

13. Відповідно до закону Ома густина струму прямо пропорційна напруженості електричного поля. Коефіцієнт пропорційності називається питомою провідністю.

14. За фізичним змістом питома провідність – це густина струму в електричному полі одиничної напруженості.

15. Напівпровідники – це речовини, *питомий опір* яких зменшується з підвищенням температури.

3.10.4. Власні напівпровідники

Власними називають напівпровідники, у яких немає електрично активних домішок і концентрація вільних носіїв заряду визначається тільки температурою і властивою певному напівпровіднику величиною енергії зв'язку валентних електронів, тобто шириною забороненої зони (енергетичною густиною) E_g .

Енергія хаотичного теплового руху, що прагне розірвати електронні зв'язки між атомами, дорівнює $k_B T$, де $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8,6 \cdot 10^{-5}$ еВ/К – постійна Больцмана. За кімнатної температури $T = 300$ К енергія теплового руху $k_B T \approx 0,026$ еВ.

Однак величина $k_B T$ характеризує лише середню теплову коливальну енергію атомів. Через випадковий, хаотичний тепловий рух у кристалі у кожен момент часу знайдуться атоми, енергія яких набагато більша від середнього значення, зокрема й ті, енергія яких більша від E_g . Таких атомів небагато, але вони існують, і частина електронних зв'язків між атомами виявиться розірваною – відбудеться термоіонізація валентних зв'язків.

Імовірність такої події в статистичній фізиці визначають експонентною залежністю $\exp(-E_g/2k_B T)$, де $E_g/2$ – енергія термоіонізації (розриву) валентних зв'язків.

Легко переконатися, що ця імовірність за температури 300 К дорівнює $3 \cdot 10^{-2}$ для кристала InSb ($E_g = 0,18$ еВ), $6,5 \cdot 10^{-10}$ 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 вісім разів у разі переходу від антимоніду індію до арсеніду галію спричиняє зменшення імовірності термоіонізації (розриву) валентних зв'язків у $20 \cdot 10^9$ разів. Різка зміна ймовірності термоіонізації валентних зв'язків буде спостерігатися у напівпровіднику і в разі зміни його температури. Наприклад, охолодження Si всього лише до температури «сухого льоду» (твердий CO₂) 216 К (–57 °С) призводить до зменшення імовірності термоіонізації у 4 000 разів.

Розрив валентних зв'язків буде спостерігатися у напівпровіднику і в разі поглинання світла, якщо енергія фотонів $h\nu \geq E_g$ (фотоіонізація валентних зв'язків).

Зонну діаграму (рис. 3.23 *а, б*) і плоску модель (рис. 3.23 *в*) кристалічної ґратки власного напівпровідника (кремнію) показано на рис. 3.23, де E_C – 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 показано електронні переходи між зонами в разі розриву валентних зв'язків.

Порушення валентних зв'язків має два основні наслідки: перший – *звільнені електрони* потрапляють у зону провідності і *отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення* під дією зовнішнього поля, тобто *створювати електричний струм*; другий – у валентній зоні звільняється певна частина енергетичних станів і валентні електрони також отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення та *створювати електричний струм*.

Другий наслідок – звільнення енергетичних станів у валентній зоні – необхідно розглянути більш детально. Із ковалентної зв'язуючої орбіти *один електрон видалений, один залишився*. Це неповний зв'язок, який має дозволений, але не зайнятий електроном стан – *дірку* в енергетичному спектрі. Без зовнішнього електричного поля дірки, як і електрони, хаотично рухаються у межах кристала. Відбувається це внаслідок того, що електрон сусіднього ковалентного зв'язку за рахунок енергії теплових коливань атомів може заповнити незавершений ковалентний зв'язок, у результаті чого дірка з положення 1 перейде в положення 2 (рис. 3.23, *в*). З тих же причин вона може поширюватися і далі. Таким чином, *дірка рухається фактично за рахунок переміщення електронів по ковалентних зв'язках*.

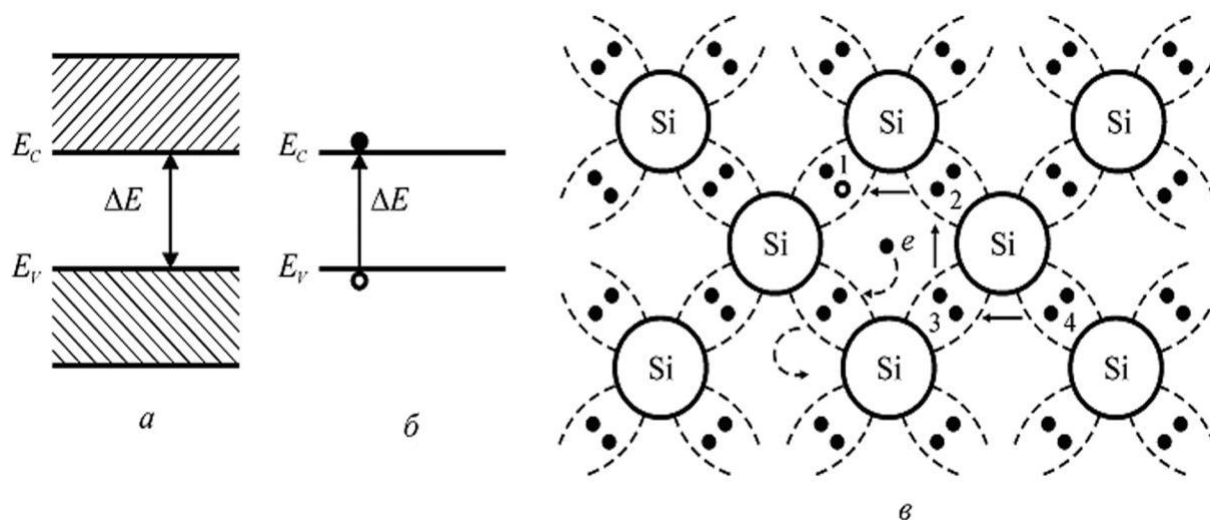


Рис. 3.23. Зонна діаграма (*а, б*) і плоска модель (*в*) кристалічної ґратки власного напівпровідника (кремнію)

Якщо на ковалентній орбіті немає негативного заряду електрона, порушує нейтральність міжатомного простору навколо такої орбіти – він стає позитивно зарядженим. Не важливо, рух якої частинки відстежувати, – електрона як матеріального носія негативного заряду в 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, напрямлений проти поля, але ж електрони залишають після себе дірки, які рухаються по полю, тобто так, як мають рухатися позитивні заряди. У будь-якому випадку дірка – це порожнє місце і, які б властивості їм не надавати, вона не може бути матеріальним носієм позитивного заряду. Зауважимо, що матеріальний носій позитивного заряду 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 провідність власного напівпровідника. Концентрацію власних носіїв заряду позначають так: $n_i = n = p$ (індекс i походить від англійського *intrinsic* – власний). Власну концентрацію для деяких напівпровідників за температури 300 К наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Властивості деяких 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

Концентрація власних носіїв заряду пропорційна ймовірності термоіонізації валентних зв'язків: $n_i \sim \exp(-E_g/2k_B T)$. Аналіз температурної залежності цієї експонентної функції показує, що вона монотонно змінюється зі зміною температури; відповідно змінюється і n_i за «сильним» експонентним законом в усьому діапазоні температур (рис. 3.26, пунктирна лінія).

Питома провідність власних напівпровідників є сумою електронної і діркової компонент провідності: $\sigma_i = en_i(\mu_n + \mu_p)$, де μ_n і μ_p – мобільності електронів і дірок відповідно. Зазвичай $\mu_n > \mu_p$ за рахунок того, що дірки «важчі», ніж електрони. Питомий опір $\rho_i = 1/\sigma_i$ для деяких напівпровідників за температури 300 К наведено в табл. 3.2. З наведених у цій таблиці даних видно, як радикально впливає E_g на власну концентрацію і власний питомий опір.

3.10.5. Генерація і рекомбінація

Коли мова йде про утворення власних носіїв заряду, використовують терміни **термогенерація**, **фотогенерація** та ін. У зв'язку з цим необхідно зазначити, що термогенерація – неперервний у часі процес, і постає питання: чому концентрація власних носіїв заряду має фіксоване значення за певної температури. Відповідь на це питання отримаємо, якщо розглянемо сподірений з генерацією, але протилежний за наслідками, процес – **рекомбінацію**. За фізичним змістом рекомбінація – відновлення валентних зв'язків за рахунок електронів зони провідності. Для відновлення валентного зв'язку необхідно виконати щонайменше *три умови*: електрон має просторово «зустрітися» з діркою, втратити енергію $\geq E_g$, а спінові стани вільного електрона та електрона на неповному валентному зв'язку – відповідати принципу Паулі, і всі ці події мають відбуватися одночасно.

