплових, електричних, магнітних або механічних), причому навіть за незначних змін T , E , H або X електричні, оптичні й інші властивості речовини помітно змінюються. Саме незвичайно високу чутливість до слабких зовнішніх впливів поблизу ФП й використовують для багатьох видів приладів і пристроїв електронної техніки та приладобудування.

Зазвичай у разі зміни зовнішніх умов електрофізичні властивості кристалів (електропровідність, діелектрична та магнітна проникність, оптична активність і т. ін.) змінюються плавно. Однак поблизу ФП ці параметри можуть змінюватися різко, стрибком, іноді на кілька порядків. Це свідчить про якісну зміну властивостей кристала, тобто про те, що у ньому відбувся ФП.

Фазові переходи, зумовлені зміною параметрів навколишнього середовища супроводжуються у діелектриках, магнетиках, металах і напівпровідниках істотною перебудовою їх електронної, фононної, дипольної, магнітної або інших підсистем. У *кристалах* структурну перебудову зазвичай супроводжує зміна їх симетрії у околі ФП. У

полімерах різноманітні ФП визначаються особливостями кінетики міжмолекулярних взаємодій: виникають орієнтаційне плавлення, кристалізація, склування і т. ін. У рідких кристалах ФП відповідають появі або зміні лінійного, площинного чи гвинтоподібного упорядкування анізотричних молекул.

Мікроскопічною характеристикою фази зазвичай вважають **параметр впорядкування** (параметр порядку) η . У кристалах це міра відхилення той або іншої фази від стану з вищою симетрією. Залежно від того, які мікроскопічні взаємодії приводять до ФП і які при цьому відбуваються зміни структури, параметр η набуває різного фізичного змісту. Наприклад, у сегнетоелектриках параметр порядку може відповідати ступеню упорядкування системи електричних диполів, у феромагнетиках η може описувати упорядкування у системі магнітних спінових моментів і т. ін. Параметрові порядку можна надати й ширшого змісту; наприклад, у разі ФП зі *зміною агрегатного стану* параметр η характеризує ступінь регулярності у взаємному розташуванні атомів або молекул.

9.1. Фазові переходи першого і другого роду

Незважаючи на велику різноманітність ФП у різних речовинах, можна ввести деякі загальні критерії для їх класифікації. Згідно з Еренфестом, в основу класифікації може бути покладено характер зміни в околі переходу як основних термодинамічних функцій, так і їхніх похідних.

Тип ФП визначається найменшим порядком відмінних від нуля часткових похідних від термодинамічного потенціалу Φ . Останній являє собою визначену функцію об'єму V , температури T , тиску p , ентропії S та інших макроскопічних параметрів, якими можна описати стан термодинамічної системи – речовини, яка зазнає ФП.

Класичними прикладами **фазових переходів першого роду** (ФП1) – це плавлення (або кристалізація), а також випаровування (або конденсація). Під час такого переходу речовини з однієї фази в іншу спостерігається різка зміна похідної від термодинамічного потенціалу Φ (ентропії $S = \partial\Phi/\partial T$), тобто відбувається звільнення (або поглинання) «прихованої теплоти».

Однак для широкого кола питань, які розглядаються у цьому підручнику, найбільш значущими є **фазові переходи другого роду** (ФП2). Іноді ці переходи, що трапляються у межах одного (звичайно

кристалічного) агрегатного стану, можуть мати формальні ознаки переходів першого роду, залишаючись при цьому близькими за своєю природою до ФП2.

Порівняння температурних залежностей термодинамічного потенціалу двох фаз – фази 1 (φ_1) і фази 2 (φ_2) – показано на рис. 9.1. Із підвищенням температури ФП відбувається за температури T_1 (лінія 4 – 3 – 6 – 7 – 1), а з охолодженням – за температури T_2 (лінія 1 – 5 – 2 – 3 – 4). На цьому рисунку враховано також залежність потенціалу від тиску p . Лінія AB – перетин двох поверхонь – відповідає однаковим потенціалам обох фаз. Ліворуч від цієї лінії енергія менша для фази 2, а, отже, ця фаза стає більш стабільною. Праворуч від лінії AB , навпаки, більш стабільна (енергетично вигідніша) вже фаза 1.

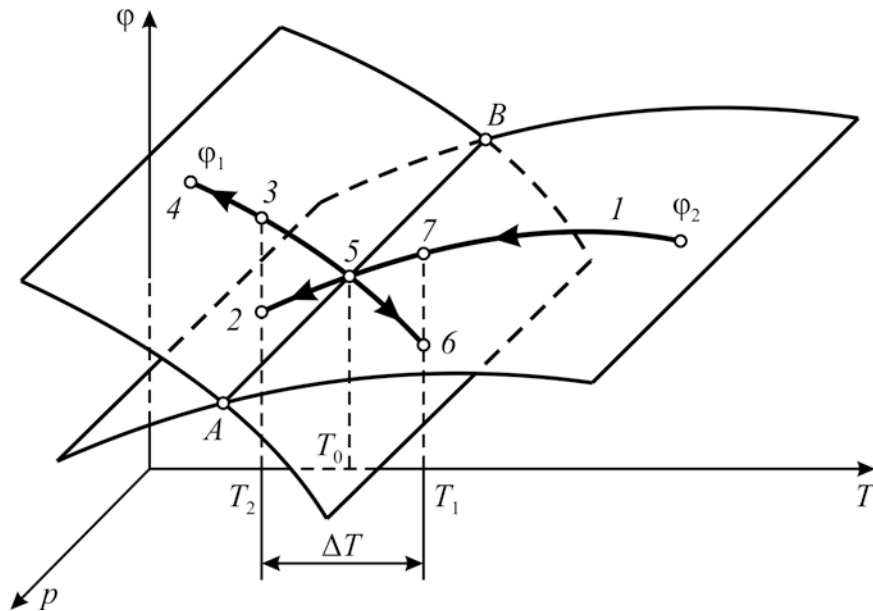


Рис. 9.1. Термодинамічні потенціали кристала, який має ФП1; ΔT – температурний гістерезис

За постійного тиску, як видно з рис. 9.1, нижче визначеної температури T_0 енергетично більш вигідна (більш стійка) фаза 2, а вище T_0 – фаза 1. Тому зі змінюванням «зовнішніх» параметрів T і p речовини й відбуваються ФП (оборотні фазові перетворення) типу $1 \Leftrightarrow 2$.

Фазовий перехід *першого роду* (ФП1) зазвичай характеризується *температурним гістерезисом*, а саме: у процесі охолодження фаза 1 перетворюється у фазу 2 не точно за температури $T = T_0$, а за нижчої температури T_2 , тобто спостерігається *переохолодження* фази 1, у той час, як під час нагрівання можливим стає *перегрівання* фази 2 і перетворення $2 \Rightarrow 1$ відбувається за температури $T_1 > T_0$. Температурний інтервал гістерезису $\Delta T = T_1 - T_2$ залежить від багатьох умов, зокрема від швидкості

змінювання температури, структурної досконалості та чистоти досліджуваної речовини.

Стрибок ентропії ΔS , що характеризує зміну прихованої теплоти, і стрибок об'єму ΔV у разі зміни температури поблизу ФП1 показано на рис. 9.2, а. Величина цих стрибків у разі ФП1 залежить від конкретних випадків тих або інших ФП у різних речовинах. Чим менші стрибки ΔS і ΔV , тим ближче за своїм характером ФП1 стає до переходу *другого роду*, ФП2, за якого $\Delta S \rightarrow 0$ і $\Delta V \rightarrow 0$.

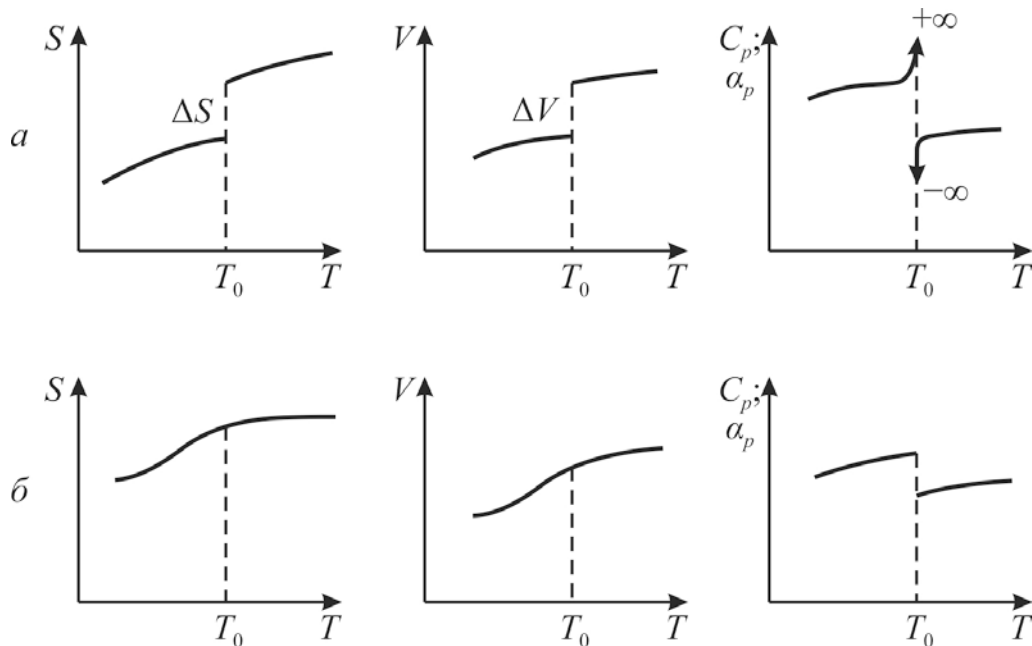


Рис. 9.2. Зміна термодинамічних параметрів речовини в околі ФП1 (а) і ФП2 (б)

Внаслідок стрибків термодинамічних функцій (у випадку ФП1) *похідні* від цих термодинамічних функцій зазнають *нескінченних розривів*. Першими похідними ентропії й об'єму за змінної температури і постійного тиску є питома теплоємність C_p і термічне розширення α_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p ; \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (9.1)$$

Експериментальні температурні залежності теплоємності $C_p(T)$ і термічного розширення $\alpha_p(T)$ (в умовах сталості тиску p) свідчать про те, що поблизу ФП1 ці параметри мають вузькі, але досить великі екстремуми.

Фазовий перехід ФП2 характеризує такі зміни властивостей кристала, за яких ентропія та об'єм *змінюються безперервно*, а їх *перші похідні*, зокрема C_p і α_p , *зазнають скінченного стрибка* (рис. 9.2, б). У відповідних експериментах в околі ФП2 у критичній точці (точці переходу) дійсно

спостерігаються максимуми в температурних залежностях $C_p(T)$ і $\alpha_p(T)$, однак вони не настільки великі, як у випадку ФП1.

Наведений поділ переходів на ФП1 і ФП2 підтверджено багатьма експериментами з дослідження теплових і механічних властивостей різних речовин. Виявляється, що дуже великий стрибок ентропії, що вирізняє ФП1, спостерігається лише під час переходів, спричинених зміною *агрегатного стану* (кристал \leftrightarrow рідина \leftrightarrow газ). Якщо ж перетворення відбуваються усередині однієї з конденсованих фаз, тобто у межах тільки кристалічного або тільки рідкого стану речовини, фазові переходи, що спостерігаються в експерименті, зазвичай лише наближені, але повністю не адекватні наведеній вище класифікації. У кристалах домінують переходи другого роду, котрі, однак, можуть мати і деякі ознаки переходу першого роду.

Під час ФП2 *стрибком змінюється симетрія* (зазвичай вона стає нижчою за критичної температури T_0), а термодинамічний потенціал змінюється безперервно. Переходи ФП2 – поступові, плавні; вони не мають температурного гістерезису й не супроводжуються стрибками енергії або об'єму кристала (чи рідини). Однак у результаті такого переходу виникає принципово нова фізична властивість: кристал може стати сегнетоелектричним, феромагнітним, надпровідним; рідина може стати надтекучою і т. ін.

Як у кристалах, так і в рідких кристалах під час дослідження ФП спостерігаються й більш складні закономірності, що відрізняються від описаних тут ідеалізованих граничних випадків ФП1 і ФП2. З цієї причини теорія Еренфеста задовільно пояснює лише *якісні* особливості зміни властивостей речовини поблизу ФП.

Термодинамічною теорією, що дозволяє *кількісно* описати зміни властивостей речовини в околі ФП2 (а також в околі ФП1 з малими стрибками ентропії, близьких до ФП2), є теорія Ландау. Ця теорія стосується лише ФП зі зміною симетрії у межах одного (тільки кристалічного або тільки рідкого) стану речовини.

Згідно з *теорією Ландау* змінний з температурою *параметр порядку* η залежить від симетрії кристала. При цьому в одній з фаз (зазвичай – у високотемпературній фазі) система не упорядкована і $\eta = 0$. В упорядкованій фазі (зазвичай, низькотемпературній) $\eta \neq 0$.

Згідно Ландау, термодинамічний потенціал системи розкладається у ряд по параметру порядку η :

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (9.2)$$

де $\Phi_0(T)$ – частина вільної енергії, що не залежить від η , а коефіцієнти A, B, \dots можуть залежати від температури (тиск для спрощення передбачається незмінним).

За умови термодинамічної рівноваги існування фази має бути мінімум її вільної енергії, за якого $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. Звідси як очевидність випливає, що коефіцієнт за першого степеня η має дорівнювати нулеві: $\partial\Phi/\partial\eta = A = 0$ (усі наступні члени розкладання $\partial\Phi/\partial\eta$ дорівнюють нулеві, оскільки в неупорядкованій фазі $\eta = 0$).

Крім того, неупорядкована (високотемпературна) фаза здебільшого *центросиметрична*, унаслідок чого мінімум $\Phi(\eta)$ в околі $\eta = 0$ має бути симетричним, а розкладання $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$ – характеризуватися парним рядом (багаточленом). Тому всі коефіцієнти біля непарних степенях η у виразі (9.2) мають бути нульовими. Це дає підставу переписати вираз для термодинамічного потенціалу у вигляді:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + \dots, \quad (9.3)$$

де α, β і γ – коефіцієнти розкладання термодинамічного потенціалу за ступенями параметра порядку: $\Phi(\eta)$. Стосовно них використано нові позначення (замість B, D, \dots), а коефіцієнти $1/2, 1/4, \dots$ уведено тільки для спрощення виразів, отриманих від диференціювання термодинамічного потенціалу.

Аналізуючи розкладання (9.3), можна зробити висновок про **критичну залежність** коефіцієнта α від температури. Температурна залежність β і γ не є критичною, тому в деяких випадках нею можна знехтувати.

Покажемо, що α має критичну залежність від температури.

Нехай температура фазового перетворення $T = \theta$. Тоді з умови мінімуму термодинамічного потенціалу ($\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = 0$) випливає, що *нижче* за температуру θ , тобто в *упорядкованій* фазі, де $\eta \neq 0$, значення $\alpha < 0$. Так само можна показати, що у *високотемпературній* (неупорядкованій) фазі, де параметр порядку $\eta = 0$, величина $\alpha > 0$. Отже, α залежить від температури, причому в самій точці переходу $\alpha = 0$.

Якщо розкласти у ряд залежність $\alpha(T)$ за малим (в околі переходу) параметром $(T - \theta)$ і обмежитись першим членом цього ряду, можна отримати

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta), \quad (9.4)$$

де α_0 – незалежний від температури коефіцієнт.

Згідно з теорією Ландау характер ФП визначається *знаком коефіцієнта при четвертому ступені параметра порядку*: η^4 .

Якщо $\beta > 0$, маємо ФП2. При цьому враховувати коефіцієнт біля η^6 (і більш вищих степенів параметра порядку) не потрібно, оскільки *сталість системи вже забезпечена* умовою додатної величини параметру β . Таким чином, для термодинамічного опису ФП2 у центросиметричній неупорядкованій фазі розкладання $\Phi(T, \eta)$ за степенями параметра порядку набуває вигляду багаточлена:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4, \quad (9.5)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ і $\beta > 0$.

Якщо $\beta < 0$, маємо ФП1, за цієї умови для сталості системи необхідно враховувати член з η^6 , де $\gamma > 0$. Розкладання термодинамічного потенціалу в цьому разі має вигляд

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6, \quad (9.6)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, параметр β може змінюватися, але $\gamma > 0$, що забезпечує стабільність фаз. Конкретний вигляд функцій (9.5) і (9.6) залежить від фізичного змісту параметра порядку.

9.2. Фізичний зміст параметра порядку

Як і інші феноменологічні параметри, параметр порядку η можна розглядати як величину макроскопічну. Важливо відзначити, що такий параметр є величиною, що випробує флуктуації і змінюється як у просторі (від точки до точки), так і у часі. Величину η можна подати як узагальнений розгляд різних фізичних величин, що зазнають аномальних змін унаслідок ФП (намагніченості, поляризованості, деформації і т. ін.).

На зміну ступеня упорядкування істотно впливає тепловий рух у речовині. У разі зниження температури ступінь упорядкування

підвищується, але процес установлення упорядкування – *релаксація* – за низької температури сповільнюється (релаксацією називають процес установлення термодинамічної рівноваги в системі). Навпаки, чим вища температура, тим швидше встановлюється той чи той ступінь упорядкування.

Упорядкування найповільніше встановлюється поблизу точки ФП – відбувається так зване *критичне уповільнення* цього процесу. Релаксація упорядкування у цьому інтервалі температур досить повільна через зближення вільної енергії обох фаз.

Система, у якій відбувається ФП, може мати різні ступені вільності. Аномально виявляє себе критичний ступінь вільності, пов'язаний з параметром порядку. Інші (некритичні) ступені вільності системи більш швидкі і встигають набути рівноваги за час, протягом якого ступінь критичного упорядкування майже не змінюється. Відображаючи анізотропію властивостей кристала, параметр порядку стає тензором відповідного характерові упорядкування рангу. Наприклад, у феромагнетику параметр η – це вектор спонтанного намагнічення \mathbf{M} , у сегнетоелектрику – вектор поляризації \mathbf{P} , у сегнетоеластичу – компонента тензору другого рангу механічних деформацій x_{ij} і т.д. Параметр порядку може бути в найпростіших випадках також і скаляром.

Як приклад *скалярної* величини η розглядається упорядкований сплав AB . У найпростішому випадку він складається з двох компонентів: A і B , кількість атомів у яких однакова. Упорядкована фаза можливої хімічної сполуки виявляє структуру типу $ABAB\dots$. Кожному компоненту приписується своя підрешітка. Уведемо ймовірності виявлення атомів типу A в підрешітку A , що дорівнює P_{AA} , а в підрешітку B , що дорівнює P_{AB} . Як *параметр порядку* слід вибрати величину $\eta = P_{AA} - P_{AB}$.

У складніших випадках, пов'язаних з переходами в кристалах, величини η стають багатокомпонентними (визначив ці величини і їх зв'язок з уявленнями про кристалічні групи Ліфшиц). Далі розглядаються такі зміни структури, що відбуваються під час ФП2, обмежуючись найпростішими моделями (за Б.А. Струковим). Розглянемо плоску модель двохатомного кристала (рис. 9.3, *a*). Точкова група симетрії цієї структури містить у собі такі елементи симетрії: $\bar{1}$ (центр симетрії), 4 , 2 , $\bar{2}$ (осі симетрії), m_1 , m_2 , m_3 , m_4 (площини симетрії).

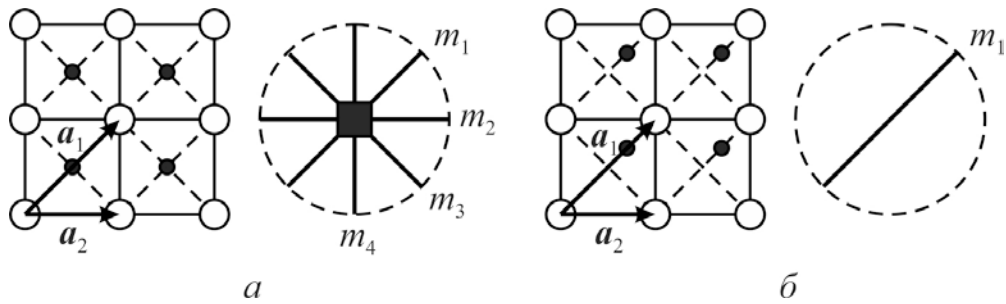


Рис. 9.3. Плоска модель двохатомного кристала й елементи її точкової симетрії (а); зниження симетрії в результаті відносного зсуву підрешіток і елементи точкової симетрії фази (б)

Припустимо, що за деякої температури одна підрешітка зміщується відносно іншої в напрямі a_1 (рис. 9.3, б). Після такого як завгодно малого зміщення група симетрії цієї моделі, крім трансляцій, буде мати тільки два елементи: $\bar{1}$ і m (діагональну площини симетрії). Вихідна фаза, показана на рис. 9.3, а, називається симетричною, а нова фаза з пониженою симетрією (рис. 9.3, б) – несиметричною. У результаті зсуву координати вузлів решітки в кристалографічній системі координат змінюються так:

Координати атомів до зсування:

$n_1 a_1, n_2 a_2$ – для атомів О,

$(n_1 + \frac{1}{2}) a_1, n_2 a_2$ – для атомів • (як показано на рис. 9.3).

Координати атомів після зсування:

$n_1 a_1, n_2 a_2$ – для атомів О,

$(n_1 + \frac{1}{2} + \eta) a_1, n_2 a_2$ – для атомів •,

де η – частка величини a_1 , на яку змістилися атоми «внутрішньої» підрешітки. Цей характерний параметр ФП і називають *параметром порядку*, причому видно, що $\eta = 0$ для симетричної, а $\eta \neq 0$ – для несиметричної фази.

Параметр порядку може по-різному змінюватися з підвищенням температури, що ілюструє рис. 9.4. Неперервна зміна параметра порядку з підвищенням температури в упорядкованій фазі – характерна ознака ФП2 (рис. 9.4, а). Навпаки, параметр порядку може змінюватись й різким «стрибком» (рис. 9.4, в) – цей, також ідеалізований, випадок відповідає уявленню про ФП1.

В експериментальних ситуаціях $\eta(T)$ дуже часто змінюється деяким «проміжним» шляхом, показаним на рис. 9.4, б. У цьому разі перехід називають *переходом першого роду, наближеним до переходу другого роду*. Тут параметр порядку η виникає стрибкоподібно і потім плавно змінюється з підвищенням температури в упорядкованій фазі.

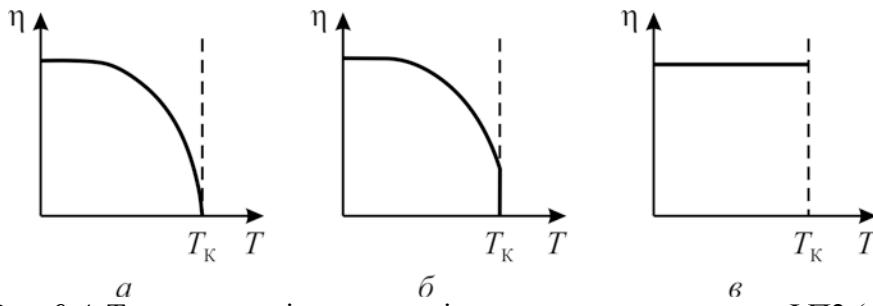


Рис. 9.4. Температурні залежності параметра порядку для ФП2 (а); ФП1, близький до ФП2 (б) і ФП1 (в)

Фазовий перехід другого роду може супроводжуватися *кратною зміною* розмірів елементарної комірки. Тоді у низькосиметричній (більш упорядкованій фазі) збільшується об'єм елементарної комірки (у 2, 4, 8 разів), а також змінюється трансляційна симетрія елементарної комірки.

За мікроскопічними змінами структури ФП поділяють на переходи типу зміщення і типу порядок – безпорядок. Розглянута на рис. 9.3 модель ФП2 характеризується тим, що в точці ФП починається зміщення атомів, яке змінює симетрію кристала. Тому такі переходи називають фазовими переходами *типу зміщення*.

Параметр порядку за фазового переходу типу *порядок – безпорядок* описують інакше. Симетрія кристала може змінюватися у результаті перерозподілу ймовірності перебування атомів у різних станах рівноваги в елементарній комірці. Припустімо, що таких станів два і вони «заселені» відповідно до концентрації атомів N_1 і N_2 – кількості атомів, що перебувають відповідно в енергетичних позиціях 1 і 2. За досить високих температур вони заселені рівномірно, ймовірність перебування атома в кожному з них однакова: $N_1 = N_2$. Оскільки в *середньому* (наприклад, у середньому за часом) внутрішній атом перебуває в центрі комірки, симетрія структури не змінюється.

Фазовий перехід в упорядковану фазу зі зниженням температури виявляється як різниця ймовірностей перебування частинки у різних положеннях, тобто як різниця кількостей частинок у цих положеннях. У точці ФП стає відмінною від нуля величина

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}.$$

Величину η у цьому разі більш природно, ніж у випадку ФП типу зміщення, можна назвати параметром порядку. Тому структурні ФП, за яких симетрія змінюється у результаті перерозподілу частинок за раніше

рівно-ймовірними положеннями, називають переходами типу порядок–безпорядок.

Різкої межі між ФП типу зміщення і типу порядок–безпорядок визначити не можна. З погляду симетрії між ними взагалі немає відмінностей; розглядаючи структуру завжди мають на увазі середні положення атомів. Тому не важливо, чи усереднення відбувається за дискретною, чи за безперервною сукупністю положень. Щодо деяких інших властивостей, особливо динамічних, системи з ФП типу зміщення і типу порядок–безпорядок можуть помітно розрізнятися, однак бувають і «проміжні» системи.

9.3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей

У разі сегнетоелектричного ФП неполярний кристал стає *спонтанно поляризованим* (поляризованим без прикладання електричного поля). Неполярна фаза більш високотемпературна, ніж полярна. Сегнетоелектричні переходи можуть бути подібні до моделі ФП як першого, так і другого роду, причому майже у кожному сегнетоелектричному кристалі ФП має свої особливості. Кількість відомих сегнетоелектриків і споріднених з ними кристалів (антисегнетоелектриків, сегнетоелектриків, віртуальних сегнетоелектриків, невласних сегнетоелектриків) перевищує 600, а з їх твердими розчинами – 5000. Тому доцільно зупинитися на розгляді лише найбільш загальних явищ, зумовлених ФП у сегнетоелектриках.

Відповідно до макроскопічної (феноменологічної) класифікації ФП сегнетоелектричні ФП поділяють на два великі класи: типу зміщення і типу порядок – безпорядок. Із *мікроскопічного* погляду в ФП першого типу зміщення вище від точки переходу (точки Кюрі $T_K \approx \theta$) у кристалі існує нестійкість відносно одного з коливань решітка, що називається *м'якою модою*. У міру зниження температури і наближення до T_K частота цієї моди коливань знижується й у граничному випадку прагне до нуля. У результаті в точці ФП відбувається спонтанне зміщення підрешіток кристала, яке відновлює динамічну стійкість, причому в сегнетоелектриках це зміщення зумовлює появу спонтанної поляризованості P_c (в антисегнетоелектриках вона скомпенсована в підрешітках і сумарна поляризація $P_c = 0$).

Особливість сегнетоелектричних переходів типу *порядок–безпорядок* полягає в тому, що структурні елементи кристала (молекули,

радикали, іони) можуть перебувати в двох або декількох рівноважних станах, які можна охарактеризувати дипольними моментами. У неполярній (високотемпературній) фазі енергія розупорядкованого теплового руху перевершує енергію диполь-дипольної взаємодії, унаслідок чого орієнтація диполів в кожний момент часу хаотична і їх сумарна поляризація $P_c = 0$. У міру зниження температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій в околі ФП відбувається довільне упорядкування полярних структурних елементів; за цієї умови у сегнетоелектрику виникає спонтанна поляризація ($P_c > 0$).

В антисегнетоелектриках такі диполі вишикуються антипаралельно і, незважаючи на довільне упорядкування структури, сумарної спонтанної поляризації не відбувається ($P_c = 0$).

Застосовуючи теорію Ландау, можна із загальних міркувань отримати закон Кюри-Вейсса для температурної зміни діелектричної проникності ϵ , описати температурну залежність P_c , пояснити петлю діелектричного гістерезису й інші нелінійні властивості сегнетоелектриків.

У розкладаннях термодинамічного потенціалу (9.5) і (9.6) у разі сегнетоелектричного ФП природно вважати параметром порядку поляризованість P . Справді, вище від точки Кюри T_k параметр порядку $\eta = 0$ і поляризованість $P = 0$, а нижче від T_k , де $\eta > 0$, з'являється спонтанна поляризованість $P_c > 0$ (рис. 9.4).

У випадку ФП2 напруженість електричного поля $\partial\Phi/\partial P$, як впливає з виразу (9.5), можна записати так:

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (9.7)$$

Зворотну діелектричну сприйнятливість $\partial P/\partial E$ можна знайти за виразом

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2. \quad (9.8)$$

Враховується, що $\chi \approx \epsilon$, оскільки $\epsilon = 1 + \chi$, а діелектрична проникність сегнетоелектриків досить велика: $\epsilon \gg 1$.

Спочатку зупинимося на розгляді *неполярної фази*, тобто такого температурного інтервалу, за якого перший коефіцієнт у розкладанні Ландау позитивний: $\alpha > 0$ і температура вища від критичної: $T > T_k$ (рис. 9.5). Умови сталості фази такі:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0.$$

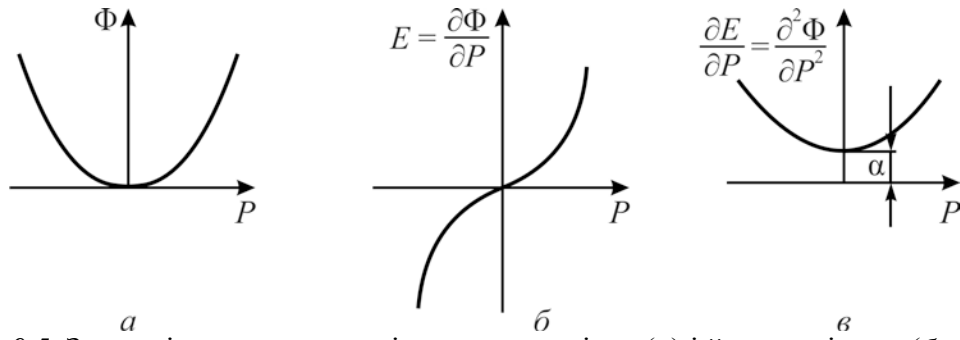


Рис. 9.5. Залежність термодинамічного потенціалу (а) і його похідних (б, в) від параметра порядку вище від T_k

Перша з них зводиться до кубічного рівняння $\alpha P + \beta P^3 = 0$. Це рівняння може мати тільки один дійсний корінь $P_1 = 0$, оскільки поляризованість – це параметр порядку. Корені $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ мають бути уявними (оскільки для ФП2 $\beta > 0$, тому вище від T_k і $\alpha > 0$). Природно, що вище від точки Кюрі спонтанної поляризації немає.

Розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі (рис. 9.6, б). Характерний для неполярної фази закон Кюрі–Вейсса випливає з формул (9.5) і (9.8):

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0(T - \theta), \quad \varepsilon = \frac{C}{T - \theta}.$$

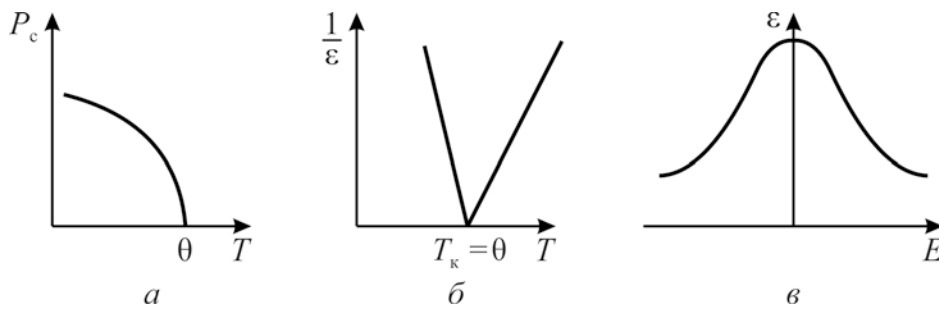


Рис. 9.6. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а), оберненої діелектричної проникності (б), а також діелектрична нелінійність у неполярній фазі (в)

Фазовий перехід відбувається за температури Кюрі–Вейса θ , коли параметр α змінює знак. У **неполярній фазі**, тобто вище від точки Кюрі величина ε залежить не тільки від температури, але й від напруженості поля. Із наведених виразів (9.7) і (9.8) випливає, що вище від T_k у сегнетоелектриках має спостерігатися значна діелектрична нелінійність. Залежність $P(E)$ характеризується ділянкою насичення. Це означає, що діелектрична проникність у сильних полях зменшується, оскільки $\varepsilon \sim \partial P / \partial E$ (рис. 9.6, в). Загальна формула, що враховує як нелінійність, так і температурну залежність ε , має вигляд

$$\varepsilon(T, E) = \frac{C}{T - \theta} \left(1 + 3\beta\varepsilon_0^3 E^2 \frac{C^3}{(T - \theta)^3} \right)^{-1/3}. \quad (9.9)$$

Нелінійність ε у неполярній фазі тим вища, чим більше температура наближена до точки ФП.

У **полярній фазі**, тобто нижче від точки Кюрі, з'являється спонтанна поляризованість, тому всі корені кубічного рівняння $\partial\Phi/\partial P = 0$ дійсні. Але оскільки $\alpha < 0$ (див. формулу (9.3)), то корінь $P_1 = 0$ тепер відповідає максимумові $\Phi(P)$. Полярна фаза стійка, тобто значення $\Phi(P)$ мінімальне, якщо $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$. Підставляючи в цей вираз $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, знаходимо температурну залежність спонтанної поляризованості (рис. 9.6, а):

$$P_c^2 = \alpha_0 \frac{\theta - T}{\beta}. \quad (9.10)$$

Температурну залежність діелектричної проникності можна визначити підставленням залежності (9.10) у вираз (9.8):

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{2(\theta - T)}{C}; \quad \varepsilon = \frac{C}{2(\theta - T)}. \quad (9.11)$$

Отже, термодинамічна теорія передбачає, що нижче від точки Кюрі за однакового віддалення від T_k значення ε у два рази менша, ніж, якби $T > T_k$ (рис. 9.6, б). Це передбачення теорії також добре підтверджується експериментами.

Зупинимося тепер на нелінійних властивостях сегнетоелектриків у полярній фазі. Відповідні цій фазі характеристики термодинамічного потенціалу і його похідних показано на рис. 9.7. На залежності $\Phi(P)$ позначено точки екстремумів. У цих точках функція $E(P)$ перетинає вісь P . Залежність $P(E)$ характеризується нестійкою ділянкою, межі якої показано штриховими лініями. У цьому інтервалі діелектрична проникність ($\varepsilon \sim \partial P/\partial E$) була б негативною. У результаті виникає діелектричний гістерезис. Диференціальна діелектрична проникність, що відповідає миттєвим значенням ε , у разі зміни напруженості поля проходить через два максимуми.

Термодинамічна теорія дозволяє досить детально пояснити також **властивості сегнетоелектриків із ФП1**, близьким до ФП2. Початковий такий вираз для термодинамічного потенціалу має вигляд

$$\Phi(P) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6, \quad (9.12)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta < 0$ і $\gamma > 0$.

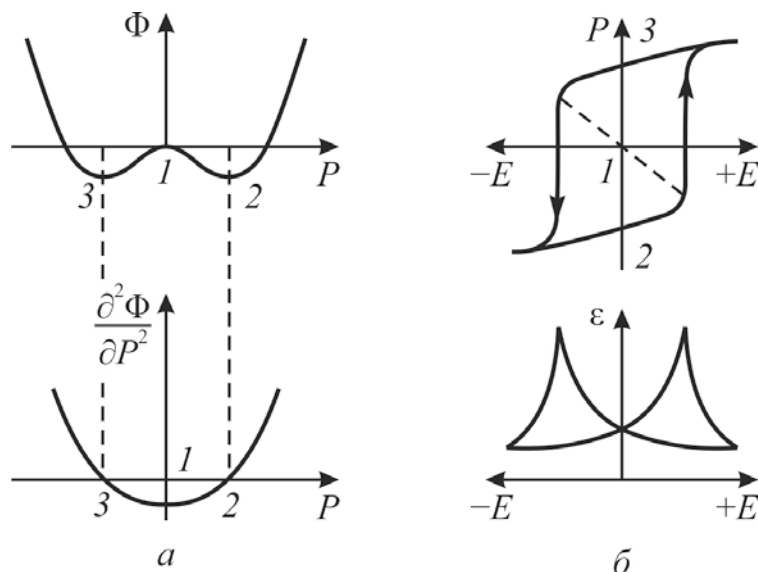


Рис. 9.7. Термодинамічний потенціал (а) і його похідні (б) для сегнетоелектриків із ФП2: точки 1, 2, 3 відповідають кореням рівняння

Для ґрунтовного дослідження цієї залежності необхідно знайти особливі точки як для функції $\Phi(P)$, так і для її похідних (цей аналіз описано в дев'ятому розділі). У випадку, коли функціональну залежність $E(P)$ можна подати як $P(E)$, для полярної фази одержимо ситуацію, аналогічну рис. 9.7 з областю нестійкості та петлею діелектричного гістерезису. Відповідно змінюється і діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Таким чином, основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – петля гістерезису і нелінійність $\epsilon(E)$ – не залежать від того, якого роду перехід випробовує кристал у точці Кюрі.

Перехід першого роду відбувається не за температури $T = \theta$, коли $\alpha = 0$, а за умови виконання співвідношення $\alpha_k = \frac{3\beta^2}{16\gamma}$, де $\gamma > 0$. Отже, T_k у випадку ФП1 буде більша від θ . Спонтанна поляризованість за умови $T = T_k$ виникає стрибком (на відміну від ФП2). Величина цього стрибка

$$\Delta P_c = \frac{3\beta}{4\gamma}.$$

Стрибком за температури T_k змінюється й величина ϵ , яка у точці ФП1 має цілком визначене (не нескінченне, як у випадку ФП2) максимальне значення, що дорівнює $\frac{16\gamma}{3\beta^2}$. Стрибок діелектричної

проникності (рис. 9.8) у разі переходу в полярну фазу можна визначити із наведених виразів; він дорівнює $\Delta\varepsilon = \frac{4\gamma}{3\beta^2}$.

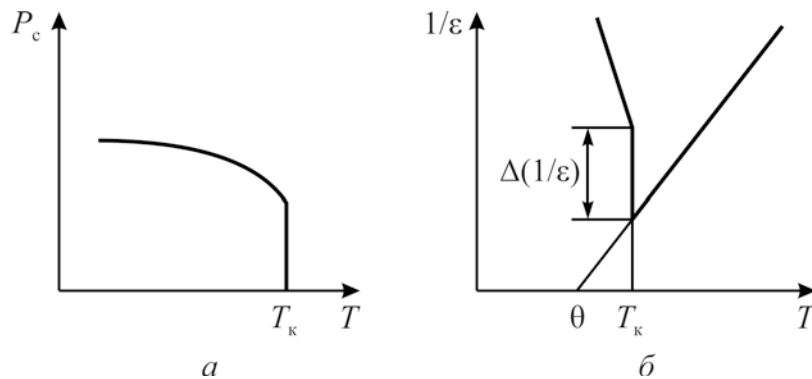


Рис. 9.8. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а) і зворотної діелектричної проникності (б) у сегнетоелектриках із ФПІ

Найбільш вивчений сегнетоелектрик, у якому перехід має характер ФПІ, – титанат барію. У цьому сегнетоелектрику реалізуються всі особливості сегнетоелектричного переходу першого роду. Температурний максимум ε у чистому BaTiO_3 спостерігається, якщо $T_k = 400$ К, а температура Кюрі–Вейсса на 12 К нижча ($\theta = 388$ К). Постійна Кюрі–Вейсса у титанаті барію дорівнює $C = 1,2 \cdot 10^5$ К, а значення $\varepsilon_{\text{макс}} = 10^5$. Максимуму діелектричної проникності і переходу в неполярну фазу можна домогтися не тільки нагріванням титанату барію, але й підвищенням тиску. Це також узгоджується з термодинамічною теорією, але для спрощення тиск раніше передбачали постійним для всіх стадій аналізу.

Термодинамічний потенціал (формула (9.12)), що описує поведінку основних характеристик титанату барію, дозволяє описати і його подальші ФП з однієї сегнетоелектричної фази в іншу.

На рис. 9.9 показано, як змінюється форма елементарної комірки BaTiO_3 за температури близько 400 К – тобто під час переходу з високотемпературної неполярної кубічної фази (з параметрами решітки $a = a = a$) у тетрагональну полярну фазу (з параметрами решітки $a = a \neq c$).

Далі за температури близько 300 К відбувається перехід із сегнетоелектричної тетрагональної в сегнетоелектричну орторомбічну фазу і, нарешті, за охолодженням до температури 200 К – у найбільш низькотемпературну сегнетоелектричну ромбодрічну фазу. З експериментальних даних видно, що зі зміною параметрів кристалічної решітки BaTiO_3 в околі цих переходів усюди спостерігається

температурний гістерезис, що однозначно вказує на те, що всі ці переходи за своїм характером подібні до ФП.

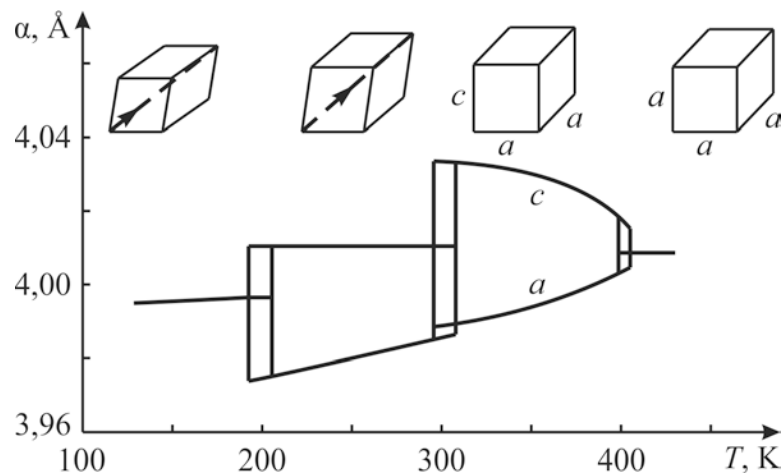


Рис. 9.9. Температурна зміна параметра кристалічної решітки і симетрії кристала BaTiO_3 у послідовності його ФП

Спонтанна поляризованість у BaTiO_3 у разі ФП виникає стрибком, як і передбачається теорією ФП1. Стрибком знижується у точці Кюрі і діелектрична проникність. Отже, найважливіші зміни діелектричних властивостей сегнетоелектриків у результаті ФП як першого, так і другого роду успішно пояснюються термодинамічною теорією.