Саме одночасне виконання цих умов потребує багатьох спроб і гальмує процес рекомбінації у часі. Електрони зони провідності і дірки у валентній зоні незалежно рухаються із середньою тепловою швидкістю за температури 300 К $u_T \approx 2,5 \cdot 10^7$ см/с, тобто швидкість має певне значення, тому що «зустріч» електрона і дірки відбувається через певні проміжки часу. Енергія втрачається під час передачі її тепловим коливанням атомів, тобто у момент «зустрічі» атоми повинні «прийняти» енергію $\geq E_g$, а це можливо не завжди. Нарешті, спіни електронів весь час «перемикаються» при зіткненні електронів між собою і з атомами, які коливаються, і виконання третьої умови також потребує певного часу. Таким чином, час очікування сприятливих умов для рекомбінації і є часом існування певної кількості електронів та дірок у вільному стані.

Із підвищенням температури зростає темп генерації – кількість електронно-діркових пар, які утворюються в одиниці об'єму за одну секунду. З'являється більше енергетичних вакансій у валентній зоні, тобто зростає і темп рекомбінації – кількість електронно-діркових пар, які рекомбінують в 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. Оскільки темпи генерації і рекомбінації зростають синхронно з підвищенням температури, порушення валентних зв'язків у процесі термогенерації не спричиняє руйнування напівпровідника як твердого тіла.

Висновки. 1. Власними називають напівпровідники, у яких концентрація вільних носіїв заряду визначається тільки температурою і властивою певному напівпровіднику енергетичною структурою, зокрема шириною забороненої зони.

2. Вільні носії заряду у власних напівпровідниках з'являються внаслідок термоіонізації валентних зв'язків.

3. Вивільнення частини електронів з валентної зони призводить до появи неповних одноелектронних валентних орбіт або дірок в енергетичному спектрі валентної зони. Таким чином, валентні електрони отримують можливість хаотично мігрувати по дефектних зв'язках, лишаючи після себе дірки.

4. Упорядкований зовнішнім полем рух негативно заряджених валентних електронів проти поля можна розглядати як рух дірок у напрямку поля, тобто як рух позитивно заряджених умовних частинок.

5. Дірки, позитивно заряджені квазічастинки, не є матеріальними носіями заряду і тому можуть існувати лише у колективі частково порушених валентних зв'язків. За межами валентної зони дірок немає.

6. Кожному електрону в зоні провідності відповідає дірка у валентній зоні, тобто маємо електронно-діркові пари носіїв заряду, яких і називають *власними носіями заряду*.

7. Власна концентрація – експонентна функція як температури, так і ширини забороненої зони напівпровідника.

8. Питома провідність власних напівпровідників є сумою електронної і діркової компонент провідності.

9. Стаціонарна (незмінна у часі) концентрація власних носіїв заряду підтримується рівновагою між темпами генерації і рекомбінації електронно-діркових пар.

10. Власні напівпровідники мають однакову кількість електронів і дірок, тобто не мають певного типу провідності – електронної чи діркової.

3.10.6. Леговані напівпровідники

Одна з найхарактерніших ознак напівпровідників – їх дуже висока чутливість до неймовірно малих кількостей домішок. Домішка сторонньої речовини – один атом на мільйон або навіть на мільярд атомів напівпровідника – може помітно змінити його електричні властивості і призвести до того, що концентрація вільних носіїв заряду буде визначатися не власними властивостями напівпровідника, а кількістю і типом введеної домішки.

У мікроелектроніці для створення приладів (діодів, транзисторів, інтегральних мікросхем і т.ін.) використовують *напівпровідники лише з певним типом провідності*. Для цього власний напівпровідниковий матеріал легують домішками, вбудованими у його кристалічну структуру шляхом заміщення основних атомів. Легування дає змогу передусім отримати:

1) певний тип носіїв заряду – електрони або дірки;

2) потрібну концентрацію носіїв заряду;

3) незалежну від температури концентрацію носіїв заряду.

Щоб отримати певний тип носіїв заряду – електрони або дірки – необхідно мати їх джерело, незалежне від власної концентрації. У напівпровідники IV групи вводять атоми, валентність яких відрізняється на одиницю, тобто атоми елементів III або V групи. У напівпровіднику сполуки типу $A^{III}B^V$ вводять атоми елементів II або VI групи. Ці напівпровідники мають ковалентний тип зв'язку, тобто чотири зв'язуючі орбіти по два електрони на кожній.

В атомах, валентність яких на одиницю менша, не вистачає одного електрона для повноцінного зв'язку, тому вони *доповнюють* свої орбіти *локалізацією електронів*, які перетворюються при цьому у *негативно заряджені іони* (рис. 3.24, б). Локалізація потребує певних енергетичних витрат і реалізується шляхом термоіонізації валентних зв'язків (на рис. 3.24, а це переходи 1). Таким чином, загальна кількість валентних електронів зменшилась, і в енергетичному *спектрі валентної зони* з'являються незаповнені енергетичні стани, тобто *дірки*, і їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на одиницю менша. Такі домішки називають *акцепторами* (від лат. *acceptor* – одержувач і структурний дефект у кристалі, здатний захоплювати електрон з валентної зони і зумовлювати дірковий тип електропровідності напівпровідників). Найчастіше акцепторами для Si є бор, для Ge – галій, індій, для GaAs – цинк.

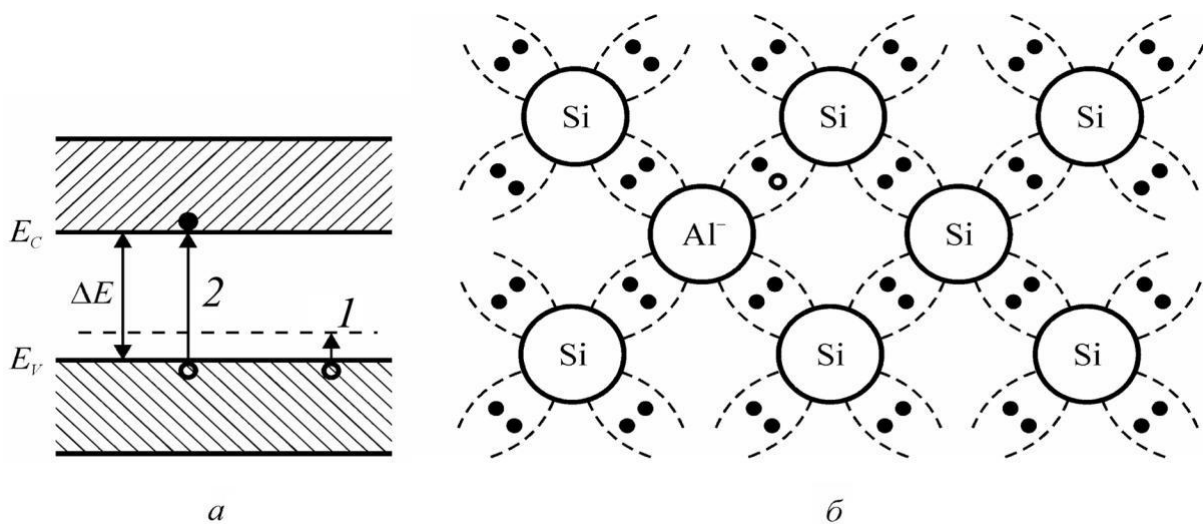


Рис. 3.24. Зонна діаграма (а) і спрощена модель (б) кристалічної ґратки провідника p -типу (кремнію, легованого бором)

В атомах, валентність яких на одиницю більша, з'являються *надлишкові електрони*, які не беруть участі у формуванні валентних зв'язків. Оскільки такі атоми у структурі напівпровідника оточені *чотирма* зв'язуючими орбі-

тами, то зв'язок надлишкових електронів з ядрами суттєво послаблюється, що й полегшує їх звільнення у зону провідності через термоіонізацію (рис. 3.25, а) Таким чином, утворюються *вільні електрони* і *позитивно заряджені іони* (рис. 3.25, б), причому їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на одиницю більша. Такі домішки називають *донорами* (від лат. *donar* – дарувати, жертвувати; структурний дефект у кристалі, здатний віддавати електрон у зону провідності). Найчастіше донорами для Si є фосфор, сурма, арсеній, для Ge – сурма, арсен, для GaAs – телур.