Вибір параметра порядку за феноменологічною теорією Ландау ґрунтується на виокремленні найважливішої властивості кристала. У випадку сегнетоелектриків вибір поляризованості як параметра порядку дозволяє пояснити не тільки температурну залежність P_c , але й великий максимум діелектричної проникності в околі ФП. Проте відомі випадки виникнення під час ФП спонтанної поляризації без помітного максимуму в залежності $\epsilon(T)$, наприклад, у молібдаті гадолінію $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Сегнетоелектрики, у яких аномалія в температурному ході $\epsilon(T)$ виражена нечітко, називаються невластими. У них поляризованість не є параметром ФП. У випадку $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ причиною структурного упорядкування в точці Кюрі є механічні деформації, а спонтанна поляризованість виникає під час ФП як одна з властивостей упорядкованої фази.

Фазові переходи з температурним максимумом ϵ не обов'язково зумовлюють появу саме полярної фази. Приклади залежностей $\epsilon(T)$ декількох кристалів, які називають антисегнетоелектриками, було подано у розділі 7. Стрибок діелектричної проникності у точці переходу може бути великим (у випадку цирконату свинцю PbZrO_3), або й зовсім не бути

(наприклад, у магновольфраматі свинцю $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$). Відповідно ФП із неполярної фази до антиполярної може бути наближеним до ФП1 або до ФП2. Серед антисегнетоелектриків відомі як оксиди зі структурою перовскиту, так і кристали, до складу яких входить водень (наприклад, дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

9.4. Фазові переходи з аномалією електропровідності

Електропровідність діелектриків – складна функція багатьох параметрів: $\sigma(\omega, T, E, p)$. Зазвичай провідність змінюється від частоти, температури, електричного поля та тиску плавно, і ці залежності є оборотні. Тільки електричний пробій призводить до різкого і необоротного стрибка $\sigma(E)$. Але трапляються й інші, важливі для електронної техніки й фізики твердого тіла випадки (рис. 9.10), коли зі зміною зовнішніх умов та конфігурації або розмірів досліджуваних об'єктів (тонкі плівки, надтонкі дротики) спостерігається стрибкоподібна і досить відчутна зміна провідності.

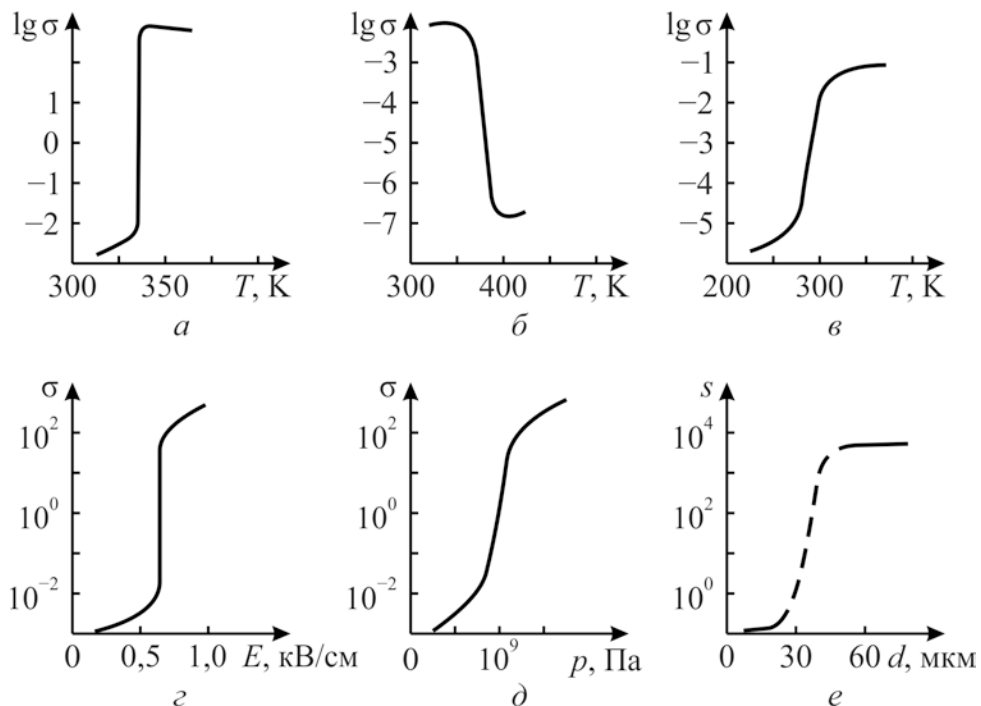


Рис. 9.10. Зміна провідності σ (См/м) залежно від температури (а, б, в), електричного поля (г), тиску (д) і товщини плівки (е): а, г, д – двооксид ванадію; б – легований титанат барію; в – йодисте срібло; е – плівка напівметалу вісмуту

Таким чином, інколи одна й та сама за хімічним складом речовина може стійко перебувати у двох різних станах: бути провідником електричного струму або ізолятором. У стані високої провідності

електричний заряд може переноситись як електронами (рис. 9.10, а, б), так і іонами (рис. 9.10, в). Із підвищенням температури провідність зазвичай зростає (рис. 9.10, а, в), але може й спадати (рис. 9.10, б). Стрибок провідності може спричинятися також змінами напруженості електричного поля (рис. 9.10, г), тиску (рис. 9.10, д) та геометричних розмірів досліджуваного об'єкта (рис. 9.10, е).

Різкі стрибки провідності, зокрема стрибки температурної залежності σ , не можна пояснити звичайними уявленнями про механізм перенесення заряду в діелектриках і напівпровідниках. Річ у тім, що електропровідність неметалевих речовин (напівпровідників та діелектриків) має активаційну природу: носії заряду генеруються у них термічним, радіаційним, оптичним й іншими способами. Тому можна було б очікувати, що провідність σ у міру збільшення збуджувального чинника має підвищуватися поступово, а не стрибком. Однак ці стрибки спостерігаються під час експериментів і спричиняються, очевидно, ФП.

Якщо стрибок електропровідності має електронну природу, то, ймовірно, його зумовлює фундаментальна зміна *електронного спектру* кристала. Характерний для діелектрика електронний спектр із «забороненою зоною» (тобто з *енергетичною щільною* у розподілі електронних станів) перетворюється у спектр із *неперервним розподілом цих станів*, характерним для металевих речовин. Умовно такі переходи названо *фазовими переходами «діелектрик – метал»*.

Якщо під час переходу стрибком зростає іонна складова струму, то це явище зумовлено зазвичай як би «плавленням» однієї з підрешіток кристала (здебільшого катіонної), і *фазовий перехід називають суперіонним*, тобто припускають, що твердий діелектрик переходить у стан електроліту (стан, електрично подібний до рідинного розплаву або розчину).

Електронна провідність в околі фазового переходу «діелектрик – метал». Переходи цього типу принципово значущі для фізики твердого тіла, оскільки вони пов'язані з фундаментальною перебудовою електронного спектра кристала. Вивчення природи ФП із металевого в діелектричний стан становить не тільки науковий, але й технічний інтерес, оскільки різке змінювання електричних й оптичних властивостей кристалів в околі таких переходів набули застосування в пристроях електроніки й автоматики.

Можливість ФП «діелектрик – метал» теоретично передбачив Мотт, аналізуючи застосовність зонної теорії для опису електронних спектрів твердих тіл. У цій теорії використано одноелектронне наближення. Передбачається, що кожен електрон рухається у силовому полі іонів і всіх електронів (крім розглядуваного), а парні взаємодії не враховуються навіть для найближчих сусідніх електронів (ці взаємодії математично включено в середнє поле). В одноелектронному наближенні розв'язком рівняння Шредінгера у кристалі є функції Блоха, а власні значення енергії утворюють енергетичні смуги. Кількість рівнів у кожній смузі визначається кількістю атомів у решітці, унаслідок чого утворюються квазінеперервні енергетичні зони, заповнення яких визначається принципом Паулі.

Класифікацію кристалів за їх електронним спектром було подано у розділі 3, рис. 3.26. Кристали, у яких в основному стані немає частково заповнених зон, належать до діелектриків і напівпровідників. Напівметали і метали навпаки, характеризуються наявністю частково заповненої зони. Ці уявлення, розвинені на основі одноелектронної теорії, допускають деякі можливості перетворення металу в діелектрик.

Уявлення, розвинені на основі *одноелектронної теорії*, допускають деякі можливості перетворення діелектрика в метал:

1. Під час стискання кристала, у міру зменшення параметра кристалічної решітки, для будь-яких речовин має відбуватися перекриття зон валентних електронів (третій розділ, рис. 3.27). Тому за досить високих тисків (яких поки що не отримано у лабораторних умовах) усі діелектрики мають перетворюватися у метали (див. рис. 3.27, б).

2. Під час розширення кристалів у міру збільшення відстані між атомами перекриття зон валентних електронів зменшується, оскільки метали з парною кількістю електронів у вузлі кристалічної решітки мають за своїми властивостями спочатку наблизитися до напівметалів, а потім і до напівпровідників (рис. 3.27, в). Такі явища спостерігалися, наприклад, під час нагрівання металів Hg і Ca.

3. Будь-який метал, *випаровуючись*, перетворюється у діелектрик, бо атоми настільки віддаляються один від одного, що перекриття їх валентних оболонок стає неможливим.

Інших можливостей ФП металу в діелектрик з одноелектронної теорії не впливає. Тому подані на рис. 9.10 експериментальні характеристики за різкої зміни провідності різних речовин виходять за

межі передбачень цієї поширеної теорії. Річ у тім, що наближення хвильових функцій Блоха згідно з одноелектронною зонною теорією ґрунтується на особливостях будови хвильових функцій s - і p -електронів, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Приклади інших сполук (з f - і d -електронами), хвильові функції яких локалізовані поблизу відповідних ядер, ілюструє рис. 9.10, a, z, d, e . Перш ніж навести різні теоретичні інтерпретації ФП «діелектрик – метал», доцільно навести повніші дані, ніж подані на рис. 9.10, про зміну сукупності фізичних характеристик кристалів поблизу такого переходу.

Електричні характеристики полуторного оксиду ванадію ілюструє рис. 9.11. За низьких температур цей кристал є діелектриком, залежність $\sigma(T)$ якого має звичайний для діелектриків активаційний характер. За критичної температури $T_k = 150$ К кристал V_2O_3 переходить у металеву фазу зі стрибком провідності приблизно на десять порядків, причому в околі фазового переходу спостерігається температурний гістерезис. Вище від T_k залежність $\sigma(T)$ має вже металевий характер. Критична температура залежить від напруженості електричного поля (рис. 9.11, b), яке стабілізує металеву фазу, а також від тиску (рис. 9.11, z), який зменшує відстань між атомами, що полегшує ФП. У сильних електричних полях і за підвищених тисків діелектрична фаза в V_2O_3 не реалізується. Цей оксид за своїм електронним спектром нагадує метал.

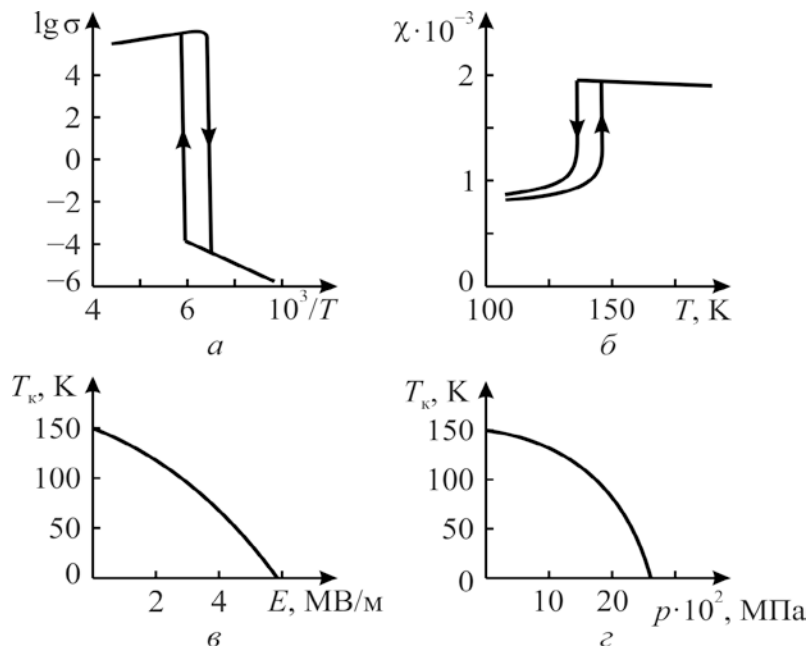


Рис. 9.11. Особливості ФП у V_2O_3 : a – температурний стрибок провідності σ (См/м); b – температурна зміна магнітної сприйнятливості; c – фазова діаграма температура – напруженість поля; d – фазова діаграма температура – тиск

Важливо відзначити, що ФП, який розглядається у кристалі типу «діелектрик–метал», характеризується не тільки стрибком провідності поблизу T_k , але й зміною його магнітних властивостей (рис. 9.11, б). Діелектрична фаза є *антиферомагнітною*, а металева фаза – *парамагнітною*. Подібні ФП зі стрибком провідності та зміною магнітної упорядкованості спостерігаються також у багатьох оксидах перехідних металів: у Fe_2O_3 зростання провідності в 10^2 разів виявляється за температури 120 К, у WO_3 за температури 240 К відбувається стрибок провідності в 10^4 разів, у VO_2 за температури 340 К – у 10^6 разів, а у EuO за температури 50 К – у 10^{13} разів.

Загальної теорії ФП «діелектрик – метал» не розроблено: складність полягає не тільки у вирішенні «багатоелектронного» завдання, але й у великій різноманітності кристалічних структур та хімічних сполук, у яких ці переходи відбуваються (крім оксидів перехідних металів, подібні за характером ФП виявлено в багатьох халькогенідах). Тому розглянемо тільки три основні теоретичні моделі, що пояснюють різні аспекти цього складного фізичного явища.

1. **Перехід Мотта** відбувається в кристалах з вираженою локалізацією електронних орбіталей. Просторова локалізація й утворення квазівпорядкованих станів характерні для *d-* і *f-електронів*, які властиві сполукам перехідних металів і рідкісноземельних елементів. Локалізація полягає в тому, що валентний електрон велику частку часу τ перебуває поблизу свого йона. Тому через співвідношення невизначеності $W_\tau \leq \hbar$ ширина відповідної зони електронного спектра W має бути вузькою порівняно із зонами *s-* і *p-*електронів, для яких величина τ на кілька порядків менша.

У діелектричній фазі вузькі зони енергетичного спектра електронів ускладнюють перенесення заряду: переходові електронів від атома до атома перешкоджає кулонівське відштовхування локалізованих електронів. Енергія цього відштовхування в «діелектрику Мотта» відіграє роль забороненої зони – енергетичної щілини в електронному спектрі. Локалізовані електрони, не беручи участі в електропровідності, істотно підвищують поляризованість кристала і його діелектричну проникність.

Однак квазілокалізовані електронні стани не стійкі. У разі впливу на кристал зовнішніх полів чи невеликої зміни параметра кристалічної решітки, спричиненої тиском або іншими чинниками, може виявитися, що

перехід електронів у нелокалізований стан вигідний енергетично: кінетична енергія руху за зоною вивільнених електронів може зрівнятися з енергією кулонівського відштовхування, що перешкоджає цьому рухові. Нестійкість уможлиблює перехід, за якого ширина зони локалізованих станів стрибком зростає й енергетична щілина «закривається».

Локалізація електронів у «діелектрику Мотта» супроводжується магнітним (найчастіше – антиферромагнітним) упорядкуванням. Високотемпературна фаза, за якої локалізація зникає, відповідає парамагнітній фазі. За низької температури (в упорядкованій фазі), імовірно, що саме магнітне упорядкування сприяє утворенню специфічного спектра електронів моттівського діелектрика: виникла нижче від критичної температури T_k *антиферромагнітна надрешітка* розщеплює низькотемпературну зону електронних станів на дві підзони – заповнену і порожню, що розділені енергетичною щілиною, яка перешкоджає електропровідності.

Передбачається, що саме до теоретичної моделі Мотта подібні ФП зі стрибком провідності й магнітним розупорядкуванням, які спостерігаються в оксидах ванадію і рідкісноземельних елементах.

2. Теоретична модель ФП «діелектрик–метал» має головним чином пояснити, чому газ вільних електронів за низьких температур конденсується в непровідний стан. Одна з простих моделей, що допускають таку конденсацію, – це *модель Вігнера*. У ній локалізовані в періодичну решітку заряджені позитивно іони заміняються розподіленим по решітці позитивним зарядом, який компенсує заряд електронного газу. Конденсація відповідає в цій моделі випадку *сильного зв'язку*, тобто випадку, коли потенціальна енергія електрично заряджених взаємодіючих

частинок U більша за їх кінетичну енергію E : $\frac{e^2}{r} > \frac{\hbar^2}{mr^2}$, де r – відстань між

електродами; e і m – заряд і маса частинок. Із цієї нерівності легко

визначити, що $r > \frac{\hbar^2}{me^2} = a$, де a – борівський радіус воднеподібної орбіти

електронів. Отже, умові *конденсації електронного газу в непровідну* решітку відповідає нерівність $r > a$, яка означає, що середня відстань між електронами «вігнерівського діелектрика» більша за радіус їх орбіти.

Це припущення еквівалентне перевазі кулонівської енергії над кінетичною енергією. Кінетична енергія електронного газу в разі

підвищення температури зростає, що й призводить за деякої критичної температури до «плавлення» електронної підрешітки й утворення газу вільних електронів з металевою провідністю. Модель Вігнера зазвичай використовують для пояснення металевої провідності в сильнолегованих напівпровідниках, а також значною мірою описує особливості ФП «діелектрик – метал» в оксидах зі змішаною валентністю (типу VO_3).

3. Критичне зростання концентрації вільних носіїв заряду і температурний гістерезис у разі переходу з діелектричної фази у металеву можна пояснити *моделлю екситонного діелектрика*. Для кристала, як було показано Моттом, електронний спектр із невеликим перекриттям двох зон подібний до *напівметалу*, що сприяє локалізації електронно-діркових пар у вигляді екситонів (у напівметалах забороненої зони немає, але й зона провідності не перекривається, а тільки стикається з валентною зоною). Утворення екситонів у кристалічній решітці підвищує діелектричну поляризованість (електронна складова якої пропорційна кубу відстані електрона від позитивного заряду). Зі зміною поляризованості в кристалі відповідно змінюється його фононний спектр, оскільки його діелектрична проникність зростає.

Взаємодія екситонів один з одним і кристалічною решіткою призводить до того, що в *міру підвищення концентрації екситонів у кристалі полегшується процес їх утворення*, оскільки знижується енергія народження зв'язаної електронно-діркової пари. Умови для лавинного наростання екситонів можуть з'явитися навіть за невеликої зміни параметра кристалічної решітки за рахунок зовнішніх впливів (наприклад, електричного поля і тиску). Так, виникає *нестійкість* екситонного діелектрика, екситони якого вище від граничної концентрації розпадаються на вільні електрони й дірки, унаслідок чого кристалічний діелектрик перетворюється у добре провідний напівметал.

Взаємодія екситонів з фононами і підвищення діелектричної проникності в екситонному діелектрику знижує частоту оптичних фононів. Це еквівалентно утворенню зв'язаної екситонно-фононної моди, частота якої поблизу ФП знижується (м'яка мода), тобто виникає характерна для ФП динамічна нестійкість решітки.

Таким чином, причини ФП у діелектрику зі стрибком електронної провідності можуть бути різними. Різні експериментальні випадки таких переходів пояснюються з позицій різних (зокрема, й наведених вище) теоретичних моделей. Головним чинником, що поєднує ці моделі, – це

нестійкість електронного спектра діелектриків, для яких спостерігається скачок провідності. Важливо відзначити, що інколи під час ФП замість стрибка провідності виникають досить висока поляризованість і підвищена діелектрична проникність.

Фазові переходи зі стрибком іонної провідності. В іонних кристалічних діелектриках можуть відбуватися ФП з різкою зміною іонної складової електричного струму (рис. 9.12). Як і у разі стрибка електронної провідності, провідність $\sigma(T)$ може збільшуватись на декілька порядків. Зазвичай іонними провідниками є рідинні електроліти – розплави або розчини солей, кислот або лугів, проходження електричного струму в яких зумовлюють іони (позитивні або негативні, відповідно катіони або аніони). Провідність електролітів ($\sigma = 10^{-3} \dots 10^3$ См/м) істотно менша від провідності електротехнічних металів, але досить велика для технічного використання електролітів як провідників (головним чином, як хімічних джерел струму). Під час проходження постійного струму хімічний склад електролітів змінюється внаслідок електролізу.