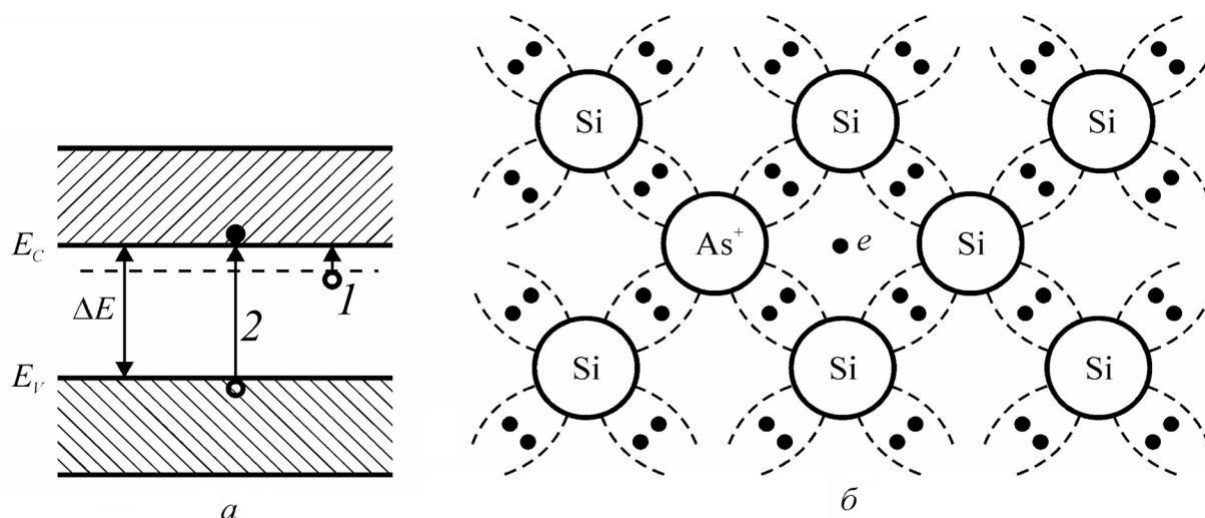


Рис. 3.25. Зонна діаграма (а) і спрощена модель (б) кристалічних ґрат напівпровідника *n*-типу (кремнію, легованого арсеном).

Отримати необхідну концентрацію носіїв заряду легуванням на перший погляд видається досить просто: скільки введено донорів або акцепторів, стільки ж буде вільних електронів або дірок. Але це тільки на перший погляд.

Будь-який напівпровідник має власну концентрацію електронів і дірок. Якщо напівпровідник не легований, то власна концентрація буде мінімальною за температури $n_{\min} = p_{\min} = n_i$. Щоб напівпровідник мав електронний або дірковий тип провідності, концентрація «домішкових» електронів або дірок повинна щонайменше у декілька 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 їх кількості. Досвід показує, що напівпровідниковий матеріал ще зберігає своїх основних властивостей за умови заміни не більше як кожного сотого основного атома на домішковий. Атомна щільність більшості напівпровідників, які використовуються у мікроелектроніці, становить близько $5 \cdot 10^{22}$ атомів/см³ відповідно максимальна допустима концентрація домішок – близько 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 $n_i < n < 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Незалежності концентрації електронів або дірок від температури можна досягти лише в обмеженому діапазоні температур. Значення мінімальної температури цього діапазону T_{\min} зумовлено необхідністю повної термоіонізації домішкових атомів для звільнення електронів або дірок. Повна термоіонізація домішок відбувається за умови, що $k_B T_{\min} \geq \Delta E_{\text{дом}}$, тобто середня теплова енергія $k_B T_{\min}$ не менша за глибину залягання домішкових енергетичних рівнів у забороненій зоні. Глибину залягання донорів ΔE_d відраховують від дна зони провідності вниз (рис. 3.25, а), для акцепторів ΔE_a – від стелі валентної зони вгору (рис. 3.26, а).

Значення ΔE_d і ΔE_a становлять 0,001–0,01 еВ, а це означає, що, по-перше, ΔE_d і $\Delta E_a \ll E_g$ (табл. 3.2), а по-друге, умова повної термоіонізації домішок виконується, починаючи з $T \geq T_{\min} \approx 75 - 150 \text{ К}$. Повна термоіонізація домішок означає, що домішки виснажуються, тобто концентрація насичується, якщо $n = N_d$, $p = N_a$, тому подальше підвищення температури на концентрацію носіїв заряду майже не впливає.

Не треба забувати, що власна концентрація $n_i(T)$ – «сильна» експонентна функція температури, і вона, безупинно зростаючи, у кінцевому підсумку досягне значення $n = N_d = n_i$ або $p = N_a = n_i$. З умови $n_i(T_{\max}) \approx N_d, N_a$ і визначають верхню межу температурного діапазону T_{\max} , у якому концентрація носіїв заряду ще не залежить від температури.

Числове значення T_{\max} залежить, з одного боку, від концентрації N_d або N_a , з другого – від E_g конкретного напівпровідника. Оскільки $n_i(T, E_g)$, то чим більша E_g , тим менша n_i і відповідно більша T_{\max} . Як приклад у табл. 3.3 наведено залежність T_{\max} від концентрації домішок для кремнію та германію.

Таблиця 3.3. Залежність T_{\max} від $N_{\text{дом}}$ для кремнію та германію

$N_{\text{дом}}, \text{см}^{-3}$	10^{13}	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
Кремній $E_g = 1,12 \text{ еВ}$					
$T_{\max}, \text{°C}$	130	190	270	370	520
Германій $E_g = 0,66 \text{ еВ}$					
$T_{\max}, \text{°C}$	–	50	110	170	275

Наведені у табл. 3.3 значення T_{\max} важливі для температурного режиму функціонування напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем, оскільки, якщо $T > T_{\max}$, то концентрація стає власною і некерованою. Якщо $T < T_{\min}$, настає, образно кажучи, «виморожування» носіїв заряду, тобто неповна термоіонізація домішок, тому концентрація носіїв заряду стає залежною від температури.

Висновки. 1. Щоб напівпровідниковий матеріал мав визначений тип носіїв заряду – або електрони, або дірки – його легують домішками, валент-

ність яких на одиницю більша, або менша від валентності основних атомів. Обов'язкова умова – домішкові атоми мають бути вбудованими у систему валентних зв'язків.

2. Кожний домішковий атом у процесі термоіонізації додає у зону провідності один вільний електрон або «забирає» один електрон із валентної зони, створюючи дірку.

3. Концентрація носіїв заряду в напівпровідниках обмежена знизу Власною концентрацією n_i , а зверху – максимально допустимим рівнем легування, який ще суттєво не змінює основних властивостей напівпровідникового матеріалу і становить $n_{\max} = N_{\text{дом}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

4. Незалежність концентрації домішкових носіїв заряду від температури досягається за умови повної термоіонізації донорів або акцепторів та $N_d, N_a \gg n_i$.

5. Температурний діапазон, у межах якого концентрація майже не залежить від температури, знизу обмежений значеннями 75 – 150 К, а зверху – температурою, яка залежить від E_g та $N_{\text{дом}}$. Значення T_{\max} для германію та кремнію наведено в табл. 3.3.

3.10.7. Залежність концентрації носіїв заряду від температури

Концентрація носіїв заряду температурний діапазон, у якому майже не залежить від температури, а саме: $T_{\min} < T < T_{\max}$. Для прикладу повну температурну залежність концентрації електронів у кремнії, легуваному фосфором $N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, показано на рис. 3.26. Зазвичай температурна залежність має експонентний характер $n \sim \exp(-E/2k_B T)$, де E – енергія термоактивації – або E_g , або $\Delta E_{\text{дом}}$. Таку залежність зручно зображати відрізками прямих ліній, а не експонентами. Для цього використовують функціональну залежність $\ln n =$

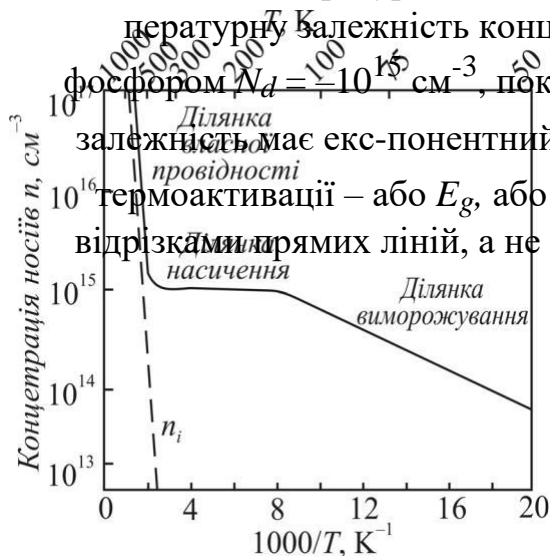


Рис. 3.26. Температурна залежність концентрації вільних носіїв заряду (електронів) для кремнію з концентрацією донорів близько 10^{15} см^{-3}

(пунктирна лінія – власний кремній)

тур використовують для визначення глибини залягання домішок ΔE_d . Діапазон температур $T_{\min} < T < T_{\max}$ стандартний для напівпровідникових прила-

$= f(1/T)$, яка є рівнянням прямої лінії.