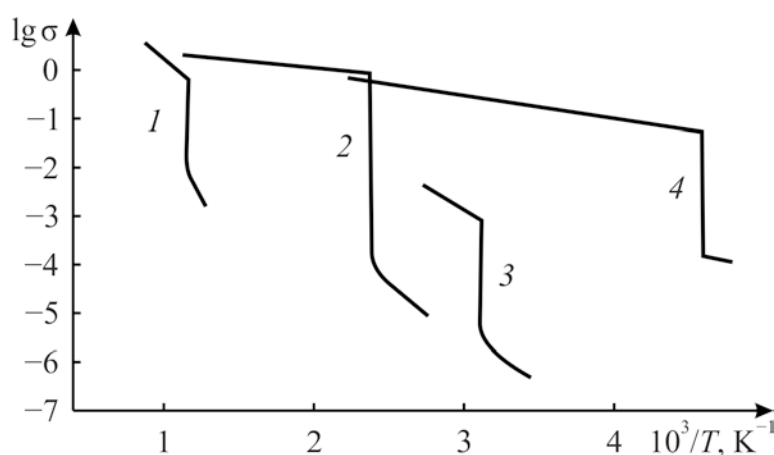


Рис. 9.12. Стрибки температурної залежності провідності σ (См/см) під час суперіонних переходів різних кристалів: 1 – Li_2SO_4 ; 2 – Ag ; 3 – Ag_2Hg_4 ; 4 – Rb_4Ag_5

Іонна провідність твердих іонних сполук (кристалів, полікристалів, стекол або кераміки) зазвичай дуже невелика (за температури 300 К провідність $\sigma = 10^{-12} \dots 10^{-8}$ См/м) унаслідок тривкого зв'язку іонів у кристалічній решітці. Виняток становлять тверді електроліти, які іноді називають також **суперіонними провідниками**. Деякі іони таких електролітів завдяки особливостям кристалічної структури (наявності неупорядкування решітки, структурних міжкаркасних каналів і т. ін.) можуть займати кілька еквівалентних положень і тому легко мігрують у разі прикладання до провідника електричного поля. Наприклад, у β -глиноземі ($\text{NaO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$, якщо n становить 5...11) катіони легко

переміщуються між блоками Al_2O_3 , а в змішаному кристалі $\text{Ca}_2\text{-YF}_3$ можуть легко мігрувати аніони фтору. Тверді електроліти широко застосовують у сучасних джерелах струму підвищеної надійності й енергоємності.

Особливий випадок становить ФП кристала зі стану звичайного йонного провідника малої провідності (10^{-10} См/м) у суперіонний стан з великою провідністю – близько $1 \dots 10^2$ См/м (рис. 9.12). Підвищена іонна електропровідність у суперіонних провідниках спостерігається за температур, значно менших від температури плавлення. Після плавлення цих кристалів їх іонна провідність іноді навіть дещо зменшується порівняно із суперіонною твердою фазою.

Із мікроскопічного погляду ФП у суперіонний стан розглядають як «плавлення» однієї з підрешіток кристала (*часткове плавлення*). Тобто вище від температури ФП суперіонний провідник складається немов з двох підрешіток. Одна з них являє собою *тверду регулярну структуру* іонів (найчастіше, аніонів), друга – *сильно неупорядкована*, складається з мобільних іонів (зазвичай – катіонів) і має велику кількість *вакансій*. Передбачається, що головну роль у створенні суперіонної провідності відіграють іони у міжвузловинах (дефекти Френкеля). Висока рухливість катіонів у суперіонній фазі пояснюється кооперативною взаємодією дефектів Френкеля: чим більше їх виникає, тим легше катіони переходять з вузлів у міжвузловини. За деякої температури настає *лавиноподібне наростання структурних дефектів*, і провідність різко підвищується (відповідні стрибки $\sigma(T)$ показано на рис. 9.12).

Заселеність міжвузловин катіонами може критично підвищуватися також через *перебудову кристалічної структури* поблизу ФП. При цьому основна решітка змінюється таким чином, що катіони буквально «витісняються» у міжвузловини і тим самим підвищують електропровідність. Різке *підвищення рухливості катіонів* вище від температури ФП спричиняється зниженням потенціальних бар'єрів між енергетично еквівалентними незайнятими міжвузловинами.

Залежно від структурних особливостей суперіонного провідника його провідність може бути не тільки ізотропною, але й анізотропною. Анізотропна провідність – висока іонна провідність – виявляється в якому-небудь одному з напрямів кристала, уздовж якого потенціальні бар'єри істотно знижені (до 0,1 еВ). *Одновимірною* суперіонною провідністю виникає під час ФП, наприклад у кристалах $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, LiAlSiO_4 та ін. Суперіонна

провідність кристалів AgI , Rb_4AgI_5 та інших майже не залежить від напрямку (як і очікувано для кристалів кубічної симетрії).

Натепер досліджено багато кристалів із *суперпровідністю* іонів Li^+ , Na^+ , Ag^+ , H^+ . Окремим, але особливим випадком такої провідності, є *протонна* провідність. Позбавлений електронної оболонки іон H^+ має, порівняно з іншими катіонами, не тільки меншу масу, але й малий перетин розсіювання під час зіткнень. Це зумовлює незвичайно високу рухливість протонів, які визначають електропровідність багатьох кристалів, що утримують водень (лід, сегнетоелектрики з ФП упорядкування – розупорядкування, полімери й ін.).

Висока провідність твердих електролітів, а також стрибок провідності поблизу ФП у суперіонний стан використовують у пристроях автоматики і приладобудування. Тверді електроліти застосовують як компоненти надмініатюрних елементів електроживлення високої енергоємності. На основі твердих електролітів удалося також створити мініатюрні електричні конденсатори. Багато властивостей суперіонної провідності, наприклад перенесення речовини (зазвичай перенесення срібного електрода через кристал), дозволяють використовувати суперіонні кристали в елементах електроавтоматики (наприклад, вимірювачі або обмежувачі кількості електрики). Стрибок іонної провідності поблизу суперіонного ФП можна використовувати для контролю температури.

Позисторний ефект у сегнетоелектриках-напівпровідниках. Заборонена зона більшості сегнетоелектриків (енергетична щілина у спектрі електронних станів) велика, тому їх швидше вважають діелектриками, ніж напівпровідниками. Зазвичай аномалія в температурній залежності провідності сегнетоелектриків поблизу ФП невелика і несуттєво змінює загальний характер активаційного підвищення $\sigma(T)$. Однак іноді поблизу точки Кюрі відзначається *різкий спад провідності* (у $10^2 \dots 10^6$ разів), тобто багаторазове підвищення питомого опору $\rho = \sigma^{-1}$ (див. рис. 9.10, б), у той час, як провідність суперіонних діелектриків і поблизу ФП типу «метал–метал–діелектрик–метал» з підвищенням температури різко зростає.

Незвичайну зміну провідності сегнетоелектриків-напівпровідників у разі переходу з полярної в неполярну (параелектричну) фазу називають *позисторним ефектом*, на відміну від термісторів, де провідність з підвищенням температури зростає.

Позисторний ефект спостерігається у легованих оксидних напівпровідниках типу титанату барію. У разі введення у BaTiO_3 домішкових іонів змінної валентності або рідкісноземельних елементів (наприклад, Mn^{2+} , Dy^{3+}) виникають донорні й акцепторні рівні, через що провідність таких діелектриків підвищується в мільярди разів (до $\sigma \approx 10^{-2}$ См/см), що відповідає типовим напівпровідникам. Але така висока провідність спостерігається лише у *полярній фазі* за температур, нижчих за точку Кюрі. Біля переходу в неполярну (параелектричну) фазу величина σ різко зменшується, тобто електричний опір зростає (рис. 9.13). Лише за подальшого нагрівання до температури, значно вищої від точки Кюрі, можна знову спостерігати типове для діелектриків і напівпровідників активаційне зростання $\sigma(T)$.

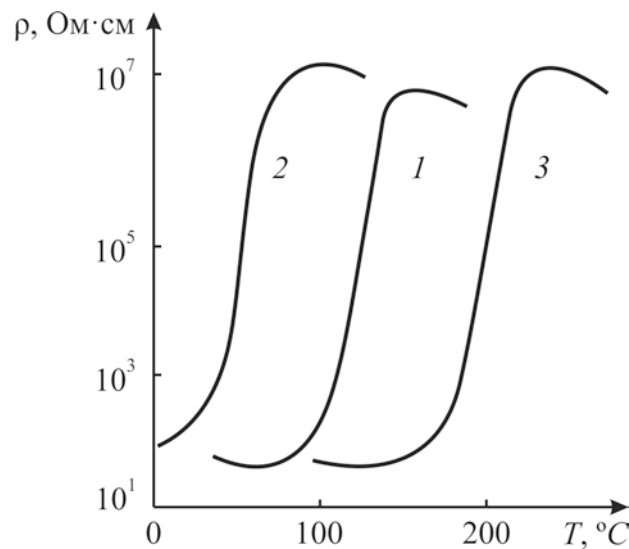


Рис. 9.13. Критичні зміни питомого об'ємного опору позисторних керамічних матеріалів, легованих неодимом і марганцем сегнетоелектричних твердих розчинів:
 1 – BaTiO_3 ; 2 – $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$

Підвищена провідність у полярній фазі сегнето-напівпровідників типу титанату барію пояснюється *активаційним впливом спонтанного електричного поля*. На межах доменів і зерен кераміки діють градієнти електричної напруги, які підвищують концентрацію вільних носіїв заряду і провідність. Вище від точки Кюрі, коли зникає спонтанна поляризованість, внутрішні електричні поля зникають, й провідність знижується. Точка Кюрі титанату барію в його твердих розчинах $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ може підвищуватися до 800 К, а в його твердих розчинах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ – знижуватися до 50 К. Отже, сегнетоелектрики-напівпровідники з позисторним ефектом (негативним стрибком провідності під час нагрівання) можна виготовляти зі стрибком $\sigma(T)$, що відбувається в

широкому інтервалі температур – залежно від технічної потреби в таких елементах електротехніки.

Практичне застосування позисторів – керамічних елементів з низьким «холодним» опором і високим «гарячим» опором – досить широке. Їх використовують у системах теплового контролю, вимірювальній техніці, пристроях запобігання тепловим і токовим перевантаженням, у пускових системах двигунів та інших пристроях, а також для авторегулювання систем керування.

Фазовий перехід у надпровідний стан. Надпровідність вже розглядалась у розділі 4.7. Теорія надпровідності Гінзбурга–Ландау враховує квантові закономірності на феноменологічному рівні. Термодинаміку фазових переходів зазвичай розглядають як особливості поведінки ентропії; у цьому разі надпровідний стан *більш упорядкований* (з меншою ентропією) порівняно з нормальним станом.

Згідно з теорією фазових переходів Ландау надпровідний стан має характеризуватись *параметром порядку*, який відмінний від нуля лише в разі, коли $T < T_k$, і дорівнює нулю, якщо $T > T_k$. Розгляд будь-якої системи у межах квантового підходу передбачає використання хвильової функції $\Psi(r)$. Гінзбург і Ландау об'єднали ці два поняття, тобто висловили ідею, що саме функція $\Psi(r)$ і має бути параметром порядку.

Фазовий перехід другого роду – це перехід, під час якого стан тіла змінюється неперервно, а симетрія – стрибком. Вільна енергія системи, за температури T поблизу переходу до критичної точки T_k подається у вигляді розкладу за степенями параметра порядку. У таких умовах кількість членів розкладу може бути мінімальною. Тому застосування теорії Ландау обмежується нерівністю $T - T_k \ll T_k$.

Отже, хвильова функцію $\Psi(r)$ надпровідних електронів вважається параметром порядку. Нормування цієї функції зручно обирати у такий засіб: величина $|\Psi(r)|^2$ – це густина куперівських пар n_S , тобто

$$|\Psi(r)|^2 = \frac{n_S}{2}.$$

Вважається, що надпровідник у нормальній фазі має вільну енергію Φ_N . Тоді в однорідному випадку $\Psi(r)$ не залежить від координати, а розклад Φ_S поблизу T_k можна подати виразом

$$\Phi_S(0) = \Phi_N + \frac{1}{2}\alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{4}\beta|\Psi|^4,$$

де $\Phi_S(0)$ – густина вільної енергії надпровідника у разі, коли не діє магнітне поле ($H = 0$), а α і β – деякі феноменологічні коефіцієнти. Видно, що вільна енергія залежить від модуля хвильової функції, оскільки не може залежати від її фази; крім того, розкладання у ряд виконують фактично за густиною n_S .

Розглянемо, як залежать від температури коефіцієнти α і β .

Коефіцієнт α критично залежить від температури як завжди згідно з теорією Ландау. У цьому разі за температури $T = T_K$ параметр $|\Psi|^2$ має дорівнювати нулю, а за температури $T < T_K$ – бути скінченним. Тоді згідно з формулою $|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ має виконуватись рівність $\alpha(T_K) = 0$, яка можлива тільки, якщо

$$\alpha(T) \sim (T - T_K).$$

Саме ця залежність пояснює експериментально визначену (рис. 9.14) температурну поведінку критичного магнітного поля $H_K(T)$, що порушує надпровідність: $H_K(T) = H(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_K^2}\right)$.

Коефіцієнт β є позитивним і від температури залежить слабо, оскільки, якщо $T < T_K$, то коефіцієнт α буде обов'язково негативним, і тому $|\Psi|^2 > 0$ лише тоді, коли $\beta > 0$. Знову ж таки $\beta > 0$ вище за T_K , де $\alpha > 0$, а функція $\Phi(0)$ досягає мінімуму $|\Psi|^2 = 0$, тобто надпровідності при цьому не виникає. Отже, в обох випадках треба припустити позитивність β , і тому в першому наближенні можна вважати, що $\beta = \text{const} > 0$.

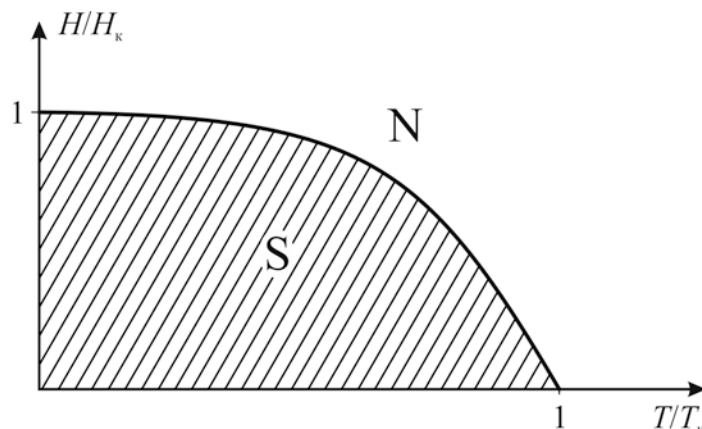


Рис. 9.14. Температурна залежність критичного магнітного поля H_K для надпровідника

Енергетична щільність утворюється внаслідок притягання куперівських електронів. Зв'язані електронні пари виникають за низьких температур,

оскільки фермі-система виявляється нестійкою для їх утворення. Енергія взаємодії пари може стати нижчою за вихідну енергію двох вільних фермієвських частинок. За температури абсолютного нуля енергія притягання, позначена як $\Delta_S(0)$, зменшується з підвищенням T відповідно до теорії Ландау. Залежність, подібну до температурної зміни спонтанного намагнічування феромагнетиків, показано на рис. 9.15.

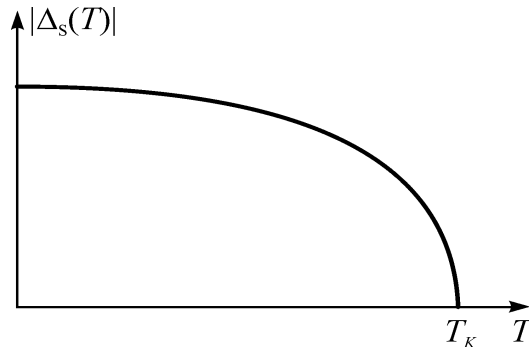


Рис. 9.15. Температурна залежність енергетичної щілини

Зменшенням енергії Δ_S з підвищенням температури пояснюється тим, що у надпровідній фазі за температури $T > 0$ не всі електрони утворюють куперівські пари (це лише ідеальний випадок, коли $T = 0$). Кількість неспарених електронів невпинно зростає з підвищенням температури, тому, якщо $T = T_K$, уже всі електрони стають фермієвськими і надпровідність зникає. Інакше кажучи, в точці $T = T_K$ енергії обох станів – надпровідного і нормального – збігаються.

Із теорії надпровідності Бардіна–Купера–Шріффера впливає проста формула для енергії $\Delta_S(0)$ (за нульової температури):

$$\frac{2\Delta_S(0)}{T_K} = 3,52,$$

а температурну залежність енергетичної щілини надпровідників поблизу фазового переходу можна подати так:

$$\Delta_S(T) \approx T_K \sqrt{1 - \frac{T}{T_K}}.$$

Таким чином, суть ефекту *надпровідності* – це наявність малих сил притягання між двома електронами металу, енергії яких майже рівні. Електрони повинні мати протилежну орієнтацію спінів, що полегшує їхнє притягання («куперівські пари»). Ефект притягання електронів повинен перевищувати їхнє кулонівське відштовхування, і тому ефект притягання стосується електронів, що знаходяться на значній відстані, коли відштовхування вже невелике.

Очевидно, що притягання електронів можливе лише через їхню взаємодію з катіонною кристалічною решіткою. Хоч надпровідність – суто квантовий ефект, все ж таки можна уявити, що електрон у металі притягує до себе позитивні іони, завдяки чому в його околі *щільність позитивно зарядженої решітки стає декілька більшою*. Другий електрон, у свою чергу, притягується до цієї більш щільної області, тобто електрони *притягуються через посередництво іонної решітки*. Втрати енергії, що зазнає один з таких електронів, завдяки фононного імпульсу, що передається решіткою, компенсуються доданням такої ж енергії для другого електрона.

9.5. Фазові переходи у рідких кристалах

Для фізики твердого тіла істотно, що крім кристалів існують і «перехідні» стани між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. *Рідкокристалічний стан* – це термодинамічно стійкий агрегатний стан, при якому речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей – як і тверді кристали, і плинність, характерну для рідин. Таке незвичайне сполучення властивостей обумовлює широке застосування рідинних кристалів (РК) у сучасній електроніці й інформатиці. Справа в тім, що РК *знаходиться у стані фазового переходу, «розмитого» у деякому інтервалі температур*.

Як відомо, поблизу фазового переходу структура речовини (і більшість його фізичних властивостей, обумовлених цією структурою) легко змінюється навіть під слабким впливом зовнішніх полів – електричного, температурного, магнітного, механічного. Ця «піддатливість» відкриває можливість керування властивостями (звичайно – оптичними властивостями) рідинного кристала при досить невеликих керуючих полях (здебільшого, електричних).

Перші спостереження рідкокристалічних, або *мезоморфних*, властивостей були проведені Рейнитцером і Леманом близько 100 років тому. В даний час відомо вже кілька тисяч органічних сполук, що утворюють рідинні кристали. Необхідною умовою прояву мезоморфізму виявляється істотна геометрична анізотропія молекул, що звичайно повинні бути довгими і порівняно вузькими. У залежності від особливості геометрії молекул система може проходити через одну або більш мезофаз до переходу в ізотропну рідину. Переходи в ці проміжні стани можуть бути

викликані чисто термічними процесами (*термотропний* мезоморфізм) або впливом розчинників (*ліотропний* мезоморфізм).

Класифікація рідких кристалів. Проміжна РК фаза – між звичайним кристалом і звичайною рідиною – часто називається «мезофазой», а основні види упорядкування молекул називають *нематичними* («ниткоподібними»), *смектичними* («площинними») і *холестеричними* («гвинтовими»). «*Німа*» грецькою мовою означає «нитка» і характеризує одномірність упорядкування; «*смегма*» (також грецьке слово) – означає «мило» – саме для розчинів мила характерні *плоскі шари сильно зв'язаних молекул*. Спіральні зміни орієнтації молекул спостерігаються в похідних відомої органічної речовини – холестерину.

Нематичні рідкі кристали (НРК) відрізняє *одномірне* упорядкування ізометричних молекул, що утворюють в обсязі РК упорядковані «рої», що складаються з великого числа ($10^5 \dots 10^7$) однаково орієнтованих молекул (рис. 9.16, *a*). Визначений порядок у напрямку молекул, що мають тенденцію встановлюватися паралельно деякої загальної осі, характеризується одиничним вектором (або директором) *n*. Це характерно для всіх макроскопічних анізотропних властивостей НРК, описуваних тензорами. Напрямок *n* у просторі довільний; на практиці він визначається слабкими силами (такими як їх орієнтує вплив стінок судини). Стану «директорів» (оптичних осей) *n* і $-n$ нерозрізнені. Наприклад, якщо окрема молекула має постійний дипольний момент, то число диполів, спрямованих «нагору», у точності дорівнює числу диполів, спрямованих «униз», так що система звичайно не є піроелектриком (або сегнетоелектриком).

Ізометричними називаються молекули, геометрична форма яких істотно відрізняється від звичайної квазісферичної форми; як правило, це витягнуті еліпсоїди. У розташуванні центрів ваги молекул *далекій порядок відсутній* і, отже, на рентгенограмах НРК немає брегівських піків. Кореляція положень центрів ваги сусідніх молекул подібна кореляції, що існує в звичайній рідині. І дійсно, нематики течуть як рідини, хоча й мають дуже високу в'язкість.

Двоїста природа нематичної фази (що схожа на рідину, але оптично одноосна) найбільше яскраво виявляється в спектрі ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Одноосьова симетрія викликає визначене розщеплення ліній (яке відсутнє у звичайній ізотропній рідинній фазі).

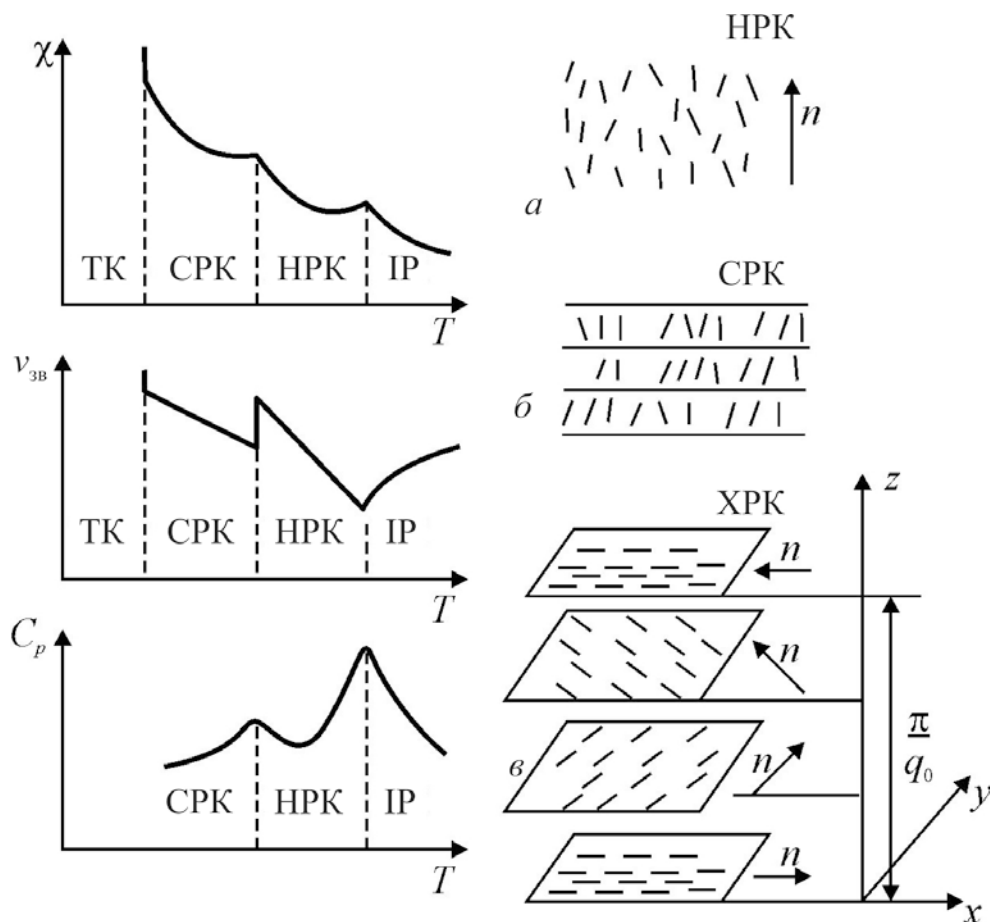


Рис. 9.16. Зміни теплопровідності χ , швидкості звуку $v_{зв}$ і теплоємності за постійного тиску C_p від температури для рідких кристалів у послідовному процесі зміни мезофазного стану. Показане також розташування молекул: *a* – у нематичній фазі НРК; *б* – у смектику *A* СРК; *в* – у холестеричній мезофазі ХРК (для зручності зображені послідовні площини)

Смектичні рідкі кристали (СРК) характеризуються двовимірним молекулярним упорядкуванням – у смектику стійко існують плоскі молекулярні прошарки з чітко визначеною відстанню між шарами, яку можна вимірити за допомогою дифракції рентгенівських променів. В обсязі РК ці шари можуть деформуватися (згинатися або скручуватися), зберігаючи при цьому строге упорядкування між найближчими сусідніми молекулами (рис. 9.16, б). Мається багато видів смектиків, що представляють різноманітні макроскопічні текстури, що розрізняються під час оптичного спостереження. Три основних типи у цій класифікації визначаються буквами *A*, *B* та *C*. Наприклад, багато ефірів холестерину при зниженні температури перетворюються у смектики *A*, основні характеристики якого мають такі особливості:

- товщина шарів близька до повної довжини молекул;
- усередині кожного шару «центри ваги» молекул не мають далекий порядок; кожен шар являє собою двовимірну рідину;

- система є оптично одноосовою з оптичною віссю z , що перпендикулярна площині шарів;
- напрямки z і $-z$ еквівалентні.

Вимога сталості між шарами накладає умова: $\text{rot } \mathbf{n} = 0$. Отже, спіральне розташування молекул заборонене.

У смектиках A і C кожен шар поводить себе як двовимірний рідинний шар. При цьому смектик C є оптично двошосним. У смектику B шари виявляють періодичність і твердість двовимірного твердого тіла, тобто кристалічної плівки. З трьох основних фаз смектику фаза B є найбільш упорядкованою.

Холестеричні рідинні кристали (ХРК) по молекулярному упорядкуванню нагадують *нематики*, але у них орієнтація веретеноподібних молекул мимовільно утворює *спіральні структури* (рис. 9.16, в). Тут також відсутній далекий порядок у розташуванні «центрів ваги» молекул, що переважно орієнтовані уздовж осі, спрямованої по директору \mathbf{n} . Однак \mathbf{n} не має постійного напрямку в просторі. Якщо позначити вісь спіралі через z , то \mathbf{n} можна описати наступними компонентами:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \phi), \\ n_y &= \sin(q_0 z + \phi), \\ n_z &= 0. \end{aligned}$$

Як напрямок осі спіралі, так і величина ϕ довільні; тобто, у ХРК спостерігається інший тип порушення симетрії, ніж у НРК. Структура періодична по z , і (оскільки \mathbf{n} і $-\mathbf{n}$ знову еквівалентні), просторовий період L складає половину кроку спіралі:

$$L = \frac{\pi}{|q_0|}.$$

Типове значення L близько 3000 Å, тобто набагато більше розміру молекул. Оскільки L порівняно з довжиною хвилі світла у видимому діапазоні, то періодичність приводить до брегівського розсіювання світла. Для спірального розташування молекул виконується умова $\text{rot } \mathbf{n} = -q_0 \mathbf{n} \neq 0$.

Для різних речовин температурний інтервал існування РК фази може складати від 0,01 до 100 К. У цьому температурному інтервалі відбуваються *фазові переходи*, що визначають багато особливостей рідинних кристалів (рис. 9.16). Перший перехід – це *плавлення* кристала з появою однієї з РК фаз. Потім можуть відбуватися фазові переходи між різними мезоморфними фазами, і, зрештою, при підвищенні температури

часткове упорядкування анізотричних молекул зникає, а «рідинний кристал» перетворюється в «ізотропну рідину».

Типові послідовності переходів при підвищенні температури такі:

ТК → СРК → НРК → ІР

ТК → ХРК → НРК → ІР

ТК → СРК-А → СРК-С → ... → НРК → ІР

ТК → СРК → ХРК → ІР

(ТК – «твердий кристал»; СРК – смектична фаза; НРК – нематична фаза; ХРК – холестерична фаза; ІР – «ізотропна рідина»).

У деяких випадках рідинних кристалів РК смектичних і холестеричних фаз може бути багато. Усі переходи між фазами, як правило, обернені. В околиці мезоморфних переходів змінюються практично усі фізичні властивості речовини, у тому числі електричні й оптичні. При цьому властивості РК виявляються дуже лабільними (податливими). Вони сильно змінюються при зміні прикладених ззовні полів, а також під дією освітленості, температури і тиску. Це пояснюється порушенням балансу між молекулярними взаємодіями в РК, що полегшується близькістю фазових переходів, де структура рідинного кристала хитлива.

Рідкі кристали – це органічні сполуки, молекули яких анізотричні і мають достатньою «твердістю» (що забезпечує стійкість їхньої орієнтації) і притягуються друг до друга силами електричної природи (дипольні, квадрупольні і більш складні взаємодії).

Температурний інтервал існування РК мезофази в чистих сполуках звичайно невеликий; наприклад, у МББА (*p*-метоксибензиліден-*p'*-*n*-бутиланілін) від 20 до 46 °С, у ЕББА (*p*-етоксибензиліден-*p'*-*n*-бутиланілін) від 35 до 80 °С. Однак у сумішах цей інтервал розширюється; наприклад, у евтектиці МББА–ЕББА рідкокристалічна фаза існує в інтервалі, прийнятному для технічних застосувань (до +55 °С).

Існує кілька теорій, що пояснюють появу РК стану. Найбільш широке поширення одержала «статистична» теорія. Відповідно до цієї теорії, найбільш важливим фактором, що визначає імовірність виникнення рідкокристалічного стану, є *сили міжмолекулярної взаємодії* в деяких речовинах. При переході з ізотропного стану в рідкокристалічне молекули починають орієнтуватися певним чином (наприклад, паралельно один одному). Як правило, молекули речовини, що має схильність до утворення РК стану, є анізотричними. Як уже відзначалося, їх форма відрізняється

від сферичної, маючи, наприклад «веретеноподібну» форму. У таких випадках істотно збільшується внесок диполь-дипольної складової міжмолекулярної взаємодії, у результаті чого виникає додатковий вигреш в енергії, що стабілізує рідкокристалічний стан.

Величина цього енергетичного виграшу значною мірою визначається анізотропією діелектричної поляризуємості молекули, що характеризується величиною $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, де α_{\parallel} і α_{\perp} – поляризуємості у напрямках, рівнобіжних і перпендикулярних довгої осі молекули. Істотний вплив на значення енергетичного виграшу ΔF роблять сили, обумовлені молекулярним відштовхуванням:

$$\Delta F = -AS^2 - BTS^2 - T\Sigma(S),$$

де S – ступінь упорядкованості; AS^2 – енергія, обумовлена силами дисперсійної взаємодії (A приблизно пропорційна анізотропії молекулярної поляризуємості); BS^2 – внесок ентропії, обумовлений упакуванням молекул у рідкому кристалі; $\Sigma(S)$ – внесок ентропії, обумовлений орієнтацією молекул.

Теорія дозволяє розрахувати температуру ізотропного переходу:

$$T_{\text{із}} = \frac{A}{4,55k_B\nu^2},$$

де k_B – постійна Больцмана; A – молекулярна константа, що включає анізотропію діелектричної поляризуємості молекули; ν – молярний обсяг нематичної фази за температури ізотропного переходу. З формули випливає, що *температура ізотропного переходу росте зі збільшенням анізотропії* молекулярної поляризуємості, але *знижується зі збільшенням молярного обсягу*.

Серед великої розмаїтості типів рідинних кристалів особливе місце по своїй практичній значимості займають нематичні рідинні кристали (НРК), що відрізняються від інших типів РК одноосьовою упорядкованістю, при якій молекули вибудовуються таким чином, що їхні довгі осі рівнобіжні один одному.

Для деяких речовин молекули самі по собі не володіють анізотричними (рідкокристалічними) властивостями, але їм властива здатність агрегації з іншими молекулами, що приводить до створювання *частково упорядкованої структури*. Саме ця здатність, називана *мезогеністю*, є головною властивістю рідкокристалічних сполук, а

вивчення зв'язку між будівлею молекул і їх мезогеністю складає основу хімії РК.

Одним з найбільш важливих параметрів, що характеризують мезогенність сполуки, є ширина температурного інтервалу існування мезофази. Чим більше розрізняються енергії міжмолекулярної взаємодії, спрямованої уздовж довгої осі молекули і перпендикулярно їй, тим ширше температурний інтервал мезофази.

Для розгляду фазових переходів рідких кристалів звичайно користуються теорією фазових переходів Ландау. Як уже указувалося вище, ця теорія ґрунтується на припущенні про можливість аналітичного опису стану *параметра порядку*, а також на аналітичному описі вільної енергії в околиці фазового переходу. Повний опис переходу вимагає експериментального визначення параметра порядку і термодинамічних характеристик рідкокристалічної речовини.

Параметр порядку не є тим самим для всіх типів мезофазного стану. Наприклад, для опису переходів з нематичної фази у ізотропну фазу в якості параметра порядку використовується *анізотропна частина тензора діамагнітної сприйнятливості*. Для опису переходу з нематичної фази у смектичну фазу (*A-фазу*), як правило, застосовуються дві величини: *щільність розподілу молекул у смектичних шарах та відносний зсув шарів*. Експериментальні методи визначення параметрів порядку досить складні і громіздкі.

Вимір термодинамічних параметрів рідинних кристалів поблизу переходів у більшості випадків свідчить про те, що це переходи *першого роду* (переходи, що супроводжуються стрибком теплоємності і наявністю схованої теплоти). Тому для експериментального визначення температури переходів використовується метод диференціального термічного аналізу (ДТА), при якому експериментально визначається зміна теплоємності досліджуваного об'єкта зі зміною температури.

Детектування фазових переходів (ФП) у РК вимагає застосування високочутливих термодетекторів, оскільки виділювана теплота при цих ФП дуже мала – на порядок, а іноді і на два порядки менше теплоти плавлення інших органічних речовин. Наприклад, перехід «нематична фаза → ізотропний розплав» супроводжується тепловим ефектом не більш як 4 Дж/м^3 , а перехід між «смектичними A- і C- фазами» – $0,4 \text{ Дж/м}^3$. Варто врахувати, що для дослідження у більшості випадків можуть бути взяті лише дуже невеликі кількості рідкокристалічних речовин.

Вимога високої чутливості детектування і строгої лінійності зміни температури вимірювального блоку повинне виконуватися ще і тому, що для великої групи рідкокристалічних речовин характерна наявність *декількох переходів у вузькому інтервалі температур*. Слід зазначити, що температури фазових переходів є найбільше чутливими параметрами до наявності домішок у рідкокристалічній речовині.

Фазові перетворення першого роду припускають можливість термічного гістерезису внаслідок наступності властивостей фаз. Висока в'язкість рідинних кристалів і їхня мала теплопровідність навіть при мінімальних швидкостях охолодження з інтенсивним перемішуванням створюють передумови для значного переохолодження. Крім того, часто при охолодженні РК-сумішей має місце не кристалізація, а склування зразків, тобто утворення нерівноважного, але термодинамічно досить стійкого стану.

9.6. Надвисокі параметри і надвеликі ефекти у матеріалах електронної техніки

Як приклад застосування критичних явищ під час фазових переходів описуються нещодавно виявлені гігантські значення електрофізичних параметрів, важливих для застосування в електроніці. В останні десятиліття було відкрито багато таких фізичних явищ у матеріалах електронної техніки. Їх параметри від сотень до декількох тисяч відсотків перевищують параметри звичайних матеріалів; у деяких публікаціях дослідники вважають доцільним називати ці ефекти як "гігантські". Багато з цих багатообіцяючих ефектів вже знайшли важливі застосування у галузі електроніки, тому що вони дозволяють розробляти технічні пристрої з високою ефективністю.

Спочатку розглядаються електричні параметри матеріалів.

Як добре відомо, в електродинаміці параметри будь-якого матеріалу характеризуються його електропровідністю σ (здатністю до переносу заряду в електричному полі), діелектричною проникністю ε (здатністю до поляризації – поділу зв'язаних зарядів в електричному полі) і магнітною проникністю μ (здатністю до намагнічування). Не так давно було виявлено, що в деяких матеріалах σ , ε і μ можуть мати несподівано великі значення, що вже застосовується в електроніці та електротехніці.

Гіперпровідність (σ) можна спостерігати у деяких провідниках в умовах низьких температур. Ефект *гіперпровідності* суттєво відрізняється від добре відомої надпровідності. Параметр σ – коефіцієнт пропорційності між густиною електричного струму і електричним полем $j = \sigma E$, але у надпровідниках завжди $E = 0$, і тому цей параметр доводиться вважати нескінченим. На відміну від надпровідності, яка може бути зруйнована магнітним полем, гіперпровідність з дуже великим σ у магнітному полі не зникає.

Наприклад, за дуже важливої для криогенної техніки температури 77 К (кипіння рідкого азоту) гіперпровідник *берилій* показує значно більшу електропровідність, ніж будь-який інший метал (навіть мідь), рис. 9.17, що й використовується у криоелектротехнологіях. Таким же чином, але за нижчої температури найкращим гіперпровідником є вже алюміній ($\rho_{Al} < \rho_{Cu}$), котрий за температури 1,2 К навіть перетворюється у надпровідник із $\rho_{Al} = 0$.

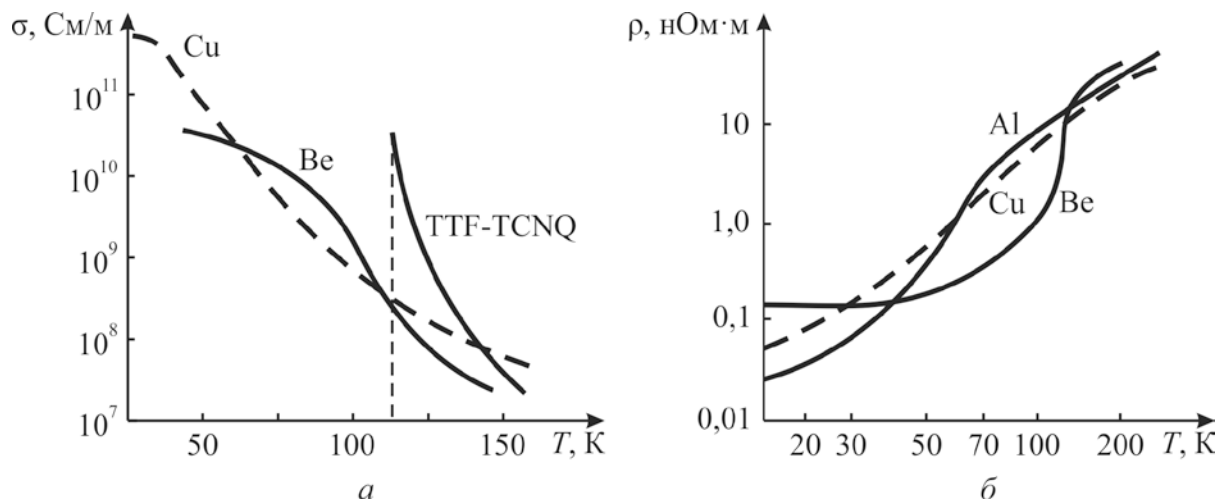


Рис. 9.17. Температурні залежності електропровідності (а) і питомого опору (б) гіперпровідників берилію та алюмінію і парпровідника TTF-TCNQ у порівнянні з міддю

Причиною особливої поведінки берилію є його рекордна серед металів концентрація вільних електронів ($n_e \sim 2,5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$). За нормальної температури електропровідність Be значно поступається провідності міді чи срібла, тому що берилій має дуже складну поверхню Фермі у порівнянні із Cu, рис. 9.18, що призводить до значного розсіювання електронів на активних за температури 300 К фонах.

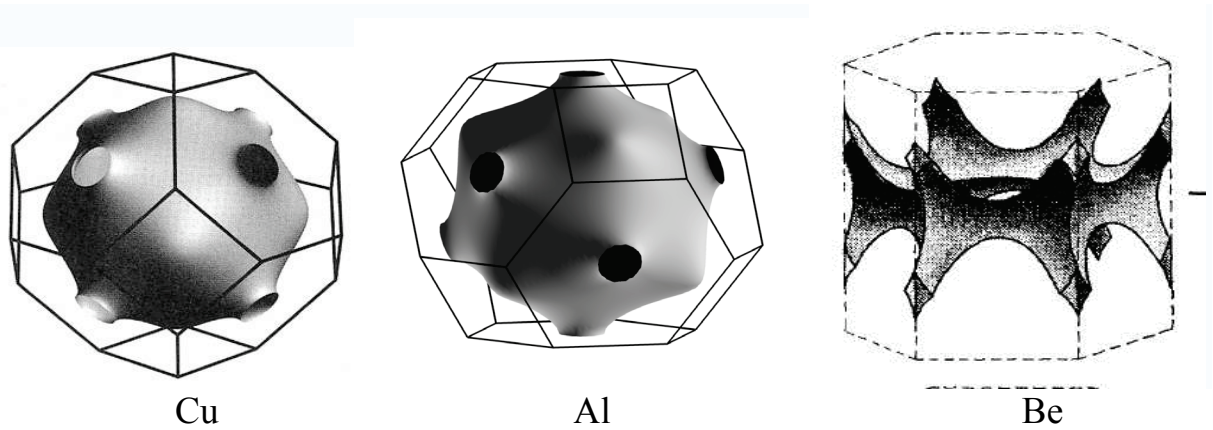


Рис. 9.18. Поверхні Фермі міді та гіперпровідників алюмінію і берилію

Однак за низьких температур розсіювання електронів на фононах суттєво послаблюється, і у значенні провідності переважає вже концентрація електронів; саме тому берилій за електропровідністю виходить на перше місце серед металів. Але нижче температури 40 К у берилії знову важливу роль починає відігравати складність поверхні Фермі – посилюється роль розсіювання електронів як на дефектах структури, так і на електронах, що у берилії відбувається значно інтенсивніше, ніж у міді і алюмінію. Притому нижче за 40 К саме алюміній стає рекордсменом серед усіх гіперпровідників. Відмінність поверхні Фермі Al (у порівнянні із Cu) сприяє електрон-фононній взаємодії (створенню куперівських пар), що кінець-кінцем закінчується фазовим переходом алюмінію у надпровідний стан.