У діапазоні $0 < T < T_{\min}$ концентрація носіїв заряду зростає за законом $n \sim \exp(-\Delta E_{\text{дом}}/2k_B T)$ унаслідок термоіонізації домішок. Цей діапазон темпера-

дів та інтегральних мікросхем (температурний інтервал їх роботи: мінус 60 ... + 80 °С).

Якщо $T > T_{\max}$, власна концентрація, що інтенсивно зростає, стає домінуючою: $n_i \gg N_d$, напівпровідник втрачає електронний тип провідності і стає власним.

3.10.8. Сильнолеговані напівпровідники

Якщо концентрація домішок $N_{\text{дом}} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$, вони розташовані настільки щільно, що їх потенціальні поля перекриваються. Наслідком цього є взаємодія домішкових атомів і утворення, тобто домішкової надструктури. Така структура формує свою **домішкову енергетичну зону** в межах забороненої основної структури.

Завдяки дуже малій глибині залягання енергетичних рівнів (соті, тисячні частки електровольтів) домішкова зона перекривається з основною. Енергія термоіонізації домішок стає нульовою, тобто домішки іонізуються без участі теплової енергії. Це означає, що вільні носії заряду в сильнолегованих напівпровідниках є навіть поблизу абсолютного нуля температури. Така поведінка дуже схожа на поведінку вільних електронів у металах, але треба пам'ятати, що за будь-яких умов електронів у металах набагато більше, ніж у напівпровідниках.

Таким чином, у сильнолегованих напівпровідниках концентрація носіїв заряду не менша за 10^{18} см^{-3} і, що найважливіше, не залежить від температури.

Висновки. 1. Зважаючи на складну експонентну залежність концентрації носіїв заряду від температури її будують у координатах $\ln n = f(1/T)$, що дозволяє графічно зображати $n = f(T)$ відрізками прямих ліній.

2. Температурний діапазон процесу термоіонізації донорів і акцепторів становить $0 < T < 75 - 150 \text{ К}$. У межах цього діапазону концентрація носіїв заряду зростає за складним експонентним законом $n(T) \sim \exp(-\Delta E_{\text{дом}}/2k_B T)$ до температури повного виснаження домішок, яка залежить від $\Delta E_{\text{дом}}$ і $N_{\text{дом}}$.

3. У температурному діапазоні повного виснаження домішок концентрація носіїв заряду $n = N_d$, $p = N_a$ і від температури не залежить.

4. Верхню температурну межу діапазону виснаження домішок визначають за умови, що концентрація власних носіїв заряду досягла величини $n_i(T_{\max}) = N_{\text{дом}}$. Значення T_{\max} залежить від E_g та рівня легування $N_{\text{дом}}$.

5. Якщо $T > T_{\max}$, напівпровідник стає власним, оскільки $n_i \gg N_{\text{дом}}$.

6. У сильнолегованих напівпровідниках $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і не залежить від температури.

3.10.9. Мобільність (рухливість) електронів у напівпровідниках

Стандартне визначення мобільності – середня дрейфова швидкість у електричному полі одиничної напруженості: $\mu = v_d / E = e\tau / m^*$. Ефективну масу m^* у формулі для рухливості визначають за законами дисперсії енергії електронів у зоні провідності і дірок у валентній зоні, тобто у кінцевому підсумку – природою атомів та кристалографічною структурою напівпровідника. Час вільного руху τ характеризує процеси розсіювання енергії електронів у разі взаємодії з дефектами структури. Розглянемо природу цих дефектів.

Теплові коливання атомів – це **динамічні дефекти**, які завжди за температури $T > 0$ К. Окремі атоми пов'язані між собою і не можуть коливатися незалежно – теплові коливання мають вигляд пружних теплових хвиль, які поширюються по атомних ланцюжках. Довжина теплових хвиль має такі самі межі, що й електронні хвилі: $2a \leq \lambda_T \leq 2L$, але природа цих хвиль зовсім інша. Маса атомів більша від маси електрона на 3 – 4 порядки, тому квантових ефектів теплові коливання ґратки не викликають, тобто це механічні коливання кульок масою M . Частота теплових коливань $\omega_T \sim \sqrt{1/M}$, де M – коливальна маса – сума мас атомів, які розташовані по довжині хвилі λ_T . Чим більша довжина хвилі λ_T , тим нижча частота коливань ω_T .

Найвищу частоту коливань мають хвилі довжиною $\lambda_{T\min} = 2a$, найнижчу частоту – хвилі, довжина яких $\lambda_{T\max} = 2L$, де L – лінійний розмір твердого тіла. Але цікавим є те, що і довжина теплових хвиль і їх частота **дискретні, квантовані**. Кожна тепла хвиля має певну довжину λ_T , відповідну їй частоту ω_T , хвильовий вектор $q_T = 2\pi/\lambda_T$, енергію $\hbar\omega_T$. Ці ознаки теплових хвиль дуже нагадують ознаки електромагнітної квантової частинки – фотона. Тому поширення теплових хвиль розглядають як рух квазічастинок – **фононів**. Попри різну природу фотонів і фононів, вони виявилися формально-но подібними щодо розподілу за енергіями – спільним для них є закон Планка: $N_\Phi = \{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\}^{-1}$. Цей закон трактують так: N_Φ – середня кількість фотонів або фононів, які мають енергію $\hbar\omega$ за температури T . Зазначимо, що з підвищенням температури збільшується кількість фононів.

Групова швидкість фононів, які беруть участь у розсіюванні енергії електронів, відповідає швидкості звукових хвиль у твердих тілах. Для більшості твердих тіл ця швидкість становить $(4,5 - 6) \cdot 10^3$ м/с, для кремнію – $9 \cdot 10^3$ м/с.

Взаємодія вільних носіїв заряду і фононів – розсіювання на фононах – відбувається на хвильовому рівні. Електрони або зменшують свою енергію, породжуючи тепловий фонон з енергією $\hbar\omega_T$, або збільшують енергію на таке ж значення, але відповідна цій енергії хвиля згасає (фонон поглинається). Такий

енергетичний обмін між електронами і фононами асиметричний – породжується більше фононів, ніж поглинається. Саме така асиметрія обміну забезпечує «охолодження» електронів, «розігрітих» зовнішнім електричним полем.

Середня теплова швидкість електронів за температури 300 К становить $UT \approx 2,5 \cdot 10^5$ м/с, тобто приблизно на два порядки більша від швидкості фононів. Завдяки такій великій різниці швидкостей електрони часто стикаються з фононами і час їх вільного руху виявляється дуже малим: $\tau \approx 10^{-13}$ с.

У власних напівпровідниках фононне розсіювання – основний механізм, який впливає не лише на середні значення τ і μ , але й визначає температурну залежність цих параметрів. З підвищенням температури збільшується кількість фононів і підвищується теплова швидкість електронів, а це, у свою чергу, збільшує імовірність зіткнення електронів і фононів. Отже, з підвищенням температури фононне розсіювання посилюється, наслідком чого є зменшення мобільності. Експериментальний дослід підтверджує таку закономірність температурної залежності мобільності від фононного розсіювання, а саме: $\mu_f \sim T^{-1,5}$.

Оскільки власні напівпровідники майже не мають інших механізмів розсіювання (що конкурують з фононним механізмом), то мобільність має максимально можливе для певного напівпровідника значення. Для прикладу у табл. 3.4 наведено значення мобільності для деяких нелегованих напівпровідників.

Таблиця 3.4. Мобільність електронів і дірок у власних напівпровідниках за температури 300 К (см²/В·с)

Рухомість	Матеріал					
	Si	Ge	GaAs	InSb	CdTe	PbS
μ_n	1500	3900	8500	80000	1050	600
μ_p	500	1900	400	1250	100	700

У легованих напівпровідниках, окрім фононного, діє ще один механізм – розсіювання на іонізованих домішках, або просто *іонне розсіювання*. Іонізовані домішки – це *статичні дефекти*, і пряма електростатична взаємодія носіїв заряду з ними (притягання або відштовхування) має наслідком зміну напрямку руху носіїв заряду в той час, коли вони зазнають дії поля іонів.

Потік носіїв заряду, створений зовнішнім полем, має вектор дрейфової швидкості, паралельний (для дірок) або антипаралельний (для електронів) вектору напруженості поля. Під час взаємодії з іонами домішок вектори дрейфової швидкості будуть відхилятися від напрямку поля, і носії заряду долають менший шлях у напрямку поля – дрейфовий потік буде розсіюватися, середня дрейфова швидкість у напрямку поля зменшиться. Зовнішнім

проявом іонного розсіювання є зменшення мобільності внаслідок легування донорами або акцепторами. *Важливий* для напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем висновок – чим більша концентрація донорів або акцепторів, тим менша мобільність носіїв заряду.

Через таку взаємопов'язаність доводиться компромісно вибирати ці параметри. Наприклад, висока мобільність украй важлива для високочастотних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем, оскільки вона визначає частотну межу їх функціонування у діапазоні надвисоких частот, а рівень легування мусить обмежуватися визначеним значенням мобільності.

На прикладі кремнію показано вплив рівня легування на мобільність електронів і дірок за температури 300 К (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. Залежність мобільності від рівня легування кремнію за температури 300 К ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$)

Рухомість	Концентрація домішок, см^{-3}				
	10^{15}	10^{16}	10^{17}	10^{18}	10^{19}
μ_n	1450	1100	800	180	100
μ_p	480	360	260	110	80

Із наведених у табл. 3.5 даних випливає, що легування може зменшити мобільність у декілька разів.

Температурна залежність мобільності внаслідок іонного розсіювання (без урахування фонного) пояснюється тим, що в разі зміни температури змінюється швидкість теплового руху носіїв заряду, а отже, й час перебування їх у межах електростатичного поля іонів домішок. У цьому випадку діє закономірність – чим вища температура, тим менше часу носії заряду перебувають у полі потенціалу розсіювання і тим менше відхилення вектора дрейфової швидкості від напрямку зовнішнього електричного поля. Інакше кажучи, з підвищенням температури іонне розсіювання слабшає. Зовнішнім проявом цієї закономірності буде те, що мобільність, зумовлена лише іонним розсіюванням, зростає з підвищенням температури. Функціонально ця закономірність має такий вигляд: $\mu_i \sim T^{+1,5}$. Вона характерна для відносно малих рівнів легування $N_{\text{дом}} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$. За більших рівнів легування іони розташовані настільки щільно, що їх потенціальні поля перекриваються, носії заряду весь час перебувають під дією поля розсіювання, фактор часу взаємодії втрачає своє значення, а мобільність монотонно спадає з підвищенням температури.

Поки що розглядалися окремо два основні механізми розсіювання носіїв заряду, але насправді вони діють одночасно. Мобільності μ_f і μ_i складаються оберненими величинами, а саме: $\mu^{-1} = \mu_f^{-1} + \mu_i^{-1}$. Якщо у явному вигляді виок-

ремити температурну залежність мобільності, то $\mu^1(T) = a_f T^{+1,5} + b_i T^{-1,5}$, де a_f і b_i – розмірні константи.

Залежності мобільності електронів від температури та рівня легування кремнію фосфором показано на рис. 3.27.

Наявність двох протилежних функцій температури означає, що є певне значення T_{\max} , за якого мобільність досягає максимального значення μ_{\max} . Якщо $T < T_{\max}$ домінує $\mu_i(T)$ і мобільність зростає з підвищенням температури. Якщо $T > T_{\max}$, домінуючою є $\mu_f(T)$ і мобільність зменшується у разі підвищення температури.

Експериментальне значення $T_{\max} \approx 200$ К (рис. 3.27, криві 1, 2). Якщо $N_d > 10^{18}$ см⁻³ (рис. 3.27, криві 3, 4), мобільність має значно менше середнє значення і монотонно спадає у разі підвищення температури.

Висновки. 1. У межах стандартного температурного діапазону функціонування напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем ($240 < T < 380$ К) основними механізмами розсіювання енергії електронів є **фононний та іонний**.

2. Взаємодія електронів і фононів має обмінний, але асиметричний характер. Під час розсіювання електронів породжуються більше фононів, ніж поглинаються.

3. Імовірність фононного розсіювання тим більша, чим більша кількість фононів і швидкість електронів. Час вільного руху і мобільність електронів пропорційні $T^{-3/2}$.

4. У легованих напівпровідниках до фононного розсіювання додається іонне. Імовірність іонного розсіювання тим більша, чим більша концентрація іонів, але тим менша, чим вища теплова швидкість електронів. Час вільного руху і мобільність електронів пропорційні $N_{\text{дом}}^{-1} T^{+3/2}$.

5. Якщо концентрація домішок $N_{\text{дом}} < 10^{18}$ см⁻³, максимум мобільності

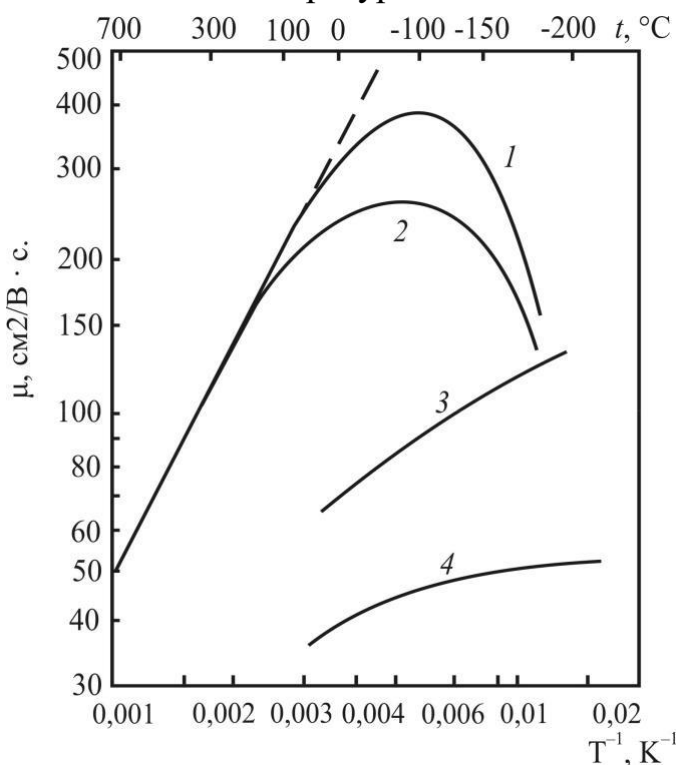


Рис. 3.27. Експериментальні залежності $\mu_n(T)$ у кремнії з різним дозованим умістом домішок фосфору: 1 – $4,7 \cdot 10^{17}$ см⁻³; 2 – $2,7 \cdot 10^{18}$ см⁻³; 3 – $4,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³; 4 – $4,7 \cdot 10^{20}$ см⁻³. (Пунктиром показано апроксимація залежності $\mu(T) = 1,5 \cdot 10^6 \cdot T^{-1,5}$ см²/В·с, якщо $T > T_{\max}$)

досягається за температури 200 К. У сильно легованих напівпровідниках $N_{\text{дом}} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ максимуму мобільності немає, мобільність монотонно спадає з підвищенням температури.

3.10.10. Залежність питомого опору від температури

Маючи достатньо повну інформацію про температурну залежність концентрації носіїв заряду і їх мобільності, можна визначити температурну залежність питомої провідності $\sigma(T) = en(T)\mu(T)$ або питомого опору $\rho(T) = 1/\sigma(T) = [n(T)\mu(T)]^{-1}$. Зробити це досить просто – необхідно об'єднати графічно подані залежності $n(T)$ (рис. 3.26) та $\mu(T)$ (рис. 3.27) і побудувати $\rho(T)$ у координатах $\ln \rho(T) = f(1/T)$ (рис. 3.28).

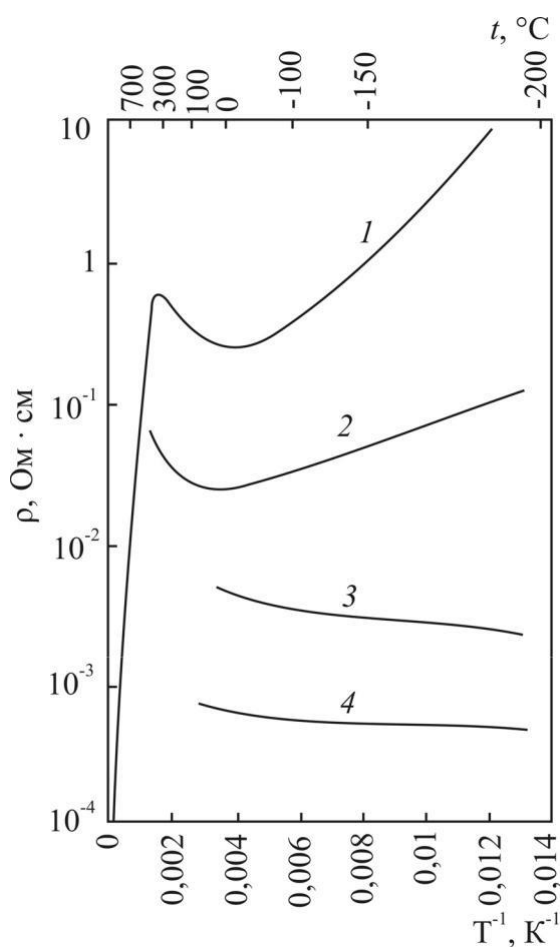


Рис. 3.28. Температурні залежності питомого опору для кремнію з різним дозованим умістом домішки фосфору: 1 – $4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2 – $2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $4,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 – $4,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Концентрація носіїв заряду (див. рис. 3.26) – експонентна функція температури, мобільність – степенева функція температури (рис. 3.27), тому домінуючою для $\rho(T)$ буде зміна концентрації. Але в діапазоні температур насичення концентрації, коли $n = N_d = \text{const}$, домінуючою для $\rho(T)$ стає степенева залежність $\mu(T)$. Саме цим пояснюється наявність мінімуму опору в діапазоні температур насичення концентрації (рис. 3.28, криві 1, 2). У цілому питомий опір слаболегованих напівпровідників ($N_{\text{дом}} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) зменшується, але не монотонно. Діапазон зміни питомого опору напівпровідників дуже великий – він охоплює до п'яти порядків за величиною.