Парапровідність спостерігається, в органічних провідниках – кристалах сімейства TTF-TCNQ, які показують дуже високу металеву електропровідність *вище* температури T_k їх фазового переходу діелектрик–метал. Важливо відзначити, що для електропровідності виконується критичний закон Кюри–Вейсса $\sigma(T) \sim C/(T - T_k)$, де $T_k \approx 115$ К, рис. 9.17, *a* (традиційно вважається, що цей закон діє тільки для $\epsilon(T)$ та $\mu(T)$ у сегнетоелектраках і феромагнетиках). Фізичною природою величезного максимуму $\sigma(T)$ у кристалах TTF-TCNQ є їх квазіодновимірна (1D) структура, що стимулює у таких квазіметалах появу надпровідності; вважається, що в анізотропному органічному провіднику типу TTF-TCNQ можливий *екситонний* обмін енергією між електронними парами.

Таким чином, в деяких 1D голчастих кристалах органічних металів за досить високих температур (50...150 К) електропровідність демонструє великий пік, рис. 9.19, *a*, у якому $\sigma(T)$ значно вище, ніж провідність міді

або срібла. Можна припустити, що величезна провідність поблизу температурного піку відбувається через флуктуації надпровідного стану (але сама надпровідна фаза, як правило, не може реалізуватись у 1D системі).

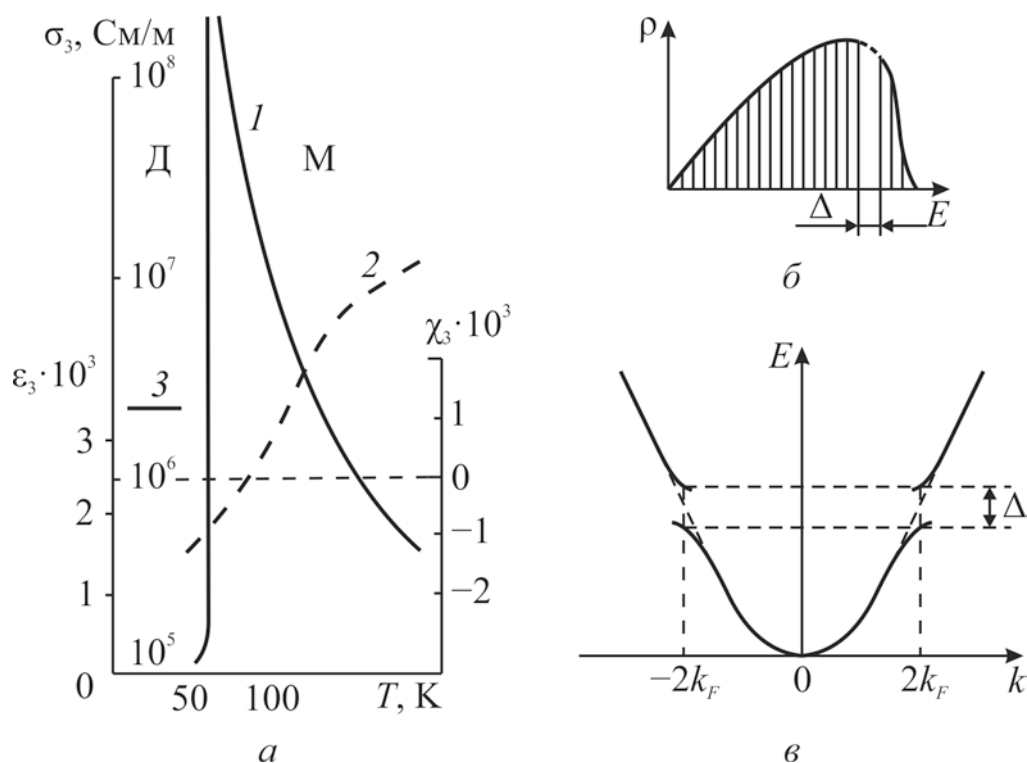


Рис. 9.19. Фазовий перехід діелектрик-метал ($\text{Д} \Leftrightarrow \text{М}$) у кристалах TTF-TCNQ: *a* – провідність σ (крива 1), магнітна сприйнятливість χ (крива 2) і діелектрична проникність ϵ (крива 3); *б* – щільність ρ електронних станів з енергією розриву Δ нижче температури переходу; *в* – енергетична щілина в електронному спектрі квазі-1D кристала

Голкоподібні кристали TTF-TCNQ характеризуються значною анізотропією електричних властивостей. За високих температур (з боку «металевої» фази) провідність цього кристала уздовж осі «голок» (σ_3) і поперечно до них ($\sigma_1 = \sigma_2$) відрізняється приблизно у 500 разів, у той час як у точці фазового переходу відношення σ_3/σ_1 досягає 10^5 . Ця анізотропія характеризує ступінь одномірності реально досліджуваного кристала, який виглядає як «згусток спільних голок».

За низьких температур (на стороні діелектричної фази) електропровідність TTF-TCNQ раптово стає дуже малою, але сильна анізотропія з'являється у діелектричній проникності. Всі характеристики на рис. 9.19, *a* наведено лише для одного напрямку – вздовж особливої осі 3 цього кристала.

Важливо відзначити, що вище за температуру переходу, спостерігається ефект «парапровідності»: проте, така парaproвідність у 1D

структурі не може перетворитися у надпровідність. Замість цього за низьких температур у TTF-TCNQ виникає надзвичайно високе та малоінерційне значення діелектричної проникності – як і у параелектриках типу зміщення (наприклад, SrTiO_3 або KTaO_3), і це значення проникності TTF-TCNQ ($\epsilon_3 \approx 3\,000$) зберігається на мікрохвилях. Як відомо, високе значення ϵ у параелектриках є результатом критичного зниження «м'яких» фононів, тобто динамічної нестійкості кристалічної *reshіtkи*. Тому можна вважати, що дуже високе значення ϵ_3 у TTF-TCNQ є наслідком нестійкості не фононного, а *електронного спектру*.

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF-TCNQ є малою на протязі всього діапазону досліджуваних температур: помітні лише поступові зміни сприйнятливості з парамагнітної до діамагнітної, рис. 9.19, *a*. Тому цей фазовий перехід не належить до переходів Мотта, оскільки діелектрична низькотемпературна фаза не є антиферомагнітною. Фононний спектр квазі-1D кристалів, як це впливає з розсіювання нейтронів, за деякого значення частоти фононів $\omega(k)$ характеризується мінімумом в околі $p = \hbar k$. Це й є аномалія Кона (W. Kohn), що пов'язана з електрон-фононою взаємодією, і спостерігається вона за значенням квазіімпульса фононів $k = 2k_F$ (в одновимірних металах поверхня Фермі складається тільки з двох площин: $+2k_F$ і $-2k_F$). Розсіяння електронів із збереженням енергії відбуваються тільки між цими площинами, і це супроводжується зміною імпульсу на $2\hbar k_F$. Тільки за такого значення імпульсу проявляється електрон-фононний зв'язок.

У TTF-TCNQ, а також і в інших квазі-1D кристалах за зниженням температури і наближенням фазового переходу аномалія Кона стає великою. Ця аномалія призводить до множення елементарної комірки у точці переходу до діелектричної фази з відщепленням оптичної гілки (або гілок). Одна з цих гілок стає «м'якою», і це зв'язує фононний спектр із хвилями щільності заряду, що й призводить до фазового переходу.

Таким чином, із наближенням потенціальної надпровідності спостерігається критичне зростання $\sigma(T)$: $\sigma_{\text{макс}}$ біля T_K у сотні разів більше, ніж провідність будь-яких металів за даної температури, але нижче за температуру T_K , через «заборону Пайерлса» для провідності одновимірних металів (вимушений перехід у діелектричну фазу нижче T_K), кристали TTF-TCNQ перетворюються не у надпровідники, але у діелектрики, що

характеризуються, однак, надзвичайно високою проникністю навіть у надвисокочастотному діапазоні.

Надвисока діелектрична проникність (ϵ) становить значний інтерес для мікроелектроніки, оскільки вона дозволяє зменшити розмір діелектричних компонентів електронних пристроїв. Раніше рекордні значення високочастотної діелектричної проникності спостерігалися як $\epsilon_{\max}(T)$ у точці Кюрі сегнетоелектриків, наприклад для BaTiO_3 $\epsilon_{\max} \approx 10\,000$, а для SrTiO_3 $\epsilon_{\max} \approx 40\,000$, як то показано на рис. 9.20. Проте, технічні застосування вимагають таких діелектричних компонентів, які є стабільними у температурному інтервалі 200...400 К, і тому високі пікові значення ϵ_{\max} сегнетоелектриків не використовуються на практиці.

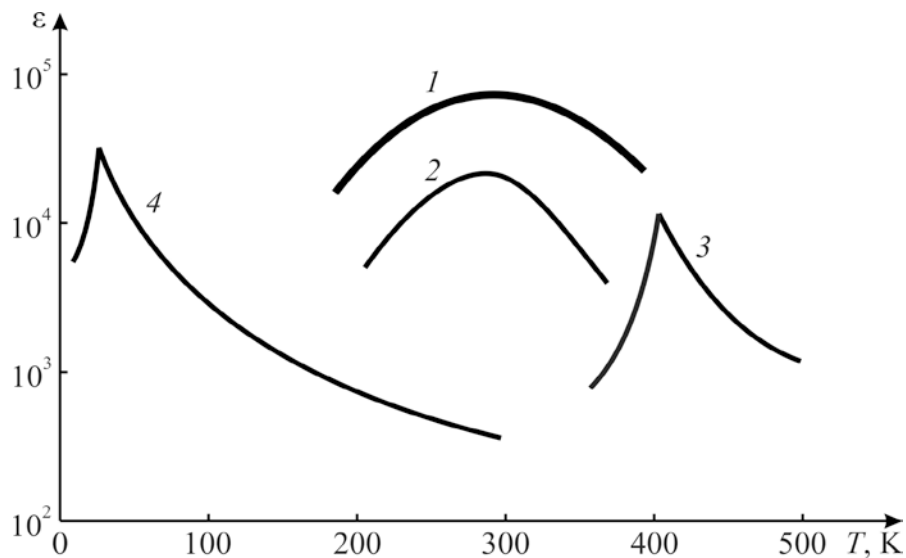


Рис. 9.20. Температурні залежності діелектричної проникності у PMN (1), $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ (2), BaTiO_3 (3) та SrTiO_3 (4)

Однак здавна у якості термостабільних конденсаторів (і інших діелектричних елементів) застосовувалися сегнетоелектрики із *розмитим* фазовим переходом зі значенням $\epsilon \sim 10\,000$ у «технічному» інтервалі температур ($-60\dots+80\text{ }^\circ\text{C}$). У цьому випадку використовується термічно стабільна сегнетокераміка, що складається з багатьох сегнетоелектричних мікроділянок що мають різну температуру фазових переходів, і це згладжує сумарну залежність $\epsilon(T)$, крива 2 на рис. 9.20.

Проте, останнім часом були знайдені сегнетоелектрики типу релаксорів, у яких $\epsilon > 50\,000$, рис. 9.20, крива 1. Фізичною причиною цього великого значення діелектричної проникності у релаксорах є технологічне створення особливої структури, у якій стійко існують нанокластери, які й

дають великий внесок у $\epsilon(T)$ в широкому діапазоні температур, наприклад, таким релаксором є PMN = Pb(Mg,Nb)O₃.

Можна встановити й теоретичну межу для значення діелектричної проникності у твердих тілах: вона розташована поблизу $3 \cdot 10^5$. Це значення відповідає миттєвому значенню діелектричної проникності під час дослідження сегнетоелектричної петлі гістерезису: $\epsilon_{\max} \sim \partial P / \partial E$ та узгоджується зі значенням найбільшого температурного максимуму проникності, що спостерігався у сегнетоелектричному тригліцінсульфаті.

Надвисока магнітна проникність (μ) є важливим параметром для застосування у магнітнотвирядних матеріалах. Важливо відзначити, що більшість матеріалів електронної техніки є дуже слабкими магнетиками із $\mu \approx 1$: у діамагнетиків $\mu \leq 1$, а у парамагнетиків $\mu \geq 1$; їх магнітна індукція у залежності від магнітного поля показана на рис. 9.21, *а*. Сильний магнетизм із великим значенням $\mu \gg 1$ супроводжується гістерезисом у залежності $B(H)$; як наслідок, залежність $\mu(H) \sim \partial B / \partial H$ і проникність μ_{\max} відповідає значенню коерцитивного поля.

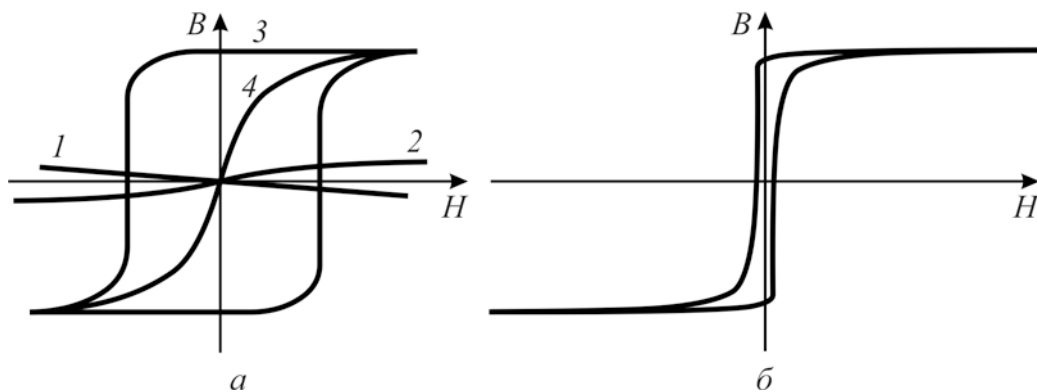


Рис. 9.21. Гістерезис у магнетиках: *а* – діамагнетик (1), парамагнетик (2), ферромагнетик (3), суперпарамагнетик (4); *б* – Метглас

Відносно велика магнітна проникність властива феритам: $\mu_{\max} = 100 \dots 1000$, а також феромагнітним металам: у нікелю $\mu_{\max} \sim 500$, у залізі $\mu_{\max} \sim 10\,000$. Рекордне значення $\mu_{\max} \sim 80\,000$ було отримано у сплаві FeNi, і цей матеріал (пермалой) протягом тривалого часу використовується у техніці. Останнім часом, з використанням нанотехнологій, значення магнітної проникності пермалоя перевищено більш як у десять разів. Фізичні механізми такої надвисокої магнітної проникності є, по-перше, суперпарамагнетизм (рис. 9.21, *а*), а по-друге, спінове скло (технологічно зроблені нанорозмірні склоподібні сплави демонструють магнітнотвирядні властивості).

У даний час максимальна відносна проникність $\mu_{\max} \sim 1\,000\,000$ спостерігається у матеріалі «Метглас», що є аморфним сплавом, отриманим методом швидкого затвердіння із розплаву. Як то видно з рис. 9.21, б, це гігантське значення $\mu_{\max} \sim \partial B / \partial H$ забезпечує дуже вузька та прямокутна петля гістерезису. Фізичної причиною такої властивості є те, що у невпорядкованих склоподібних структурах спіни електронів можуть бути легко переорієнтовані навіть у слабкому магнітному полі.

Далі розглядаються надвеликі ефекти у матеріалах

В науково-технічній літературі надзвичайно великі ефекти часто називають «гігантськими». Фізичною причиною таких ефектів можуть бути не тільки фазові переходи у матеріалах, але й специфічні явища у складних кристалічних структурах.

Гігантський магнітоопір спостерігається у тонкоплівкових структурах, що складаються з шарів із високою електропровідністю (ферромагнітних) та антиферромагнітних шарів із зниженою електропровідністю, причому ці шари чергуються. Гігантський ефект проявляється у вигляді істотної зміни електричного опору за рахунок впливу на електропровідність зовнішнього магнітного поля, що орієнтує магнітні моменти решітки на користь ферромагнетизму, і опір зменшується, рис. 9.22.

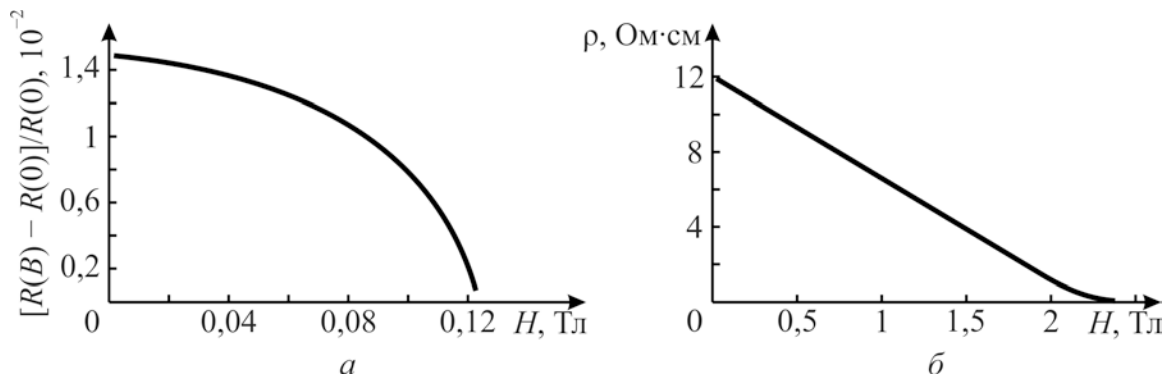


Рис. 9.22. Електричний опір у магнітному полі: а – гігантський ефект у Fe-Cr багат шаровій структурі; б – колосальний ефект у $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$ поблизу точки фазового переходу (250 К) із магнітного (високопровідного) стану у немагнітний (низькопровідний стан)

Ефект магнітоопору ґрунтується на залежності розсіювання електронів від спінової орієнтації матеріалу, через який проходить електричний струм. У впорядкованій ферромагнітній решітці електрони розсіюються у тисячі разів слабкіше, ніж в антиферромагнітній решітці з послідовністю протилежних орієнтацій елементарних магнітиків.

Основне застосування магніторезистивного ефекту – це датчики магнітного поля, що використовуються для читання даних у жорстких дисках, а також у біосенсорах, мікроелектромеханічних системах (МЕМС) та інших пристроях. Даний ефект у багат шарових структурах використовується також у пристроях магніторезистивної пам'яті з довільним доступом (MRAM) в якості комірок, що зберігають інформацію.

Колосальний магнітоопір. Деякі матеріали мають навіть набагато вищий магнітоопір, рис. 9.22, б; це явище називається *колосальним магнітоопором*. Відповідні матеріали можуть знайти застосування у магнітних зчитувальних головках або чутливих магнітометрах. Ці матеріали, як правило, мають структуру перовскіту: такі як LaMnO_3 , легований Ca, Ba і ін. У результаті можна отримати систему зі змішаною валентністю $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, що призводить до феромагнетизму і, як наслідок, у феромагнітній фазі має високу електропровідність. За температури близької 250 К ця система має фазовий перехід у неферомагнітний стан із малою електропровідністю. Зовнішнє магнітне поле керує цим переходом, що й призводить до ефекту колосального магнітоопору.

Гігантська магнітострикція використовується у звукових джерелах, для контролю вібрації, для прямого і непрямого контролю рухів і т.д. Проявляється магнітострикція як зміна форми і розміру магнетика, коли він поміщається у магнітне поле. Раніше магнітострикція вважалася порівняно невеликим ефектом (у звичайних феромагнетиках індукована деформація складає тільки 0,003%).

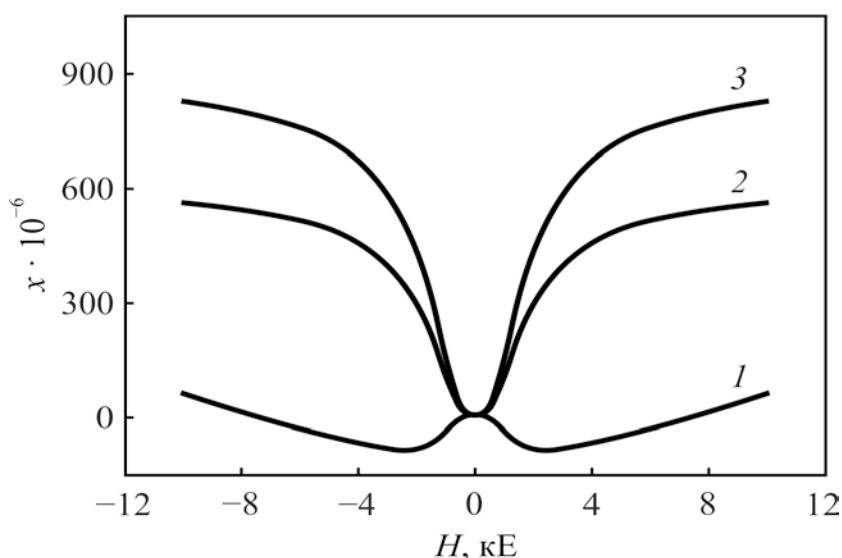


Рис. 9.23. Гігантська магнітострикція у $(\text{Tb,Dy})\text{Co}_2$: 1 – 80% Dy; 2 – 60% Dy; 3 – 70% Dy – морфотропна межа

Проте, в рідкоземельних металів (тербій, діспрозій і деяких їх сплавах) був виявлений гігантський ефект, рис. 9.23, коли деформація у магнітному полі на два порядки більша за значенням. Як і у разі електрострикції, найбільший ефект спостерігається в околі морфотропного переходу між різними фазами. В атомах, що утворюють решітку таких кристалів, електронні хмари сильно витягнуті, і вони поведуться як недеформовані. Під дією зовнішнього магнітного поля електрона хмара кожного атома обертається і штовхає сусідні атоми, сильно деформує всю решітку. Сплав TbFe₂, що має деформацію 2,6%, у даний час має вважається найкращим магнітострикційним матеріалом.

Гігантський магнітокалоричний ефект проявляється у вигляді суттєвого охолодження або нагрівання магнітного матеріалу в зовнішньому магнітному полі. Магнітне охолодження широко застосовується: магнітокалоричні матеріали протягом багатьох років успішно використовуються для отримання *наднизьких температур*. Проте, тепер у них є також і хороші перспективи у виробництві холодильників. Справа в тому, що магнітні холодильники можуть працювати за кімнатної температури, якщо вони використовують магнітні матеріали із низькою температурою Кюрі (наприклад, гадоліній) або різні сплави рідкоземельних елементів.

Діапазон температур дозволяє застосувати магнітокалоричний ефект у таких пристроях, як домашній холодильник, кондиціонер, а також у пристроях для охолодження продуктів або електронного обладнання. У порівнянні з традиційними холодильними установками магнітне охолодження є більш безпечним, більш компактним, має вищу ефективність охолодження і є більш екологічно чистим, оскільки не використовує шкідливі озоноруйнуючі охолоджуючі гази.

Гігантський магнітокалоричний ефект властивий інтерметалоїдам на основі рідкоземельних елементів у системі силіцид-германіду Gd₅(Ge,Si)₄. Цей вид матеріалів забезпечує перспективне застосування магнітокалоричного охолодження. Проте, є й інші перспективні матеріали для магнітокалорики. На рис. 9.24 показано гігантський магнітокалоричний ефект у манганатах типу La_{0,8}Na_{0,2-x}Me_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0,15). У цій композиції магнітний фазовий перехід другого роду із феромагнітного у парамагнітний стан відбувається за температури Кюрі (T_к). При цьому T_к зменшується від 335 К до 260 К, коли дефіцит натрію збільшується.

Виявлено здатність керувати температурою переходу в околі, близькому до кімнатної температури – це можливо за рахунок зміни вмісту натрію.

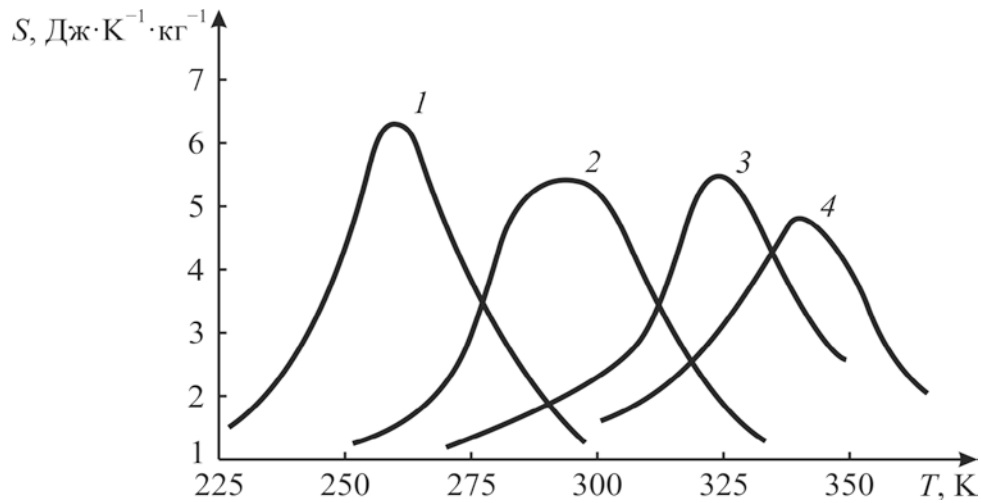


Рис. 9.24. Температурна залежність ентропії у $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ за різних значень x :
1 – 0,15; 2 – 0,10; 3 – 0,05; 4 – 0,00

Гігантська електрострикція. Квадратична залежність деформації від електричного поля (електрострикція) у більшості твердих діелектриків дуже мала (у тисячі разів менше, ніж п'єзоелектричний ефект).

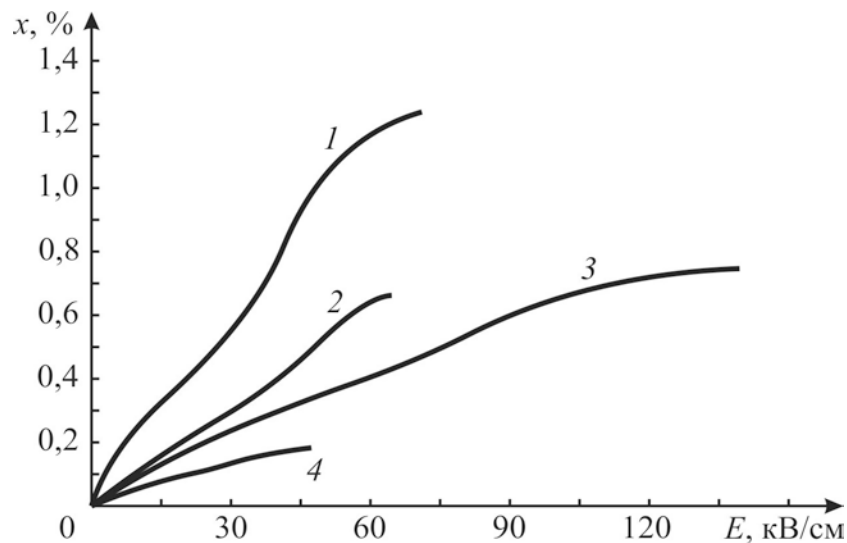


Рис. 9.25. Електрострикція в релаксорах: 1 – кристал PZN-4,5% PT; 2 – кераміка PZN; 3 – кераміка PMN-24% PT; 4 – п'єзокераміка ЦТС-8

Проте, електрострикція стає помітною в діелектриках із підвищеною діелектричною проникністю (наприклад, у параелектриках та сегнетоелектриках), і цей ефект виростає до видатного значення у релаксорних сегнетоелектриках типу $\text{PMN} = (\text{Pb}, \text{Mg})\text{NbO}_3$ та його твердих розчинах, рис. 9.25. Справа у тому, що електрострикція пропорційна квадрату діелектричної проникності: $x \sim \epsilon^2$. У кристалах типу PMN значення ϵ велике, і тому деформація може перевищувати 2%, що у багато разів більше, ніж

електромеханічний ефект у кращих п'єзоелектриках. Крім кераміки і кристалів, виключно висока електрострикція (~4 %) спостерігається в електронно-опромінену сополімері полівініліденфторид-тріфторетіленом.

Гігантська електрострикція, на відміну від п'єзоелектричного ефекту, не проявляє гістерезису в сильних електричних полях, що спрощує її дуже важливе застосування в мікроактюаторах.

Критистори. На рис. 9.26 показано характеристики різних типів термісторів. У металах залежність електроопору R від температури мала, і характеризується *позитивним* коефіцієнтом dR/dT , крива 1, тому що опір зумовлений розсіюванням електронів металу на коливаннях решітки. В оксидах перехідних металів термісторний ефект *негативний* і значно більший (крива 2) dR/dT , він зумовлений підвищенням темпу генерації носіїв заряду зі збільшенням температури. Завдяки негативному коефіцієнту dR/dT такі термістори часто називають нігісторами. Як позитивні, так і негативні термістори здавна використовуються як температурні сенсори.

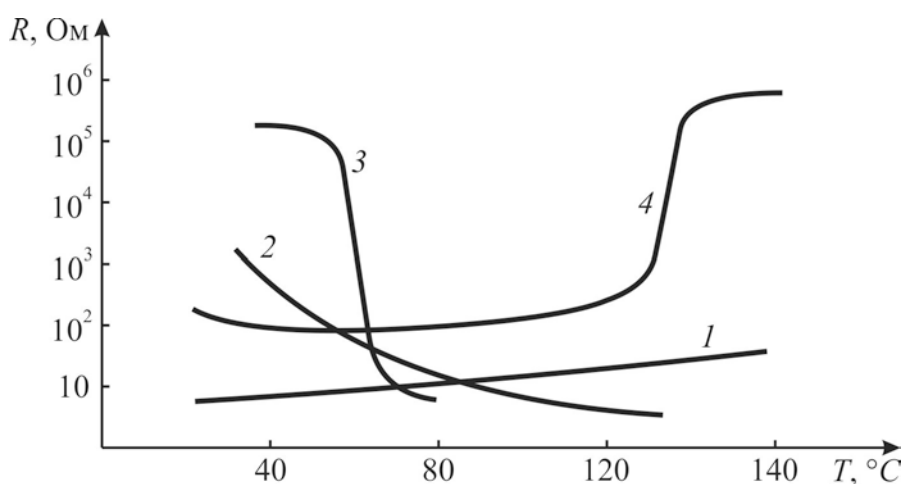


Рис. 9.26. Температурні залежності опору: 1 – платиновий дріт; 2 – оксид перехідного металу; 3 – керамічний діоксид ванадію (критистор); 4 – легований керамічний BaTiO_3 (позистор)

Гігантські ефекти термісторного типу спостерігаються у критисторах і позисторах.

У дуже чутливих до зміни температури критисторів спостерігається розмитий фазовий перехід типу діелектрик–провідник, як наприклад, у діоксиду ванадію (крива 3). Нижче температури 60 °C властивості VO_2 близькі до діелектричних, але вище 70 °C ця сполука демонструє «металеву» поведінку. У досить вузькому температурному діапазоні опір критистора швидко змінюється у тисячі разів. Критична температура критистора може бути технологічно змінена за допомогою домішок.

Критисторний ефект у оксидах ванадію на рис. 9.26 був показаний для кераміки, у якій залежність $\rho(T)$ досить розмита у порівнянні з близьким до діоксиду ванадію кристалі V_2O_3 , рис. 9.27, *а*. У вузькому інтервалі температур його електропровідність швидко зростає у тисячі разів. Слід зазначити, що помітну роль у критичній залежності $\sigma(T)$ грає магнітне впорядкування: нижче критичної температури оксиди ванадію стають антиферомагнітними рис. 9.27, *б*.

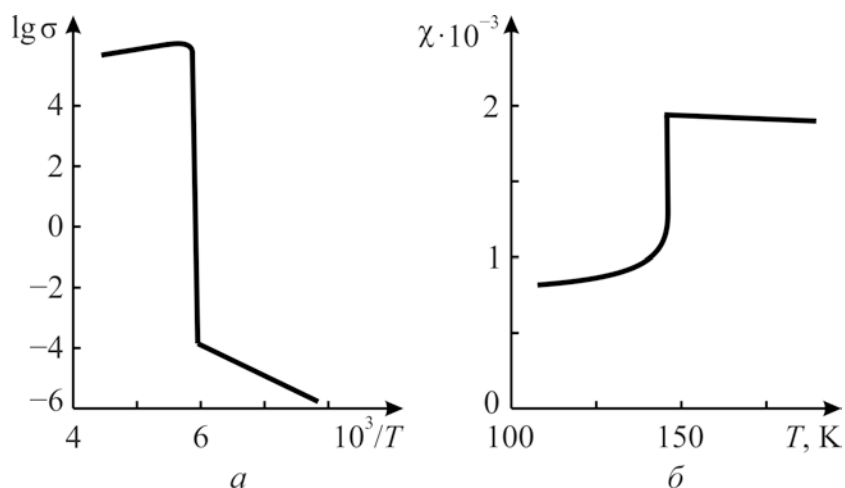


Рис. 9.27. Особливості фазового переходу в V_2O_3 : *а* – температурний стрибок в провідності; *б* – температурна залежність магнітної сприйнятливості

У низькотемпературному (діелектричному) стані діоксид ванадію має кілька конкуруючих структурних фаз із домінуючою моноклінною *полярною* структурою. Нестабільність цих фаз і їх взаємозамінні переходи сприяє формування зв'язаних (поляронних) станів для носіїв заряду. Дуже низька рухливість поляронів відповідає високому питомому опору в VO_2 і V_2O_3 за низьких температур. Механізм раптової появи високої провідності нагадує «руйнування карткового будиночку» (або «ефект доміно»): як тільки електрони стають делокалізованими, електричне поле в їх околі екранується, що й призводить до лавиноподібного збільшення числа вільних носіїв заряду. Електропровідна («металева») фаза у VO_2 набуває неполярну тетрагональну структуру рутилу.

Завдяки такому переходу електричний питомий опір може бути змінений до декількох порядків, тому діоксид ванадію широко використовується для керування оптичним відбиттям поверхні, а також у різних датчиках. На основі діоксиду ванадію створені швидкодіючі оптичні затвори, модулятори, розробляються пристрої зберігання даних.

Позистори. Термістори з протилежною, але також критичною залежністю $\rho(T)$ теж мають важливе практичне значення. Це

сегнетоелектрики-напівпровідники, в яких проявляється як *позисторний* ефект, крива 4 на рис. 9.26. Зазвичай аномалія в температурній залежності питомого електричного опору в сегнетоелектриках поблизу їх фазового переходу незначна: цей перехід практично не змінює загальний характер електропровідності активаційного типу, коли $\rho(T)$ експоненціально убуває із підвищенням температури. Ширина забороненої зони в більшості сегнетоелектриків є великою, і, отже, як правило, їх можна вважати діелектриками як вище, так і нижче фазового переходу.

Проте шляхом інтенсивного легування у деякій сегнетокераміці, наприклад, у BaTiO_3 можна отримати вельми низький електричний опір. Але з підвищенням температури у такому матеріалі поблизу точки Кюрі цей опір значно зростає (у $10^2 \dots 10^4$ разів). Кристаліти у легованій кераміці типу BaTiO_3 є хорошими провідниками: як у сегнетоелектричній фазі, так і у параелектричній фазі. Однак *межа* між кристалітами здатна змінювати свою електропровідність у залежності від наявності або відсутності в матеріалі спонтанної поляризації. Нижче фазового переходу електрони більш вільні, і з цієї причини опір позистору є порівняно невеликим. Однак вище фазового переходу спонтанна поляризація зникає і швидко зростає опір, тому що носії заряду захоплюються у пастках, розташованих на межах кристалітів.

Внутрішня полярність у сегнетоелектриках-напівпровідниках сильно впливає на їх провідність: жорстко орієнтована у напрямку осі 3 полярність сегнетоелектричної фази (де проникність $\epsilon_3 \sim 10^2$) перешкоджає поляронному стану носіїв заряду і сприяє підвищенню провідності у легованому сегнетоелектрику. Коли ж відбувається перехід до високотемпературної неполярної фази (в якій $\epsilon_3 \sim 10^5$), то жорстке полярне впорядкування змінюється на невпорядкований стан і носії заряду стають малорухомими. Отже, електричний опір різко зростає. Таким чином, збільшення електропровідності в полярній фазі в позисторах обумовлено порушенням впорядкованої полярної фази. Технічне застосування позисторів – керамічних елементів з низьким «холодним» опором і високим «гарячим» опором – дуже широке.

Варистори і оптичні ключі теж використовують критичну залежність електричного опору. На рис. 9.28 показано, як впливає електричне поле на опір різних твердих матеріалів. Діелектрик (крива 1) може демонструвати дуже високий опір аж до великої напруги; проте, на

деякій межі його опір швидко падає до нуля у зв'язку з незворотним явищем електричного пробою, обумовленим деструктивними електронними лавинами.

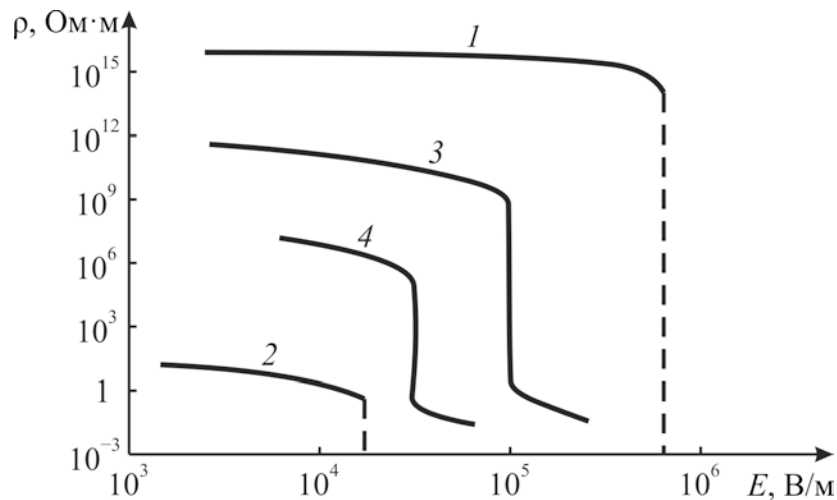


Рис. 9.28. Залежності електроопору від поля: 1 – діелектрик; 2 – напівпровідник; 3 – варистор з оксиду цинку; 4 – варистор з оксиду ванадію

У напівпровідниках (крива 2 на рис. 9.28) також спостерігається незворотний пробій і руйнування матеріалу після поступового зменшення опору через генерацію нових носіїв заряду у великому електричному полі. В обох цих випадках полярність кристалів має лише невеликий вплив на $\rho(T)$ і на значення поля пробою.

Зовсім інша справа, коли зміну електричного опору можна регулювати у тисячі разів без явища електричного пробою. Це може бути пов'язане із деякими електрофізичними процесами (крива 3 на рис. 9.28); в іншому випадку падіння опору зумовлено фазовим переходом типу діелектрик-провідник (крива 4 на рис. 9.28). На відміну від незворотного ефекту електричного пробою даний перехід з ізолюючого стану в напівпровідниковий стан є оборотним, тоді як у разі електричного пробою діелектрика або напівпровідника відбувається необоротне руйнування матеріалу.

Електрично-керований оптичний перемикач. Експерименти показують, що у сильному електричному полі (а також за високого тиску) діелектрична фаза діоксиду ванадію переходить у електропровідну («металеву») фазу. Це означає, що існує не тільки критична температура (як це видно з рис. 9.27), але й критичне електричне поле і критичний тиск, за якого оксиди ванадію показують різке збільшення електропровідності.

Про можливий механізм *температурного* фазового переходу в оксидах ванадію вже говорилося вище: діелектричному стану сприяє різноманітність в орієнтації внутрішніх полярних зв'язків, що зумовлює надзвичайно низьку рухливість носіїв заряду полярного типу. Коли ж температура підвищується, то зростає й енергія руху зарядів, що призводить до їх *лавинного звільнення* від полярних зв'язків із швидким зменшенням опору, тобто спостерігається стрибкоподібне зменшення $\rho(T)$.

Наведені на рис. 9.29 експериментальні дані свідчать про дуже різку залежність $\sigma(T)$, і вона є оберненою. Прикладене ззовні електричне поле прискорює звільнення носіїв заряду від їх зв'язаного стану у діелектричній фазі за температури, значно нижчої, ніж температурний стрибок провідності: відбувається швидке переключення кристалу в провідний стан. При цьому поверхня матеріалу починає ефективно відбивати інфрачервоні та оптичні хвилі, що й є фізичною основою для застосування VO_2 у якості електрично-керованих елементів відбиття світла.

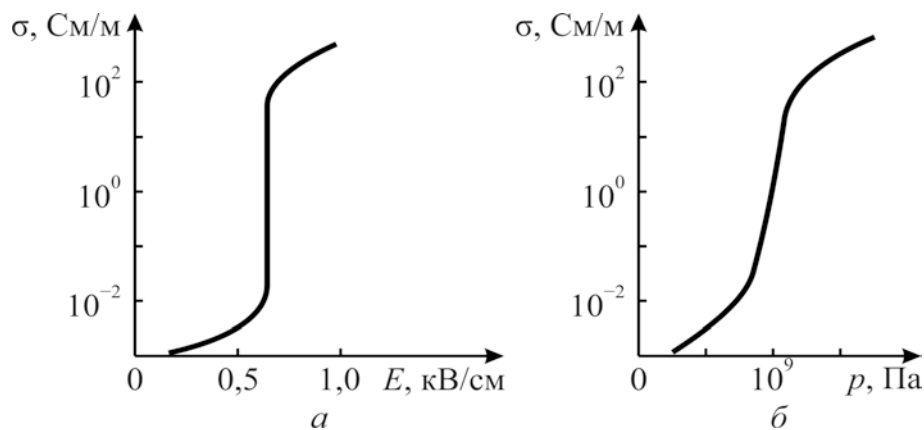


Рис. 9.29. Зміна провідності V_2O_3 від електричного поля (а) і від тиску (б)

Так само як і електричне поле на діелектричний VO_2 діє й гідростатичний тиск, рис. 9.29, б, що також призводить кристал до переходу у «металевий» стан. Під час стиснення кристалу його атоми стають ближчими один до одного і не залишається достатньо місця для прояви гальмуючих властивостей змішаних іонно-ковалентних полярних зв'язків: усі валентні електрони під тиском стають узагальненим в єдиному «електронному газі», що наповнює іонну решітку: тепер це вже «металевий» зв'язок.

Варистори з оксиду цинку. Радикальна і оборотна зміна електропровідності не завжди означає наявність фазового переходу, як то було у разі оксидів ванадію. Значний стрибок електронної провідності (у

мільйони разів) спостерігається в варисторах – керамічних діелектриках-напівпровідниках, наприклад, у карборунді (SiC) або в оксиді цинку (ZnO). Обидва з цих кристалів належать до нецентросиметричних полярних кристалів із можливістю зміни структури із п'єзоелектричної симетрії (сфалериту) на піроелектричну вюрцитну структуру.