Для сильнолегованого напівпровідника ($N_{\text{дом}} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$) залежність $\rho(T)$ має зовсім інший вигляд – питомий опір монотонно зростає з підвищенням температури (рис. 3.28, криві 3, 4) за рахунок зменшення мобільності.

3.10.11. Рівень Фермі

Між усіма, без винятку, твердими тілами і навколишнім середовищем постійно відбувається тепловий обмін. Наприклад, *молекули повітря*, безупинно стикаючись з поверхнею твердого тіла, *передають частину своєї кінетичної енергії* поступального руху атомам, збуджуючи їх теплові коливання у вигляді квазічастинок – *фононів*. Але й поверхня твердого тіла не залишається пасивною – поверхневі атоми частину своєї кінетичної енергії коливального руху *передають молекулам повітря, втрачаючи* при цьому *фонони*. У стані термодинамічної рівноваги такий енергетичний обмін *рівно-ймовірний* – скільки фононів отримано, стільки ж і втрачено.

Якщо продовжити ланцюжок теплового обміну у межах твердого тіла, то будемо мати таку картину. *Електрони* також *можуть енергетично взаємодіяти* із зовнішнім середовищем, але *опосередковано*, через механізм електрон–фононої взаємодії, змінюючи свою теплову енергію відповідно до змін, що відбуваються у зовнішньому середовищі. Але *електрони* в металах і напівпровідниках *можуть отримувати енергію і безпосередньо*, наприклад, від електричного поля у вигляді кінетичної енергії дрейфового руху. *Повертається* ця енергія у зовнішнє середовище у вигляді *теплової*.

Повна енергія електронів у твердих тілах має *дві складові: внутрішню енергію і вільну енергію*.

Внутрішня енергія має декілька складових: енергію локалізованих електронів на внутрішніх оболонках атомів, енергію валентних електронів, локалізованих на довершених зв'язках. Ці складові *внутрішньої енергії* майже не залежать від зовнішніх обставин.

Формальне визначення **вільної енергії** у статистичній фізиці таке: *частина повної енергії, яка може надходити із зовнішнього середовища або повертається в нього*. Оскільки валентні електрони безпосередньо енергетично не взаємодіють із тепловим станом зовнішнього середовища, то для них умовно *зовнішнім середовищем* будемо *вважати* теплові коливання атомів, тобто *фононний газ*.

У квантовій статистичній фізиці для розподілу вільної енергії і вводять поняття **хімічний потенціал** або **рівень Фермі** E_F : це *вільна енергія у розрахунку на один електрон*.

Для визначення кількості вільних носіїв заряду в напівпровіднику необхідно знати кількість енергетичних рівнів (станів) у зоні провідності, фактично зайнятих електронами, і кількість вільних рівнів (станів) у валентній зоні. Залежну від температури й енергії імовірність $w(T, E)$ перебування електрона на енергетичному рівні енергії E за температури T визначають функцією розподілу

Фермі – Дірака: $w(T, E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$. Між іншим, електрони як квантові частинки із півцілим спіном належать до класу *ферміонів* саме тому, що їх енергетичний розподіл відповідає функції Фермі – Дірака.

Із формули видно, що функція розподілу для рівня $E = E_F$ за температури $T \neq 0$ К дорівнює $w = 1/2$. Таким чином, *рівень Фермі* – це такий енергетичний рівень, імовірність заповнення якого дорівнює $1/2$. Рівень Фермі не є фізично реальним, дозволеним рівнем енергії, що може в разі зміни свого енергетичного положення лише збігатися з реальним рівнем.

За температури $T = 0$ К:

– для енергій, що мають *нижчий* рівень Фермі, функція розподілу Фермі – Дірака дорівнює одиниці, оскільки $\exp[(E - E_F)/k_B T] \ll 1$, і це означає, що всі рівні, що нижче рівня Фермі, за температури абсолютного нуля зайняті електронами;

– для енергій, що мають *вищий* рівень Фермі, функція розподілу Фермі – Дірака дорівнює нулю, оскільки $\exp[(E - E_F)/k_B T] \gg 1$, тобто за температури абсолютного нуля всі рівні, що вищі від рівня Фермі, вільні. Інакше кажучи, якщо $T = 0$ К, *рівень Фермі* розташований *посередині* між *останнім заповненим рівнем* і *першим порожнім*.

У металах за температури $T = 0$ рівень Фермі поділяє зону провідності навпіл – на заповнену частину зони і на порожню частину зони без будь-яких енергетичних щілин між цими частинами. Якщо $T \neq 0$, електрони металів збільшують свою вільну енергію, переходячи на більш високі рівні енергії відносно E_F , але залишають енергетичну щілину нижче від E_F . Положення рівноймовірного рівня E_F при цьому не змінюється. Висновок: у металах положення рівня Фермі від температури не залежить.

У власних напівпровідниках, якщо немає зовнішнього впливу і $T = 0$, валентна зона цілком заповнена, а зона провідності вільна від електронів, тобто останній заповнений рівень – стеля валентної зони E_V , перший вільний рівень – дно зони провідності E_C . Звідси можна зробити висновок про те, що рівень Фермі розташований посередині забороненої зони $E_g/2$.

За температури $T > 0$ положення рівня Фермі у власному напівпровіднику може змінюватися, але енергетичне зміщення відносно «стартового» положення $E_g/2$ здебільшого незначне і ним можна знехтувати (рис.3.29, а).

Набагато складніша ситуація легованих напівпровідників (рис. 3.29, б, в). В електронному напівпровіднику за температури $T = 0$ останній заповнений рівень – рівень донора, перший вільний рівень – дно зони провідності E_C і відповідно *рівень Фермі* посередині між E_C і рівнем донорів ΔE_d *нижче* від E_C на величину $\Delta E_d/2$. Якщо $T > 0$, починається процес термоіонізації і поступового ви-

снаження донорів. Одночасно перебігає процес термоіонізації валентних електронів і зростає концентрація власних носіїв заряду. Під впливом цих протилежно напрямлених процесів рівень Фермі опускається вглиб забороненої зони і досягає її середини. Поки рівень Фермі розташований вище від $E_g/2$, напівпровідник n -типу після суміщення із $E_g/2$ стає власним.

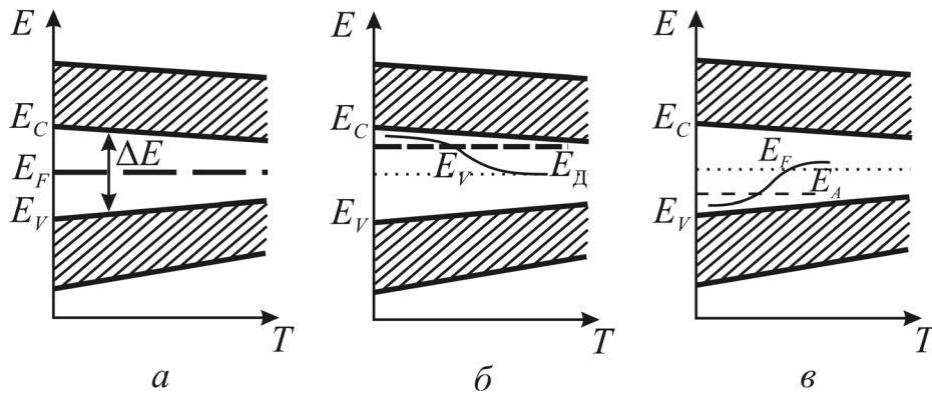


Рис. 3.29. Положення і температурна залежність рівня Фермі в напівпровіднику:
а – власному; б – електронному; в – дірковому

Усі еволюції рівня Фермі у дірковому напівпровіднику є «дзеркальним» відображенням еволюцій рівня Фермі в електронному напівпровіднику і з таким самим кінцевим наслідком – переходом у стан власного напівпровідника.

Для сильнолегованих напівпровідників ситуація з рівнем Фермі зовсім інша. Домішкові зони об'єднані з основними, домішки іонізовані без участі теплової енергії і носіїв заряду, починаючи з $T = 0$, уже займають енергетичні рівні в межах дозволених зон, тобто поведінка електронів подібна до поведінки електронів у металах, а саме – рівень Фермі у межах дозволених зон. За температури $T > 0$ енергетичне положення E_F майже не змінюється, як це відбувається у металах.

Згадаймо з чого почали: рівень Фермі – вільна енергія у розрахунку на один електрон.

Вільна енергія – це обмінна енергія, вона може додаватися або відніматися через перерозподіл електронів за постійної температури напівпровідника.

Обов'язкова умова термодинамічної рівноваги у системі – однаковий у всьому об'ємі рівень Фермі. У разі порушення цієї умови у системі почнеться процес вирівнювання вільної енергії, тобто рівня Фермі, через перерозподіл носіїв заряду.

З рис. 3.29, а, б і в власний i , електронний n і дірковий p напівпровідники мають різні рівні Фермі. Якщо утворювати контактуючі пари типу n - p , n - i , p - i (звичайно ж не простим притисканням один до одного), у зоні їх кон-

тактування почнеться вирівнювання рівнів Фермі внаслідок обміну носіями заряду. Але ж це зменшення кількості електронів у електронному і дірок у дірковому напівпровідниках.

І саме час згадати, що в електронному напівпровіднику є позитивно заряджені іони донорів, а у дірковому – негативно заряджені іони акцепторів. Зменшення кількості електронів унаслідок обміну залишить некомпенсований позитивний заряд донорів, а зменшення кількості дірок – некомпенсований негативний заряд акцепторів. Таким чином, іони донорів і акцепторів створюють різницю потенціалів у зоні контакту, яка в кінцевому підсумку зупинить перетікання носіїв заряду. У зоні контакту рівні Фермі зрівнюються і система набуде стану термодинамічної рівноваги.

Цей приклад утворення *p-n*-переходу наведено у спрощеному варіанті, щоб показати, яке значення має рівень Фермі для розуміння процесів у напівпровідникових приладах та інтегральних мікросхемах.

Висновки. 1. Рівень Фермі, введений у квантовій статистичній фізиці для числової оцінки вільної енергії у розрахунку на один носій заряду, визначено як енергетичний рівень, імовірність заповнення якого дорівнює $\frac{1}{2}$.

2. У стані термодинамічної рівноваги рівень Фермі однаковий для всього об'єму напівпровідника, тобто вільна енергія рівноймовірно розподілена по всіх вільних носіях заряду.

3. В енергетичному просторі за температури $T = 0$ рівень Фермі розташовано посередині між останнім зайнятим електронами рівнем енергії і першим вільним.

4. У металах і сильнолегованих напівпровідниках рівень Фермі розташовано в межах дозволених зон і, зважаючи на квазінеперервний спектр у зонах, майже збігається з енергетичною межею заповненої частини зони.

5. Власні напівпровідники мають рівень Фермі посередині забороненої зони і це положення несуттєво змінюється у разі збільшення температури.

6. У слаболегованих напівпровідниках рівень Фермі розташовано в межах забороненої зони, але його положення суттєво змінюється з підвищенням температури.

7. Положення рівня Фермі в електронних напівпровідниках у разі підвищення температури: між дном зони провідності і серединою забороненої зони, в діркових напівпровідниках: між стелею валентної зони і серединою забороненої зони. Якщо рівень Фермі досягає середини забороненої зони, напівпровідники стають власними незалежно від типу провідності.

8. Положення рівня Фермі в разі контактування напівпровідників різного типу провідності і контактів метал–напівпровідник має визначальне

значення для процесів установалення термодинамічної рівноваги у таких системах.

3.10.12. Напівпровідникові матеріали

Відомо багато речовин, які є напівпровідниками. До них належать *кристали простих хімічних елементів*: германій Ge, кремній Si, селен Se, телур Te, бор B, вуглець C, фосфор P, сірка S, сурма Sb, арсеній As, сіре олово Sn, йод J.

Напівпровідниками є деякі **бінарні** сполуки. Перш за все це близько 30 кристалів сполук три- та п'ятивалентних елементів $A^{III}B^V = A^{+3}B^{+5}$, з яких найбільш значущими є арсенід галію GaAs, а також GaP, InSb, AlAs, GaN та ін. Відомі також (і широко застосовуються в електроніці) кристали груп $A^{II}B^{VI}$ – ZnO, ZnS, CdS, C, HgS, HgTe і т.д. (близько 30).

До напівпровідників належать також інші бінарні сполуки: $A^I B^{VII}$ (CuCl, AgBr, ...), $A^I B^{VI}$ (Cu₂O, CuS, ...), $A^I B^V$ (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), $A^V B^{VI}$ (Sb₂Te₃, Bi₂S₃, ...).

Напівпровідникові властивості мають також **потрійні** сполуки; серед них найбільш значущими є куприти (CuAlS₂, CuInS₂, CuSbS₂, CuFeSe₂), а також сполуки цинку (ZnSiAs₂, ZnGeAs₂), свинцю (PbBiSe₂), кадмію (CdHgTe) і т.д.

В електроніці часто використовують напівпровідникові кристали **твердих розчинів**: GeSi, Ga(AsP), (InAl)Sb, GaAlAs та ін.

До **органічних** напівпровідників належать фталоціанін, антрацен, нафталін, коронен та ін.

4. ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

4.1. Нанокристалічні структури

Сучасні успіхи фізичного матеріалознавства значною мірою обумовлені багаторічним і детальним вивченням структури та властивостей, складних за структурою монокристалічних матеріалів *макроскопічного об'єму*, що містять до $10^{21} - 10^{25}$ атомів/см⁻³. Полікристалічні матеріали також складаються з *макроскопічних* (5 – 50 мкм) зерен-кристалітів. Тому не тільки монокристали, але й полікристали мають *далекій порядок розташування атомів*: у випадку полікристалів неупорядковані межі зерен займають лише $10^{-9} - 10^{-4}$ від загального об'єму матеріалу.

Електричні, механічні, теплові, а також магнітні, напівпровідникові, корозійні та інші, потрібні для техніки властивості об'ємних матеріалів, близькі до своїх максимально досяжних значень. Вважається, що навряд чи можна домогтися істотного поліпшення якихось їхніх характеристик тільки за рахунок більш ретельної технології або зміни концентрації складових елементів.

Тому передбачається, що подальший прогрес щодо створення матеріалів з новими властивостями має бути пов'язаний з такими змінами в структурі речовини, що впливають на його *фундаментальні властивості*, визначені здебільшого для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважається науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства зі створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, що сконденсовані з дуже *малих кристалів, кластерів, фрагментів*, які складаються усього з $10^3 - 10^6$ атомів. Матеріал з такою структурою іноді називають наноструктурним композитом.

У навколишньому світі завжди існували й існують наночастинки. (Історію виникнення Всесвіту розглянуто у підрозд. 3.6). Варто додати, що на початку періоду *речовини* (останнього, а також триваючого зараз) при охолодженні Всесвіту *водень*, що переважав у Всесвіті, вже утворював кластери нанорозмірів. Потім унаслідок вибухів наднових зірок (близько 5 млрд років тому) утворення і розсіювання в просторі *вуглецю* і *кремнію* привело до утворення «космічного пилу». *Наночастинки* цього пилу взаємодіяли між собою, а також з випромінюванням і полями, істотно впливаючи на динаміку міжзоряного середовища. З появою життя на Землі (близько 4 млрд років тому) роль наноструктур стала масовою і визначальною. Наприклад, структурні елементи *органічних клітинок* мають нанорозміри.

Людина у своїй діяльності використовувала наночастинки давно (хоча

й неусвідомлено). Так, уже дві тисячі років тому у стародавньому Римі використовувався бетон із наночастинок вулканічного пилу, а близько тисячі років тому в Європі було створено художнє скло, забарвлення якого визначалося наявністю в ньому наночастинок срібла і золота.

Уперше науково обґрунтував значущість досліджень і розробок у галузі наноб'єктів американський фізик, Нобелівський лауреат Р. Фейнман (тому його називають «батьком нанотехнології»). У 1959 р. у лекції «Внизу повнісінько місця: запрошення ввійти в новий світ фізики», прочитаній в Каліфорнійському технологічному інституті, Фейнман звернув увагу на те, що закони фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами, укладаючи їх поштучно в потрібному порядку, створюючи атомні структури із заданими властивостями. Однак рівень розвитку науки і техніки 1950-х років не дозволяв реалізувати такі технології. Нанотехнології стали впроваджувати в електроніку й інші галузі техніки лише наприкінці 80-х років минулого сторіччя.