Як у разі невеликого електричного поля, так і за високої напруги варистори характеризуються лінійною (омічною) поведінкою: $j \sim E$, рис. 9.30, в. При цьому в слабкому електричному полі варистор має високий електричний опір – близький до діелектриків, але в сильному електричному полі опір варистора знижується у мільйони разів, і він стає типовим напівпровідником. Видимих ознак фазового переходу у варисторах немає; за підвищеної напруги зростання току залишається обмеженим законом Ома і не руйнує варистор. Таким чином, поведінка варисторів повністю відрізняється від електричного пробою.

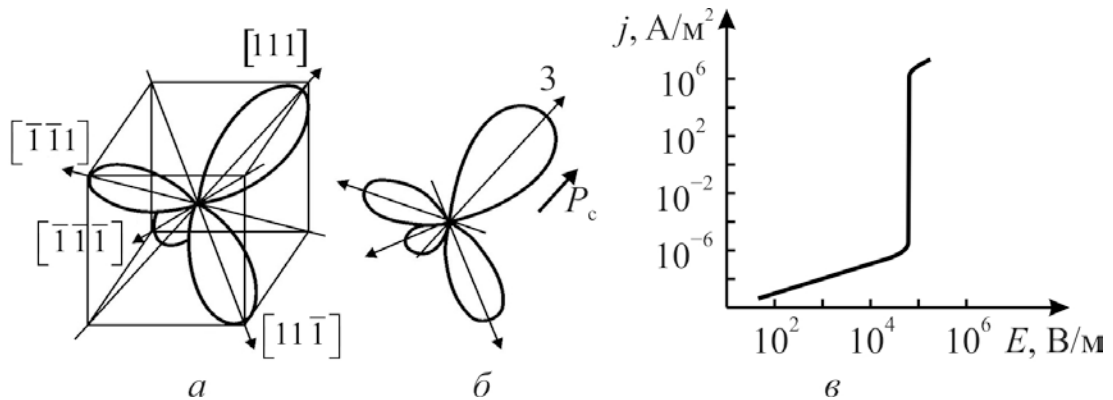


Рис. 9.30. Просторовий розподіл 3D-октупольного типу внутрішньої полярності: а – полярне упорядкування сфалериту; б – полярність вюрциту; в – типова вольт-амперна характеристика оксиду цинку

Особливості карборундових та оксид-цинкових варисторів схожі, але стрибок опору в оксиді цинку є набагато більшим (рис. 9.28). Оксид цинку має ширину забороненої зони 3,36 eV, а вільні носії заряду у ньому схильні створювати екситони з великою енергією зв'язку. Переваги, зв'язані з високою шириною забороненої зони, включають у себе вищу напругу пробою, можливість регулювати великі електричні поля, а також працювати за високої температури і значної потужності. Варистори використовуються для захисту електричних кіл від раптового підвищення напруги: в цьому разі електричний струм протікає через варистор, але не через інші елементи схеми.

Крім варисторів, ZnO широко використовується в якості компонентів різних датчиків, у сонячних елементах, п'єзоелектричних наногенераторах,

а також як люмінесцентний матеріал для світлодіодів. Далі висловлюються припущення про механізм структурної чутливості цього матеріалу.

Оксид цинку кристалізується у двох основних формах: сфалериті і вюрциті. В обох випадках кристал відноситься до полярних (нецентросиметричних) структур, які нагадують структуру полярного октаедра, у якому власна полярність змішаного іонно-ковалентного зв'язку має спрямованість вздовж просторових діагоналей куба (на рис. 9.30, *a, б* показано лише позитивний напрямок полярних зв'язків). Сфалеритна форма кристалу ZnO являє собою п'єзоелектрик із модулем $d_{33} = 10,6$ мкКул/Н, у той час як його вюрцитна форма є до того ж піроелектриком із піроелектричною віссю, спрямованою вздовж одного із восьми напрямків кубу типу [111].

Дуже важливо зазначити, що ZnO може досить легко змінювати свої полярні структури під впливом зовнішніх факторів. Крім того, у разі високого тиску (близько 10 ГПа) будь-які полярні властивості в оксиді цинку зникають, і кристал набуває електрично-нейтральну структуру кам'яної солі. Це свідчить про надзвичайну чутливість структури ZnO до будь-яких зовнішніх впливів і тому цей матеріал є дуже важливим для застосування в електронних сенсорах.

На рис. 9.30, *a* ілюструється можливий фізичний механізм, що пояснює, як зовнішнє електричне поле може викликати у діелектричній фазі оксиду цинку перебудову в розподілі власної полярності, що має сильний вплив на електричний опір (провідність). З восьми можливих напрямків внутрішньої полярності один з напрямків виявляється ближче за інших до напрямку прикладеного поля, і саме у цьому напрямку полярність зміцнюється за рахунок інших, рис. 9.30, *б* (для зручності показані тільки позитивні напрямки чотирьох полярних осей). Аналогічним чином описується варисторний ефект у карборунді.

Таким чином, високоомний діелектрик зі структурою сфалериту може бути електричним полем перетворений у низькоомний напівпровідник вюрцитної структури. Це перетворення є оборотним і неруйнівним.

Під час обговорення позисторного ефекту у BaTiO_3 вже зазначалося, що в однонапрявлено-упорядкованому полярному кристалі мобільність носіїв заряду значно вища і електроопір значно менший. Такий же висновок можна зробити у разі підвищення електропровідності в піроелектричній (вюрцитній) фазі ZnO. Навпаки, у дуже складній і

заплутаній власній полярності сфалеритної структури (рис. 9.30, *a*) потенціальні бар'єри поляронних станів поглиблюються, що значно знижує рухливість зарядів. Таким чином, механізм нелінійності в ZnO може бути пояснений як переключення кристалу від сфалеритної (діелектричної) до вюрцитної (напівпровідникової) структури.

Сенсори на основі оксиду цинку. Описаною вище структурною гіперчутливістю ZnO до впливу зовнішніх факторів, у тому числі зміною питомого опору із структурою можна пояснити застосування тонких плівок діоксиду цинку (і, зокрема, ZnO наноструктур) у якості датчиків вологості, газового середовища і біологічних датчиків.

Як то видно з рис. 9.31, наночастинки діоксиду цинку демонструють структуру зі збільшеною поверхнею і дуже тендітною формою, які, однак, зберігають властиву кристалам структурну закономірність. Відомо, що граничні умови кристалів (механічні, електричні, теплові) дуже сильно впливають на їх п'єзоелектричні і піроелектричні властивості. Тому не дивно, що п'єзоелектричний модуль у ZnO наноструктурах збільшується в декілька разів у порівнянні зі звичайним кристалом.

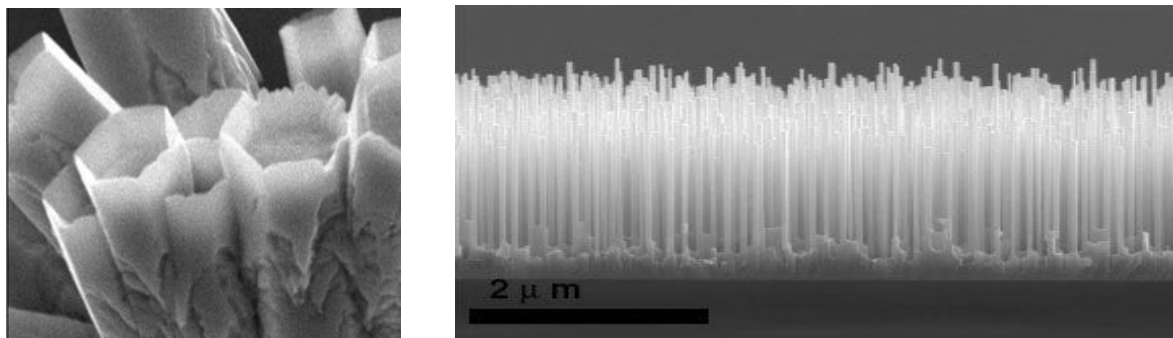


Рис. 9.31. Приклади нано-структур оксиду цинку

Крім того, ZnO-наноструктури дуже чутливі до освітленості, температури, вологості і навіть до складу навколишнього газу. Як видно з варисторних властивостей, зміна електропровідності оксиду цинку в значній мірі залежить від «сфалерит-вюрцит» структурних варіацій. При тому баланс симетрії, особливо у надтонких наноструктурах, може бути зі зміною структури легко порушений змінюється електропровідність, відповідно до моделі, показаної на рис. 9.30, *a, б*. Такою може бути фізична природа функціонування датчиків на базі ZnO.

Узагальнення

1. Ступені свободи атомних частинок у твердому тілі можна розділити на дві групи. Для одних ступенів свободи енергія взаємодії $U_{вз}$ мала у порівнянні з енергією теплового руху $k_B T$, а для інших – велика. Якщо $U_{вз} \ll k_B T$, то відповідні ступені свободи поведуться як сукупність часток «майже ідеального газу», і застосовність уявлень про квазічастинки достатньо обґрунтована. Якщо ж $U_{вз} \gg k_B T$, то відповідні ступені свободи, як правило, упорядковуються, але й цей рух, також, як правило, може бути описаний введенням *квазічастинок*.

2. Складним для теорії є випадок, коли енергія взаємодії $U_{вз} \sim k_B T$, що звичайно відповідає явищу *фазового переходу* в твердому тілі. Існують такі умови (температура, тиск, інші зовнішні впливи), коли фізичні властивості речовини змінюються не плавно, а стрибком. Така стрибкоподібна зміна властивостей тіла і зветься фазовим переходом. Перехід “*рідина–пар*” (випарування) – характерний приклад фазового переходу. Перехід “*рідина–кристал*” (кристалізація) – ще один такий приклад. Обидва ці переходи відносять до *переходів першого роду*, коли фази, розташовані ліворуч і праворуч від точки переходу, істотно відрізняються друг від друга. Одна фаза переміняє іншу просто тому, що вона енергетично більш вигідна. Щоб перехід відбувся, треба перебороти потенціальний бар'єр, що розділяє ці фази. Тому в околиці фазового переходу першого роду можливі як переохолодження, так і перегрівання.

3. Фізика твердого тіла в основному займається вивченням фазових переходів *всередині одного агрегатного стану – твердого*. Особливий інтерес становлять фазові переходи, за яких у кристалі з'являється яка-небудь нова властивість, наприклад, спонтанний магнітний момент під час переходу з парамагнітного стану у феромагнітний. В інших випадках під час переходу виникає спонтанний електричний момент (у сегнетоелектриках), або здатність проводити струм без опору у надпровідному стані і т.п. Ці переходи відносяться до *переходів другого роду*: у точці переходу ($T = T_k$, температура Кюрі) одна з фаз перестає існувати, її переміняє інша. У самій точці переходу фази не можна відрізнити, але якщо відійти з цієї точки, то розходження між властивостями фаз поступово зростає. Так, у сегнетоелектричних кристалах зі зниженням температури нижче температури Кюрі T_k зростає

спонтанний електричний момент, хоч за температури $T = T_k$ і вище він дорівнює нулеві.

4. Поблизу точки фазового переходу другого роду тверде тіло поводить ся так, що уявлення, засновані на квазічастинках, не можуть адекватно описати експериментальну ситуацію. Справа у тім, що сильно взаємодіючими звичайно вважаються *найближчі сусідні частинки* кристала, а взаємодією віддалених частинок можна знехтувати. Поблизу фазового переходу, навпаки, взаємодія найближчих часток є компенсованою, і на цьому фоні взаємодія частинок, що знаходяться на *далекій відстані*, виявляється домінуючою. Взаємодія ця носить особливий характер: імовірність колективних рухів настільки ж велика, як імовірність індивідуальних рухів. Аномальне зростання ролі колективних рухів підтверджується експериментом: за температури $T = T_k$ спостерігається максимум теплоємності, магнітна проникність феромагнетиків і діелектрична проникність сегнетоелектриків прагнуть до нескінченності, реально стає нескінченною електропровідність надпровідників і т. п.

5. У твердих тілах фазові переходи можуть бути не тільки другого роду (ФП2), але й близькими до переходів першого роду (ФП1). ФП2 характеризується тим, що енергія у точці переходу змінюється *неперервно*, температурний гістерезис відсутній, але стрибком змінюються похідні від енергетичних функцій. У разі ФП1 енергетичні характеристики кристала змінюються стрибком, а в околиці переходу може спостерігатися температурний гістерезис.

6. Мікроскопічні механізми фазових переходів зумовлені різними електронними, пружними, магнітними та іншими взаємодіями у кристалах. В діелектриках ФП часто зумовлений взаємодією електронної і фононної підсистем. Тому поблизу переходу спостерігається істотна зміна як фононного, так і електронного спектра. У феромагнетиках і антиферомагнетиках ФП пов'язаний з магнонами.

7. Макроскопічна теорія ФП ґрунтується на розкладанні у ряд по параметру порядку термодинамічного потенціалу, що характеризує енергію кристала. У якості параметра порядку вибирається найважливіша фізична характеристика кристала, що змінюється в процесі переходу. Наприклад, у більшості сегнетоелектриків параметром порядку є

спонтанна поляризованість, у сегнетоеластиках – механічна деформація, в упорядкованих магнетиках – намагніченість і т. п.

8. Надпровідність – один з видів квантового руху в кристалах. Надпровідність у металах і сплавах несумісна із «сильним» магнетизмом (феро-, антиферо- або феримагнетизмом), а також руйнується у сильних прикладених ззовні магнітних полях. Природа надпровідності полягає у тім, що за низьких температур електрони можуть робити переміщення, квантові у своїй природі, але макроскопічні за масштабом. Хоча всі електрони мають однаковий заряд і тому відштовхуються, у надпровідниках вони утворюють специфічні об'єднання – «куперівські пари». Вплив магнітного поля перешкоджає утворенню й існуванню куперівських пар електронів.

9. Енергія надпровідника за відсутності в ньому електричного струму нижча, ніж енергія надпровідника зі струмом. Тому надпровідник, по якому тече струм, знаходиться у метастабільному стані, а його стійкість забезпечується тим, що електронів для «виходу з колективу» електронів, що рухаються узгоджено, необхідно звільнитися з «пари» – тобто перебороти деяку енергію (енергетичну щілину). Але вихід електрона із пари «заборонений» законами збереження енергії й імпульсу доти, поки надпровідний струм не стає занадто великим. Цей струм, створюючи власне магнітне поле, може зруйнувати надпровідність.

10. Крім твердих кристалів існують й «перехідні» стани між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. Рідкокристалічний стан – це термодинамічно стійкий агрегатний стан, за якого речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей – як у твердих кристалах – і плинність, характерну для рідин. Таке незвичайне сполучення властивостей обумовлює широке застосування рідких кристалів (РК) у сучасній електроніці й інформатиці. Справа в тім, що РК знаходиться у стані фазового переходу, «розмитому» у деякому інтервалі температур.

11. Проміжна рідкокристалічна фаза – між звичайним кристалом і звичайною рідиною – часто називається «мезофазой», а основні види упорядкування молекул називають *нематичними* («ниткоподібними»), *смектичними* («площинними») і *холестеричними* («гвинтовими»).

12. В околиці ФП невеликі за інтенсивністю зовнішні впливи можуть значною мірою змінювати електричні, магнітні та оптичні властивості твердих тіл і рідких кристалів. Це явище широко використовується в електронній техніці.

13. У деяких матеріалах електронної техніки – металах, діелектриках, напівпровідниках та магнетиках – спостерігаються величезні значення їх електрофізичних параметрів, а також гігантські ефекти. Ці явища зазвичай пояснюються фазовими переходами, коли критична залежність параметрів матеріалу від температури і полів означає зміну його симетрії та властивостей.

14. Причинами надзвичайної поведінки матеріалів в електричному або магнітному полі можуть бути також і специфічні електрофізичні процеси. Наприклад, трапляються дуже рідкісні, але важливі для практичного застосування випадки, коли проявляється взаємозалежність внутрішньої полярності та електропровідності діелектриків і напівпровідників. Деякі з таких механізмів мають значення для функціонування критисторів, позисторів, варисторів і сенсорів.

Контрольні питання

1. Фазові переходи першого і другого роду.
2. Фізичний зміст параметра порядку.
3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей.
4. Фазові переходи з аномалією електропровідності.
5. Електронна провідність в околі фазового переходу «діелектрик – метал».
6. Фазові переходи зі стрибком іонної провідності.
7. Позисторний ефект у сегнетоелектриках-напівпровідниках.
8. Фазовий перехід у надпровідний стан.
9. Фазові переходи у рідких кристалах.
10. Класифікація рідких кристалів.
11. Гігантські ефекти у кристалах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
2. *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. 400с.
3. *Болеста І.* Фізика твердого тіла / Л.: Вид-во відділу ЛНУ ім. Франка, 2003. – 479 с.
4. *Курик М.* Фізика твердого тіла/ М. Курик, В. Цмоць. – К. Вища шк., 1985. – 343 с.
5. *Заячук Д.* Нанотехнології і наноструктури: навч. посіб. / Д. М. Заячук. Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2009. – 580 с.
6. *Горбачев В.* Физика полупроводников и металлов: учеб./ В. В. Горбачев, Л.Г. Спицына. – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.
7. *Шалимова К.* Физика полупроводников: учеб. / М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
8. *Зеегер К.* Физика полупроводников / пер. с англ. – М.: Мир, 1977. 615с.
9. *Москалюк В.* Физика электронных процессов: К.: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1. – 148 с.
10. *Москалюк В.* Физика электронных процессов учеб. пособие / В. А. Москалюк. – К.: Аверс, 2004. – Ч. 2. – 186 с.
11. *Барабаш Р. И.* Физика металлов / Р. И. Барабаш, М. В. Білоус, Б. В. Егоров. К.: Вышш. шк., 1992. – 351 с.
12. *Уманский Я. С.* Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. –М.: Атомиздат, 1978. – 351 с.
13. *Фейнман Р.* Фейнмановские лекции по физике в 10 т. – М.: Изд-во Мир, 1966.
14. *Каганов М. И.* Электроны, фононы, магноны / М.: Наука, 1979. – 192 с.
15. *Вихман Э.* Квантовая физика / Э. Вихман.: в 5 т. Берклиевский курс физики. М.: Наука, 1974 – 415 с.
16. *Золотухин И.* Основные направления физического материаловедения / Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
17. *Кравченко А.* Магнитная электроника / Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2002. – 395 с.
18. *Заячук Д.* Нанорозмірні структури і надгратки: навч. посіб. / Д. М. Заячук. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2006. – 220 с.
19. *Кравченко А.* Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности /– Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. – 448 с.
20. *Драгунов В.* Основы наноэлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – М.: Физматкнига, 2006. – 494 с.
21. *Воронов С.* Физическое материаловедение. Перспективные направления материаловедения: учеб. пособие / С. А. Воронов, Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко. – К.: НТУУ «КПИ», 2004. – Ч. 1 – 195 с.
22. *Гусев А.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 415 с.
23. *Лозовский В.* Нанотехнология в электронике / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, С. В. Лозовский. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 327 с.
24. *Свечников Г.* Нанотрубки и графен – материалы электроники будущего / Г. С. Свечников, А. Н. Морозовская. – К.: Логос, 2009. – 164 с.
25. *Поплавко Ю.* Фізичне матеріалознавство. Ч. 2. Діелектрики. / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2007. – 390 с.

26. Якименко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 1. Основні напрямки матеріалознавства / Ю.І. Якименко Ю.М., А. С. Воронов, Ю.М. Поплавко, – К. Політехнік, 2011. – 300 с.
27. Поплавко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 3. Провідники та магнетики. / Ю.М. Поплавко, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2011. – 372 с.
28. Поплавко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 3. Напівпровідники. / Ю.М. Поплавко, В.І. Ільченко, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2011. – 333 с.
29. *Nanoelectronics and information technology. Advanced electronic materials and novel devices.* Edited by Rainer Waser. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – 1001 p.
30. *Nanostructured materials and nanotechnology.* Edited by Hari Singh Nalva. Academic Press, 2002. – 834 p.
31. *Van Vlack L. H. Elements of Material Science and Engineering (Sixth edition),* Addison Publishing Co., 1989. – 600 p.
32. *Waser R. Nanoelectronics and information technology /* Wiley-VCH, 2005. – 1001 p.
33. *Poplavko Y.M. Solid state elementary electrophysics. Vol. 1: Symmetry, quasiparticles, metals, magnetics.* Київ, Політехнік, 2011. – 333 с. 362.
34. *Poplavko Y.M. Solid state elementary electrophysics. Vol. 2: Semiconductors, dielectrics, phase transitions.* Київ, Політехнік, 2011. – 333 с. 435.

Навчальне видання

Поплавко Юрій Михайлович

Фізика твердого тіла

Том 2.

Діелектрики, напівпровідники, фазові переходи

Підручник

*В авторській редакції
Надруковано з оригінал-макета замовника*

Темплан 201X р., поз. 1-2-004

Підп. до друку XX.XX.201X. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Папір офс. Гарнітура Times.
Спосіб друку – ризографія. Ум. друк. арк. XX,X. Обл.-вид. арк. XX,X. Наклад XX пр. Зам. № X-X.

КПІ ім. Ігоря Сікорського ВПІ ВПК «Політехніка»
Свідоцтво ДК № 1665 від 28.01.2004 р.
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15
тел. (44) 406-81-78