Нанотехнологія являє собою науково-технічний напрям зі створення матеріалів, функціональних структур і приладів нанометрових розмірів. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

Дослідження і застосування *наноструктурованих матеріалів* являють собою одну з найбільш динамічних галузей створення матеріалів і пристроїв, призначених для важливих застосувань у галузі техніки і медицини. Наноструктурні матеріали виявляють унікальні властивості порівняно з їх двійниками – звичайними об'ємними матеріалами. Наноструктурні матеріали містять у собі сучасні і майбутні технології виготовлення напівпровідників, каталізаторів, матеріалів для очищення навколишнього середовища, біо-логічних матеріалів. Це – майбутнє електротехніки, техніки надміцних матеріалів, мікроелектроніки, оптики, біомедицини, науки про продукти харчування і фармацевтики.

Для опису властивостей наноматеріалів розвивається особлива галузь науки – нанофізика (табл. 4.1).

Уже давно було виявлено, що зменшення розмірів блоків-кристаліків у речовині (у першу чергу, у металах і сегнетоелектриках) може призводити до істотної зміни їхніх властивостей. Такі зміни виникають, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш помітні, якщо розмір зерен менший за 10 нм. Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна 40 – 150 нм іноді називають **субмікрокристаліч-**

ними; а якщо середній розмір зерна менший за 40 нм – то **нанокристалічними**. У цих випадках поняття «далекий порядок розташування атомів речовини» вже не можна застосовувати.

Таблиця 4.1. Місце нанofізики як науки про властивості частинок «проміжного розміру»

Атоми або молекули	Нанорозмірні частинки	Тверде тіло
Кількість атомів: 1	Кількість атомів: $10^2 - 10^5$	Кількість атомів: $10^6 - \infty$
Розмір об'єкта: 10^{-1} нм	Розмір об'єкта: 1–10 нм	Розмір об'єкта: 100 – ∞ нм
Квантова хімія	Нанofізика	Фізика твердого тіла

Термін «нано» походить від грецького слова «*nannos*» – карлик. Основні типи нанокристалічних структур показано на рис. 4.1. Їх характерні розміри становлять 5 – 300 нм.

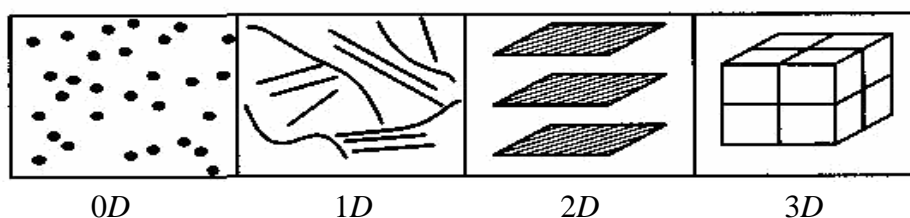


Рис. 4.1. Типи нанокристалічних матеріалів: 0D – «нульвимірні» кластери (квантові точки); 1D – одновимірні кластери (нанотрубки, волокна і проводи); 2D – двовимірні наноматеріали (плівки і шари); 3D – тривимірні (нанокомпозити і полікристали)

На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) на рис. 4.2 показано одну з поверхонь наночастинок – розходження в *огранюванні* кристалів, мікрокристалів і наночастинок. На цьому прикладі можна переконатися, що зміна розмірів приводить до зміни форми кристала. Якщо розміри перевищують $100 \times 100 \text{ нм}^2$, то переважає **кристалічний далекий порядок** розташування атомів і кристал MgO має звичайну кубічну форму. **Мікрокристали** MgO мають тенденцію до гексагональної форми, а нанорозмірний «кристалик» набуває форми додекаедра.

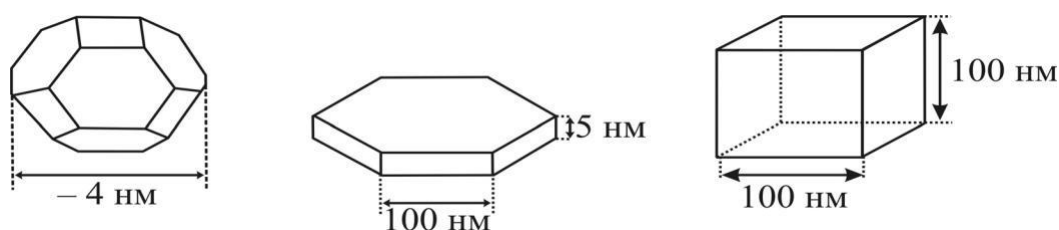


Рис. 4.2. Різні форми оксиду магнію MgO:

4 нм – наночастинка; $5 \times 100 \text{ нм}^2$ – мікрокристал; $100 \times 100 \text{ нм}^2$ – кристал

Деякі з наноматеріалів завжди мають **ближній порядок** розташування атомів. До них належать добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). Технічні характеристики таких речовин значно змінені, що дозволяє створити,

наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, яких не можна отримати в матеріалах з далеким порядком розташування атомів.

Властивості *поверхні* твердого тіла істотно відрізняються від його об'ємних властивостей. Річ у тім, що на поверхні кристала регулярні електронні зв'язки атомів «обірвані», унаслідок чого рівноважна структура поверхні облаштована по-іншому, ніж структура об'єму. Дослідження показали, що на поверхні кристала змінюється *кількість атомів в елементарній комірці*, з'являється *інша симетрія*, а також змінюються частоти коливання кристалічних ґраток (*частоти фононів*).

У результаті на поверхні кристала змінюється (зазвичай, знижується) температура Дебая кристала і відповідно зменшується його температура плавлення. Ці властивості належать до фундаментальних, оскільки вони визначаються особливістю зв'язків у твердих тілах. Зниження температури плавлення приповерхневого шару широко використовують у технології виготовлення епітаксильних шарів.

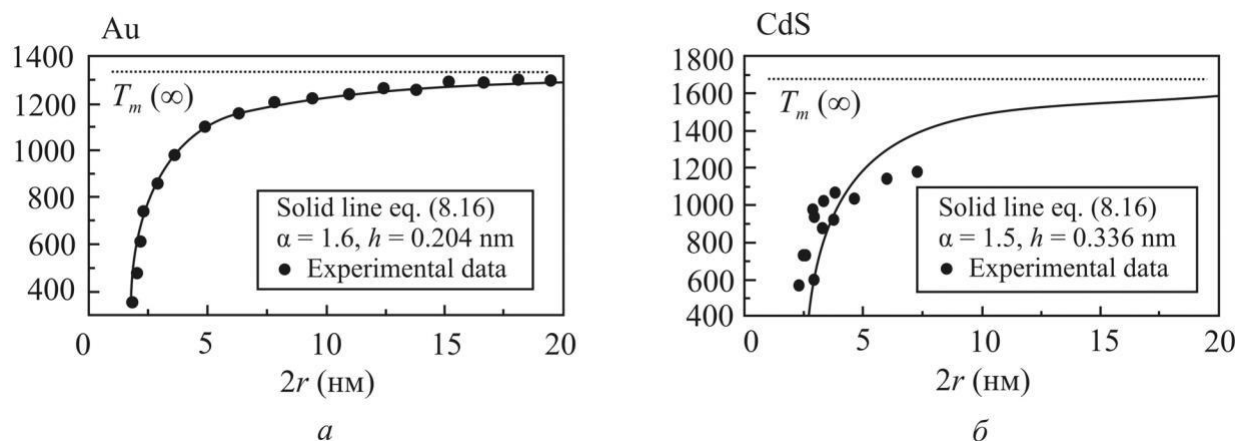


Рис. 4.3. Експериментальні дані про температуру плавлення типового металу (золота) і типового напівпровідника (CdS) залежно від розміру частинок

Зниження температури плавлення наноматеріалів може бути досить великим. Експериментальну залежність температури плавлення мікро- і наночастинок двох різних речовин – золота (металевий зв'язок) і напівпровідника сульфїду кадмію (іонно-ковалентний зв'язок) – показано на рис. 4.3. Видно, що зниження температури плавлення для наночастинок може досягати 1000 К, що використовується в нанотехнологіях.

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що в таких речовинах *дуже велике значення коефіцієнта відношення площі поверхні до об'єму*, тобто відношення кількостей атомів на поверхні нанокластера і в об'ємі кластера. І чим менший розмір нанокластера, тим більше властивості поверхні впливають на об'ємні властивості. У певному сенсі наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості